

На правах рукописи

ПАРХОМЕНКО ДМИТРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА КИНЕТИКУ
РЕАКЦИЙ В РАДИКАЛЬНОЙ КОНТРОЛИРУЕМОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ НИТРОНОВ И
ИМИДАЗОЛИНОВЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ**

01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск - 2015

Работа выполнена в лаборатории физических методов исследования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель **Багрянская Елена Григорьевна**
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты **Тарасов Валерий Федорович**
доктор физико-математических наук
ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, главный научный сотрудник

Заремский Михаил Юрьевич
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник

Ведущая организация ФГБУН Институт химической кинетики и горения им.
Воеводского СО РАН

Защита состоится “16” октября 2015 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 002.191.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской Академии наук по адресу: 420029, Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7, КФТИ КазНЦ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <http://kfti.knc.ru/about-institute/sovety/dissertation-council/announcements> Федерального государственного бюджетного учреждения науки Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

Отзывы на автореферат (два заверенных экземпляра) просим отправлять по адресу: 420029, Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7.

Автореферат разослан “__” августа 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
канд. физ.-мат. наук

Р.И. Хайбуллин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Метод радикальной полимеризации широко используется как в научной сфере, так и в промышленности, поскольку этим методом можно осуществить полимеризацию широкого круга мономеров, а сам процесс полимеризации проходит в мягких реакционных условиях и не требует глубокой очистки реагентов. Существенным недостатком метода радикальной полимеризации является невозможность контролировать такие характеристики получаемого полимера, как молекулярная масса и структура макромолекул.

Создание методов псевдоживой контролируемой радикальной полимеризации, первым из которых была *полимеризация, контролируемая нитроксильными радикалами* (ПКНР), позволило преодолеть этот недостаток. В течение более 30 лет с момента публикации первых работ Соломона с колл. [1] метод ПКНР приковывал интерес учёных со всего мира: были синтезированы и исследованы на применимость к контролю полимеризации нитроксильные радикалы (НР) разнообразной структуры; были проведены теоретические исследования кинетики ПКНР для идеального механизма и при протекании разнообразных побочных реакций. Однако до текущего времени в рамках ПКНР существует ряд нерешённых задач, над решением которых работают группы учёных по всему миру: отсутствие универсального контролирующего агента полимеризации широкого круга мономеров, не найден эффективный контролирующий агент полимеризации метакриловых мономеров и др.

Недавно Барнер-Коволлик с соавторами [2] предложили новый метод контролируемого синтеза полимеров – полимеризация с захватом спина (Enhanced Spin Capturing Polymerization, ESCP). Данный метод основан на необратимой реакции растущей полимерной цепи с нитроксильным радикалом, который образуется *in situ* в процессе полимеризации из нитрона/нитрозосоединения. Получаемый полимер содержит функциональную нитроксильную группу расположенную статистически посередине цепи и представляет собой перспективный объект для дальнейших превращений. Однако, несмотря на всю перспективность метода, влияние условий полимеризации на кинетику процесса ESCP и характеристики получаемого полимера исследованы недостаточно полно.

Цели работы:

1. Выявить факторы, влияющие на:
 - изменение скорости гомолиза алкоксиамина при протонировании;
 - кинетику реакции внутримолекулярного переноса атома водорода;
2. Определить влияние условий полимеризации на кинетику процесса ESCP и характеристики получаемого полимера.

Конкретными **задачами работы** являлись:

- Провести квантовохимические расчёты термодинамических параметров реакции гомолиза алкоксиаминов и их изменения при протонировании
- Провести квантовохимические расчёты переходного состояния и термодинамических параметров реакции внутримолекулярного

переноса атома водорода и их зависимости от заместителей в нитроксильной группе

- Экспериментально изучить кинетику гомолиза алкоксиаминов на основе новых стерически затруднённых НР, а также исследовать их применимость для контроля полимеризации метилметакрилата.
- Численно исследовать кинетику процесса ESCP и характеристики получаемого полимера в зависимости от условий полимеризации. Определить оптимальные условия проведения процесса ESCP.

Научная новизна работы.

Методами теории функционала плотности (DFT) впервые были изучены механизмы влияния протонирования НР на гомолиз алкоксиамина и структуры НР на протекания реакции внутримолекулярного Н-переноса.

Также впервые было детально изучено влияние условий полимеризации с захватом спина на кинетику полимеризации и характеристики конечного полимера. Впервые в рамках процесса ESCP был использован метод моментов молекулярно-массового распределения для расчёта характеристик получаемого полимера.

Научная и практическая значимость работы. Результаты работы вносят существенный вклад в развитие методов контролируемого синтеза полимеров. Полученная в работе информация о механизмах влияния протонирования алкоксиаминов на их обратимый гомолиз может быть использована для поиска новых переключаемых инициаторов и контролирующих агентов ПКНР.

Полученные в работе данные о механизме реакции внутримолекулярного Н-переноса, а также о влиянии структуры заместителей в НР на кинетику реакции внутримолекулярного Н-переноса могут быть использованы для синтеза новых эффективных контролирующих агентов полимеризации метакриловых мономеров.

Результаты численного моделирования кинетики полимеризации методом ESCP, а также предложенные аналитические выражения позволяют упростить подбор оптимальных условий полимеризации.

Положения, выносимые на защиту:

- Экспериментальные результаты исследования влияния протонирования алкильной группы алкоксиамина на константу скорости гомолиза и кинетику ПКНР.
- Теоретический анализ факторов влияния протонирования НР на обратимый гомолиз алкоксиаминов.
- Теоретический анализ механизма внутримолекулярного Н-переноса. Заключение о том, что геометрия переходного состояния внутримолекулярного Н-переноса является строго заданной, а вклад реакции переноса зависит от величины барьера реакции гомолиза С-ОН связи алкоксиамина.

- Заключение о применимости новых стерически затруднённых НР имидазолинового типа для контроля гомо полимеризации метакриловых мономеров.
- Теоретический анализ влияния условий полимеризации с захватом спина на её кинетику и характеристики получаемого полимера. Подход к определению оптимальных условий полимеризации.

Достоверность выводов и результатов работы обеспечена комплексным подходом к экспериментальным и теоретическим исследованиям. Полученные результаты находятся в согласии с имеющимися в литературе данными. Все исследования были проведены на сертифицированном оборудовании и с использованием современных программных пакетов.

Личный вклад соискателя. Результаты, представленные в диссертации, получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Автор диссертации участвовал в разработке плана исследований, проведении экспериментов, численных расчётов, обсуждении результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены и обсуждались на международных и российских конференциях:

15-я школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (Новосибирск, Россия, 2012); VIII Voevodsky Conference “Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes” (Новосибирск, Россия, 2012); конференция “BPG Annual meeting 2013”(г.Уффализ, Бельгия, 2013); 3-й симпозиум “Frontiers in polymer science” (г. Ситжес, Испания, 2013); Конгресс “EPF2013” (Пиза, Италия, 2013) и “International Polymer Conference 2014” (Цукуба, Япония, 2014)

Публикации. Основные результаты диссертационной работы изложены в 4-х научных статьях [A1-A4], опубликованных в рецензируемых международных журналах, рекомендованных ВАК, и в 7-ми тезисах докладов международных и российских конференций [A5-A11].

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы, включающего 120 наименований, и приложения. Работа изложена на 145 страницах, содержит 10 таблиц и 63 рисунка.

Благодарности.

Автор выражает благодарность: научному руководителю Багрянской Е.Г. за постановку задачи и научное руководство; к.х.н. Еделева М.В. за помощь в интерпретации экспериментальных результатов; к.ф.-м.н. Киселеву В.Г. и проф. Сири Д. за помощь в проведении и интерпретации квантовохимических расчётов; к.х.н. Кирилёку И.А. и к.х.н. Морозову Д.А. за предоставленные соединения; проф. Марк С. за полезные научные дискуссии.

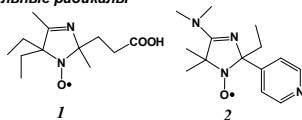
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, дана краткая аннотация глав диссертации.

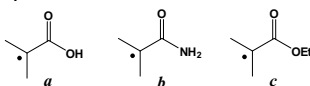
Первая глава посвящена обзору методов «живой» радикальной полимеризации контролируемой нитроксильными радикалами и полимеризации с захватом спина в присутствии нитронов. Описаны механизм и кинетика ПКНР, рассмотрены подходы к изучению химических реакций, протекающих в процессе полимеризации. Приведены основные достижения в развитии метода ПКНР с момента возникновения до настоящего времени.

Вторая глава посвящена изучению механизма влияния протонирования на гомолиз алкоксиаминов. Представлено теоретическое исследование влияния протонирования нитроксильной группы алкоксиамина на скорость гомолиза на примере ранее экспериментально изученных соединений **1a-2c** (рисунок 1). Основываясь на значениях констант рКа протонируемых групп соединений **1a-2c** [3] были определены протонированные формы **1a-2c**, которые присутствуют в растворе в практически значимом для полимеризации диапазоне значений pH 2.0-11.0 (рисунок 2). Для приведённых на рис. 2 протонированных форм **1a-2c** была рассчитана энергия Гиббса реакции гомолиза методом теории функционала плотности M06-2X/6-311++G(2df,p). Влияние растворителя при расчётах учитывалось следующим образом: 3 молекулы воды (по одной молекуле на сайт протонирования) были учтены в явном виде, в то время как влияние остального растворителя учитывалось моделью поляризованной сплошной среды (Polarized continuum model, PCM).

Нитроксильные радикалы



Алкильные радикалы



Алкоксиамины

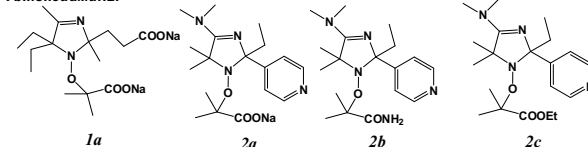


Рисунок 1 – pH-чувствительные НР и алкоксиамины.

Результаты расчётов хорошо коррелируют с ранее полученными экспериментальными результатами: [3] протонирование нитроксильного фрагмента алкоксиамина приводит к увеличению барьера реакции гомолиза, в то время как протонирование алкильного фрагмента приводит к его

уменьшению (рис. 3). Изменение величины Δ_r^0G при протонировании алкоксиаминов может быть обусловлено изменением энергии основного состояния как реагента (алкоксиамина), так и продуктов реакции гомолиза (нитроксильный и алкильный радикалы). Как показали расчеты, протонирование алкоксиамина не оказывает существенное влияние на геометрию (длины связей, валентные и двугранные углы) и распределение зарядов в реакционном центре процесса гомолиза. Таким образом, протонирование алкоксиамина оказывает слабое влияние на стабилизацию реагента.

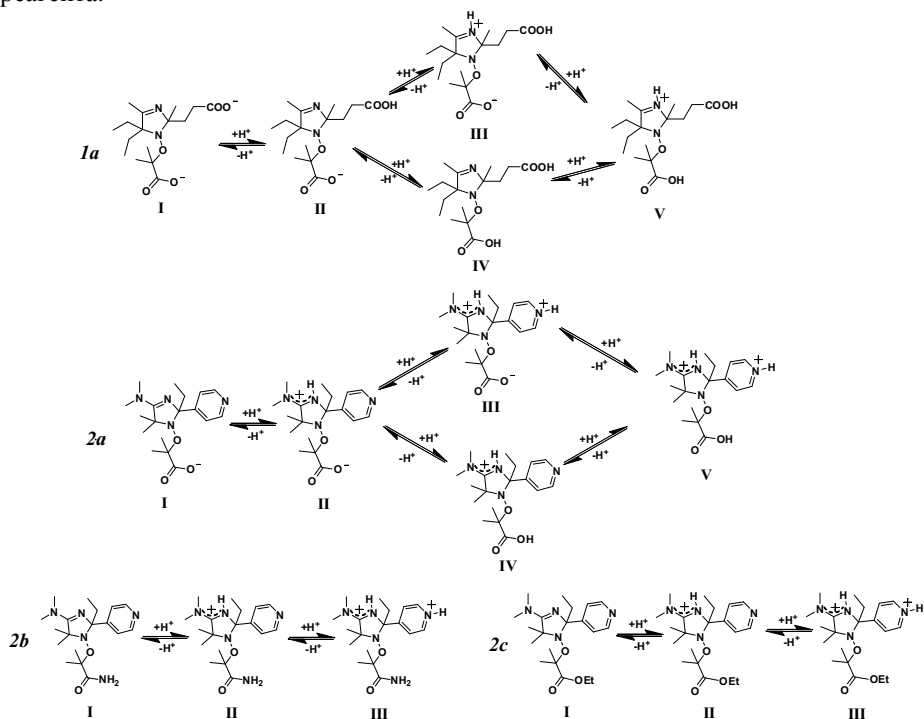
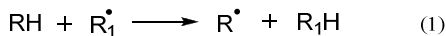


Рисунок 2 – Протонированные/депротонированные формы алкоксиаминов **1a-2c**, существующие в растворе в диапазоне значений pH 2.0–11.0

Для определения влияния протонирования на стабилизацию продуктов гомолиза была рассчитана энергия стабилизации радикалов (Radical Stabilization Energy, RSE), [4] образующихся при гомолизе. Энергия стабилизации радикала R_1 относительно базисного радикала R определяется изменением энтальпии соответствующей изодесмической реакции (1).



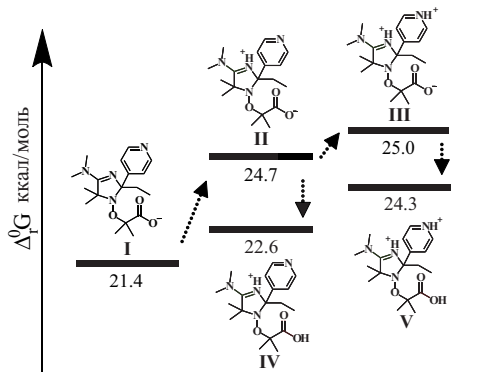


Рисунок 3 – Влияние последовательного протонирования алкоксиамина **2a** на энергию Гиббса реакции гомолиза.

В данной работе в качестве базисного радикала использовался метильный радикал $CH_3\cdot$. Поскольку в рамках модели PCM рассчитывается свободная энергия Гиббса ΔG_{solv}^0 , а не энтальпия сольватации, в настоящей работе в качестве RSE была использована величина *свободной энергии Гиббса* реакции (1).

Как видно на рисунке 4а, наблюдается линейная корреляция рассчитанных значений Δ_r^0G и совокупной RSE нитроксильных и алкильных радикалов для протонированных форм исследованных соединений. Это позволяет сделать вывод, что изменение энергетического барьера реакции гомолиза алкоксиамина при протонировании последнего преимущественно является следствием изменения стабилизации образующихся при гомолизе радикалов.

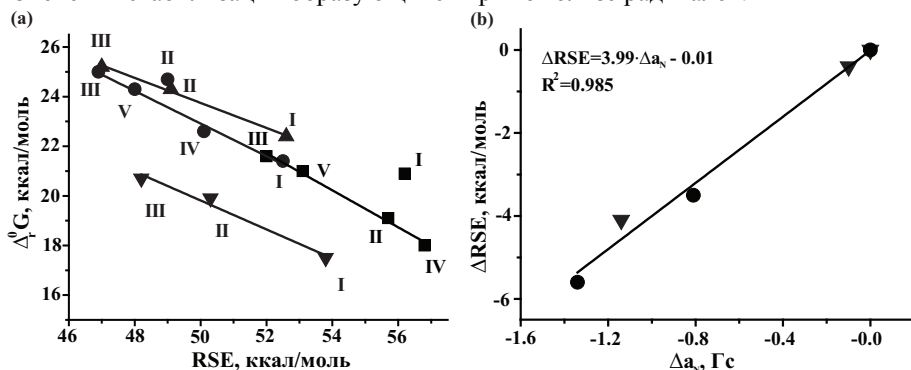


Рисунок 4 – (а) Зависимость Δ_r^0G гомолиза протонированных форм алкоксиамина от совокупной энергии стабилизации нитроксильного и алкильного радикалов: \blacksquare – **1a**, \bullet – **2a**, \blacktriangle – **2b**, \blacktriangledown – **2c**. (б) Линейная корреляция между изменением рассчитанных значений RSE и константы СТВ на атоме азота a_N при протонировании НР **1 \cdot** (\blacktriangledown) и **2 \cdot** (\bullet).

Стоит заметить, что также наблюдается линейная корреляция между изменением значения RSE и константы СТВ на атоме азота нитроксильной группы a_N при протонировании НР 1^\bullet и 2^\bullet (рис. 4б). Это позволяет предположить существование корреляции между изменениями константы скорости гомолиза алкоксиамина и константы СТВ нитроксильного радикала при протонировании

Третья глава посвящена изучению механизма реакции внутримолекулярного Н-переноса (Intramolecular Proton Transfer, IPT) и применению новых стерически затруднённых НР для контроля полимеризации метилметакрилата. В первой части главы на примере ряда циклических алкоксиаминов (рис. 5) методами теории функционала плотности был рассмотрен механизм реакции внутримолекулярного Н-переноса.

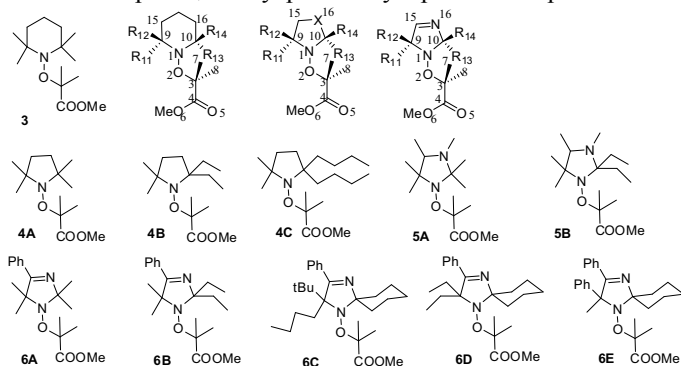


Рисунок 5 – Структура исследованных алкоксиаминов.

Гипотетически реакция внутримолекулярного Н-переноса может протекать по 2-м реакционным путям ((2) и (3) на рисунке 6).

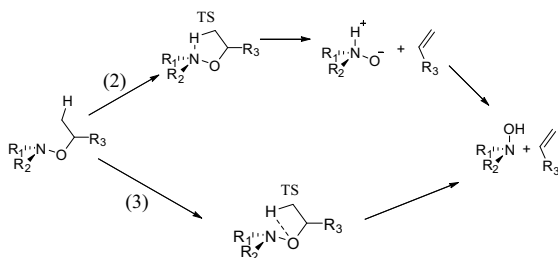


Рисунок 6 – Два возможных пути реакции IPT.

Квантовохимические расчёты показали, что реакционный путь (2) является более энергетически выгодным. Таким образом, реакция внутримолекулярного Н-переноса протекает через образование 5-тичленного цикла в переходном состоянии. Стоит отметить, что геометрические параметры этого кольца являются строго заданными и не зависят от структуры заместителей в нитроксильном фрагменте алкоксиамина (рис. 7).

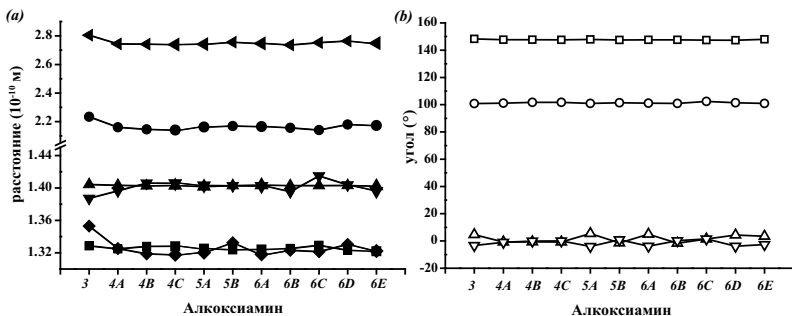


Рисунок 7 – (a) Длины связи l_{C3-O2} (●), l_{N1-O2} (■), l_{C3-C7} (▲) и l_{C7-H} (▼), межатомные расстояния $d_{N1...C3}$ (◀) и $d_{N1...H}$ (◆); (b) валентные углы $\langle C3O2N1 \rangle$ (○) и $\langle N1HC7 \rangle$ (□), двугранные углы $\langle N1O2C3C7 \rangle$ (△) и $\langle O2C3C7H \rangle$ (▽). Нумерация атомов сделана в соответствии с рис. 5

При этом увеличение размеров заместителей при нитроксильной группе алкоксиамина приводит к затруднению достижения необходимой конформации, что приводит к увеличению энергетического барьера реакции гомолиза алкоксиамина (рис.8). Одновременно с увеличением энергетического барьера реакции внутримолекулярного Н-переноса введение объёмных заместителей в НР приводит к уменьшению барьера реакции гомолиза алкоксиамина. А так как реакция Н-переноса по внутримолекулярному механизму протекает всегда совместно с реакцией гомолиза, то увеличение энергетической разницы между барьерами этих реакций приводит к уменьшению вклада реакции Н-переноса.

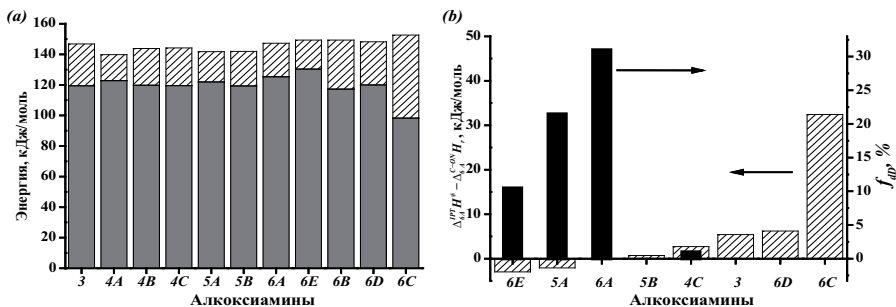


Рисунок 8 – (a) Энтальпия реакции гомолиза C—ON связи ΔH_r^{C-ON} (серая часть) и энтальпия активации реакции IPT ΔH_{IPT}^\ddagger (весь столбец). (b) Величина энергетической разницы между барьерами реакций гомолиза и IPT относительно алкоксиамина 6A (штрихованные столбцы) и экспериментальное значение доли реакции IPT f_{AD} (чёрные столбцы).

Во второй части главы экспериментально изучена кинетика гомолиза и реакции Н-переноса для алкоксиаминов на основе новых стерически затруднённых НР (рис. 9). Для этой цели были проведены 2 типа экспериментов: с добавлением тиофенола в качестве ловушки радикалов и без

добавления ловушки. Во втором эксперименте раствор алкоксиамина подвергался откачке под вакуумом для удаления кислорода, который также является ловушкой алкильных радикалов.

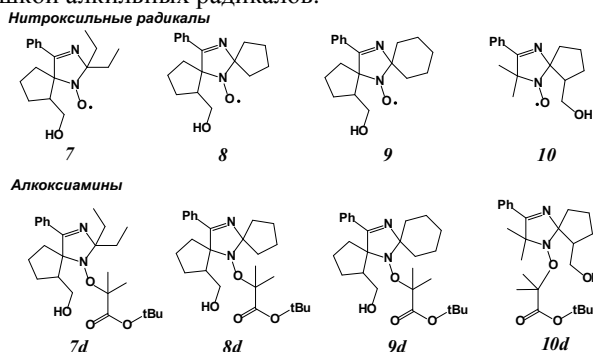


Рисунок 9 – Структура нитроксильных радикалов и алкоксиаминов, исследованных в качестве медиаторов и инициаторов полимеризации метилметакрилата.

Для всех исследованных соединений реакция Н-переноса протекает только по межмолекулярному механизму. В таблице 1 суммированы результаты измерений. Как видно из табл. 1, нитроксильный радикал **7** является наиболее перспективным контролирующим агентом полимеризации метакриловых мономеров так как вклад реакции переноса атома водорода для **7** наименьший.

Таблица 1 – Кинетические параметры гомолиза алкоксиаминов **7d-10d** (0.02 M) в отсутствие и присутствии тиофенола (0.2 M) при 70°С в бензоле

	Термолиз в присутствии ловушки		Термолиз в отсутствие ловушки		
	$k_d \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	$E_a,$ кДж/моль	$k_{\text{obs}} \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	$f_D, \%$	$k_{\text{cd}} \cdot 10^{-6},$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
7d^a	2.6±0.2	118.0	0.035 ±0.003	1.3	0.7
8d	3.3±0.3	117.0	0.090 ±0.005	2.7	1.4
9d	1.8±0.3	119.0	0.042 ±0.005	2.3	1.2
10d	1.0±0.3	120.0	0.030±0.005	3.0	1.6

^a Данные из [5]

^b Данные из [6]

Использование алкоксиамина для иницирования/контроля полимеризации метилметакрилата (ММА) в массе позволило провести полимеризацию в контролируемом режиме до 55% конверсии мономера (рис. 10 а). Живой характер полимеризации был продемонстрирован реиницированием полимеризации стирола, полученным поли-ММА (рис. 10 б).

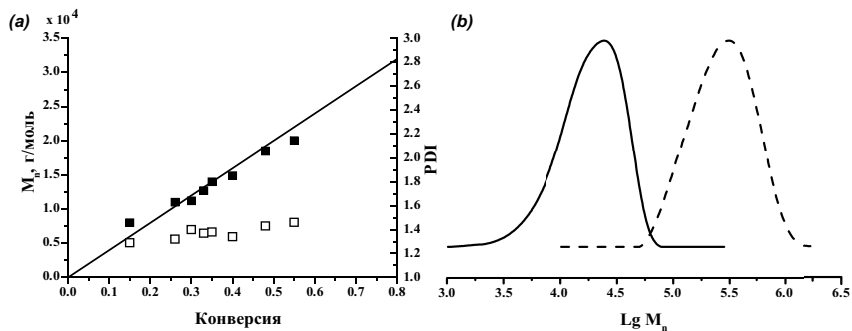


Рисунок 10 – (а) Изменение M_n и PDI с конверсией мономера для полимеризации MMA, инициируемой **7d** при $T=80^\circ\text{C}$ с соотношением [инициатор]/[мономер]=1/350. (б) хроматограммы до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) реиницирования полимеризации стирола макро инициатором поли-MMA-7 ([Инициатор]/[Мономер]=1/40000) при 90°C .

Четвертая глава посвящена численному исследованию влияния условий полимеризации с захватом спина на кинетику процесса и характеристики получаемого полимера. Основные реакции процесса ESCP с указанием соответствующих констант скоростей реакций приведены на рисунке 11.

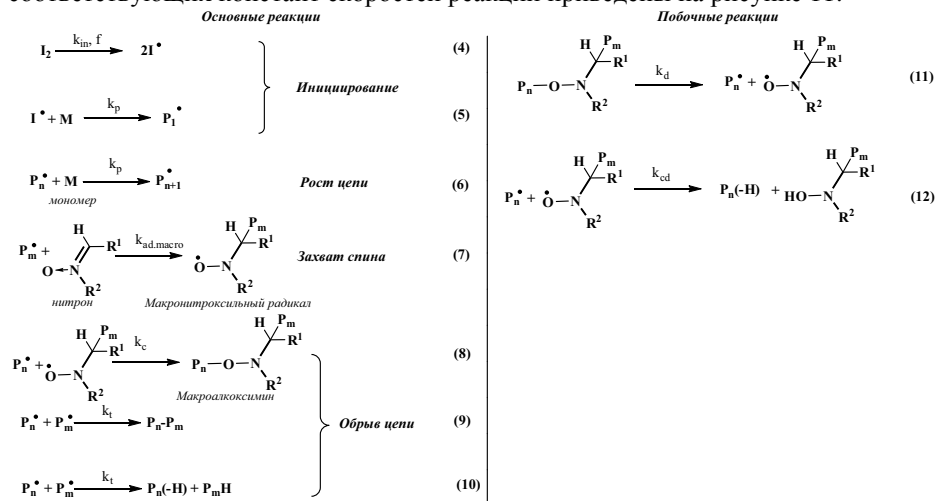


Рисунок 11 – Механизм процесса ESCP.

Основными характеристиками полимерных материалов являются среднечисловая молекулярная масса \bar{M}_n , индекс полидисперсности PDI, доля «живых» цепей ϕ . Для успешного синтеза высококачественного полимера с заданными характеристиками необходимо точно знать как зависимость данных величин от времени, так и характер влияния на них различных условий протекания реакции полимеризации.

Одной из основных характеристик полимерного материала, определяющих его физические свойства, является молекулярная масса (M_n), которая совпадает со среднечисленной степенью полимеризации (DP_n) с точностью до постоянного множителя, равного молекулярной массе мономера. В работе [2] было получено выражение, связывающее среднечисловую степень полимеризации с концентрацией нитрона $[N]$ (выражение (13)). Однако при выводе данного выражения не был учтён вклад реакции радикала полимерной цепи с нитроном (реакция (7) на рис. 11) в скорость гибели радикалов растущих полимерных цепей. Это привело к завышению времени жизни растущих полимерных цепей и, как следствие, завышению степени полимеризации. Учёт реакции (7) приводит к выражению (14), которое отличается от (13) отсутствием множителя перед константой захвата спина C_{sc} . Так как выражение (13) в литературе используется для измерения константы C_{sc} , то все полученные в литературе значения являются в 2 раза завышенными.

$$DP_n^{-1} = DP_n^{\infty} + 0.5C_{sc} \frac{[N]}{[M]} \quad (13) \qquad DP_n^{-1} = DP_n^{\infty} + C_{sc} \frac{[N]}{[M]} \quad (14)$$

В таблице 2 приведено сравнение экспериментальных данных (конверсия мономера и молекулярная масса) для полимеризации стирола с численным решением кинетики ESCP с использованием значений C_{sc} из литературы и скорректированных согласно выражению (14). Как видно из табл. 2, использование константы C_{sc} , рассчитанной по выражению (14) позволяет добиться хорошего согласия между экспериментальными данными и численным расчётом.

Таблица 2 – Сравнение экспериментальных данных с численным расчётом.

№	$[AIBN]_0/[PBN]_0$ (mM^{-1})	M_n (кДа)			Конверсия (%)			ссылка
		Exp ^a	Sim ^b	Sim ^c	Exp ^a	Sim ^b	Sim ^c	
1	40/40	12	9.9	13.3	60	44	59	
2	40/80	19	14	19.9	51	35	50	7
3	20/50	19.9	10.9	19.4	19	12	21	8
4	20/100	12.5	5.5	10.4	20	8	16	8

^a Экспериментальные значения и численный расчёт с ^b C_{sc} из [9]; ^c C_{sc} скорректировано в соответствие с выр. (14).

Немаловажной характеристикой полимера является индекс полидисперсности PDI, который характеризует ширину молекулярно массового распределения. Для расчёта зависимости значения PDI от времени в процессе

полимеризации воспользуемся выражением для моментов *молекулярно-массового распределения* (ММР): $PDI(t) = \frac{\overline{M}_w(t)}{\overline{M}_n(t)} = \frac{m_2(t)m_0(t)}{m_1(t)^2}$, где $m_k = \sum_i i^k [Chain_i]$

Нулевой момент ММР, $m_0 = \sum_i [Chain_i]$, определяет общую концентрацию полимерных частиц в растворе. В предположении, что все радикальные частицы гибнут в реакции рекомбинации, общую концентрацию полимерных частиц можно принять равной концентрации израсходованного инициатора. Таким образом, $m_0(t) = f[I]_0(1 - e^{-k_d t})$.

Первый момент ММР, $m_1 = \sum_i i [Chain_i]$, в свою очередь, определяет суммарное количество мономерных звеньев во всех полимерных цепях в единице объема раствора, иначе говоря, концентрацию прореагировавшего мономера, т.е. $m_1(t) = [M]_0 - [M](t)$.

Для идеального механизма ESCP кинетическое уравнение для изменения 2-го момента ММР со временем имеет следующий вид:

$$\frac{d}{dt} m_2(t) = 2k_c m_{1P^*} m_{1PNO^*} + 2k_t m_{1P^*}^2 + k_p [M] (2m_{1P^*} + [P^*]) \quad (15)$$

где m_{1P^*} и m_{1PNO^*} представляют собой соответственно 1-й момент ММР для радикала роста полимерной цепи P^* и макронитроксильного радикала PNO^* . Временная зависимость m_{1P^*} и m_{1PNO^*} удовлетворяет следующим кинетическим уравнениям:

$$\frac{d}{dt} m_{1P^*}(t) = k_p [P^*] [M] - k_c [PNO^*] \cdot m_{1P^*} - k_{ad,macro} [N] m_{1P^*} - 2k_t [P^*] m_{1P^*} \quad (16)$$

$$\frac{d}{dt} m_{1PNO^*} = k_{ad,macro} [N] m_{1P^*} - k_c [P^*] m_{1PNO^*} \quad (17)$$

Численное решение выражений (15)-(17) совместно с кинетической схемой ESCP позволяет находить значение PDI в любой момент полимеризации.

Величина доли «живых» цепей (макроалкоксоамина) определяет возможность использовать полимер для иницирования полимеризации для получения блок сополимеров различного состава. Доля «живых» цепей определяется отношением концентрации полимерных цепей, находящихся в форме макроалкоксоамина $[A]$, к общей концентрации полимерных цепей. Так как стационарная концентрация радикалов P^* и PNO^* на несколько порядков ниже концентрации макроалкоксоамина и «мёртвых» цепей (обычно $\sim 10^{-7} M$ против $\sim 10^{-2} M$), то при расчёте доли «живых» цепей ϕ ими можно пренебречь. Таким образом, значение ϕ определяется по формуле (18).

$$\phi(t) = \frac{[A](t)}{[A](t) + [D](t)} \quad (18)$$

$$\phi^{est} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{fk_{in}k_t[I_2]_0}{(1.65k_{ad,macro}[N]_0)^2}}} \quad (19)$$

Выражение (18) позволяет определить долю живых цепей только после полного численного решения кинетической схемы процесса ESCP, однако удобно иметь аналитическое выражение, позволяющее оценить значение ϕ , не проводя численного моделирования. В диссертационной работе, по аналогии с

выражением (14) для DP_n , было получено аналитическое выражение (19), позволяющее оценить долю «живых» цепей в конечном полимере (ϕ^{est}) до проведения полимеризации.

Как показано на рис. 12a-d высокая скорость захвата нитроном радикала полимерной цепи приводит к полимеру с ϕ близкой к 1, а также к низким значениям DP_n и максимального уровня конверсии мономера. Напротив, малое значение константы C_{sc} позволяет достичь больших значений молекулярной массы полимера и максимального уровня конверсии мономера, однако доля «живых» цепей оказывается низкой. В диссертационной работе предложен подход к определению оптимальных условий полимеризации методом ESCP, проиллюстрированный в виде диаграммы на рис. 12e. Выражения (20)-(22) позволяют подобрать оптимальные значения концентраций инициатора и нитрона в зависимости от заданных параметров DP_n , максимального уровня конверсии мономера ($conv^*$) и доли «живых цепей» (ϕ^*) в конечном полимере.

$$\frac{[I_2]_0}{[M]_0} > \frac{4}{3C_{sc}DP_n} \left(-1 + \sqrt{1 - \frac{8}{3}C_{sc} \ln(1 - conv^*)}\right) \quad (20)$$

$$\frac{[I_2]_0}{[M]_0} < \frac{11k_p^2 (1 - \phi^*) [M]_0}{fk_{in}k_t \phi^{*2} DP_n^2} \quad (21)$$

$$[N]_0 = \frac{1}{C_{sc}} \frac{[M]_0}{DP_n} \quad (22)$$

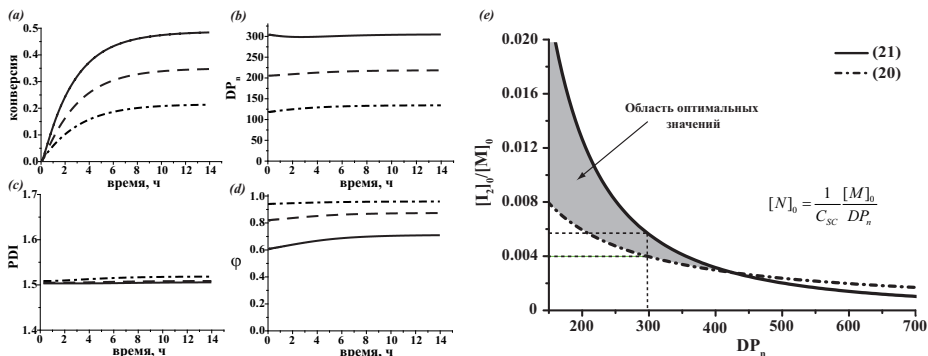


Рисунок 12 – Влияние значения $k_{ad,macro}$ на а) конверсию мономера, б) DP_n , в) PDI и д) долю «живых» цепей; $k_c=10^8 M^{-1}c^{-1}$, $k_t=10^8 M^{-1}c^{-1}$, $k_p=660 M^{-1}c^{-1}$, $k_{in}=10^{-4} c^{-1}$, $[I_2]_0/[M]_0=1/500$; сплошная линия – $k_{ad,macro}=0.5k_p$; пунктирная линия – $k_{ad,macro}=k_p$; штрихпунктирная линия – $k_{ad,macro}=2k_p$; (e) Диаграмма оптимальных условий процесса ESCP для полимеризации стирола в массе ($[M]_0=8.7M$) иницируемая перекисью бензоила при $80^\circ C$ ($k_{in}=8 \cdot 10^{-5} c^{-1}$, $k_p=660 M^{-1}c^{-1}$, $k_t=10^8 M^{-1}c^{-1}$), $conv^*=0.6$, $\phi^*=0.93$, $C_{sc}=2$

Результаты и выводы

1. В результате проведённых квантовохимических расчётов показано, что основным фактором, определяющим замедление реакции гомолиза при протонировании нитроксильного фрагмента алкоксиамина, является дестабилизация образующегося в процессе гомолиза нитроксильного радикала. Обнаружена линейная корреляция между изменениями в энергии стабилизации

радикалов (ΔRSE) и константы СТВ на атоме азота (Δa_N) в нитроксильных радикалах при протонировании. Изменения константы СТВ на атоме азота в нитроксильном радикале при протонировании могут быть использованы как индикатор для отбора наиболее перспективных рН-переключаемых алкоксиаминов с наибольшим изменением k_d .

2. Квантовохимические исследования показали, что реакция внутримолекулярного переноса атома водорода протекает через двустадийный процесс с образованием 5-членного кольца в переходном состоянии. Геометрия кольца в переходном состоянии не зависит от структуры алкоксимины. Главным фактором, определяющим вклад реакции переноса атома водорода, является величина разницы энергетических барьеров двух конкурирующих реакций: переноса атома водорода и гомолиза C–ON связи алкоксимины.

3. Исследована кинетика реакций гомолиза и H-переноса для серии новых алкоксиаминов на основе стерически-затрудненных имидазолиновых нитроксильных радикалов. Показана применимость исследованных нитроксильных радикалов в качестве контролирующих агентов полимеризации метилметакрилата и стирола.

4. Проведён расчёт и анализ кинетики полимеризации с захватом спина и характеристик получаемого полимера с использованием метода моментов молекулярно-массового распределения. Показано, что основное влияние на кинетику полимеризации и характеристики получаемого полимера оказывает скорость иницирования и протекание побочной реакции переноса атома водорода. Полученные аналитические выражения позволяют оценить долю «живых» цепей в конечном полимере и максимальный уровень конверсии мономера до проведения полимеризации. Предложен подход к определению оптимальных условий полимеризации в присутствии нитронов.

Цитируемая литература

[1] Patent 4,581,429 US. Polymerization process and polymers produced thereby / D.H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli – 1986, –102, –28p.

[2] Wong, E.H.H. Enhanced spin capturing polymerization: an efficient and versatile protocol for controlling molecular weight distributions / E.H.H. Wong, T. Junkers, C. Barner-Kowollik // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2008. – Vol. 46, №. 21. – P. 7273.

[3] pH-Sensitive C–ON Bond Homolysis of Alkoxyamines of Imidazoline Series with Multiple Ionizable Groups As an Approach for Control of Nitroxide Mediated Polymerization / M.V. Edeleva, I.A. Kirilyuk, I.F. Zhurko et al. // The Journal of organic chemistry. – 2011. – Vol. 76, №. 14. – P. 5558.

[4] A comparison of methods for measuring relative radical stabilities of carbon-centred radicals / M.L. Coote, C.Y. Lin, A.L. Beckwith et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 12, №. 33. – P. 9597.

[5] Еделева, М.В. Влияние реакции протонирования и переноса атома водорода в алкоксиаминах на механизм и кинетику радикальной полимеризации, контролируемой нитроксильными радикалами : дисс. канд. хим. наук: 01.04.17 / Мария Владимировна Еделева; МТЦ СО РАН – Новосибирск, 2011. – 145с

[6] Kinetic study of H-atom transfer in imidazoline-, imidazolidine-, and pyrrolidine-based alkoxyamines: Consequences for nitroxide-mediated polymerization / M.V. Edeleva, I.A. Kirilyuk, D.P. Zubenko et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2009. – Vol. 47, №. 23. – P. 6579.

[7] Formation efficiency of ABA blockcopolymers via enhanced spin capturing polymerization (ESCP): Locating the alkoxyamine function / T. Junkers, E.H. Wong, M.H. Stenzel et al. // *Macromolecules*. – 2009. – Vol. 42, №. 14. – P. 5027.

[8] Formation of triblock copolymers via a tandem enhanced spin capturing—nitroxide-mediated polymerization reaction sequence / T. Junkers, L. Zang, E.H. Wong et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2011. – Vol. 49, №. 22. – P. 4841.

[9] The kinetics of enhanced spin capturing polymerization: Influence of the nitron structure / E.H. Wong, M.H. Stenzel, T. Junkers et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2009. – Vol. 47, №. 4. – P. 1098.

Список публикаций автора по теме диссертации:

[A1] Intramolecular proton transfer (IPT) in alkoxyamine: a theoretical investigation / **D. Parkhomenko**, E.G. Bagryanskaya, S.R. Marque, D. Siri, // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 15, №. 33. – P. 13862-13871.

[A2] Controlled/living polymerization of methyl methacrylate using new sterically hindered imidazoline nitroxides prepared via intramolecular 1, 3-dipolar cycloaddition reaction / M.V. Edeleva, **D.A. Parkhomenko**, D.A. Morozov, S.A. Dobrynin, D.G. Trofimov, B. Kanagatov, I.A. Kirilyuk, E.G. Bagryanskaya // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2014. – Vol. 52, №. 7. – P. 929-943.

[A3] pH-Sensitive C–ON Bond Homolysis of Alkoxyamines of Imidazoline Series: A Theoretical Study / **D.A. Parkhomenko**, M.V. Edeleva, V.G. Kiselev, E.G. Bagryanskaya // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2014. – Vol. 118, №. 20. – P. 5542-5550.

[A4] Enhanced Spin Capturing Polymerization: numerical investigation of mechanism / S.V. Nikitin, **D.A. Parkhomenko**, M.V. Edeleva, E.G. Bagryanskaya // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2015. – DOI: 10.1002/pola.27723

[A5] Теоретическое исследование влияния реакции протонирования на константу скорости гомолиза алкоксиаминов / **Д.А. Пархоменко**, М.В. Еделева, В.Г. Киселев, Е.Г. Багрянская // Актуальные проблемы органической химии: Сб. трудов всероссийской молодёжной научной конференции, Новосибирск, Россия, 9-14 Июля 2012. – Новоси.: Изд-во НИОХ СО РАН. – С. 100

[A6] Theoretical investigation of the influence of protonation reaction on alkoxyamine homolysis rate constant / **D.A. Parkhomenko**, M.V. Edeleva, V.G. Kiselev, E.G. Bagryanskaya // Physics and chemistry of elementary chemical processes: Abstracts of the VII International Voevodsky Conference, Novosibirsk, Russia, 15-19 Jul. 2012. – Published by Institute of chemical kinetics and combustion SB RAS, 2012. – P. 197

[A7] Sterically hindered imidazolone nitroxides and nitrones as effective mediators of NMP / **D. Parkhomenko**, M. Edeleva, D. Morozov, B. Kanagatov, I. Kirilyuk, E. Bagryanskaya // BPG Annual meeting 2013: Abstracts of the conference, Houffalize, Belgium, 16-17 May 2013. – Houffalize: Belgian Polymer Group Pbls, 2013. – P93

[A8] H-atom transfer reaction during the thermolysis of imidazoline and imidazolidine based alkoxyamines / **D.A. Parkhomenko**, M.V. Edeleva, I.A. Kirilyuk, D.A. Morozov, S. Marque, E.G. Bagryanskaya // Frontiers in Polymer Science: Abstracts of the 3rd congress, Sitges, Spain, 20-23 May 2013. – Sitges : Elsevier, 2013. – P2.110

[A9] pH-sensitive nitroxides of imidazoline series with multiple ionisable groups as a novel mediators for Nitroxide Mediating Polymerization / **D.A. Parkhomenko**, M.V. Edeleva, I.A. Kirilyuk, V.G. Kiselev, I.F. Zhurko, E.G. Bagryanskaya // EPF2013: Abstracts of the congress, Pisa, Italy, 16-21 June 2013. – Pisa: Pisa University Pbls, 2013. – P1-69

[A10] Controlled/Living Polymerization of Methyl Methacrylate Using New Sterically Hindered Imidazoline Nitroxides: block- and block-like copolymers / M. Edeleva, **D. Parkhomenko**, B. Kanagatov, D. Morozov, I. Kirilyuk, E. Bagryanskaya // International Polymer Conference 2014: Abstracts of the conference, Tsukuba, Japan, 2-5 Dec. 2014. – Tsukuba: Society of Polymer Science Pbls, 2014. – 3A16

[A11] pH-Sensitive C-ON Bond Homolysis of Alkoxyamines of Imidazoline Series: a Theoretical Study / **D.A. Parkhomenko**, M.V. Edeleva, V.G. Kiselev, E.G. Bagryanskaya // International Polymer Conference 2014: Abstracts of the conference, Tsukuba, Japan, 2-5 Dec. 2014. – Tsukuba: Society of Polymer Science Pbls, 2014. – 4P-G1-050b