

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
НОВОСИБИРСКИЙ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМЕНИ Н.Н. ВОРОЖЦОВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ЕДЕЛЕВА
МАРИЯ ВЛАДИМИРОВНА

**РАЗВИТИЕ ПОДХОДОВ К УПРАВЛЕНИЮ КИНЕТИЧЕСКИМИ
ПАРАМЕТРАМИ РАДИКАЛЬНОЙ КОНТРОЛИРУЕМОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ**

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

Диссертация

на соискание ученой степени доктора
химических наук

Научный консультант:
д.ф.-м.н. проф., Е.Г. Багрянская

НОВОСИБИРСК 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	14
1.1 Радикальная полимеризация и радикальная полимеризация по механизму обратимого ингибирования растущей цепи.....	14
1.1.1 Радикальная полимеризация и ее особенности	14
1.1.2 «Живая» ионная полимеризация.....	15
1.1.3 Радикальная полимеризация по механизму обратимого ингибирования растущей полимерной цепи, основные виды, критерии определения характера полимеризации.....	16
1.1.4 Сравнение РП и РКП.....	21
1.2 Полимеризация, контролируемая нитроксильными радикалами	22
1.2.1 Нитроксильные радикалы как контролирующие агенты РКП.....	22
1.2.2 Механизм и кинетика РКП НР, эффект Фишера, фазовые диаграммы	23
1.2.3 НР, широко используемые в полимеризации, концепция переключаемых инициаторов-контролирующих агентов.....	29
1.2.4 Побочные реакции, влияние на механизм и кинетику, методы изучения	31
1.2.5 Синтез макромолекул, имеющих сложный состав и архитектуру цепи, для высокотехнологичных приложений.....	35
1.2.6 Промышленное применение РКП НР	39
1.3 Постановка задачи и объекты исследования	41
ГЛАВА 2. ПОБОЧНАЯ РЕАКЦИЯ ПЕРЕНОСА АТОМА ВОДОРОДА ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ АЛКОКСИАМИНОВ.....	43
Введение	43
Экспериментальная часть	48
Результаты и обсуждение	49
2.1 Определение механизма реакции переноса Н	49
2.1.1 Определение констант скорости переноса атома водорода.	51
2.1.2 Корреляция между структурой алкоксиамина и скоростью протекания Н-переноса. .	56
2.1.3 Механизм и кинетика разложения алкоксиаминов, для которых не наблюдается продуктов реакции переноса атома водорода.....	59
2.1.4 Применение новых стерически затруднённых НР для контроля полимеризации метакриловых мономеров.....	69

2.2	Побочные реакции при гомолизе алкоксиаминов на основе нитроксильного радикала SG1.....	78
	Заключение.....	96
ГЛАВА 3. МЕТОДЫ IN SITU ИЗМЕНЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ В РКП		
	НР	97
3.1	Протонирование функциональных заместителей алкоксиаминов как метод влияния на кинетические параметры РКП НР.....	97
	Введение.....	97
	Экспериментальная часть.....	98
	Результаты и обсуждение.....	103
3.1.1	Зависимость структуры рН-чувствительных НР и алкоксиаминов на их основе от протонирования/депротонирования функциональных групп.....	103
3.1.2	Протонирование алкоксиаминов как метод достижения контролируемого режима полимеризации.....	128
	Заклучение.....	137
3.2	Комплексообразование алкоксиаминов с ионами металлов как метод управления константами скорости гомолиза. Эффективные инициаторы РКП НР на основе комплексных соединений алкоксиаминов.....	139
	Введение.....	139
3.2.1	Влияние комплексообразования на кинетику гомолиза алкоксиаминов.....	139
	Результаты и обсуждения.....	140
3.2.2	Комплексные соединения алкоксиаминов на основе SG1 и гексофторацетилацетонатов цинка и тербия как переключаемые инициаторы радикальной контролируемой полимеризации.....	162
	Заклучение.....	167
3.3	Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения как метод активации гомолиза алкоксиаминов.....	169
	Введение.....	169
	Результаты и обсуждения.....	171
	Заклучение.....	181
ГЛАВА 4. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ МОНОМЕРОВ В ОПТИМИЗИРОВАННЫХ УСЛОВИЯХ.....		
4.1	Инициаторы, содержащие функциональные заместители, для получения блок-сополимеров методом графт-полимеризации.....	183

Введение	183
Результаты и обсуждения	188
Заключение.....	198
4.2 Свободно-радикальные заместители на основе триарилметильных радикалов в полимерах, полученных методом РКП НР.....	199
Введение.....	199
Результаты и обсуждения	203
4.2.1 Алкоксиамины, содержащие свободнорадикальные заместители	203
4.2.2 Мономеры на основе триарилметильных стабильных радикалов.....	207
Заключение.....	221
4.3 Получение полимеров и сополимеров полифторированных мономеров	223
Введение	223
Экспериментальная часть	224
Результаты и обсуждения	225
Заключение.....	228
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	229
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	232
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	235
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	255
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	258
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	261
ПРИЛОЖЕНИЕ 4	263
ПРИЛОЖЕНИЕ 5	265
ПРИЛОЖЕНИЕ 6	266
ПРИЛОЖЕНИЕ 7	267
ПРИЛОЖЕНИЕ 8	268
ПРИЛОЖЕНИЕ 9	269
ПРИЛОЖЕНИЕ 10	271
ПРИЛОЖЕНИЕ 11	272

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Метод радикальной контролируемой «живой» полимеризации (РКП) является одним из высокотехнологичных методов получения макромолекул сложного строения и состава в мягких реакционных условиях, характерных для обычной радикальной полимеризации. Одной из разновидностей контролирующих агентов, которые используются в РКП, являются нитроксильные радикалы. Их использование позволяет не только получить полимер заданной молекулярной массы с низкой дисперсностью, определенного строения, включая блок-сополимеры, функционализированными концевыми группами, но и приводит к тому, что не используются токсичные добавки на основе солей металлов. В конечном итоге, такие макромолекулы могут быть легко сертифицированы для использования в биомедицинских приложениях. Столь высокая важность процесса приводит к тому, что необходимо совершенствовать подходы к использованию нитроксильных радикалов в качестве контролирующих агентов. В частности, всегда актуальным остается расширение круга мономеров, которые могут с успехом быть полимеризованы по данному механизму. В частности, при радикальной контролируемой полимеризации в присутствии нитрооксидов метакриловых мономеров может протекать побочная реакция, снижающая конверсию мономера. Учитывая высокую значимость различных метакриловых полимеров и сополимеров для применения, в том числе, в биомедицинских изделиях, поиск эффективного контролирующего агента является актуальным.

Отметим, что процессы радикальной полимеризации всегда связаны с высокими промышленными рисками. Это обусловлено тем, что инициаторы радикальной полимеризации – это термически нестабильные вещества, требующие особых условий хранения и транспортировки. При этом если использовать более стабильные молекулы в качестве инициатора, ухудшаются условия проведения процесса, страдают характеристики получаемого полимера. Таким образом, идеальный инициатор радикальной (контролируемой) полимеризации должен быть стабильным при хранении, но при введении в реакцию полимеризации должен менять свои характеристики, быстро инициировать процесс. Поиск путей влияния на реакционную способность инициаторов полимеризации является, таким образом, актуальной задачей.

Степень разработанности

Полимеры метакриловых мономеров обладают целым рядом ценных свойств, включая оптическую прозрачность и биосовместимость, что делает необходимым синтез таких гомо-и блок-сополимеров в контролируемых условиях. Однако при радикальной контролируемой полимеризации в присутствии нитроксидов производных метилметакрилата протекает побочная реакция переноса Н с образованием гидросиламина и олефина. Это приводит к остановке конверсии мономера на малых значениях. В литературе описаны подходы, позволяющие проводить полимеризацию метакриловых мономеров в присутствии нитроксидов – использование нитроксильных радикалов специальной структуры, использование которых для других мономеров невозможно, либо введение сомономеров стирола или акрилонитрила, которое не позволяет получать гомополимер ММА. Разработка методов и подходов к синтезу метакриловых полимеров в условиях контролируемой радикальной полимеризации является актуальной задачей.

Говоря о механизме и кинетике радикальной контролируемой полимеризации, отметим, что в целом данный процесс протекает медленно по сравнению с обычной радикальной полимеризацией. Чтобы увеличить скорость, вводят различные добавки. Увеличение скорости процесса приводит к повышению экономической эффективности процесса. Таким образом, поиск подходов к изменению реакционной способности позволит расширить сферы применения радикальной контролируемой полимеризации.

Одним из направлений, для которых радикальная контролируемая полимеризация является наиболее подходящей, является синтез полимеров сложной архитектуры. Для этого, как правило, используются полифункциональные субстраты, которые модифицируют алкоксиаминовыми группами для получения привитых или звездообразных полимеров. Кроме того, особый интерес представляют блок-сополимеры, состоящие из мономеров, полимеризуемых по разным механизмам. Для синтеза таких объектов требуются бифункциональные инициаторы, позволяющие инициировать полимеризацию по различным механизмам (например, радикальному и ионному). Расширение круга таких инициаторов позволит получать материалы с улучшенными свойствами.

Цель исследования

Целью работы является оптимизация метода радикальной контролируемой полимеризации в присутствии нитроксидов таким образом, чтобы можно было получать полимеры максимально

широкого круга мономеров. Для этого необходимо: (i) преодолеть негативное влияние побочной реакции переноса H, (ii) разработать методы влияния на кинетические параметры гомолиза алкоксиаминов без изменения их структуры, (iii) продемонстрировать применимость метода РКП НР для полимеризации различных мономеров и синтеза макромолекул сложной архитектуры.

Задачи исследования

Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Разработка и апробация метода изучения побочных реакций переноса атома водорода, препятствующих проведению РКП НР метакриловых мономеров, поиск основных факторов, определяющих механизм и кинетику данной реакции, поиск НР – контролирурующих агентов, позволяющих проводить РКП НР метакриловых мономеров без введения дополнительных добавок и подходящих для полимеризации в контролируемом режиме других виниловых мономеров.
2. Разработка методов влияния на кинетические параметры РКП НР
 - a. Изучение влияния протонирования функциональных групп алкоксиамина на скорость гомолиза связи C-ON,
 - b. Исследование влияния образования комплексных соединений ионов металлов и алкоксиаминов на скорость гомолиза связи C-ON, применение комплексной формы инициатора для проведения РКП НР и выявление влияния ионов металлов на процесс.
 - c. Использование альдонитрон-замещенных алкоксиаминов в качестве инициаторов РКП НР. Доказательство влияния реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения *in situ* на скорость гомолиза алкоксиаминов, подтверждение, что активированная форма НР является контролирующим агентом полимеризации.
3. Развитие метода синтеза полимеров различной структуры и состава методом РКП НР, включая блок-сополимеры, полифторированные полимеры с использованием функционализированных алкоксиаминов.
4. Разработка методов синтеза радикал-замещенных макромолекул методами РП и РКП
 - a. Создание макромолекул, имеющих свободнорадикальный заместитель в качестве концевой функциональной группы,
 - b. Введение радикал-замещенных мономеров в основную полимерную цепь, синтез макромолекул сложного состава, имеющих свободнорадикальный заместитель.

Научная новизна

Предложен метод анализа кинетики и механизма побочных реакций, протекающих параллельно при гомолизе алкоксиаминов, основанный на изучении продуктов реакции и кинетики их накопления методами ЯМР. С помощью этого метода проанализирован механизм побочной реакции Н-переноса для ряда алкоксиаминов на основе имидазолиновых нитроксильных радикалов и сделаны заключения о факторах, влияющих на побочные реакции. Впервые предложен алкоксиамин, способный инициировать радикальную контролируруемую полимеризацию метилметакрилата. Для данного алкоксиамина наблюдается малый вклад реакции Н-переноса. Предложенный алкоксиамин оказался эффективным инициатором также полимеризации стирола. Это позволило синтезировать блок-сополимеры поли-стирол-блок-поли-метилметакрилат в контролируемом режиме с использованием одного нитроксильного радикала в качестве контролирующего агента. С использованием метода исследования механизма и кинетики побочных реакций изучили побочные реакции для наиболее широко используемых нитроксильных радикалов. Впервые детектировали протекание реакции Н-переноса для алкоксиаминов на основе N-трет-бутил-N-[1-диэтилфосфоно- (2,2-диметилпропил)]нитроксида. Нами было показано, что реакция Н-переноса для данных соединений может наблюдаться только в растворах с минимальной остаточной концентрацией кислорода, так как присутствие O_2 приводит к образованию побочного продукта, препятствующего наблюдению Н-переноса.

Для развития методом РКП НР необходимо разрабатывать инициаторы, которые могут изменять свою реакционную способность в зависимости от условий. В частности, это позволит сделать промышленный процесс РКП НР более безопасным, так как инициаторы в деактивированной форме проще хранить. Кроме того, станет возможно подбирать оптимальные условия полимеризации для различных по своей природе мономеров, так как для каждого класса мономеров различные значения скорости гомолиза алкоксиаминов являются оптимальными. В работе впервые было предложено три метода изменения скорости гомолиза алкоксиаминов при постоянной температуре: (1) протонирование функциональных заместителей, (2) образование комплексных соединений и (3) реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения мономеров к альдонитрон-замещенным алкоксиаминам. Все три метода позволяют изменять реакционную способность алкоксиаминов и увеличивают их эффективность в качестве инициаторов радикальной полимеризации в присутствии

нитроксильных радикалов. При этом изменение кинетических параметров осуществляется простым смешением реагентов, введением добавок к реакционной смеси.

Впервые синтезированы полимеры, содержащие свободнорадикальные заместители методом радикальной контролируемой полимеризации с прямым использованием радикал-замещенных алкоксиаминов и мономеров. При этом синтезированы различные по составу и структуре полимеры, содержащие спиновые метки, в том числе блок-сополимеры.

Значимость работы

Полученные в рамках работы данные, носящие фундаментальный характер, имеют большое практическое и теоретическое значение. Во-первых, в рамках работы был предложен алкоксиамин, использование которого позволяет осуществлять радикальную контролируемую полимеризацию метилметакрилата без введения дополнительных сомономеров, таких как стирол. Так как РКП является промышленным процессом получения полимеров, использование предложенного нитроксида может позволить оптимизировать технологические процессы и получить блок-сополимеры с улучшенными свойствами (заданная молекулярная масса, низкая дисперсность). С точки зрения фундаментальных аспектов, работа демонстрирует основные факторы, влияющие на протекание побочных реакций при гомолизе алкоксиаминов. Так как последние имеют широкий круг различных применений, знания о побочных реакциях и основных факторах, оказывающих на них влияние, позволяет проводить направленный дизайн структуры нитроксилов.

В рамках разработки методов изменения реакционной способности алкоксиаминов предложено три различных метода влияния на скорость гомолиза связи C-ON алкоксиаминов. Знание этих методов имеет прямое отношение к разработке эффективных и безопасных инициаторов радикальной контролируемой полимеризации, расширению сферы применения алкоксиаминов, в частности создания активируемых высоко реакционноспособных алкоксиаминов, которые возможно применить в качестве агентов тераностики *in vivo*.

До настоящего времени в литературе не было описано применение радикальной полимеризации радикал-замещенных мономеров без дополнительной химической защиты радикального центра. Представленная работа демонстрирует принципиальную возможность подобного процесса, в котором свободнорадикальные заместители сохраняют высокую стабильность.

В рамках работы демонстрируется расширение круга мономеров, для которых возможно проводить радикальную контролируемую полимеризацию. Это позволит синтезировать новые материалы с улучшенными свойствами.

Данные о кинетике и механизме гомолиза алкоксиаминов, полученные теоретически факторы, влияющие на процессы, могут быть включены в программу обучения специалистов по физической химии, физикохимии полимеров.

Методология и методы исследования

Данная работа включает в себя физико-химические исследования кинетики и механизма гомолиза алкоксиаминов. Кинетика и механизмы реакций изучались методом ЯМР и ЭПР спектроскопии. Спектроскопические исследования выполнены на базе лаборатории магнитной радиоспектроскопии НИОХ СО РАН либо Лаборатории магниторезонансной радиоспектроскопии МТЦ СО РАН. Анализ продуктов реакции проводился, в том числе методами жидкостной хроматографии с масспектрометрическим детектированием (Лаборатория экологических исследований и хроматографического анализа). Квантовохимические расчеты выполнены методами теории функционала плотности. Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров проводился методом гель-проникающей хроматографии.

Синтез алкоксиаминов и нитроксильных радикалов выполнен в лаборатории азотистых соединений НИОХ СО РАН либо в институте радикальной химии университета Прованса (Марсель, Франция). Синтез триарилметил-замещенных алкоксиаминов и мономеров выполнен в группе металло-комплексного катализа НИОХ СО РАН.

Степень достоверности и апробации

Высокая степень достоверности полученных результатов определяется использованием современных физико-химических методов исследования, большим объемом полученных экспериментальных данных. Сформулированные в работе выводы подтверждены экспериментальным материалом, анализом литературы.

Основные положения работы представлены на ряде авторитетных Российских и международных конференций в области физикохимии и синтеза полимеров. EUROMAR (2008, St. Petersburg), 5th International Conference on Nitroxide Radicals (2008, Italy), European Polymer Congress (Austria, 2009, Spain 2019), "Controlled/Living Radical Polymerizations: Latest Trends in Synthesis, Characterization and Industrial Applications" CRP Meeting 2009 (Belgium, 2009), Nordic Polymer Days 2010 (Finland, 2010), Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры 2010» (Москва 2010, 2017), Frontiers in Polymer Science (2013, 2015, 2017, 2019), Advanced Polymers for Macromolecular Engineering (2017, 2019), World Congress on Living Polymerizations and Polymers (2016, Budapest), Macro 2018 (2018, Kerns).

Работа была поддержана грантами РФФИ (15-13-20020, 17-73-10101), РФФИ (12-03-1042а, 15-03-05250), грантом Президента Российской Федерации (МК-1654.2013.3).

По материалам диссертации опубликовано 21 статья в ведущих отечественных и международных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации.

Личный вклад соискателя

Автор принимал личное участие в постановке задачи, планировании и проведении экспериментов, обработке результатов и построению выводов, подготовке публикаций и отправке их в печать.

Положения, выносимые на защиту

1. Протекание побочной реакции переноса Н при термоллизе алкоксиаминов тем меньше, чем выше стерическая затрудненность нитроксильного фрагмента алкоксиамина. Алкоксиамины на основе стерически затрудненных нитроксидов могут выступать эффективными инициаторами радикальной контролируемой полимеризации метакриловых мономеров.
2. Посредством протонирования функциональных заместителей или образования комплексных соединений на основе алкоксиаминов и ионов металлов возможно влиять на реакционную способность алкоксиаминов, увеличивая или уменьшая значение константы скорости гомолиза связи С-ОН. При вступлении альдонитрон-замещенного алкоксиамина в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с мономерами происходит значительное увеличение скорости гомолиза алкоксиамина. Протонирование, комплексообразование и 1,3-диполярное циклоприсоединения – это три способа изменения реакционной способности алкоксиаминов и увеличение их эффективности как инициаторов радикальной контролируемой полимеризации.
3. Функционально-замещенные алкоксиамины могут выступать в качестве эффективных инициаторов радикальной контролируемой полимеризации широкого круга мономеров. Их использование позволяет модифицировать получаемые макромолекулы с образованием в том числе блок-сополимеров.
4. В условиях радикальной контролируемой полимеризации возможно получить триарилметил-замещенные полимеры. Для этого необходимо использовать спин-меченные алкоксиамины в качестве инициаторов, либо триарилметил-замещенные мономеры. В оптимизированных условиях достигается высокая стабильность радикального заместителя в условиях радикальной полимеризации. При этом удается

получить полимеры, содержащие до 3 свободнорадикальных заместителей на цепь. Также возможен синтез блок-сополимеров, содержащих свободнорадикальный заместитель.

Объем и структура

Диссертация состоит из введения, четырех глав (обзор литературы, трех глав, отражающих результаты экспериментальных исследований, проведенных автором), заключения, списка литературы и 11 приложений. Работа изложена на 275 страницах машинописного текста, иллюстрирована 30 таблицами, 173 рисунками и 5 схемами. Библиографические ссылки включают 255 источника.

Благодарности

Автор выражает огромную благодарность своему научному консультанту д.ф.-м.н., проф. Елене Григорьевне Багрянской за неоценимую помощь в подготовке диссертации и всему научному коллективу Лаборатории магнитной радиоспектроскопии за прекрасную творческую атмосферу. Особенно хотелось поблагодарить к.х.н. А.А.Кужелеву за характеризацию ТАМ-радикалов. Также выражаю огромную благодарность коллегам из Лаборатории азотистых соединений, в особенности к.х.н. И.А.Кирилюку, к.х.н. Д.А.Морозову, к.х.н. И.Ф.Журко, к.х.н. Ю.Ф.Полиенко, к.х.н. С.А.Добрынину, за синтез нитроксильных радикалов и алкоксиаминов. За синтез ТАМ-меченных соединений выражаю благодарность группе металло-комплексного катализа НИОХ СО РАН, к.х.н. В.М.Тормышеву, к.х.н. О.Ю.Рогожниковой, Т.И. Троицкой. Искренне благодарю Лабораторию изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций в лице д.х.н., проф. Е.М.Третьякова, к.х.н. С.И.Живетьевой за синтез комплексных соединений алкоксиаминов и ионов металлов. Автор благодарит Лабораторию галоидных соединений, а именно д.х.н., Т.А.Меженкову, к.х.н. А.М.Максимову, к.х.н. А.С. Виноградову, к.х.н. Р.А.Бредихина за синтез полифторированных мономеров. Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н. С.А.Морозову (Лаборатория экологических исследований и хроматографического анализа) за проведение ВЭЖХ/МС продуктов разложения алкоксиамина **2a**, д.х.н., И.Ю. Багрянской (Группа рентгеноструктурного анализа) за определение кристаллической структуры синтезированных комплексных соединений, к.х.н. Д.И.Деревянко (Лаборатория органических светочувствительных материалов) за проведение измерений методом динамического светорассеяния.

Также выражаю благодарность коллегам из ФГБУН «Международный томографический центр» СО РАН (д.ф.-м.н. Ю.П.Центаловичу, д.ф.-м.н. М.В.Федину и всем членам Лаборатории магнитного резонанса).

Огромную благодарность автор выражает сотрудникам Лаборатория синтеза кластерных соединений и материалов ФГБУН Института неорганической химии им.А.В. Николаева СО РАН к.х.н. М. А. Шестопалову, к.х.н. Н.А. Воротниковой, Е.В.Свеженцевой.

Автор благодарен коллегам из Университета Прованса (Марсель, Франция), а именно проф. С.Р.А.Марку, д-ру Д.Жигме, д-ру Й. Гилльянёф за плодотворное сотрудничество.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

1.1 Радикальная полимеризация и радикальная полимеризация по механизму обратимого ингибирования растущей цепи.

1.1.1 Радикальная полимеризация и ее особенности

Радикальную полимеризацию (РП) относят к классу цепных реакций (Рисунок 1.1), состоящих из стадий инициирования, роста цепи и обрыва цепи. Зарождение цепей происходит при распаде инициатора полимеризации и присоединении образовавшихся радикалов к молекулам мономера (реакции 1.1–1.2, Рисунок 1.1). Распад инициатора может осуществляться термически или фотохимически. Также для некоторых мономеров характерно самоиницирование. При последовательном присоединении мономерных звеньев к растущему полимерному радикалу происходит рост цепи – реакция 1.3. В процессе роста цепи также могут протекать процессы передачи цепи. Для обрыва цепи характерны реакции рекомбинации (реакция 1.4) или диспропорционирования (реакция 1.5) полимерных радикалов. Индивидуальное время жизни растущей цепи при РП составляет порядка 5–10 секунд, что на 3–7 порядков меньше длительности всего процесса полимеризации. [1] Более длинные полимерные цепи образуются на ранних стадиях процесса, длина цепи уменьшается по мере расходования мономера и увеличении вязкости реакционной смеси. Следовательно, молекулярно-массовое распределение образующегося полимера определяют статистические факторы. Были решены кинетические схемы РП при учете, что обрыв цепи протекает только по реакции рекомбинации или по реакции диспропорционирования. При этом расчеты показали, что в первом случае минимальная дисперсность ($D = M_w/M_n$) образующегося полимера оказывается равной 1.5. [2-4]

В случае обрыва цепи по реакции диспропорционирования минимальная дисперсность образующегося полимера равна 2. [5] В реальных системах обрыв цепи протекает по обоим механизмам. Кроме того, возможны процессы передачи цепи, образования разветвлений. Поэтому дисперсность полимеров, получаемых в процессах РП может значительно превосходить эти минимальные, теоретически полученные значения.

РП обладает рядом преимуществ для синтеза полимеров. Среди них можно отметить технологичность процесса: по механизму РП возможно получить полимеры различных функциональных мономеров, процесс можно проводить в массе, растворе, в эмульсии. Однако высокая дисперсность образующихся полимеров является существенным недостатком.

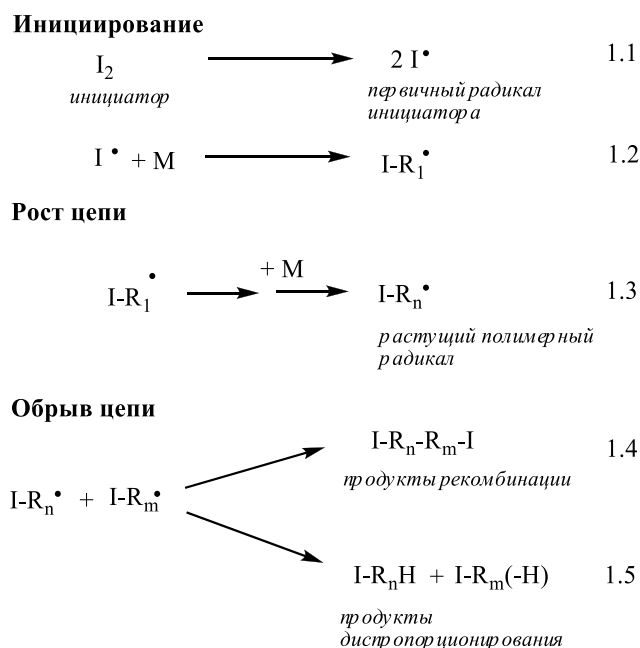


Рисунок 1.1. – Механизм радикальной полимеризации.

1.1.2 «Живая» ионная полимеризация

В отличие от процесса РП, для «живой» ионной полимеризации характерно образование узкодисперсных полимеров. Особенностью идеальной «живой» полимеризации является то, что реакция необратимого обрыва цепи не происходит, а все полимерные цепи начинают свой рост практически одновременно (при скорости инициирования много больше скорости роста цепи). При этом молекулярно-массовое распределение очень узкое, а, добавляя новую порцию мономера, можно продолжить рост полимерных цепей. Это достигается за счет того, что реакционные центры роста полимера имеют одноименные заряды, что препятствует их взаимодействию между собой. За счет концевых функциональных групп, полимеризацию можно реиницировать и получить блок-сополимеры или другие полимеры сложной архитектуры.

Первые исследования по живой полимеризации в ее существующем определении были проведены Шварцем в 1956 году. [6, 7] В опубликованных им работах описаны механизмы и синтетические возможности ионной живой полимеризации. В теории механизм живой полимеризации включает в себя только стадии зарождения и роста цепи. Все полимерные цепи образуются в начале полимеризации и растут до момента полного исчерпания мономера. Но синтетические возможности ионной живой полимеризации ограничивает то, что она чрезвычайно чувствительна к наличию примесей в реакционной смеси, помимо этого, не все функциональные мономеры совместимы с ионной природой растущей полимерной цепи.

Проведению радикальной полимеризации в режиме «живых» цепей препятствует способность растущих полимерных радикалов вступать в реакцию необратимого обрыва цепи. Однако, снизив концентрацию растущих полимерных радикалов, можно добиться снижения вклада этой реакции. Одним из подобных методов является введение медиаторов полимеризации, обратимо реагирующих с растущими полимерными радикалами, что переводит их в неактивное состояние. При этом создается равновесие между активными и неактивными полимерными радикалами.

1.1.3 Радикальная полимеризация по механизму обратимого ингибирования растущей полимерной цепи, основные виды, критерии определения характера полимеризации.

В РП скорость обрыва цепи пропорциональна квадрату общей концентрации радикалов роста, в то время как скорость реакции роста цепи пропорциональна $[R\bullet]$. Таким образом, при уменьшении концентрации радикалов роста цепи будет снижаться вклад реакции необратимого обрыва цепи. Эта концепция впервые была применена в работах Отсу с соавторами [8, 9], где для объединения преимуществ радикальной полимеризации (мягкие реакционные условия, широкий круг мономеров) и ионной полимеризации (узкое ММР, возможность реинициирования полимеризации) использовали методику снижения концентрации радикалов роста. Отсу писал в своих работах: «Необходимо найти стабильный радикал X, аддукт которого с радикалом полимерной цепи, R-X, способен диссоциировать на радикальные частицы, кроме того X не должен инициировать полимеризацию. В этом случае полимеризация будет протекать в «живом» контролируемом режиме». [10] С тех пор появился класс процессов полимеризации, протекающих по радикальному механизму в присутствии контролирующих агентов, - радикальная контролируемая «живая» полимеризация или полимеризация по механизму обратимого ингибирования растущей полимерной цепи – РКП.

Тем не менее, первая система, которая привела к успешной радикальной контролируемой полимеризации, была разработана Соломоном и др. [11]. В своем патенте они описали использование нитроксидов и алкоксиаминов в качестве контролирующих агентов радикальной полимеризации нескольких мономеров, включая акрилаты и стирол. Эта работа следовала из их предыдущих исследований, которые были посвящены использованию нитроксидов в качестве радикальных ловушек [12]. В работе Джордж с соавторами [13] были представлены несколько систем для проведения контролируемого синтеза полимеров ряда виниловых. С этого времени начинает свое развитие отрасль радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибирования растущей полимерной цепи.

Как отмечалось в концепции Отсу, основой механизма РКП является реакция обратимой дезактивации растущей полимерной цепи, которая приводит к снижению вклада необратимой гибели полимерных радикалов. Существует два типа таких реакций [14]: обратимая рекомбинация макрорадикала и контролирующего агента (реакция 1.6, Рисунок 1.2) или реакция обратимой передачи цепи (реакция 1.7, Рисунок 1.2).

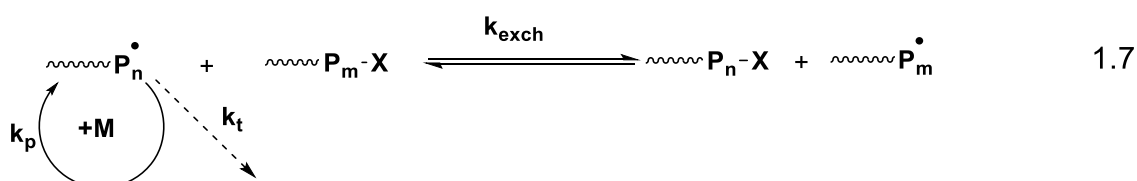
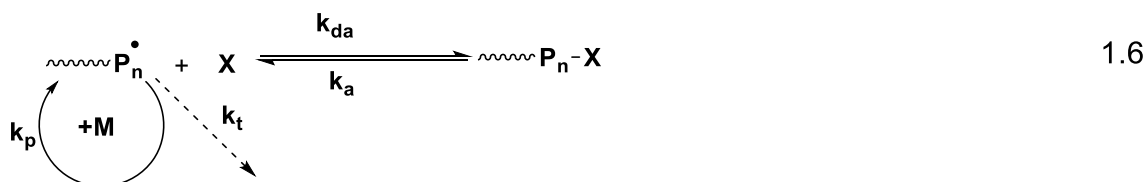


Рисунок 1.2. – Типы реакций обратимой дезактивации растущей полимерной цепи.

В качестве контролирующих агентов в первом классе реакций могут выступать различные стабильные радикалы – Stable Free-Radical Mediated Polymerization (SFRP), например, нитроксильные радикалы (НР), как в методе Nitroxide Mediated Polymerization (NMP), [8, 15] комплексы переходных металлов с органическими лигандами металлов как в методе Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). [16, 17] Ко второму типу относится полимеризация в присутствии дитиокарбаматов, так называемая Reversible Addition-Fragmentation Transfer Polymerization (RAFT).[18] Представленные выше методы являются основными в РКП в настоящее время, хотя существуют их разновидности и комбинации. Отметим, что класс веществ, способных выступать контролирующими агентами РП чрезвычайно широк.

Несмотря на то, что определения, которые описывают РКП, неоднозначны, существуют различные параметры, указывающие на «контролируемый» и «живой характер» полимеризации. Однако при их использовании, обнаруживаются те или иные ограничения. Например, Кирком и Ли [19] был предложен следующий перечень характерных параметров, представленных ниже. Каждая характеристика проиллюстрирована соответствующим измеряемым параметром, представленном на графике. (Рисунки 1.3 – 1.6)

- «Живая» полимеризация протекает до полного исчерпания мономера, возможно дальнейшее продолжение роста цепи при добавлении новой порции мономера». Этот критерий соответствует определению «живой» полимеризации, который был

представлен в работах Шварца.[6, 7] Это определение станет более точным, если к нему добавить: «И количество живых цепей остается постоянным». Следует также отметить, что данному критерию удовлетворяет тест на приготовление блок-сополимеров.

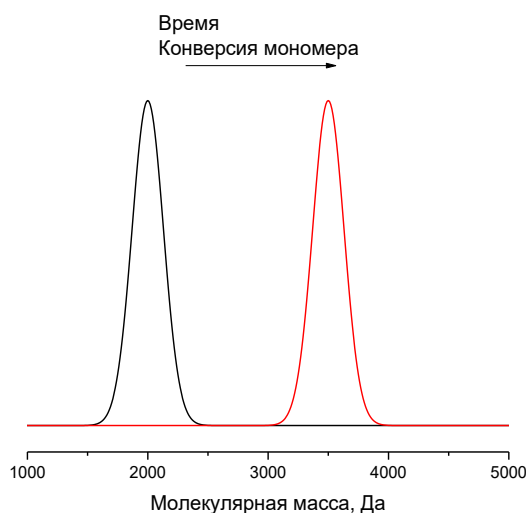


Рисунок 1.3. – Изменение молекулярно-массового распределения при реиницировании, измеренное методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) – черный – макроинициатор, красный – блок-сополимер, полученный после реиницирования.

- «Для «живой» полимеризации характерен линейный рост молекулярной массы полимера с конверсией мономера». В таком определении подчеркнуто основное отличие РКП от обычной радикальной полимеризации. Оно заключается в том, что молекулярная масса полимера высока при малых конверсиях мономера, а затем снижается из-за уменьшения количества мономера при РП. Но, используя агенты передачи цепи, можно добиться линейного роста молекулярной массы от конверсии и для РП. Поэтому этот критерий весьма неоднозначен, хотя и приводится в качестве доказательства контролируемого режима полимеризации.

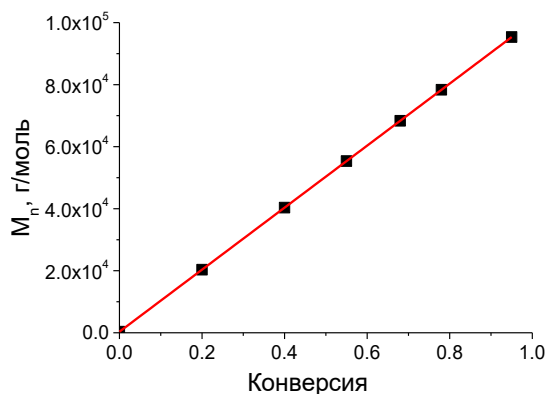


Рисунок 1.4. – Изменение молекулярной массы полимера M_n от конверсии мономера.

- «Для РКП количество растущих цепей остается постоянным». Т.е. зависимость $\ln([M]_0/[M])$ от времени остается линейной. Однако количество растущих цепей для радикальной полимеризации, которая протекает в стационарном режиме, примерно постоянно. Отметим, что для ряда РКП характерно постоянное число растущих и обратимо деактивированных цепей. Это приводит к нелинейности зависимости $\ln([M]_0/[M])$ от времени.

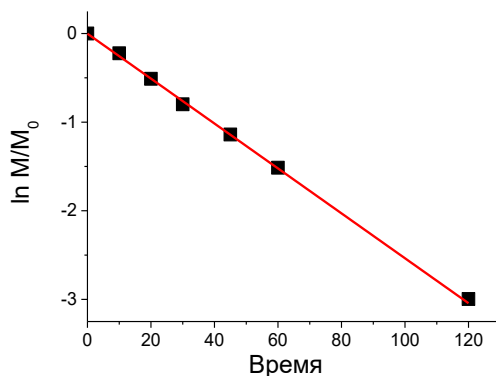


Рисунок 1.5. – Кинетика (изменение $\ln([M]/[M]_0)$ от времени) при РКП, приведенная в полулогарифмических координатах.

- «Для КРП характерно образование узкодисперсных полимеров». Этот критерий является качественной характеристикой полимеризации. Значение дисперсности 1.5 при обрыве цепи по механизму рекомбинации двух алкильных радикалов для радикальной полимеризации теоретически достижимо. Для лучших примеров КРП дисперсность может достигать 1.02 – 1.2. Но при этом низкая дисперсность не гарантирует отсутствия побочных реакций. Согласно решению кинетики РКП,

дисперсность должна уменьшаться при увеличении конверсии мономера. Типичное поведение \bar{D} приведено на Рисунке 1.6.

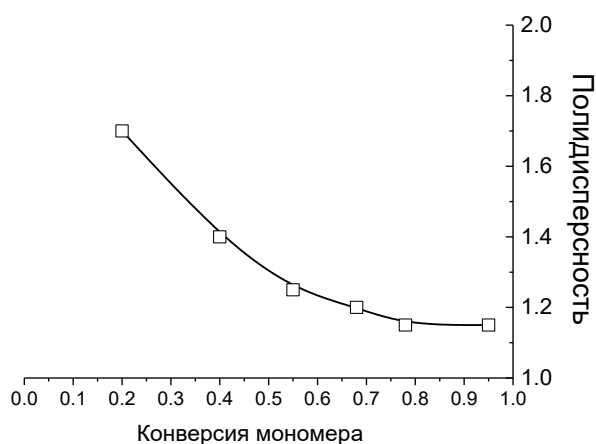


Рисунок 1.6. – Изменение дисперсности полимера \bar{D} от конверсии мономера при РКП.

- «При проведении РКП в молекуле полимера образуются лабильные концевые группы, что позволяет производить функционализацию с количественным выходом». Определение количества лабильных концевых групп является мерой «живого» характера полимеризации.

Как видно из представленного выше, для РКП можно выделить ряд ключевых характеристик. При этом подтверждение характера РП обычно осуществляется при проверке нескольких из них. Как правило, контролируют наиболее важные с технологической точки зрения параметры – это низкая дисперсность и способность к реинициированию.

Множество статей, обзоров [20-28] и монографий [1, 29], опубликованных за последние годы по этой теме, охватывает различные аспекты данного процесса: синтез регуляторов и инициаторов, [20, 22, 25] механизм и кинетику полимеризации [1, 28-34], полимеризацию различных мономеров [23-25, 29] и применения [23, 25, 29, 35-37]. Известны три основных варианта радикальной контролируемой полимеризации: радикальная полимеризация с переносом атома (англ. Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP), полимеризация по механизму присоединения-фрагментации (англ. Radical Addition-Fragmentation-Transfer – RAFT), псевдоживая радикальная полимеризация. В условиях обратимого ингибирования нитроксильными радикалами (англ. Nitroxide Mediated Polymerization – NMP). В процессе псевдоживой радикальной полимеризации удается подавить необратимый квадратичный обрыв растущих цепей при помощи обратимой реакции обрыва или передачи, используя различные контролирующие агенты для каждого из трех типов полимеризации.

В недавнем обзоре М. Заремского [28] и главе в монографии Е.Багрянской и С. Марка [34] подробно рассмотрены основные кинетические закономерности псевдоживой радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибирования нитроксильными радикалами. В указанном обзоре М. Заремским также рассмотрены методы и проведен анализ результатов определения констант скоростей реакций реинициирования и обратимого обрыва в полимеризационных системах.

1.1.4 Сравнение РП и РКП

РП и РКП протекают по радикальному механизму, следовательно, для их проведения требуются похожие экспериментальные условия, которые позволяют получать полимеры одинаково широкого круга мономеров, обладающие похожими стерео - и региоселективными свойствами. Однако между РП и РКП существует ряд принципиальных отличий: [38]

- РКП протекает чрезвычайно медленно по сравнению с РП. Если при РП время жизни полимерного радикала составляет 1 с, то при РКП оно стремится ко времени проведения всего процесса. Типичные времена здесь составляют около 24 часов. При РП время жизни радикала растущей цепи определяется вероятностью его рекомбинации с другим макрорадикалом, которое лимитируется диффузией. При РКП вероятность реакции двух макрорадикалов уменьшается из-за того, что полимерная цепь проводит основное время полимеризации в связанном с медиатором, неактивном состоянии.
- При РП стационарная концентрация растущих радикалов возможна за счет равенства скоростей инициирования полимеризации и гибели полимерной цепи. При РКП определенное соотношение активации и дезактивации помогает достичь постоянной концентрации растущих радикалов.
- Для РП характерно медленное протекание инициирования, к концу полимеризации в системе присутствует зачастую непрореагировавший инициатор. Более того, РП продолжается до тех пор, пока не исчерпался инициатор. При РКП инициирование протекает быстро по сравнению со временем полимеризации, поэтому все полимерные цепи начинают расти примерно в одно время. Если инициирование медленное, контролируемый рост молекулярной массы начинается при более высоких конверсиях
- Полимер, полученный при проведении РП, не способен реинициировать полимеризацию чистого мономера без внешнего воздействия. При РКП доля

способных к реиницированию «живых» полимерных цепей обычно превышает 90%.

- Как правило, скорость протекания РКП ниже, чем РП, хотя это не является обязательным критерием. Используя различные катализаторы реакции присоединения мономера к растущей полимерной цепи, можно сократить время реакции в РКП.

1.2 Полимеризация, контролируемая нитроксильными радикалами

1.2.1 Нитроксильные радикалы как контролирующие агенты РКП

Как отмечалось выше, одним из классов соединений, которые могут обратимо реагировать с С-центрированным радикалом растущей полимерной цепи, являются стабильные нитроксильные радикалы (НР). В процессе полимеризации нитроксильный радикал обратимо рекомбинирует с макро-радикалом растущей полимерной цепи, образуя макроалкоксиамин. При нагревании последний подвергается гомолизу, регенерируя макрорадикал и нитроксид. При правильно выбранных параметрах в системе устанавливается равновесие, показанное на Рисунке 1.7. Стоит отметить, что в данном случае установление равновесия является термическим процессом и не требует наличия катализатора или агента передачи цепи. Кинетика радикальной полимеризации, контролируемой нитроксильными радикалами (РКП НР) в данном случае определяется, во-первых, константой равновесия активации-деактивации $K = k_d/k_c$, и эффектом Фишера. [31] (см далее)

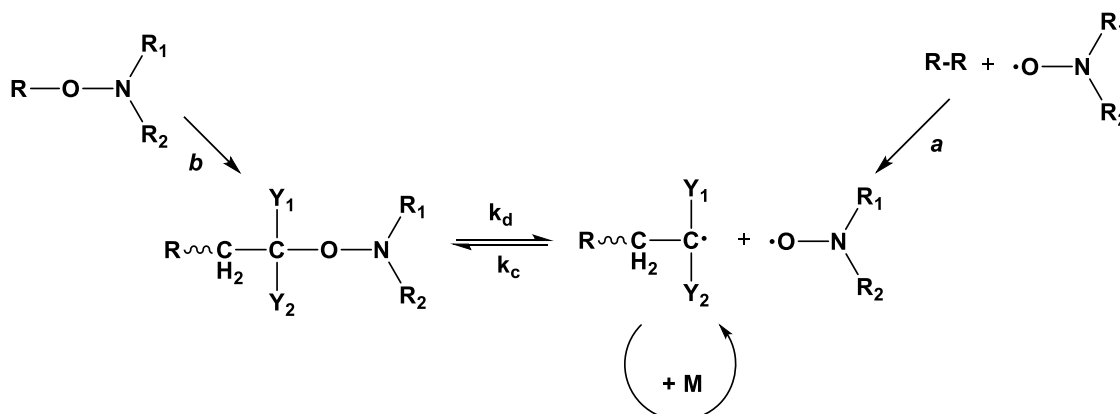


Рисунок 1.7. – Схема реакций, отражающих установление равновесия между макромолекулярным алкоксиамином и нитроксидом и радикалом растущей полимерной цепи. (а) иницирование стандартным инициатором РП в присутствии НР, (б) иницирование алкоксиамином.

В первых работах в качестве инициатора РКП НР использовался стандартный азо- (2,2'-фзобисизобутиронитрил, АИБН) или пероксо- (бензоилпероксид, БПО) инициатор РП в присутствии нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксид (ТЕМРО, 1). [13] Преимуществом в данном случае является то, что используются коммерчески доступные вещества.

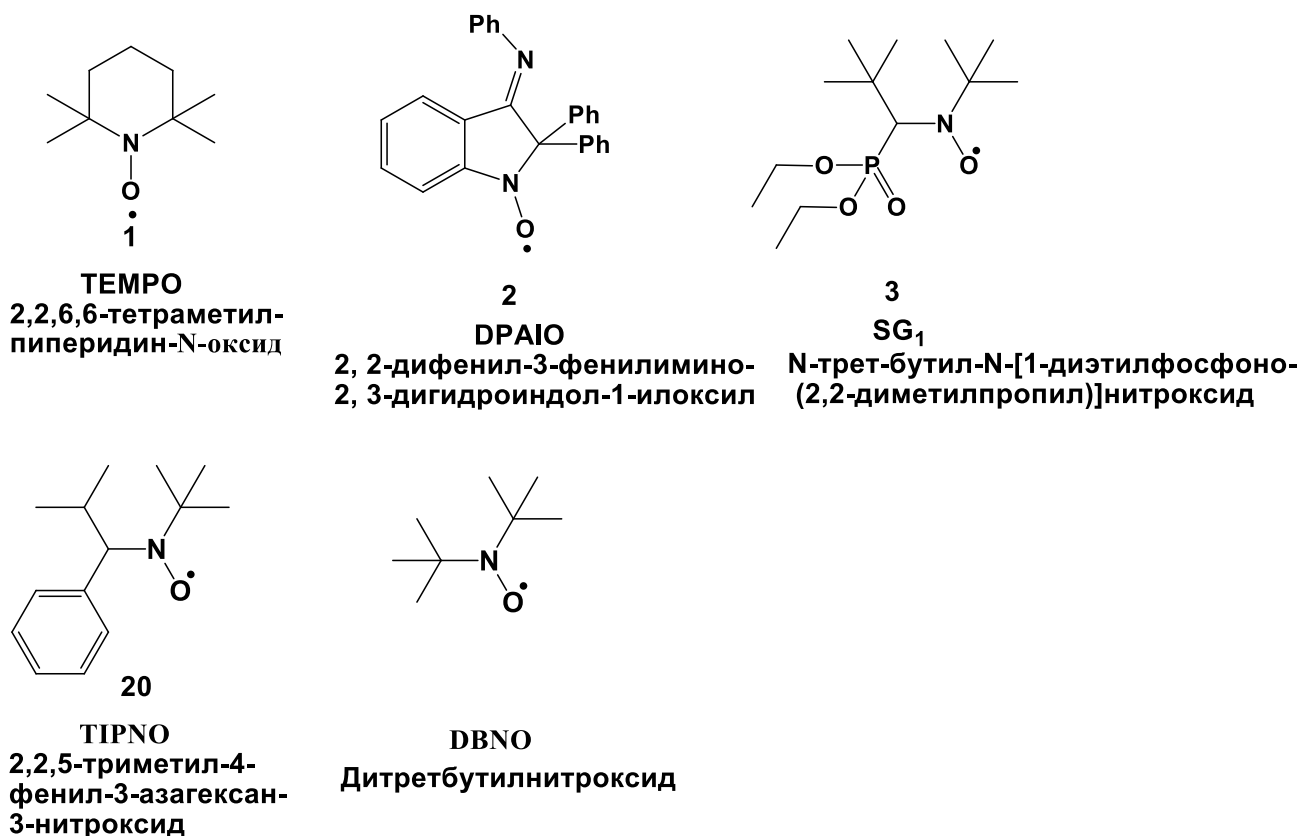


Рисунок 1.8. – структуры нитроксильных радикалов, наиболее часто использующиеся в РКП.

Позже в работах Риззардо [11] и Хоккера [39, 40] были разработаны мономолекулярные инициаторы – алкоксиамины, при термоллизе которых образуется НР и иницирующий радикал. Использование алкоксиаминов позволяет вводит в полимер концевые функциональные группы, влияющие на свойства макромолекул, и позволяющие проводить постполимеризационную модификацию. Экспериментально наблюдалось, что использование алкоксиамина в качестве инициатора приводит к лучшим показателям получаемого полимера, чем при использовании стандартных инициаторов и НР. [40]

1.2.2 Механизм и кинетика РКП НР, эффект Фишера, фазовые диаграммы

«Эффект стабильного радикала» (в зарубежной литературе - «Persistent Radical Effect»), на котором основан механизм КРП, независимо описан Фишером [41-43] и Фукудой. [32]. Пояснить суть этого эффекта можно на примере гомолитического распада алкоксиамина – R-Y

(аддукта рекомбинации нитроксильного и углеродцентрированного радикала), где R• – углеродцентрированный радикал, а Y• – стабильный нитроксильный радикал, который не может вступать в реакцию бимолекулярной рекомбинации. При гомолитическом распаде (реакция 1.8, Схема 1.1) образуются углеродцентрированные радикалы, участвующие как в реакции рекомбинации друг с другом (реакция 1.10, Схема 1.1), так и с нитроксильными радикалами (реакция 1.9, Схема 1.1), а нитроксильные радикалы участвуют лишь в реакции с алкильными (реакция 1.9, Схема 1.1). Через короткое время после начала реакции концентрация нитроксильных радикалов на несколько порядков превышает концентрацию алкильных, и в отсутствие других реакций основным процессом становится обратимый гомолитический распад алкосиамина R-Y.

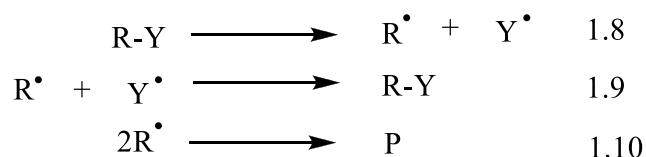


Схема 1.1 – Схема реакций, иллюстрирующая эффект персистентного радикала.

Кинетические уравнения, описывающие реакции с участием стабильных и короткоживущих радикалов, [44] были решены Г. Фишером в 1987 г. После того в научную литературу был введен термин «эффект стабильного или персистентного (persistent) радикала». [41] В патенте Риззардо и колл., [11, 45] было описано получение полимеров с заданной молекулярной массой методом псевдоживой радикальной полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов. В работах Отсу и колл. [10], вышедших почти одновременно с исследованиями Риззардо и колл., была описана модель «живой» полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов. Позднее было показано, что регуляторами контролируемой радикальной полимеризации могут выступать и другие молекулы. Так, в работах Матяшевского и Савамото, [46, 47] описаны комплексные соединения комплексных металлов, а также тио-карбонил-тио соединения, которые предложили Риззардо и колл. [18]

Механизм и кинетика КРП подробно описаны в целом ряде обзоров. [48-50] В настоящем обзоре будут лишь кратко перечислены основные пункты, необходимые для дальнейшего восприятия материала. Схема 1.2. используемая для описания КРП, включает в себя реакцию обратимого ингибирования растущих полимерных радикалов со стабильной, не реагирующей с себе подобными, частицей X (Схема 1.2). В данном случае природа X, как правило, не имеет значения. Это может быть и стабильный нитроксильный радикал, другой органический стабильный радикал или комплекс металла переменной валентности.[1] Такой подход во многом оправдан, так как в данной системе определяющим является равновесие «активный

радикал» – «ингибированный радикал». Помимо этого, при присоединении мономера к активному радикалу происходит образование структурно эквивалентного радикала.

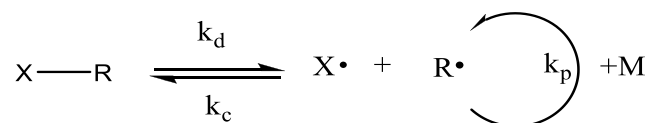


Схема 1.2. – Схема описания КРП включает в себя реакцию обратимого ингибирования растущих полимерных радикалов со стабильной, не реагирующей с себе подобными, частицей X [1].

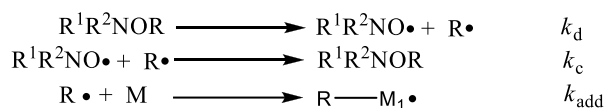
Последние исследования, посвященные изучению кинетики инициирования полимеризации, влиянию реакций обрыва, побочным реакциям, тем не менее, демонстрируют, что на протекание полимеризации и характеристики получаемого полимера могут оказывать очень заметное влияние стадии инициирования, присоединения мономера к растущему активному радикалу. Поэтому мы считаем, что будет корректно рассмотреть подробную схему, выделяющую стадии инициирования, роста цепи, обратимой рекомбинации регулятора с активной цепью, различные варианты обрыва цепи. [25, 29, 33, 51] В присутствии нитроксидов на стадии инициирования и роста цепи для РКП осуществляется реакция обратимой рекомбинации нитроксильного радикала с С-центрированным радикалом растущей полимерной цепи. Присутствие этой реакции приводит к снижению концентрации углеродцентрированных радикалов и снижает вклад реакции обрыва цепи. Можно констатировать, что по окончании процесса полимеризации большинство полимерных цепей содержит концевую алкоксиаминовую группу. Подобные цепи называются «живыми».

Проводя радикальную полимеризацию в условиях обратимого ингибирования нитроксильными радикалами, используют два основных подхода. Первый подход: использование бимолекулярной инициирующей системы – нитроксильного радикала вместе с радикальным инициатором (Схема 1.3). В этом случае на начальном этапе, как правило, используют температуру, необходимую для образования алкоксиамина, а на следующем этапе – температуру, оптимальную для проведения контролируемой полимеризации. Второй подход: использование в качестве инициаторов ранее синтезированных алкоксиаминов. В стадии инициирования и роста цепи в том числе включена реакция обратимого гомолитического распада алкоксиамина (в случае инициирования) или полимерной цепи, которая содержит концевую алкоксиаминовую группу, так называемую «спящую» полимерную цепь. Режим протекания полимеризации (контролируемый/неконтролируемый) зависит от значения констант скорости обратимого гомолитического распада низко- и высокомолекулярного

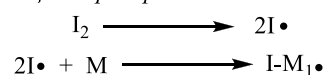
алкоксиаминов k_d , $k_{d,ds}$, k_c , и $k_{c,ds}$, определяемых, в свою очередь, структурой нитроксильного фрагмента, размером и полярностью заместителей, а также стабильностью образующихся нитроксильного и алкильного радикалов. [34, 52]

Иницирование

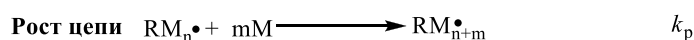
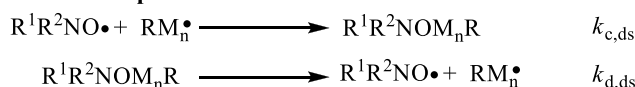
Иницирование алкоксиамином



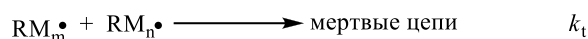
Иницирование стандартным инициатором радикальной полимеризации



Обратимое ингибирование



Обрыв цепи



Побочные реакции

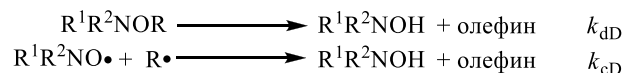


Схема 1.3. – Механизм РКП в присутствии нитроксидов. Подробно выделены стадии иницирования, обратимого ингибирования, роста цепи, обрыва цепи по различным механизмам. Константы скорости k_d и $k_{d,ds}$ соответствуют реакции гомолитического распада иницирующего алкоксиамина и спящей полимерной цепи, соответственно. Константы скорости k_c и $k_{c,ds}$ соответствуют реакции рекомбинации нитроксила $R^1R^2NO\bullet$ и алкильных радикалов $R\bullet$ - иницирующего и $RM_n\bullet$ - радикала полимерной цепи. k_{add} – константа скорости присоединения мономера M к иницирующему радикалу $R\bullet$. k_p – константа скорости реакции роста цепи. k_t – константа скорости рекомбинации/диспропорционирования С-центрированных радикалов. k_{dD} – константа скорости реакции Н-переноса атома водорода по внутримолекулярному механизму. k_{cD} – константа скорости переноса атома водорода по радикальному механизму между нитроксидом, иницирующим радикалом или радикалом роста цепи.

В работах Фишера [30, 31, 53] и Фукуды [32] были представлены уравнения, которые описывают изменение конверсии (ур-е (1.1)), дисперсности (ур-е (1.2)) и количества «живых» цепей (ур-е 1.3) с использованием констант скорости элементарных стадий. Следует отметить, что представленные уравнения верны только в случае, когда отсутствуют побочные реакции, а нитроксильный радикал обладает достаточной стабильностью в условиях полимеризации.

$$t_{\text{конв.}} = \left(\frac{(2 \ln(1/(1 - \text{конверсия})))^3 \cdot k_{t,ds} \cdot k_{c,ds}}{9 \cdot k_p^3 \cdot [\text{инициатор}]_0} \cdot \frac{k_{c,ds}}{k_{d,ds}} \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

$$D_{\infty} = 1 + \frac{[\text{инициатор}]_0}{[\text{мономер}]_0} + \left(\frac{\pi k_p^3 [\text{инициатор}]_0}{k_{d,ds} k_{c,ds} k_{t,ds}} \right)^{1/2} \quad (1.2)$$

$$\varphi = \left(\frac{2 k_{d,ds} k_{t,ds} \ln(1/(1 - \text{конверсия}))}{k_{c,ds} k_p [\text{инициатор}]_0} \right)^{1/2} \quad (1.3)$$

Уравнения (1.1)–(1.3) выведены с учетом только стадий роста и обрыва цепи, потому что для КРП время протекания стадии инициирования гораздо меньше времени всего процесса полимеризации в целом. Проведенный анализ кинетики демонстрирует, что на ранних этапах процесса КРП концентрация нитроксильного и алкильного радикалов растет с одинаковой скоростью и пропорциональна времени. Следует отметить, что существенный вклад на ранних временах процесса реакции рекомбинации и диспропорционирования алкильных радикалов приводит к большому избытку нитроксильных радикалов по сравнению с алкильными. Реакция рекомбинации нитроксила и алкильного радикала (k_c или $k_{c,ds}$) после этого становится доминирующей, что приводит к образованию алкоксиамина. В свою очередь, характер кинетики нитроксильного и алкильного радикала изменяется и зависит от времени как $t^{1/3}$ или $t^{1/3}$ соответственно. Промежуток времени, в течение которого происходит заметное изменение концентрации алкоксиамина, может быть длительным – от нескольких часов до нескольких веков в зависимости от структуры алкоксиамина и экспериментальных условий. Концентрация алкоксиамина в это время значительно не изменяется. Основное следствие – тот факт, что этого времени достаточно (обычно – 6–8 часов) для протекания полимеризации с образованием в качестве продукта высокомолекулярного алкоксиамина с выходом порядка 90%. Целевыми продуктами реакции КРП являются именно полимерные цепи с концевой алкоксиаминовой группой, потому что они позволяют реиницировать полимеризацию и синтезировать блоксополимеры с нужными свойствами.[25, 31, 32] Для расчета кинетики полимеризации [30, 31, 53] и для прогноза процесса протекания РКП [25, 33, 34] используют уравнения (1.1)–(1.3). При построении графиков уравнений (1.1)–(1.3) в координатной плоскости k_c – k_d получим три пересекающиеся прямые, которые разбивают плоскость на несколько зон, куда могут попасть координаты точки (k_c , k_d) для конкретной пары нитроксильный радикал–алкильный радикал. (Рисунок 1.9) Каждая зона характеризует определенный режим полимеризации. Зона D указывает, что полимеризация протекает в контролируемом режиме с большим процентом

«живых» цепей. Для зоны X характерна «неживая» и неконтролируемая полимеризация. Зона C – в результате полимеризации образуется высокодисперсный полимер. Для зоны A характерен контролируемый режим полимеризации, но она протекает длительное время. Зона B – медленная полимеризация, результатом которой является образование полимера с высоким индексом дисперсности. Конечно, диаграмма Фишера дает лишь оценку режима полимеризации. Но, тем не менее, она может быть полезна для выбора оптимального температурного режима полимеризации.

Как уже отмечалось выше, константа скорости гомолиза алкоксиаминов является важным параметром, определяющим применимость алкоксиамина для инициирования РКП. При этом в литературе принято сравнивать энергии активации гомолиза. Расчёт E_a проводят по уравнению Аррениуса с использованием предэкспоненциального фактора $A_0 = 2.4 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, который является средним значением для большой выборки алкоксиаминов. [20]

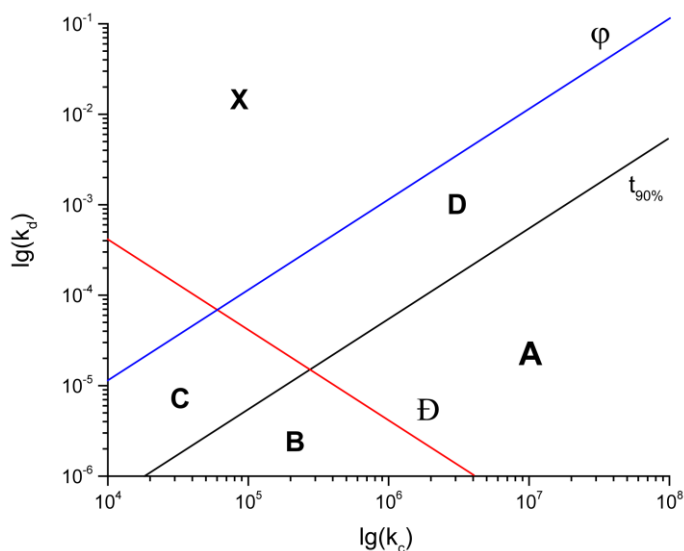


Рисунок 1.9 – Общий вид диаграммы Фишера.

Необходимо отметить важность того, что, если проведение полимеризации происходит в реальных условиях, то, как правило, кинетика полимеризации моноэкспоненциальна, и закон $t^{1/3}$ не выполняется, это является следствием вклада побочных реакций, ведущих к обрыву полимерных цепей. В обзорах [24, 25, 28, 31, 32] и статьях [54, 55] особенности кинетики и механизма РКП представлены более подробно.

При росте цепи определяющим фактором является константа равновесия гомолитического распада высокомолекулярного алкоксиамина и рекомбинация радикальных цепей с нитроксильными радикалами. Следует отметить, что все эффекты, которые характерны для иницирования и обратимого гомолитического распада низкомолекулярного алкоксиамина,

верны и в этом случае. Также необходим учет эффекта, который оказывает предпоследнее мономерное звено в алкильном высокомолекулярном радикале, – так называемый «эффект предконцевого звена», заключающийся в зависимости энергии активации гомолитического распада от структуры (полярности и стериики) заместителя в предконцевом звене. Исследования показали, что данный эффект является значительным только в случае третичной предконцевой группы [56-60] и его влияние существенно только на полимеризацию метакриловых мономеров [61]. Длина цепи также может влиять на процесс полимеризации, особенно в случае наличия полярных заместителей в цепи [33, 34, 58].

Таким образом, для успешного проведения РКП необходимо соответствие величины константы скорости гомолитического разложения алкоксиамина и константы скорости рекомбинации нитроксильного и алкильного радикалов определенному диапазону, в то время как вклад побочных реакций, которые приводят к обрыву цепи, был бы незначителен.

1.2.3 НР, широко используемые в полимеризации, концепция переключаемых инициаторов-контролирующих агентов

В первых работах Риззардо и колл. описано применение НР 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксид (**1**, TEMPO, Рисунок 1.8) для полимеризации. Именно этот нитроксид начал применяться в промышленности для синтеза полимеров. [11, 13] Однако гомолиз алкоксиаминов на основе TEMPO эффективно протекает только при температурах 120–140°C, что приводит к тому, что данный НР может использоваться только в полимеризации стирола и акрилатов. Следом были разработаны другие НР, имеющие более высокую эффективность. Среди них можно выделить НР нециклического строения, такие как 2,2,5-триметил-4-фенил-3-азагексан-3-нитроксид (**20**, TIPNO), дитретбутилнитроксид (DBNO), N-трет-бутил-N-[1-диэтилфосфоно-(2,2-диметилпропил)]нитроксид (**3**, SG1). (Рисунок 1.8) Последний НР, принадлежащий к ряду α -Н-нитроксидов, был разработан Тордо и колл. совместно с компанией Элф Атокем (Elf Atochem (сейчас Arkema)).[62] Алкоксиамины на основе данного НР подвергаются гомолизу при температурах 80–110°C, что позволяет им эффективно контролировать полимеризацию стирола, акрилатов. В присутствии малых добавок со-мономера НР SG1 также способен выступать медиатором РКП НР метакриловых мономеров. Вообще полимеризация метакриловых мономеров методом РКП НР является одной из самых тяжело осуществимых из-за протекания побочной реакции. Ниже этот аспект будет рассмотрен подробно. Для гомо-полимеризации метил метакрилата (ММА) был разработан арил-нитроксид 2,2-дифенил-3-фенилимино-2,3-дигидроиндол-1-илоксил (**2**, DPAIO), что которого вклад побочной реакции оказался мал. Однако этот НР не позволяет эффективно проводить полимеризацию других мономеров, что ограничивает его применение.

Таким образом, при полимеризации различных мономеров оптимальны различные константы скорости гомолитического распада алкоксиамина, k_d , и рекомбинации алкильного и нитроксильного радикалов k_c . Это приводит к тому, что при полимеризации различных мономеров нужно использовать разные нитроксильные радикалы в качестве регуляторов, но не представляется возможным изменить структуру нитроксила в процессе его применения. Достигнуть контролируемого режима для разных мономеров влиянием температуры не всегда возможно. Параметр стерической затрудненности, также приводящий к изменению констант k_d , не может меняться обратимо.

Еще один параметр, который влияет на k_d , это – полярность. Посредством протонирования/депротонирования функциональных групп в структуре алкоксиаминов можно обратимо влиять на полярность, потому что при протонировании происходит изменение полярности нитроксильного и алкильного фрагментов. Увеличение полярности нитроксильного фрагмента происходит при протонировании нитроксильного фрагмента алкоксиамина. В этом случае связь С-О становится более полярной из-за увеличения заряда δ^- на атоме кислорода (Рисунок 1.10). Происходит дестабилизация переходного состояния реакции гомолиза алкоксиамина, что затрудняет гомолитический разрыв связи С-О и ведет к увеличению энергии активации гомолиза (уменьшению k_d). При депротонировании рН-чувствительных групп нитроксильного фрагмента, напротив, – полярность нитроксильного фрагмента падает. Это ведет к уменьшению δ^- на атоме кислорода, и полярность связи С-О уменьшается. Можно отметить, что стабилизируется переходное состояние реакции гомолиза алкоксиамина. А это, в свою очередь, приводит к уменьшению энергии активации гомолиза и увеличению k_d . Таким образом, эксперименты показали, что добавление кислоты не приводит к изменению k_d для алкоксиаминов на основе нитроксильного радикала ТЕМРО, который не имеет фрагментов, способных к протонированию.[63] Расчеты, проведенные в работах Мазарин и колл.[64], показали: протонирование азота алкоксиаминового фрагмента может приводить к увеличению активационного барьера в реакции гомолиза алкоксиаминов.

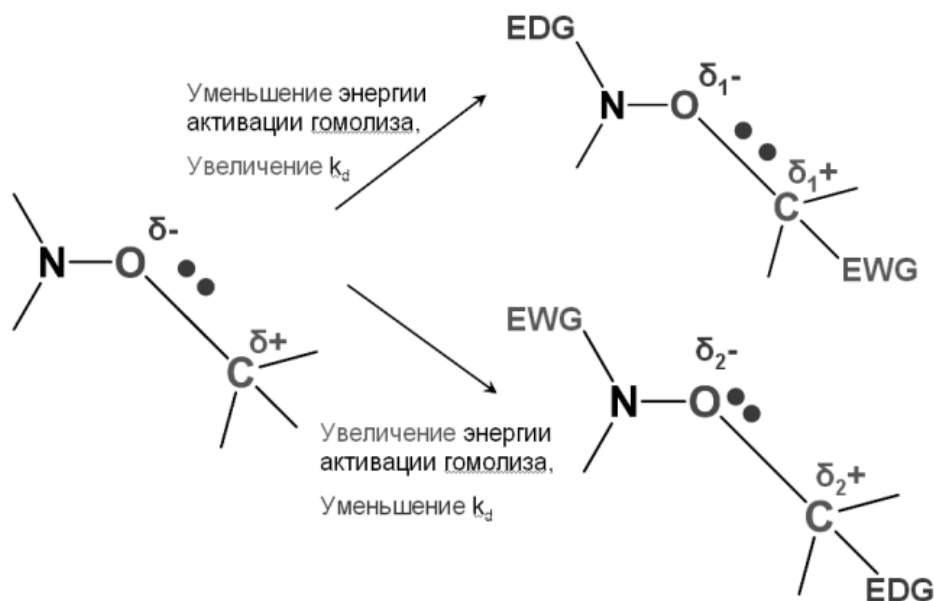


Рисунок 1.10. – Влияние электрон-донорных (EDG) и электрон-акцепторных (EWG) заместителей на полярность связи C-O в алкоксиаминах и соответствующее изменение константы скорости гомолиза связи C-O k_d .

В работах Риззардо и колл. вышедших недавно, [65, 66] был предложен метод обратимого изменения электрон-донорных свойств контролирующих агентов RAFT-полимеризации посредством протонирования функциональных заместителей. Применяя данный подход, авторы цикла работ смогли провести полимеризацию так называемых «более активных» и «менее активных» мономеров с использованием одного агента, но в разных протонированных/депротонированных формах.

1.2.4 Побочные реакции, влияние на механизм и кинетику, методы изучения

Идеальная «живая» ионная полимеризация протекает без обрыва цепи. Для РКП характерно то, что необратимый обрыв цепи по реакции рекомбинации и диспропорционирования протекает в самом начале процесса, обеспечивая, таким образом, избыток НР по сравнению с радикалами роста. Реакции обрыва цепи включают в себя реакции рекомбинации и диспропорционирования простых алкильных радикалов и полимерных радикалов. Они рассмотрены в ряде обзоров. [44, 67, 68]

Для того чтобы РКП протекала в режиме «живых» цепей основным процессом обрыва цепи должен быть именно *обратимая* рекомбинация. Однако для НР и С-центрированного радикала возможны и другие реакции, в частности, протекающие с отрывом атома водорода от последнего и образованием олефина и гидросиламина (радикальная реакция переноса атома водорода). [69] Кроме того, эти продукты могут образоваться при негомолитическом распаде

алкоксиамина – внутримолекулярный Н перенос. Хотя обе эти реакции и протекают по разным механизмам: в первом случае – по радикальному, а во втором случае – по внутримолекулярному (ионному) механизму, в их результате образуются одинаковые продукты и происходит деактивация контролирующего агента – гидроксиламин более не вступает в реакцию обратимой рекомбинации с растущим радикалом. (Схема 1.4) Следует отметить, что реакция внутримолекулярного Н- переноса близка по механизму к реакции элиминирования Копа [70].

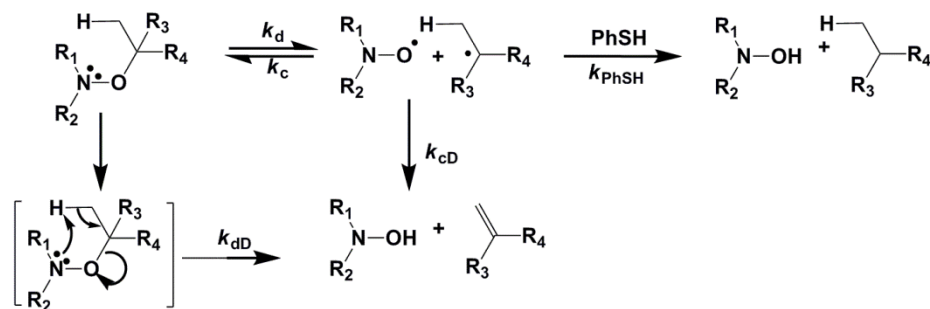


Схема 1.4. – Схема реакций радикального и внутримолекулярного механизма реакции Н-переноса, а также реакций, позволяющих изучить вклады реакций Н-переноса по радикальному (k_{cD}) и внутримолекулярному (k_{dD}) механизмам для заданного алкоксиамина. [71]

Однако можно сделать неверные выводы о механизме реакций в зависимости от условий проведения эксперимента. Необходимо использовать различные подходы, чтобы влиять на эти реакции для снижения их вклада в процесс полимеризации, необходимо применять различные подходы.

В работах Фишера [72] представлено теоретическое изучение идеального механизма КРП и влияния побочной реакции переноса атома водорода на параметры полимеризации. Уравнения (1.4)–(1.6), полученные в этой работе, описывают кинетику накопления «живых» цепей и радикальных частиц для случая реакции переноса атома водорода (Рисунок 1.11). Если побочные реакции отсутствуют, в течение полимеризации наблюдается незначительное уменьшение количества «живых» цепей (кривая [I], Рисунок 1.11) при высокой конверсии мономера (кривая [M] на Рисунке 1.11a). В случае, когда наблюдается реакция Н-переноса даже с небольшим вкладом, происходит быстрое уменьшение количества «живых» цепей, при этом конверсия мономера останавливается (кривая [I] и [M] на Рисунке 1.11b).

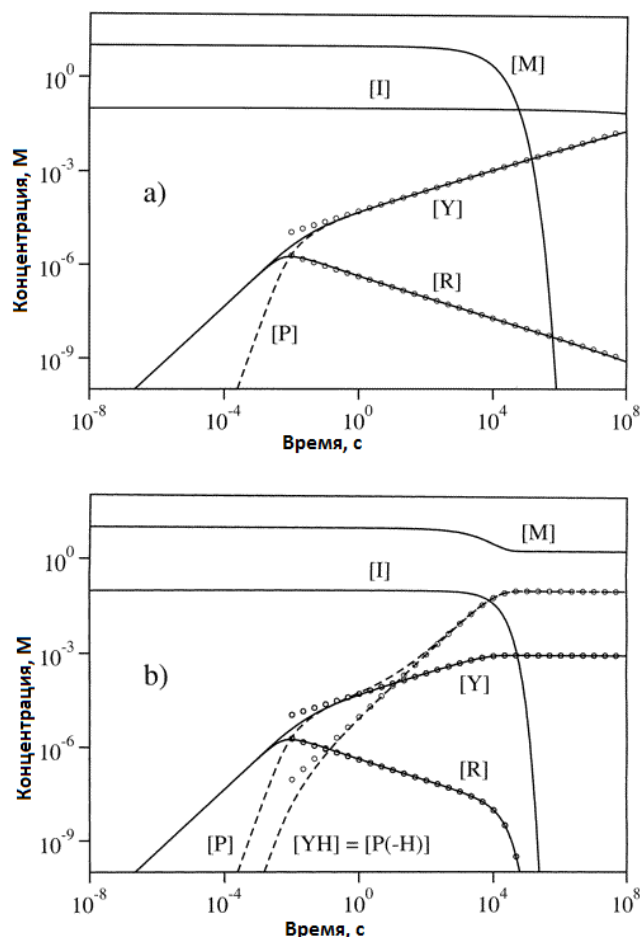


Рисунок 1.11. – Изменение концентрации мономера [M], нитроксильного радикала [Y] и алкильного радикала [R], «спящих» цепей [I] и продуктов рекомбинации и диспропорционирования алкильных радикалов [P] и продуктов реакции переноса атома водорода [YH]=[P(-H)] при (a) в отсутствие реакции переноса атома водорода (b) при протекании реакции переноса атома водорода. Линии – численное решение кинетики реакций. [72]

Фишер и соавторы определили, [72] что реакция H-переноса не вносит заметного вклада в кинетику РКП и характеристики получаемого полимера, если вклад реакции переноса атома водорода меньше 0.7% от реакции рекомбинации, где вклад реакции H-переноса определяется уравнением (1.6). Таким образом, можно отметить, что только в 7 из 1000 рекомбинирующих пар происходит перенос атома водорода.

$$[YH] = [I]_0 (1 - e^{-f_D k_d t}) \quad (1.4),$$

$$[I] = [I]_0 e^{-f_D k_d t} \quad (1.5),$$

$$f_D = \frac{k_{cD}}{k_c + k_{cD}} \quad (1.6).$$

Вывод о том, что при полимеризации ММА в присутствии нитроксильного радикала SG1 отсутствует реакция переноса атома водорода, был сделан в работе Фишера с соавторами. [73] Данный факт позволял надеяться на перспективность применения этого радикала как регулятора ММА. Но, как оказалось, высокое значение измеренной константы равновесия $K = k_d/k_c$ для соответствующего алкоксиамина ведет к увеличению концентрации активных цепей и, как следствие, – к отсутствию контроля полимеризации ММА.

Существует ряд работ, которые описывают экспериментально исследованные факторы, влияющие на протекание побочной реакции переноса атома водорода для алкоксиаминов различной структуры. Такие исследования весьма актуальны, так как выявление зависимости протекания реакции переноса атома водорода от структуры нитроксильного радикала позволяет подобрать подходящий контролирующий агент для полимеризации ММА в контролируемом режиме.

Изучая протекание побочных реакций при РКП в присутствии НР, необходимо применять различные методы анализа концевых групп образующегося полимера. К таким методам относят ^1H ЯМР спектроскопии и MALDI TOF. В работе [74] исследована реакция переноса атома водорода при полимеризации *n*-бутил метакрилата в присутствии варьируемой концентрации TEMPO с использованием в качестве инициатора либо низкомолекулярного алкоксиамина либо макро-инициатора-полистирола с присоединенным TEMPO. Полное расходование инициатора наблюдалось в обоих случаях, однако при этом конверсия мономера была мала. Анализ концевых групп полимера проводился методами ^1H ЯМР спектроскопии и MALDI TOF. Выяснили, что концевая группа в образующемся поли-*n*-бутил метакрилате – это присоединенный инициатор, то есть в результате реакции с полистирольным макроинициатором был образован блок сополимер. Другой концевой функциональной группой полимера является не алкоксиамин на основе TEMPO, а ненасыщенный метилен. При этом в продуктах отсутствовал насыщенный полимер, который мог бы образоваться в реакции диспропорционирования. На основании этого авторами был сделан вывод о том, что основная реакция обрыва цепи – это β -перенос атома водорода от растущего радикала на TEMPO (реакция диспропорционирования). Аналогичный подход был применен для детектирования реакции Н-переноса при полимеризации ММА в присутствии большого избытка SG1. [75] Другой подход основывается на применении гель проникающей хроматографии [76]. Методом анализа формы кривой молекулярно массового распределения авторы определили вклад реакции переноса цепи на мономер на кинетику полимеризации стирола. Наиболее адекватным методом для детектирования промежуточных радикалов при термоллизе алкоксиаминов является метод спиновой ловушки. [77] При этом проводится расчет спектра ЭПР продуктов

присоединения радикалов различной структуры к спиновой ловушке и его сопоставление с экспериментально наблюдаемым спектром. Вывод о структуре радикальных продуктов реакции термоллиза алкоксиамина делается по соответствию расчетных и экспериментальных данных.

1.2.5 Синтез макромолекул, имеющих сложный состав и архитектуру цепи, для высокотехнологичных приложений

Блок-сополимеры, общие свойства и сведения, самоорганизация в тонких пленках и в растворе

Развитие методов полимеризации, в том числе анионной и контролируемой радикальной, позволили синтезировать макромолекулы с различным строением цепи включая линейные блок-сополимеры, привитые сополимеры, дендриды, звездчатые, циклические и др.

Также, было установлено, что вышеперечисленные типы полимеров при определенных условиях способны к самоорганизации в структуры различной морфологии.[78] Среди них наиболее изученными системами являются блок-сополимеры. Они состоят из двух или более различных по химической природе, и часто несмешивающихся блоков, которые ковалентно связаны друг с другом. Рисунок 1.12 схематически иллюстрирует различные структуры блок-сополимеров, содержащих два типа блоков, А и В.

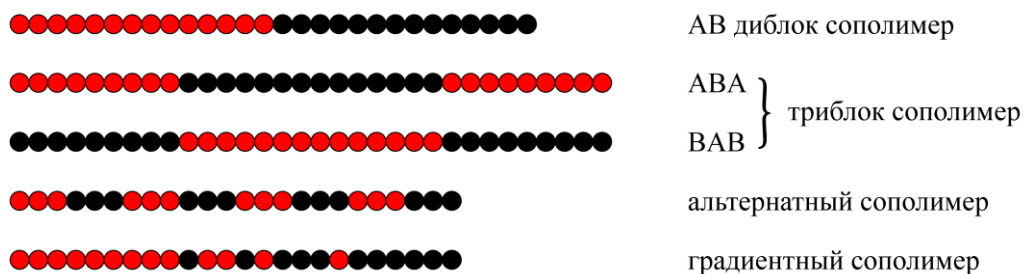


Рисунок 1.12. – Возможные структуры блок-сополимеров, состоящих из мономеров вида А и В.

Было показано, что морфология самоорганизации блок-сополимеров аналогична морфологии низкомолекулярных агрегатов в массе и тонких пленках [79-82] и в растворе. [79, 83-85] При этом было обнаружено, что в объеме и в растворе самосборка блок-сополимеров происходит на основе принципов, весьма похожих на принципы самосборки низкомолекулярных амфифильных молекул. По сравнению с низкомолекулярными агрегатами полимерные агрегаты обладают более высокой стабильностью и долговечностью благодаря своим механическим и физическим свойствам. На основании вышеперечисленных фактов изучение процесса самосборки (самоорганизация) полимеров привлекло к себе большое внимание. Повышенный интерес обуславливается не только академическим интересом, но и

возможностью потенциального применения во многих областях (таких как биомедицина, биоматериалы, микроэлектроника, фотоэлектрические материалы, катализаторы и др.) [78, 79]

Как правило, в объеме, блок-сополимеры, состоящие из несмешивающихся блоков, способны микрофазно разделяться. Эффективность и морфология в данном случае зависят от состава. На Рисунке 1.13 приведены реализуемые морфологии, включая сферы (S), цилиндры (C), геройды (G), ламели (L) и т. Д. При этом процесс самоорганизации управляется отрицательной энтальпией смешения, связанной с маленькой энтропией смешения, ковалентными связями между блоками, предотвращающими межфазное разделение.

Фазовое поведение блок-сополимеров в объеме хорошо изучено теоретически и экспериментально. [79, 81, 86-88]

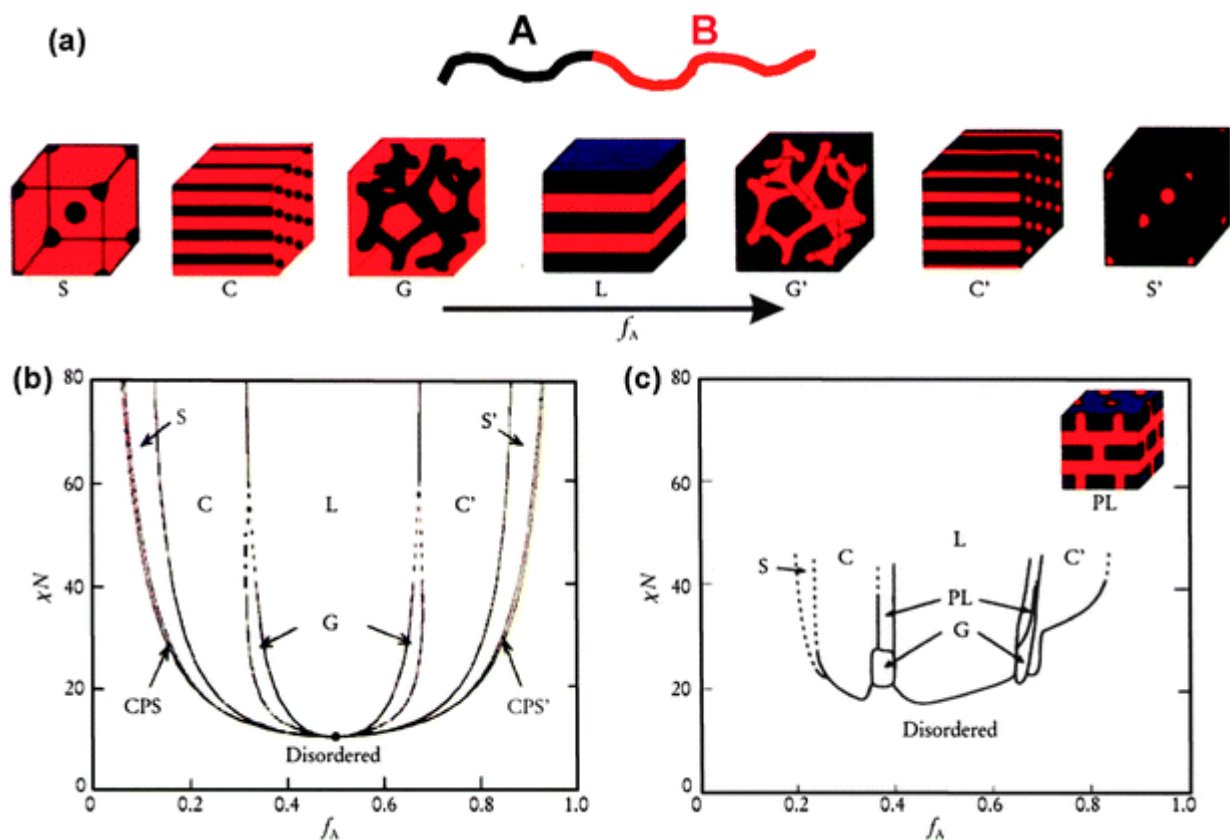


Рисунок 1.13. – Равновесные морфологии АВ ди-блок сополимеров в пленках: S и S' - объемно-центрированные сферы, C и C' - гексагонально упакованные цилиндры, G и G' - геройды, L – ламели. [81] (b) теоретические фазовые диаграммы АВ-блок сополимеров, предсказанные самосогласованной теорией среднего поля, в зависимости от объемной доли (f) отдельных блоков и параметра сегрегации χN , где χ – энергия взаимодействия между сегментами в теории Флори-Хаггинса, N – степень полимеризации; CPS и CPS' - плотно упакованные сферы. (c) Экспериментально полученная фазовая диаграмма для полиизопрен-б-полистирола, в котором f_A – объемная доля полиизопрена, PL – перфорированные ламели.

Различные морфологии для блок-сополимеров были получены в растворе.[89-91] Агрегаты включают сферические мицеллы, палочки, героиды, ламели, везикулы, крупные сложные мицеллы (LCMs), большие сложные везикулы (LCV), каналцы, «лук», «яичная скорлупа», баролинные каналцы, подушечки для булавок и т. Д. В целом, было идентифицировано более 20 морфологий, некоторые из которых являются термодинамически индуцированными, а другие кинетически контролируемы. Например, работая с полистирол-блок-полиакриловой кислотой в различных условиях, можно наблюдать спектр термодинамически контролируемых морфологий, начиная от сфер до стержней, двунепрерывных стержней, бислоев (ламели и везикул), до полых шестигранных петель (HHNs) и больших сфер (LCMs) как показано на Рисунке. 1.14. Другие морфологии, такие как LCV, каналцы и т. Д., в основном производятся под кинетическим контролем. В обзорах [89, 91] описаны различные морфологии частиц, получаемые из полистирол-блок-полиакриловой кислоты, полистирол-б-полиэтиленгликоля и полистирол-б-поливинилпиридина.

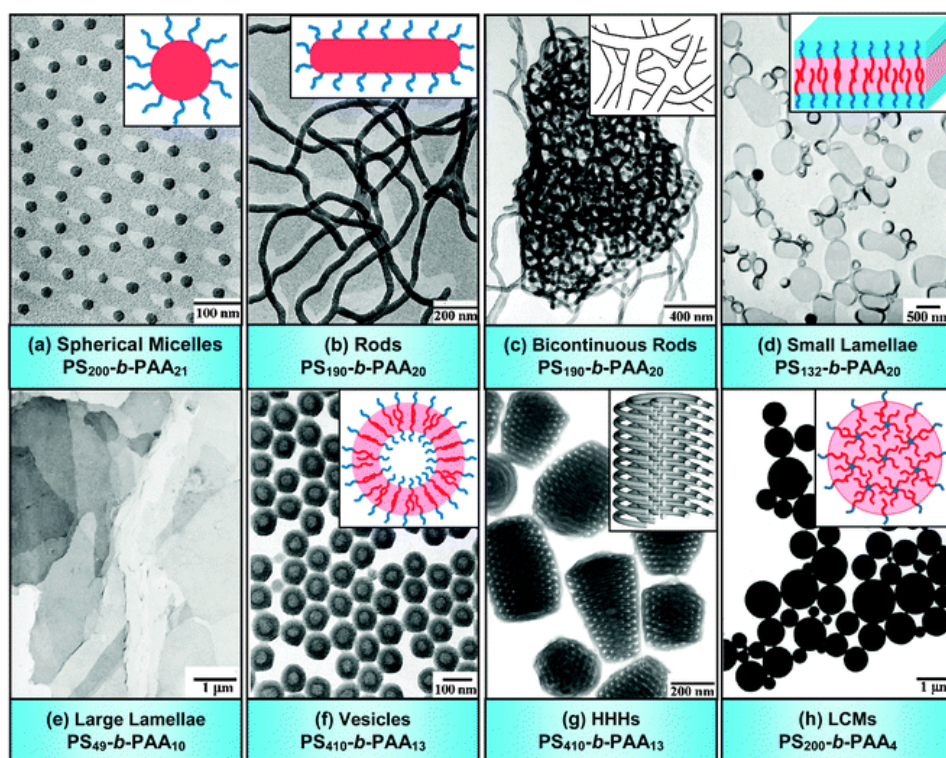


Рисунок 1.14. – Изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии и соответствующие схематические изображения различных морфологий, полученных из амфифильных блок-сополимеров полистирола-б-поли-акриловой кислоты. [89] Замечание: *m* и *n* обозначают степень полимеризации отдельных блоков. На схемах красным показаны гидрофобные блоки полистирола, синим – гидрофильные блоки полиакриловой кислоты. HHNs – полые шестигранные петли, LCMs – большие сложные мицеллы, в которых обратные мицеллы состоят из полиакрилового ядра, окруженного полистирольной короной. [89]

Простые сферические мицеллы состоят из сферического ядра, окруженного корональными цепями (Рисунок 1.14а).[89] Сферические мицеллы, как правило, являются простейшими агрегатами, которые образуются в растворе. Таким образом, они могут рассматриваться как исходная морфология для других агрегатов. Гидрофильные короны обеспечивают растворимость сферических мицелл в воде, в то время как гидрофобные ядра обеспечивают инкапсулирование, например, гидрофобных лекарств, флуоресцентных зондов, генов или белков. [92-94] Сферические мицеллы могут иметь достаточно сложное строение, например мицеллы поли-ионного комплекса (PIC), [92] цвиттер-ионные мицеллы, [95] Янус-мицеллы с двумя различными полушариями, [96] многокамерная мицелла, [97] «Гамбургер», [98] и др. (Рисунок 1.15а)

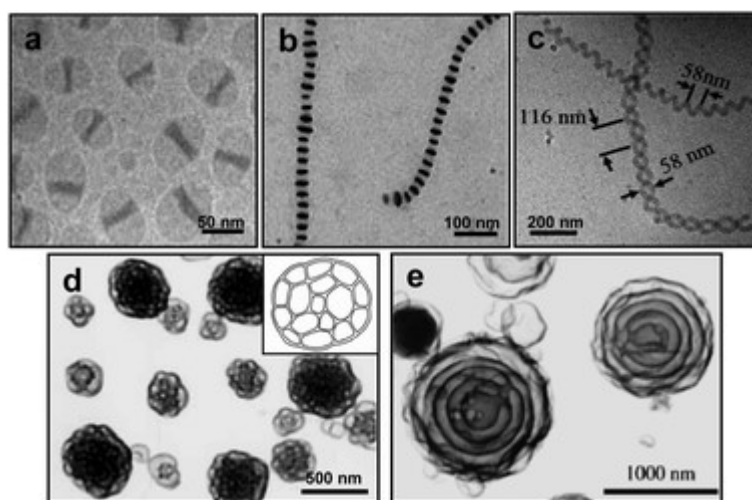


Рисунок 1.15. – Репрезентативные морфологии частиц, полученных из блок-сополимеров: (а) мицеллы-гамбургеры,[98] (b) сегментированные цилиндрические мицеллы,[99] (c) спиральные мицеллы,[100] (d) составные везикулы (LCVs),[101] (e) мультислойные везикулы[102]

Самоорганизация блок-сополимеров в пленках и растворах находит широкое применение. Перечислим лишь некоторые из них: создание мульти-функциональных покрытий, получение высокоэффективных диспергаторов, адресная доставка лекарств и контрастных реагентов, микрореакторы.

Полимеры, содержащие спиновую метку, свойства, методы синтеза

Полимерные материалы все чаще находят применение в качестве оптически активных компонентов и материалов для электроники, заменяя в некоторых случаях неорганические компоненты. Это особенно актуально, когда при конструировании электронных устройств на первый план выходят такие свойства как механическая прочность и гибкость. [103-106] Основной класс макромолекул, применяемых в электронике – это сопряженные полимеры.[107-

109] Однако существуют другие классы полимеров, которые также могут находить применение в электронике – несопряженные, редокс-активные полимеры.[110-112] Среди прочих в этом классе можно выделить полимеры, содержащие стабильные органические радикалы.

Эти материалы сочетают в себе гибкость обычных полимеров с уникальными свойствами стабильных органических радикалов, и широко применяются в качестве катализаторов, [113] электрохимически активных материалов, [114, 115] органических магнитных материалов [116, 117] и биологических агентов визуализации. [118] Замена тяжелых металлов спин-меченными полимерами в этих областях применения положительно влияет на экологичность.[114, 119, 120]

Для синтеза таких полимеров существует три основных подхода: (1) полимеризация радикал-содержащих мономеров методами ионной,[121-124] метатезисной полимеризации с раскрытием цикла, [125-130] метатезисной полимеризации олефинов [131-135] и некоторыми специфическими методами,[136-141] (2) радикальная полимеризация [142-148] и радикальная контролируемая полимеризация [142, 149] мономеров – прекурсоров стабильных радикалов, (3) пост-модификация функциональных заместителей.[150-152] Очевидно, что метод радикальной полимеризации радикал-замещенных мономеров не применяется, так как возможны побочные реакции радикала растущей полимерной цепи и радикального центра заместителя в мономере. Однако развитие метода синтеза радикал-замещенных полимеров на основе радикальной полимеризации позволило бы значительно удешевить технологию их производства.

1.2.6 Промышленное применение РКП НР

Радикальная полимеризация находит широчайшее применение в промышленности для синтеза макромолекул. По оценкам экспертов, 40-45% всех производимых полимеров получают методом РП.[153] Естественно, что доля производимых РКП продуктов крайне мала. Она приходится на высокотехнологичные продукты специального назначения. Компания Ciba является одним из ведущих промышленных гигантов, применяющих РКП НР для получения полимеров. В частности, ими производятся блок-сополимеры, используемые в качестве покрытий и диспергирующих агентов, специально для этого был создан инициатор-алкоксиамин NOR-regulator. [154, 155] Данные диспергирующие агенты являются высокоэффективными, так как полученные с их помощью эмульсии не расслаиваются в течение долгого времени. Еще одним примером является добавка Nanostrength polymers, основной состав которой представляет собой блок-сополимер поли-ММА-блок-поли-(бутил акрилат)-блок-поли-ММА.[156] Эта добавка производится европейской компанией Arkema с использованием нитроксильного радикала SG1 и алкоксиаминов на его основе. Однако синтез блока поли-ММА протекает не по механизму РКП НР с образованием дисперсного полимера.

Другие применения РКП НР в промышленности, а также применение других методов РКП описано в литературе.[12, 35, 157]

1.3 Постановка задачи и объекты исследования

Из представленного обзора литературы следует, что актуальными задачами в области радикальной полимеризации с обратимым ингибированием цепи нитроксильными радикалами является: (1) поиск инициаторов, безопасных при хранении и транспортировке, и способных активироваться при введении в реакцию полимеризации, (2) алкоксиаминов и нитроксидов, подходящих для различных мономеров, инициаторов, для которых возможно варьировать константы скорости гомолиза C-ON связи, (3) нитроксидов, не вступающих в побочные реакции. Поиску таких инициаторов и контролирующих агентов и посвящена представленная работа.

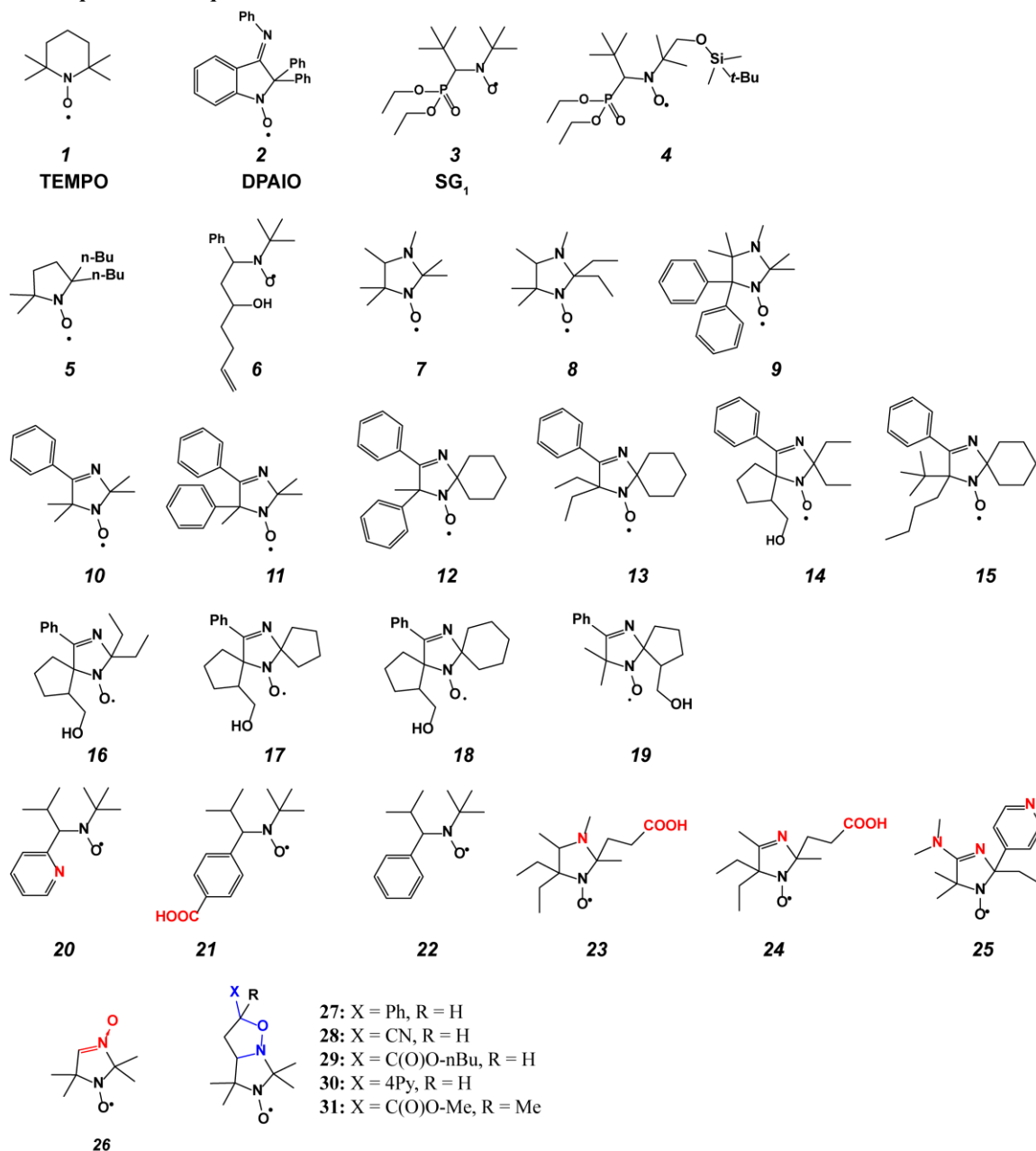
Целью настоящей работы является поиск инициаторов РКП НР, для которых вклад реакции переноса Н-атома мал, что позволяет эффективно проводить полимеризацию метакриловых мономеров в контролируемых условиях, а также поиск методов влияния на константы скорости гомолиза алкоксиаминов без изменения их структуры.

В рамках работы решались следующие задачи

1. Экспериментальное и теоретическое изучение факторов, влияющих на протекание побочных реакций. Разработка методов экспериментального определения кинетических параметров данных реакций. Определение факторов, влияющих на их протекание. Дизайн инициаторов и контролирующих агентов, позволяющих эффективно проводить РКП НР метакриловых мономеров и получать блок-сополимеры на их основе.
2. Поиск методов влияния на константы скорости гомолиза алкоксиаминов, позволяющие изменять последние без изменения структуры молекулы *in situ*. В рамках разработки таких методов было предложено использовать протонирование, образование комплексов металлов и алкоксиаминов и реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения мономера к альдонитрон-замещенному алкоксиамину для обратимого или необратимого изменения значений k_d и развития методов достижения контролируемого режима полимеризации широкого круга мономеров.
3. Оптимизация синтеза блок-сополимеров методом РКП НР с использованием ортогональных инициаторов. Разработка методики введения свободно-радикальных заместителей в полимерные молекулы, получаемых методом РКП НР.

Объекты исследования – нитроксильные радикалы и алкоксиамины на их основе, исследуемые в работе, приведены на Рисунке 1.16.

Нитроксильные радикалы



Алкильные радикалы

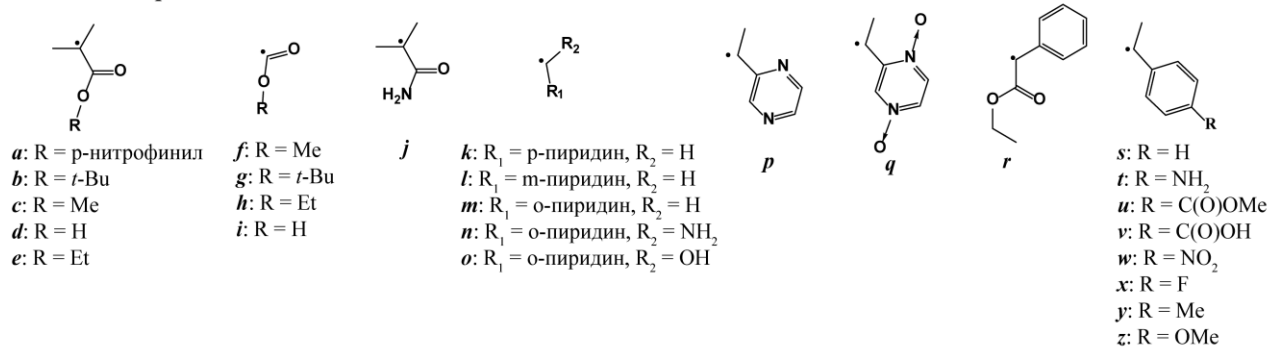


Рисунок 1.16 – Нитроксильные и C-центрированные радикалы, входящие в структуру исследуемых алкоксиаминов.

ГЛАВА 2. ПОБОЧНАЯ РЕАКЦИЯ ПЕРЕНОСА АТОМА ВОДОРОДА ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ АЛКОКСИАМИНОВ

Введение

Полимеры, которые созданы на основе метакриловых мономеров, обладают уникальными оптическими и механическими свойствами. Одно из таких свойств – биосовместимость, такие полимеры легко поддаются функционализации. Спектр применения полиметакрилатов очень широк – от электроники до медицины.[158] Поэтому поиск эффективного контролирующего агента для этого класса мономеров является актуальной задачей. Следует отметить, что, к сожалению, контролируемая полимеризация метакриловых мономеров в присутствии НР затруднена: полимеризация метилметакрилата (ММА) в присутствии TEMPO не протекает в контролируемом режиме, а происходит побочная реакция переноса атома водорода между НР и третичным С-центрированным радикалом. В результате чего образуются гидроксилламин TEMPO-Н и концевая двойная связь в полимере. [74] Также может происходить внутримолекулярная реакция в алкоксиамине, что приводит к образованию тех же продуктов.

В настоящей главе представлены результаты исследования реакции переноса Н на этапе инициирования контролируемой полимеризации – при термоллизе низкомолекулярных алкоксиаминов. Следует отметить: в данном контексте алкоксиамины могут рассматриваться как модель полимерной цепи, которая содержит нитроксильную функциональную группу, поэтому все выводы можно распространить на весь процесс РКП НР.

Исследования, представленные в данной главе, предлагают подход к определению механизма реакции переноса атома водорода, который основан на анализе продуктов термоллиза алкоксиаминов как в присутствии донора атомов водорода (в этом качестве выбран тиофенол), так и в чистом растворе. С использованием предложенного подхода изучены механизмы протекания этой побочной реакции (внутримолекулярный – радикальный) для алкоксиаминов на основе НР TEMPO, DPAIO, SG1, а также имидазолинового, имидазолидинового и пирролидинового ряда. Это позволило оценить их применимость для инициирования РКП НР метакриловых мономеров. В результате обнаружены основные закономерности протекания данных реакций, найдены факторы, которые оказывают определяющее влияние.

Обнаружено, что для ряда алкоксиаминов вклад реакции переноса атома водорода мал. Их применимость в качестве инициаторов РКП НР метил метакрилата (ММА) экспериментально изучена. Найдены условия, при которых полимеризация протекает в контролируемом режиме, а также были синтезированы блок-сополимеры на основе ММА и стирола.

Схема реакций, которые протекают при термоллизе алкоксиаминов в присутствии ловушки нитроксидов и восстановителя, приведена на Рисунке 2.1. С-центрированных радикалов. Структуры алкоксиаминов, изучаемых в данной главе, приведены на Рисунке 2.2.

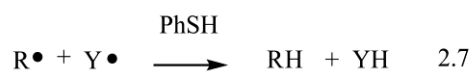
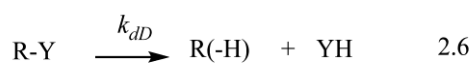
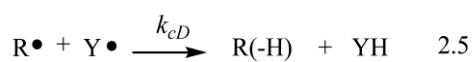
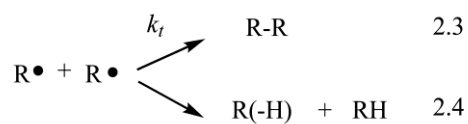
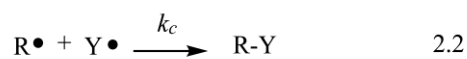
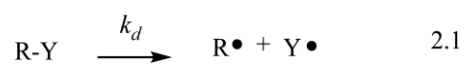


Рисунок 2.1. – Схема реакций, протекающих при термоллизе алкоксиаминов в присутствии ловушки С-центрированных радикалов/восстановителя нитроксидов.

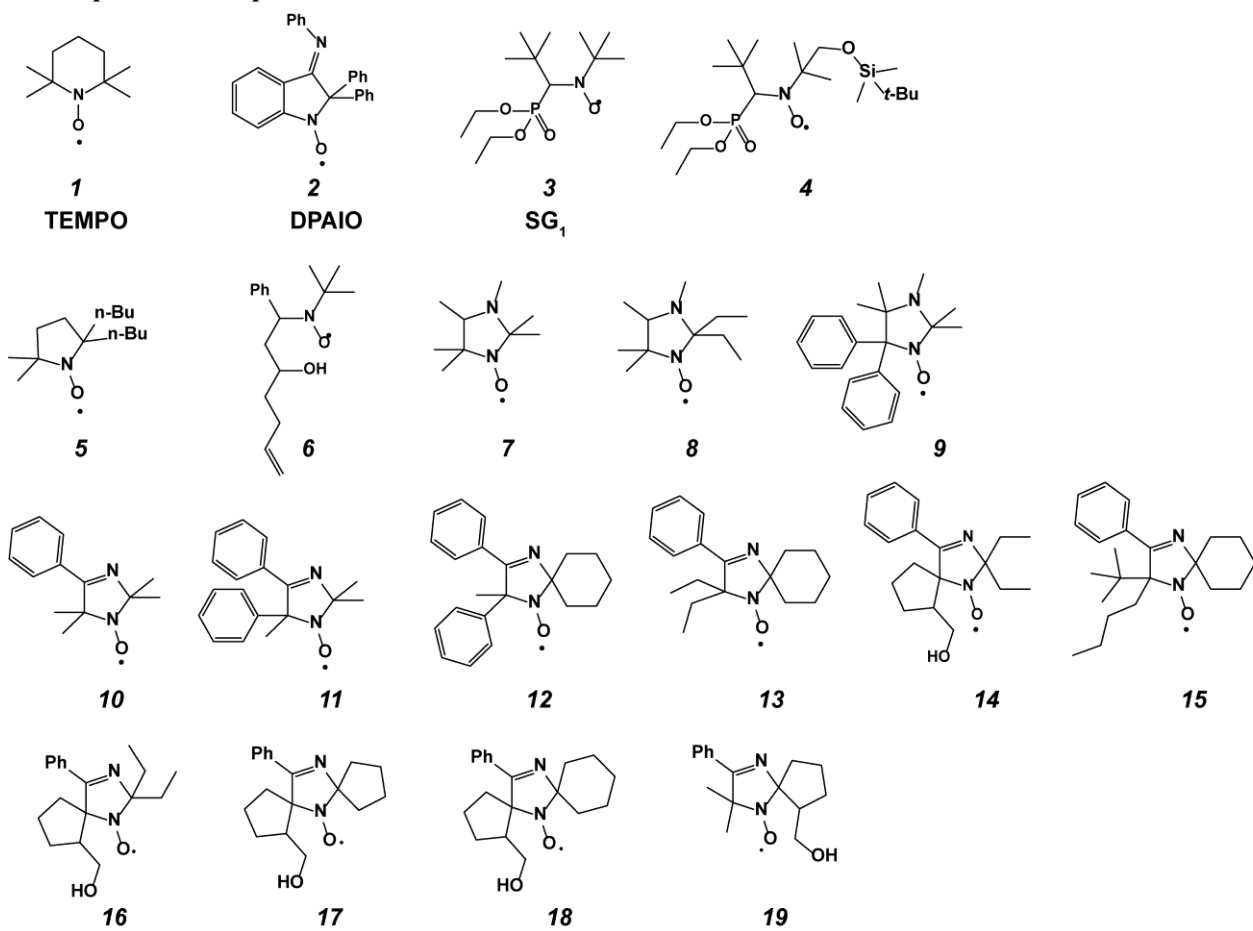
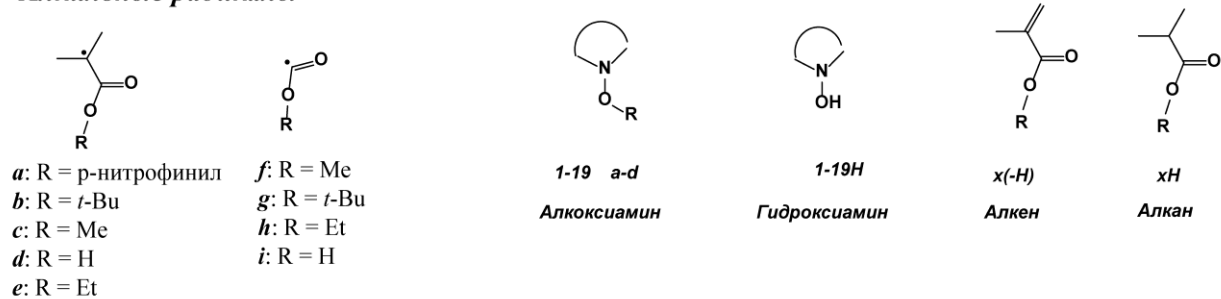
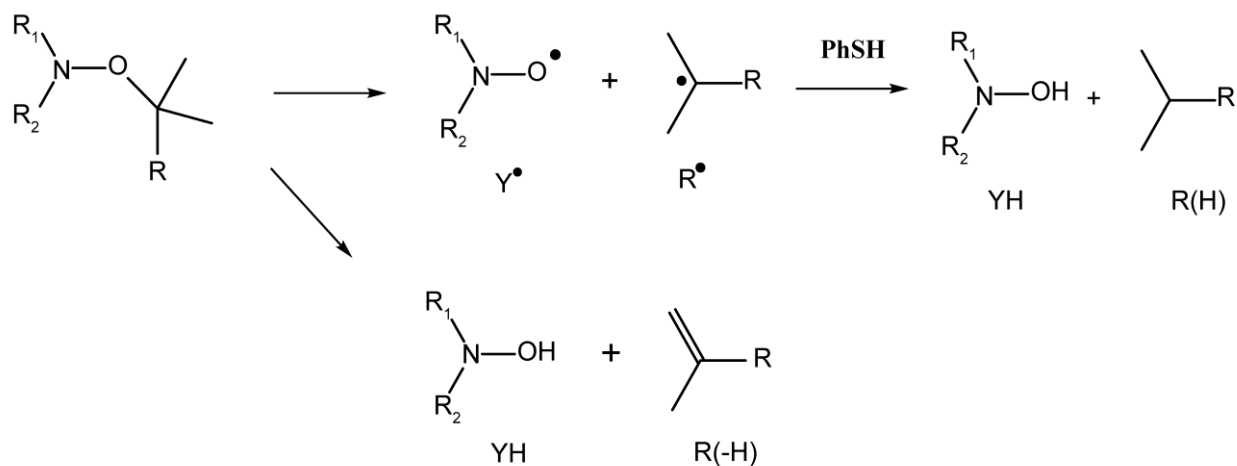
Нитроксильные радикалы**Алкильные радикалы**

Рисунок 2.2. – Объекты исследования.

Эксперимент 1



Эксперимент 2

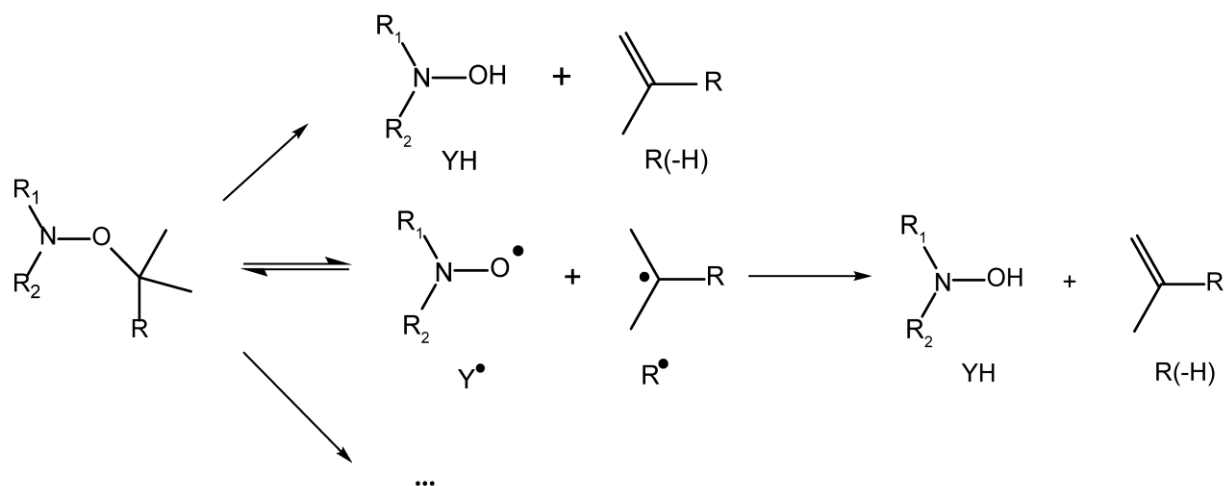


Рисунок 2.3. – Схема реакций, происходящих при термоллизе алкоксиамина в присутствии (Эксперимент 1) и в отсутствие (Эксперимент 2) тиофенола, иллюстрирующая общий подход к определению механизма реакции переноса атома водорода.

На Рисунке 2.3. показан общий подход к определению механизма реакции переноса атома водорода. Отметим, что подход, примененный в данной работе, близок к подходу Джорджа и колл. [59]. В указанной работе они использовали ^1H ЯМР спектроскопию, чтобы измерить константу скорости гомолиза алкоксиаминов, ловушкой же алкильных радикалов был кислород. Новизна представленного нами подхода заключается в использовании ловушки, реагирующей с НР и алкильным радикалом с образованием диамагнитных продуктов. Это дает возможность провести их идентификацию методом ЯМР. Заключение о механизме побочных реакций позволяет сделать качественное и количественное определение продуктов реакции. При этом можно также определить их кинетические параметры.

Для того, чтобы определить побочные реакции при иницировании РКП НР, для каждого алкоксиамина было проведено два эксперимента. Первый эксперимент - термолиз алкоксиамина в присутствии восстановителя НР/ловушки алкильных радикалов с последующим анализом продуктов реакции. В качестве донора атомов водорода был выбран тиофенол (PhSH), имеющий высокие константы скорости реакции с углеродцентрированными, ($k_{PhSH}((CH_3)_3C\bullet) = 2.47 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [159] и нитроксильными радикалами ($k_{PhSH}(R_1R_2NO\bullet) \approx 100 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). [160] Сигнал протона SH-группы в ^1H ЯМР спектре (3.1 ppm) при этом не перекрывается с сигналами алкильных и виниловых протонов алкоксиаминов и продуктов термолиза. Как ожидается, основная реакция при термолизе алкоксиаминов – разрыв связи С-О с образованием нитроксильного и углеродцентрированного радикалов. В присутствии радикальной ловушки–донора атомов водорода нитроксильный и алкильный радикалы будут образовывать соответствующий гидроксиламин **YH** и алкан **RH** (Эксперимент 1, Рисунок 2.3). Только в случае протекания реакции переноса Н по внутримолекулярному механизму будет происходить образование соответствующего алкена **R(-H)**. По нашему предположению, нитроксил и С-центрированный радикал, которые образуются после гомолиза алкоксиамина, прореагируют с избытком тиофенола с большей вероятностью, чем между собой. Присутствие ловушки не влияет на реакцию внутримолекулярного переноса Н. Если реакция переноса атома водорода не протекает, то в реакционной смеси не происходит накопление алкена. Таким образом, в результате эксперимента 1 можно сделать выводы о том, как протекает внутримолекулярный перенос атома водорода, а также определить константы скорости гомолиза k_d и переноса Н по внутримолекулярному механизму k_{ad} .

Второй эксперимент - проведение термолиза алкоксиамина в отсутствие радикальной ловушки с последующим анализом продуктов. При отсутствии реакции переноса атома водорода и других побочных реакций в системе наблюдается эффект Фишера-Ингольда: в течение долгого времени концентрация алкоксиамина практически не уменьшается. Если реакция переноса атома водорода протекает, то накапливаются гидроксиламин **YH** и алкен **R(-H)** (Эксперимент 2, Рисунок 2.3). Сопоставляя результаты экспериментов 1 и 2, можно судить о внутримолекулярном или радикальном механизме протекания реакции переноса Н. Помимо реакции переноса атома водорода, могут происходить и другие побочные реакции, – например, распад нитроксильного радикала или разрыв связи N-O в алкоксиамине. Скорость протекания этих реакций обычно меньше, чем обратимый разрыв связи С-О в алкоксиамине. Определяя с применением различных физико-химических методов состав продуктов термолиза алкоксиамина в отсутствие радикальной ловушки и кинетику расходования алкоксиамина и

накопления продуктов реакции, можно сделать выводы о механизме побочных реакций, оценить константы скорости побочных процессов.

Экспериментальная часть

Материалы

Растворители бензол- D_6 , хлорбензол (Экрос), смесь *o*-, *m*-, *p*-дихлортetraфторбензолов (Fsol) (Новосибирский институт органической химии СО РАН), тиофенол (Экрос) использовался без дополнительной очистки. Мономер ММА (Aldrich) перегонялся перед использованием.

Алкоксиамины **1a**, **2a** синтезированы по методу Матяшевского в лаборатории Chimie Radicaler Organic et Polymer Synthetic, университет г. Марсель, Франция. [161] Алкоксиамин **3d** (Arkema) использовался без предварительной очистки. Алкоксиамины **5b**, **7b**, **8b**, **9a**, **10a**, **11b**, **12b**, **13b**, **14b**, **15a**, **15b** были синтезированы согласно методике Матяшевского [162] в Лаборатории азотистых соединений (ЛАС) НИОХ СО РАН.

Алкоксиамины **3b** и **3c** были синтезированы автором по методике Матяшевского. Растворители для синтеза, метиловый эфир 2-бromo-2-метилпропиононовой кислоты, металлическая медь, бромид меди, *N,N,N',N',N''*-пентаметилдиэтилентриамин (ПМДЭТА) (Aldrich) были использованы без дополнительной очистки.

Исследование механизма реакции переноса атома водорода

Для исследования механизма реакции переноса H проводился нагревание 0.02 M дегазированного раствора алкоксиаминов в бензоле- D_6 или Fsol в присутствии и в отсутствии ловушки алкильных радикалов/восстановителя НР тиофенола (PhSH, 20-кратный избыток). Нагрев осуществляли в датчике ЯМР спектрометра (Bruker Avance 200 с термоприставкой BVT-2000) с записью 1H ЯМР спектров с определенной временной задержкой. Для исследования температурной зависимости кинетики реакции записывались в температурном интервале 70–105°C в течение 1–60 часов. Также были записаны 1H ЯМР спектры при комнатной температуре до начала и после окончания термолиза для анализа продуктов реакции и определения их количества. Продукты разложения алкоксиамина **2a** были определены также методом жидкостной хроматографии с УФ- и масс спектроскопическим детектированием в образце, полученном после исследования кинетики методом ЯМР. Для определения аррениусовских параметров эксперименты по измерению констант скорости k_a , k_{aD} и k_{cD} проводили при различной температуре в Fsol.

Термическая стабильность нитроксильных радикалов

Стабильность НР при нагревании определяли методом ЭПР. При этом проводилось измерение ЭПР изучаемого раствора (10^{-4} М раствор в хлорбензоле) при нагревании в резонаторе ЭПР спектрометра. Раствор был предварительно дегазирован. НР считался стабильным, если изменение второго интеграла спектра ЭПР в течение 3 часов составляло меньше 10%.

Результаты и обсуждение

2.1 Определение механизма реакции переноса Н

Разработанный нами подход к определению механизма реакции Н-переноса удобно рассмотреть на примере алкоксиаминов **1a** и **5b**. Первый из них имеет нитроксильный фрагмент ТЕМРО, второй – нитроксил пирролидинового ряда.

Для каждого алкоксиамина были записаны спектры ¹H ЯМР до и после термолиза в присутствии избытка тиофенола, а также кинетика термолиза при 70°C. Для алкоксиамина **1a** они представлены на Рисунке 2.4. Основные продукты реакции в данном эксперименте – это соответствующий алкан **aH** и гидроксилламин **1H**, а сигналы продукта реакции Н-переноса алкена **a(-H)** отсутствуют. Исходя из анализа продуктов, можно сделать вывод о том, что основным процессом при разложении алкоксиамина **1a** является гомолиз связи С-О с образованием нитроксильного и С-центрированного радикала, а реакция Н-переноса по внутримолекулярному механизму не наблюдается. При проведении реакции без тиофенола (Рисунок 2.4 b) основными продуктами реакции являются алкен **a(-H)** и гидроксилламин **1H**. Таким образом, в данном случае основная реакция – это перенос атома водорода по радикальному механизму.

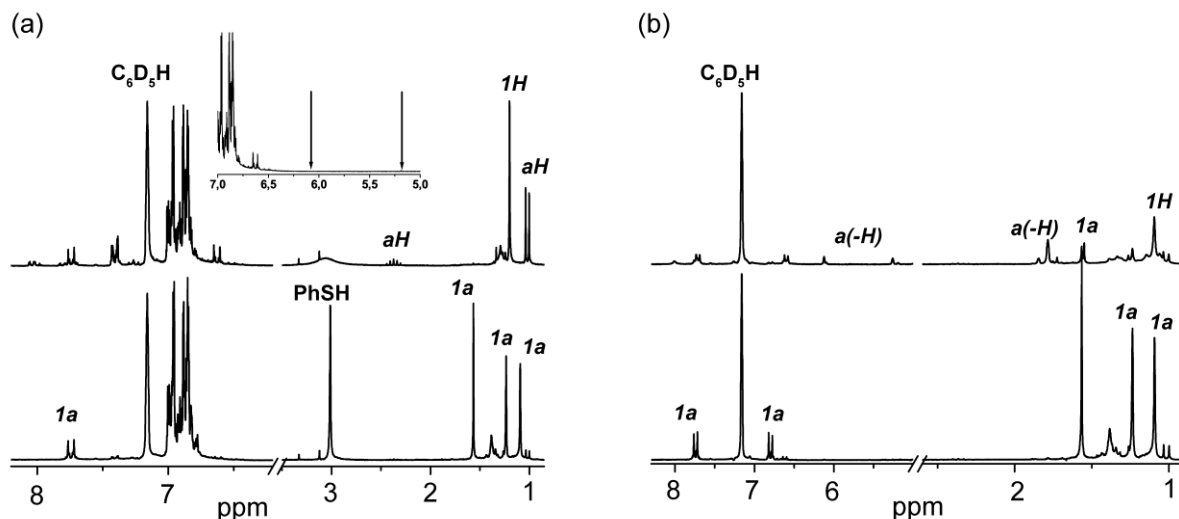


Рисунок 2.4. – ^1H ЯМР спектры, зарегистрированные до и после термоллиза алкоксиамина **7a** в присутствии (а) и в отсутствии (б) тиофенола при 70°C .

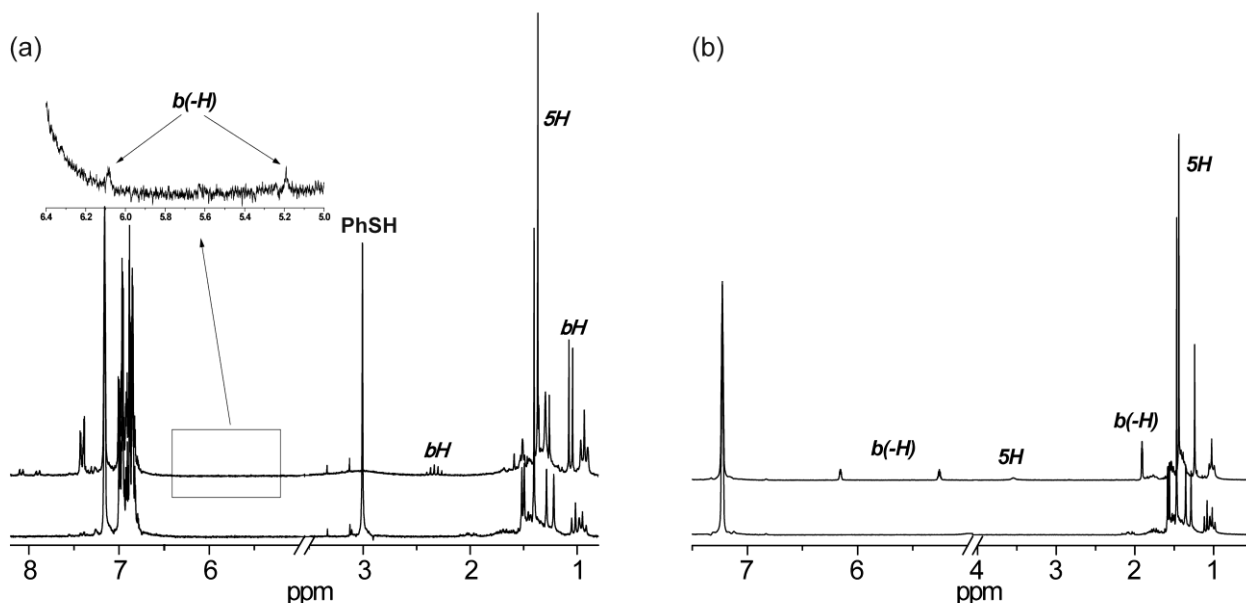


Рисунок 2.5. – ^1H ЯМР спектры, зарегистрированные до и после термоллиза алкоксиамина **5b** в присутствии (а) и в отсутствии (б) тиофенола при 70°C .

Для алкоксиамина **5b** в присутствии тиофенола (Рисунок 2.5а) наблюдается образование алкена **b(-H)**, помимо алкана **bH** и гидросиламина **5H**, что говорит о существовании побочной реакции Н-переноса по внутримолекулярному механизму. По отношению к количеству разложившегося алкоксиамина количество алкена для алкоксиамина **5b** составило 0.5%. При термоллизе без ловушки образуется алкен **b(-H)** и гидросиламин **5H** как продукты реакции внутримолекулярного и радикального Н-переноса (Рисунок 2.5б).

Схему экспериментов, представленную на Рисунке 2.3, применили для анализа побочных реакций для всех изучаемых алкоксиаминов. Таблица 2.1 суммирует результаты: внутримолекулярный и радикальный Н-перенос наблюдался для веществ **5b**, **6b**, **10a**, **11b**, **12b**, побочная реакция Н-переноса по радикальному механизму – для алкоксиаминов **1a**, **3b**, **3c**, **8a**, **9b**, **10a**, **13b**, **14b** и **15a**.

Особым случаем являются алкоксиамины **2a**, **3d** и **15b**, для которых не было выявлено образование продуктов реакции Н-переноса ни в одном из проделанных экспериментов. Механизм из разложения проанализирован ниже.

2.1.1 Определение констант скорости переноса атома водорода.

Общие замечания

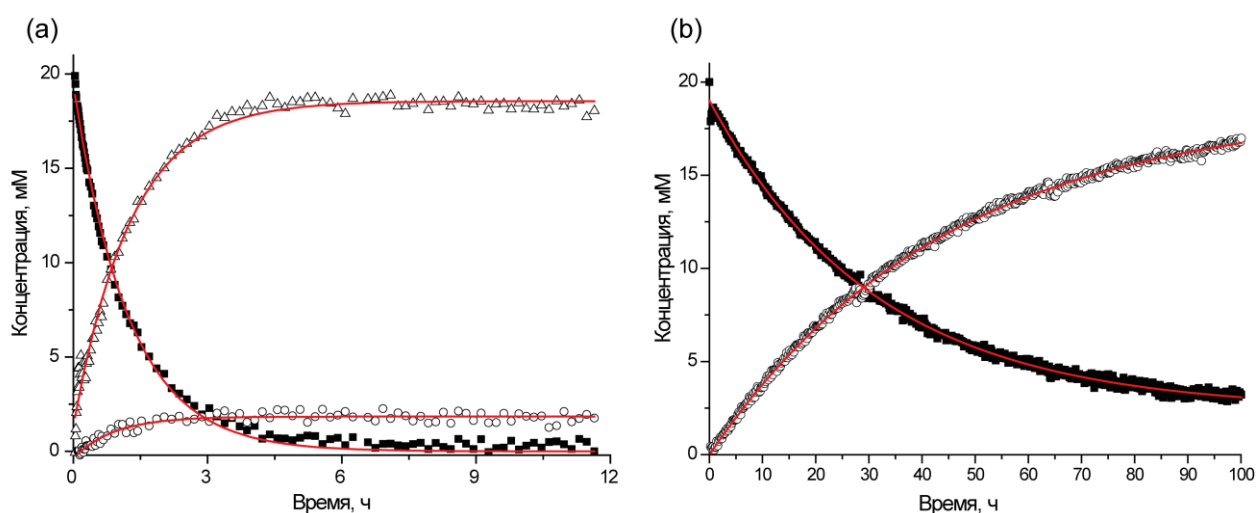


Рисунок 2.6. – Кинетика разложения алкоксиамина **5b** при 70°C (а) в присутствии тиофенола, (б) в отсутствии тиофенола. (■) – алкоксиамин **5b**, (○) – алкен **b(-H)**, (△) – алкан **bH**, сплошная линия – аппроксимация моноэкспоненциальной функцией. Кинетика получена интегрированием линии 1.6 ррт (6H, ушир. синглет) для **5b**, 1.8 ррт (3H, ушир. синглет) для **b(-H)**, 1.05 ррт (6H, дублет) для **bH**.

Эксперименты по анализу механизма побочной реакции Н-переноса также позволяют определить кинетические параметры данных реакций. Рассмотрим пример определения констант скорости Н-переноса для алкоксиамина **5b**, кинетики разложения для которого в присутствии и отсутствии тиофенола приведены на Рисунке 2.6. Согласно схеме реакций возможно протекание гомолиза связи С-ОН с образованием НР **5** и алкильного радикала с константой скорости k_d (реакция 2.1) и реакция внутримолекулярного переноса Н с константой скорости k_{dD} (реакция 2.6). Наблюдаемая константа скорости в этом случае равна сумме

констант скоростей параллельных реакций. Ее можно определить аппроксимацией экспериментальной кинетики моноэкспонентой.

$$k_{\text{obs}} = k_d + k_{dD} \quad (2.1).$$

Интегрированием соответствующих сигналов ЯМР продуктов реакции алкильного радикала с тиофенолом **bH** и продукта реакции переноса атома водорода **b(-H)** определяем соотношение продуктов реакций гомолиза и H-переноса. Это соотношение равно, с другой стороны, отношению констант скоростей параллельных реакций.

$$\frac{k_d}{k_{dD}} = \frac{[bH]}{[b(-H)]} \quad (2.2).$$

Если для алкоксиамина не наблюдается образования продуктов реакции H-переноса по внутримолекулярному механизму, то аппроксимация экспериментальной кинетики моноэкспоненциальной функцией сразу дает значение константы скорости гомолиза алкоксиамина k_d .

В идеальном случае, когда нет побочных процессов и наблюдается эффекта Фишера-Ингольда, кинетику расходования алкоксиамина $[A]$ описывает уравнение (2.3):

$$[A]_{(t)} = [A]_{(t=0)} - [A]_{(t=0)}^{2/3} \cdot \left(\frac{3k_d^2 \cdot 2k_t}{k_c^2} \right)^{1/3} \cdot t^{1/3} \quad (2.3).$$

В работе Фишера [72] было найдено аналитическое решение для кинетики разложения алкоксиамина в случае побочной реакции переноса атома водорода по радикальному механизму:

$$[A]_{(t)} = [A]_{(t=0)} \cdot e^{-f_D \cdot k_d \cdot t} \quad (2.4),$$

где

$$f_D = \frac{k_{cD}}{k_c + k_{cD}} \quad (2.5).$$

В случае протекания реакции переноса H только по радикальному механизму константу скорости реакции 2.5 определяют аппроксимацией экспериментальной кинетики расходования алкоксиамина в отсутствие тиофенола по уравнениям (2.4) – (2.5). Так как реакция переноса H при термоллизе алкоксиамина **5b** протекает как по радикальному, так и внутримолекулярному механизму, то для того, чтобы найти k_{cD} , необходимо решить систему уравнений, описывающую кинетику реакции 2.1–2.6. Аналитическое решение кинетической схемы

приведено ниже. В этом случае уравнение (2.6) описывает кинетику изменения концентрации алкоксиамина:

$$[A]_t = [A]_{t=0} \cdot e^{-(k_{dD} + f_D \cdot k_d)t} \quad (2.6),$$

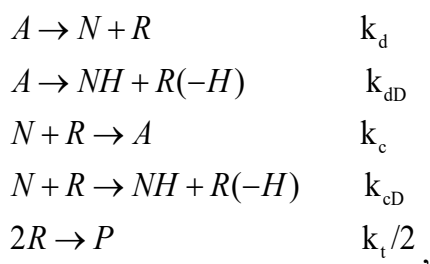
где f_D задается по уравнению (2.5).

Таблица 2.1 суммирует константы скоростей k_d , k_{dD} и k_{cD} для всех изученных алкоксиаминов. Константы скоростей рекомбинации алкильных и НР для расчета k_{cD} взяты из литературы. [163]

Мы также определили температурные зависимости констант скорости гомолиза алкоксиаминов **1a**, **2a** и **5b** и реакции переноса Н по внутримолекулярному механизму при термоллизе **5b**, для чего эксперименты были проведены при различной температуре. В таблице 2.1 приведены значения энергии активации и предэкспонент реакции гомолиза алкоксиаминов **1a**, **2a** и **5b**, которые определяли из линейной аппроксимации зависимости $\ln(k_{dD})$ от $1/RT$. Значение для предэкспонента составило $A_0 = 5.2 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, для энергии активации $E_a = 140.0 \text{ кДж/моль}$.

Кинетика расходования алкоксиамина в случае протекания реакции переноса Н по радикальному и внутримолекулярному механизму.

Ниже приведена схема реакций, включающая в себя гомолиз алкоксиамина, рекомбинацию НР и алкильного радикала, реакции переноса атома водорода по радикальному и внутримолекулярному механизмам.



где

A – алкоксиамин

N – НР

R – алкильный радикал

NH – гидросиламин

$R(-H)$ – алкен

P – продукты рекомбинации и диспропорционирования алкильных радикалов.

Можно составить следующие кинетические уравнения для данной схемы реакций:

$$\frac{d[N]}{dt} = k_d[A] - (k_{cD} + k_c)[N][R] = k_d(C_0 - [N] - [NH]) - (k_{cD} + k_c)[N][R]$$

$$\frac{d[R]}{dt} = k_d[A] - (k_{cD} + k_c)[N][R] + k_t[R]^2$$

$$\frac{d[NH]}{dt} = k_{dD}[A] + k_{cD}[N][R]$$

Исходя из уравнения материального баланса

$$C_0 = [A] + [N] + [NH] = [A] + [R] + [R(-H)] + [P],$$

заменим в кинетических уравнениях концентрацию алкоксиамина [A] следующим выражением:

$$A = C_0 - [N] - [NH].$$

Для определения текущей концентрации нитроксила используем приближение стационарного состояния по концентрации НР:

$$\frac{d[N]}{dt} = 0 \Rightarrow C_0 - [N] - [NH] = \frac{k_{cD} + k_c}{k_d}[N][R].$$

Для реакции гомолиза алкоксиамина и рекомбинации НР и алкильного радикала используем приближение квазиравновесного состояния:

$$(k_c + k_{cD})[N][R] = k_d(C_0 - [NH]) \\ \Rightarrow [N][R] = \frac{k_d}{(k_c + k_{cD})}(C_0 - [NH])$$

В результате получаем решение кинетического уравнения для концентрации NH с подстановкой выражений приближения стационарного состояния по концентрации НР и приближение квазиравновесного состояния:

$$\begin{aligned} \frac{d[NH]}{dt} &= k_{dD}(C_0 - [N] - [NH]) + k_{cD}[N][R] = k_{dD} \frac{k_{cD} + k_c}{k_d}[N][R] + k_{cD}[N][R] = \\ &= \left[\frac{k_{dD}}{k_d}(k_{cD} + k_c) + k_{cD} \right] \frac{k_d}{k_c + k_{cD}}(C_0 - [NH]) = \left[k_{dD} + \frac{k_{cD}k_d}{k_c + k_{cD}} \right] (C_0 - [NH]) = \\ &= k'C_0 - k'[NH] \end{aligned} \tag{2.7}$$

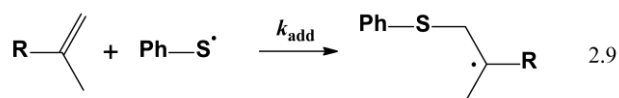
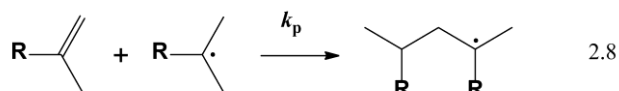
$$\begin{aligned} NH(t) &= \frac{k'C_0 e^{-k't} (e^{k't} - 1)}{k'} = C_0(1 - e^{-k't}) = \\ &= C_0(1 - \exp(-(k_{dD} + \frac{k_{cD}k_d}{k_c + k_{cD}})t)) = C_0(1 - e^{-(k_{dD} + f_D k_d)t}) \end{aligned}$$

Отсюда получаем решение для концентрации алкоксиамина (2.6):

$$[A] = C_0 e^{-(k_{ad} + f_b k_d)t}$$

Оценка применимости метода термоллиза алкоксиамина в присутствии тиофенола для определения константы скорости реакции внутримолекулярного переноса Н.

Для точного определения константы скорости побочной реакции переноса Н при термоллизе алкоксиаминов важно с минимальной погрешностью определять концентрацию алкена в реакционной смеси. Отметим, что алкен – высоко реакционноспособная молекула, его дальнейшие реакции с компонентами реакционной смеси могут приводить к занижению итоговой концентрации и ошибке определения константы скорости k_{cd} . Реакции 2.8 и 2.9 теоретически возможны для алкенов. 2.8 представляет собой фактически реакцию роста цепи при радикальной полимеризации.



Мы оценили вероятности протекания реакций 2.8 и 2.9. В нашей системе возможны следующие пути гибели алкильного радикала: реакция с тиофенолом (2.7) или реакция 2.8. Реакциями второго порядка мы пренебрегаем, так как в выражение для их скорости малая величина концентрации алкильных радикалов входит во второй степени, что делает ее пренебрежимо малой. Скорость реакции с ловушкой равна $W_1 = k_2[R][PhSH]$, а реакции присоединения к алкену – $W_2 = k_p[R][R(-H)]$, где k_p – константа скорости продолжения цепи. Подставляя литературные значения для $k_2 = 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_p = 2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $[PhSH] \sim 0,1 \text{ M}$ и оценивая концентрацию алкена $[R(-H)] \sim 10^{-4} \text{ M}$, получим, что $k_p[R(-H)] < k_2[PhSH]$. Таким образом, протеканием реакции 2.8 в изучаемой системе можно пренебречь.

Аналогично для реакции 2.9: параллельно возможно протекание реакций димеризация двух тиильных радикалов ($W_1 = 2k_i[PhS\cdot][PhS\cdot]$) и реакция 2.9 ($W_2 = k_{add}[PhS\cdot][R(-H)]$). Из литературных данных следует, что константа скорости реакции 2.9 составляет $k_{add} = 3 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. [164].

При оценке концентрации тиильных радикалов $[PhS\cdot] \approx 5 \cdot 10^{-8} - 10^7 \text{ M}$ получаем

$$2k_t[PhS\cdot] < k_{add}[R(-H)]$$

$$2 \cdot 5 \cdot 10^8 \cdot 5 \cdot 10^{-8} < 3 \cdot 10^6 \cdot 10^{-4} \cdot$$

$$5 \cdot 10^1 < 3 \cdot 10^2$$

Таким образом, вероятность присоединения тиильного радикала к алкену выше, чем вероятность димеризации двух алкильных радикалов. Однако литературные данные говорят о том, что аддукт алкена и тиильного радикала нестабилен, а реакция 2.9 протекает только в присутствии кислорода. Также в работе Потапенко и колл. [165] отмечалось, что данная реакция обратима. Таким образом, за счет распада аддукта реакция 2.9 не может повлиять на конечную концентрацию алкена.

Кроме того, при анализе кинетики реакции накопления алкена, мы наблюдаем моноэкспоненциальную кинетику. Это дополнительно свидетельствует о том, что образующийся алкен не вступает в дальнейшие превращения.

Суммируя все вышеизложенное, отметим, что в наших экспериментах корректно определяется количество накопленного алкена, а значит, погрешность в определение констант скорости побочных реакций предлагаемый метод не вносит.

2.1.2 Корреляция между структурой алкоксиамина и скоростью протекания Н-переноса.

Экспериментальные данные по определению констант скорости реакции Н-переноса, суммированные в таблице 2.1, позволяют выявить закономерности в протекании данных побочных реакций. В частности, реакций Н-переноса по внутримолекулярному механизму наблюдается для алкоксиаминов на основе тетраметил-замещенных нитроксидов типа **11a**. При этом для алкоксиамина **13b** на основе спироциклогексил-, диэтил-замещенного имидазолинового нитроксила Н-перенос не протекает. Кроме того, мы наблюдаем уменьшение константы скорости реакции Н-переноса k_{ad} (реакция 2.6) в ряду **10a** > **11b** > **12b**. Это следует тренду роста стерической затрудненности заместителей в положениях 2 и 5 имидазолинового цикла нитроксильного фрагмента. В литературе описано, что для реакции Н-переноса по внутримолекулярному механизму структура переходного состояния представляет собой пятичленный цикл. (Рисунок 2.7 а). [70] Очевидно, что стерически объемные заместители будут препятствовать формированию такой структуры переходного состояния, снижая вероятность его достижения и уменьшая скорость побочной реакции. Именно этот факт мы и наблюдаем экспериментально. Отметим, что размер кольца нитроксильного заместителя также оказывает влияние. Так, для алкоксиамина **1a**, также содержащего 4 Me заместителя, как и алкоксиамин **6a**, не наблюдается образование продуктов реакции Н-переноса по внутримолекулярному механизму.

Экспериментальные данные показывают, что реакция переноса атома водорода по радикальному механизму также зависит от размера заместителей в нитроксильном фрагменте. Для данной реакции характерно линейное переходное состояние (Рисунок 2.7 b). [166]

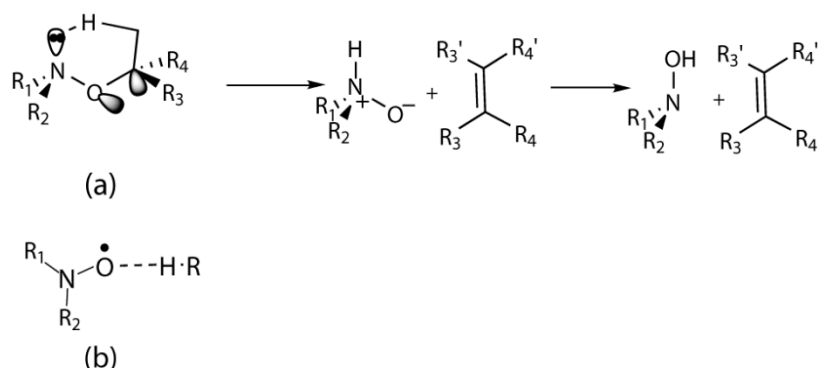


Рисунок 2.7. – Геометрия переходного состояния при реакции переноса H по (a) внутримолекулярному и (b) радикальному механизму.

Таким образом, исходя из экспериментальных данных, видим, что изученные нитроксильные радикалы можно разбить на две категории: **5, 7, 8, 13, 14, 15** ($k_{cD} < 3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) и **6, 10, 11, 12** ($k_{cD} > 3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Значение константы скорости переноса атома водорода по радикальному механизму снижается от $10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ до $8 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ при переходе от нитроксильного радикала **10** к **13**, что соответствует увеличению стерической затрудненности положений 2 и 5 нитроксильного радикала.

Суммируя все вышеизложенное, а также данные, приведенные в литературе, [167] можно предложить, что эффективный инициатор РКП НР MMA должен удовлетворять двум критериям: термическая устойчивость и отсутствие побочной реакции H-переноса. Последнее может быть достигнуто для алкоксиаминов на основе НР, содержащих стерически объемные заместители. Отметим, что для таких алкоксиаминов наблюдаются более высокие значения k_d за счет того, что образующийся НР обладает более высокой стабилизацией (см. ниже). Таким образом, можно добиться снижения температуры полимеризации и более эффективно контролировать процесс.

Таблица 2.1. Константы скорости гомолиза (k_d), реакции переноса H по радикальному (k_{cD}) и внутримолекулярному (k_{dD}) механизму при термоллизе алкоксиаминов. Ошибка определения констант скорости k_d составляет 5-10%, энергий активации $E_a - 0.5$ кДж/моль.

	Т, °C	Термоллиз в присутствии тиофенола					Термоллиз в отсутствии тиофенола			
		$k_{obs} \cdot 10^4$, с ⁻¹	$k_d \cdot 10^4$, с ⁻¹	E_a , кДж/моль	$k_{dD} \cdot 10^4$, с ⁻¹	f_{dD}^b , %	$k'_{obs} \cdot 10^4$, с ⁻¹	f_D , %	$k_c \cdot 10^{-7}$, М ⁻¹ с ⁻¹	$k_{cD} \cdot 10^{-7}$, М ⁻¹ с ⁻¹
1a	50	0.15	0.15	115.5	0	-	-	-	-	-
	78	6.5	6.5		0	-	0.135	3.5	$6 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^7$
	88	20	20		0	-	-	-	-	-
	100	50	50		0	-	-	-	-	-
	113	150	150		0	-	-	-	-	-
	125	600	600		0	-	-	-	-	-
2a	78	0.2	0.2	126.0	$k_{NO} \approx$ $4 \cdot 10^{-6}$	-	0.044	-	-	0
	88	0.7	0.7		0	-	-	-	-	-
	100	3.2	3.2		0	-	-	-	-	-
	113	10	10		0	-	-	-	-	-
	125	35	35		0	-	-	-	-	-
3b	70	150	150	0	-	1.3	-	-	-	
3c	70	35	35	0	-	0.18	-	-	-	
3d	70	55	55	0	-	0.22	-	-	-	
5b	70	2.31	2.3	118.5	0.01	0.4	0.09	3.9	-	0.4^c
	80	12.06	12.0		0.06	0.5	-	-	10	-
	95	60.6	60.0		0.6	1.0	-	-	-	-
	105	92.5	90.0		2.5	2.8	-	-	-	-
6b	70	3.0	3.0	117.5	0	0	0.045	1.5	0.5	0.076
7b	100	8.5	7.0	125.5	1.5	21.4	2.2	10.0	78	8.7
8a	95	35.0	35.0	118.6	0	0	1.2	3.4	34	1.2
9a	70	17.0	17.0	111.0	0	0	0.22	1.3	14	0.18
	95	210.0	210	113.1	0	0	15.0	7.1		1.1
10a	95	17.0	13.0	121.6	4.0	30.8	6.0	15.4	63	10
11b	95	0.65	0.52	131.5	0.13	25.0	0.25	23.1	50	15^a

		Термолиз в присутствии тиофенола					Термолиз в отсутствии тиофенола			
	T, °C	$k_{\text{obs}} \cdot 10^4$, c ⁻¹	$k_d \cdot 10^4$, c ⁻¹	E_a , кДж/моль	$k_{\text{dD}} \cdot 10^4$, c ⁻¹	f_{dD}^b , %	$k'_{\text{obs}} \cdot 10^4$, c ⁻¹	f_{D} , %	$k_c \cdot 10^{-7}$, М ⁻¹ с ⁻¹	$k_{\text{cD}} \cdot 10^{-7}$, М ⁻¹ с ⁻¹
12b	95	0.84	0.76	130.3	0.08	10.5	0.20	15.8	30	5 ^a
13b	70	0.49	0.49	122.7	0	0	0.03	6.1	12	0.8
14b	70	2.6	2.6	118.0	0	0	0.035	1.3	10	0.1
15b	70	6.0	6.0	115.5	0	0	0.17	0.28	4	~0 ^c
15a	60	4.4	4.4 ^b	113.0	0	0	0.65	1.4	2	+ ^c
	70	15.0	15.0				0.95	0.6		+ ^c
16e	70	2.6	2.6	118.0	0	0	0.035	1.3	5	7
17e	70	3.3	3.3	117.0	0	0	0.09	2.7	5	14
18e	70	1.8	1.8	119.0	0	0	0.042	2.3	5	12
19e	70	1.0	1.0	120	0	0	0.03	3.0	5	16

^a $f_{\text{dD}} = \frac{k_{\text{dD}}}{k_d}$; ^b Констант k_d были рассчитаны с использованием значений энергии активации

$E_a = 113.0$ кДж/моль и предэкспонента $A_0 = 2.4 \cdot 10^{14}$ с⁻¹; ^c Оценено исходя из уравнения (2.16). Продуктов реакции переноса атома водорода не наблюдается. ^d Метод численного расчета кинетической схемы позволил получить значение констант (см. раздел «Механизм и кинетика разложения **15b**»). Количество алкена, которое накоплено в реакции термолиза алкоксиамина **15a**, составило 2.5 мМ для реакции при 70°C и 1.2 мМ для реакции при 60°C, для алкоксиамина **15b** количество алкена ниже предела обнаружения 0.5 мМ.

2.1.3 Механизм и кинетика разложения алкоксиаминов, для которых не наблюдается продуктов реакции переноса атома водорода.

В случае алкоксиаминов **1a**, **15b** продуктов реакции переноса атома водорода не наблюдается. Следует отметить, что при разложении в отсутствие ловушки НР и восстановителя алкильных радикалов кинетика изменения концентрации алкоксиаминов не подчиняется уравнению (2.3). Кинетику гомолиза данных алкоксиаминов мы обсудим ниже.

Механизм и кинетика разложения **2a**.

Соответствующий алкан **aH** и гидроксилламин **2H** – основные продукты термолиза алкоксиамина **2a** в присутствии тиофенола (Рисунок 2.8а). Сигналов димера **aa** и алкена **a(-H)** при этом не было зарегистрировано. Таким образом, можно констатировать, что вклад реакций рекомбинации и диспропорционирования двух алкильных радикалов и переноса атома

водорода по внутримолекулярному механизму пренебрежимо мал (Реакции 2.3, 2.4, 2.6). Отметим также очень медленное разложение алкоксиамина **2a** в отсутствие тиофенола. При нагреве до 70°C в течение 12 дней прореагировало только 50% алкоксиамина. Помимо реакции переноса атома водорода, протекают и другие побочные реакции. Об этом свидетельствует тот факт, что при разложении **2a** эффект Фишера-Ингольда не наблюдается.

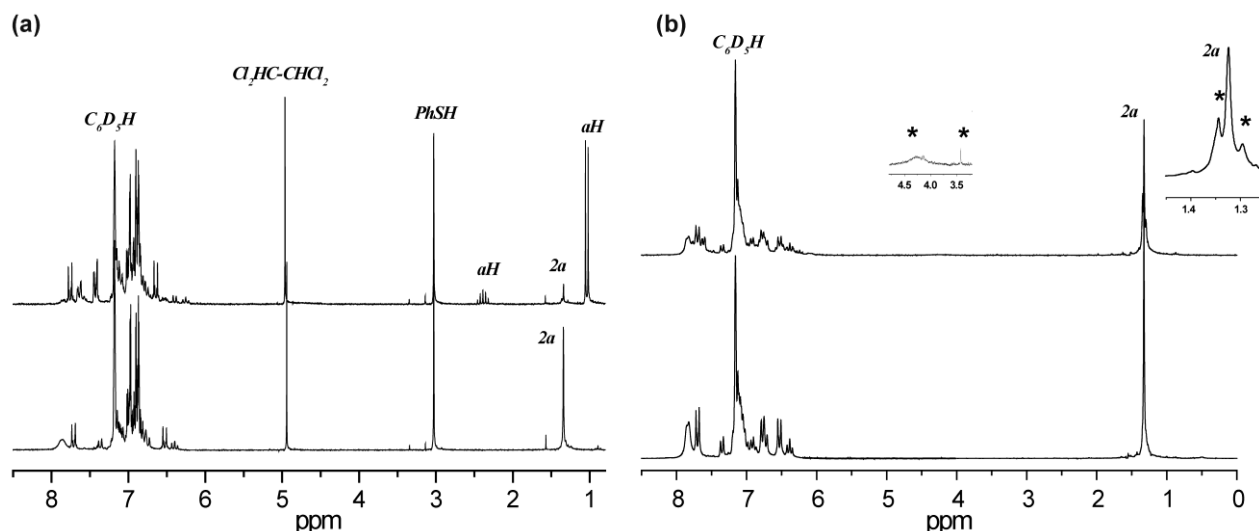


Рисунок 2.8. – ^1H ЯМР спектры, зарегистрированные до и после термоллиза раствора алкоксиамина **2a** при 78°C в присутствии (а) и в отсутствии (б) тиофенола. * отмечено появление сигналов продуктов реакции. 1,1,2,2-тетрахлорэтан использован в качестве стандарта интегрирования в эксперименте с радикальной ловушкой.

Для анализа продуктов разложения алкоксиамина **2a** был проведен термоллиз для более концентрированного образца (0.04 M). На Рисунке 2.8b представлены спектры ^1H ЯМР до и после разложения, где символом * отмечены сигналы новых продуктов. Анализ сигналов продуктов показал, что в процессе термоллиза происходит образование димера алкильных радикалов **aa**. Кроме этого, можно наблюдать формирование еще двух продуктов (синглеты 1.34 ppm и 1.30 ppm), содержащих алкильный фрагмент алкоксиамина, происходит также накопление сигналов 4.22 ppm и 3.20 ppm.

Используя метод ЭПР, мы увидели, что после реакции содержание НР **2** в смеси составляет 25% по отношению к начальной концентрации алкоксиамина.

Для идентификации продуктов термоллиза был проведен хроматографический анализ с УФ и масс-спектрографическим детектированием продуктов реакции. Анализ выполнен в Лаборатории экологических исследований и хроматографического анализа НИОХ СО РАН. По результатам хроматографического анализа в реакционной смеси обнаружено наличие 14 индивидуальных веществ (Рисунок 2.9). Путем сопоставления времен удерживания и УФ-

спектров индивидуальных образцов **2** и **2a** два индивидуальных вещества из 14 идентифицированы как нитроксильный радикал **2** и исходный алкоксиамин **2a**. Присутствие в реакционной смеси амина **2amine** установило сопоставление УФ-спектров индивидуального образца (Таблица 2.2, Рисунок 2.9). Сопоставляя данные масс-спектроскопического анализа и УФ-спектроскопии, провели идентификацию остальных соединений, присутствующих в реакционной смеси. С учетом данных схемы термоллиза алкоксиамина **2a**, которая включает в себя разрыв связи N-O наряду с разрывом связи C-O, можно было предположить структуру возможных продуктов реакции. Данные ВЭЖХ/МС суммированы в Таблице 2.2.

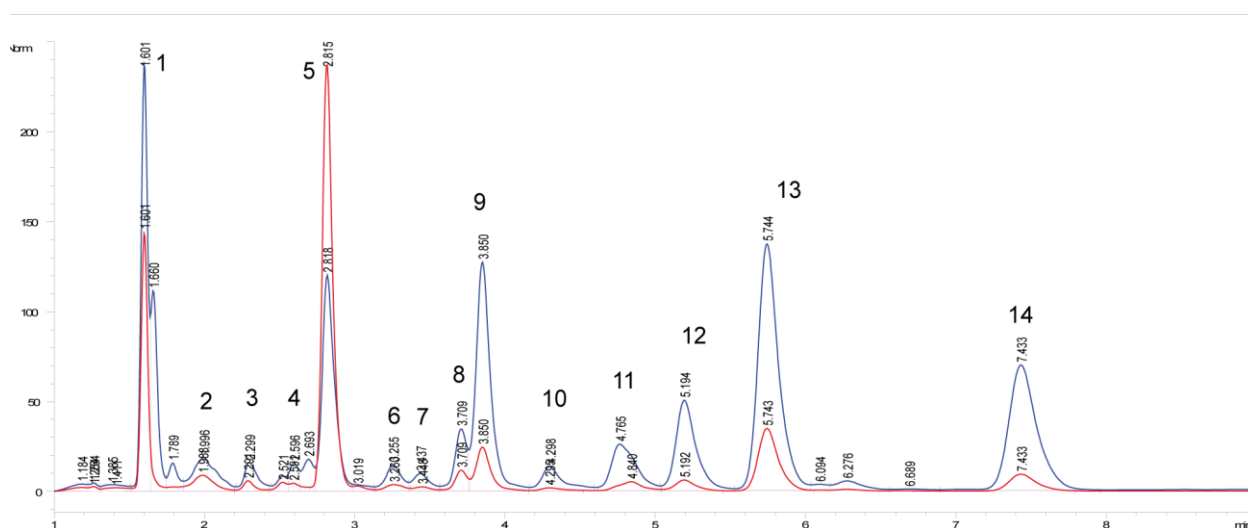


Рисунок 2.9. – Результаты хроматографического анализа реакционной смеси после термоллиза алкоксиамина **2a** в отсутствие тиюфенола при 78°C. УФ-детектирование на длине волны 280 нм и 350 нм.

Данные анализа продуктов методом ВЭЖХ/МС подтверждают гипотезу, которая предполагает, что при термоллизе алкоксиамина **2a** наряду с разрывом связи C-O протекает медленная реакция необратимого разрыва связи N-O. N- и O-центрированные радикалы, образующиеся при этом, взаимодействуют с нитроксильным и алкильным радикалами, давая продукты **a-O-a**, **aa**, **a-2amine**, **2amine-a**, **a-2** и **a-2a**. (Таблица 2.2, Рисунок 2.9)

На Схеме 2.1 представлен механизм термоллиза алкоксиамина **2a** в отсутствие тиюфенола и структура продуктов реакции, наблюдаемых при хроматографическом анализе.

Побочная реакция разрыва связи N-O в алкоксиамине **2a** - реакция первого порядка, которая конкурирует с гомолизом связи C-O. Оценить вклад такой побочной реакции можно, используя уравнения, полученные в работе Фишера для описания влияния внутримолекулярного Н-переноса:

$$f_D^{NO} = \frac{k_{NO}}{k_d + k_{NO}} \quad (2.8).$$

Оценить $k_{NO} \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ позволяет аппроксимация кинетики разложения алкоксиамина **2a** в отсутствие тиофенола (Рисунок 2.10).

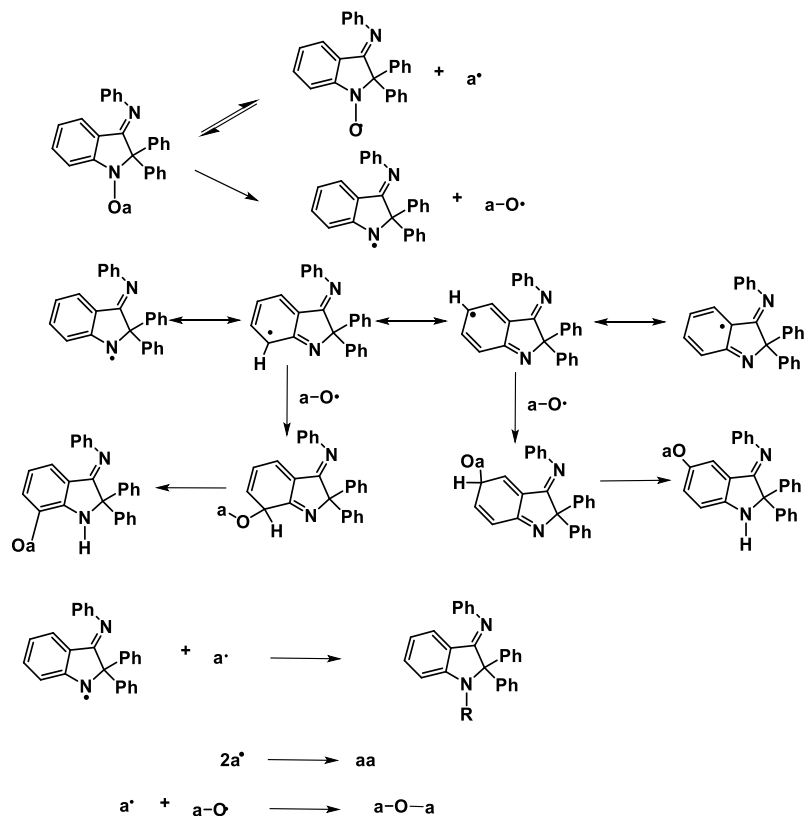
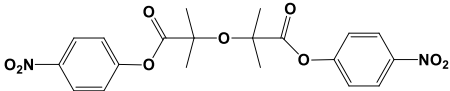
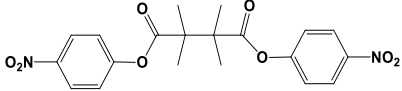
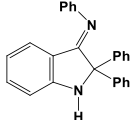
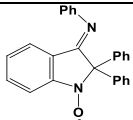
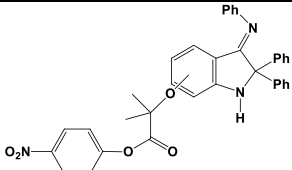
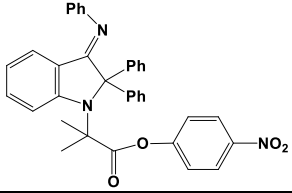
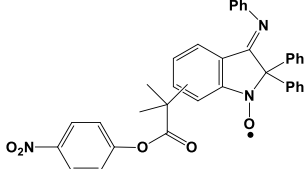
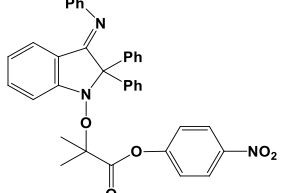
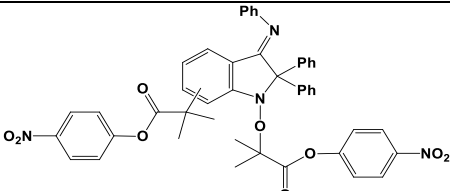


Схема 2.1. – Схема реакций, протекающих при термоллизе алкоксиамина **2a** в отсутствие тиофенола.

Таблица 2.2. – Данные масс-спектрометрического анализа продуктов термоллиза алкоксамина 2а.

Номер пика (Рисунок 2.9)	Молекулярная масса, г/моль (по данным ВЭЖХ/МС анализа)	Соединение	Структура соединения
1	96	Бензол-Д ₆	
4	434	а-О-а	
5	416	аа	
8	360	2amine	
9	375	2	
10	583	а-2amine	
11	576	2amine-a	
12	582	а-2	
13	583	2а	
14	790	а-2а	

Механизм и кинетика разложения 15b.

Еще одним алкоксиамином, для которого не наблюдается образование продуктов реакции Н-переноса, является **15b**. Соответствующий спектр ^1H ЯМР приведен в качестве приложения. При проведении эксперимента по термолизу данного алкоксиамина без добавок наблюдается крайне медленное изменение концентрации алкоксиамина: при проведении эксперимента при температуре 70°C в течение 3-х дней концентрация алкоксиамина упала всего на 15%. Следовательно, основным процессом при термолизе **15b** является обратимый гомолиз связи С-ОН, а вклад побочной реакции мал.

Отметим, что алкоксиамины **15a** и **15b** имеют одинаковый нитроксильный фрагмент. Для **15a** наблюдается образование продуктов реакции Н-переноса, что говорит о том, что принципиально эта реакция протекает и для **15b**. То есть отсутствие алкена в реакционной смеси после гомолиза **15b** является кинетическим эффектом. Несмотря на малый вклад реакции Н-переноса, для **15b** не наблюдается эффекта Фишера-Ингольда при разложении (Рисунок 2.10). Как мы увидим ниже, НР **15** разлагается при нагревании. Термическое разложение нитроксила является основной причиной отсутствия эффекта Фишера-Ингольда при термолизе алкоксиамина **15b**.

Эксперименты, проведенные для алкоксиаминов **1a** и **1b**, [70] показывают, что заместители в структуре изобутират-2-ил алкильного фрагмента не влияют на реакцию Н переноса. Таким образом, как мы отметили выше, отсутствие продуктов реакции Н-переноса при термолизе алкоксиамина **15b** можно объяснить различиями в константах скорости гомолиза k_d , возникающими за счет различной структуры алкильного фрагмента алкоксиаминов **15a** и **15b**: п-нитрофенильный эфир для первого и трет-бутиловый эфир для второго. Для **15a** значение k_d выше, что приводит к образованию большего количества алкильных и нитроксильных радикалов в единицу времени. Более высокая концентрация радикалов приводит к увеличению вероятности протекания параллельных процессов. Из трех параллельных реакции для НР - рекомбинации с алкильным радикалом с образованием исходного алкоксиамина 2.2, реакция 2.5 переноса атома водорода или реакция распада НР – при большей концентрации НР становится возможным наблюдать и менее вероятный процесс 2.5. Таким образом, протекание термического разложения НР приводит к снижению вклада реакции переноса Н за счет уменьшения действующей концентрации НР в системе.

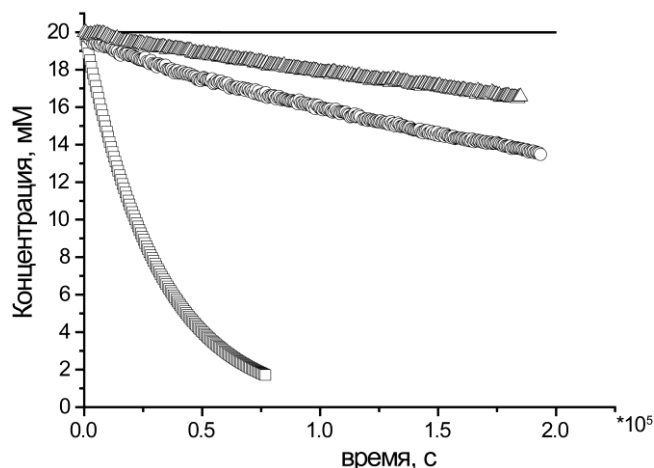
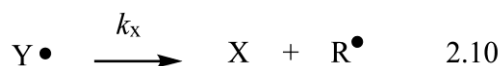


Рисунок 2.10. – Кинетики разложения алкоксиаминов **1a** (\square), **2a** (\circ), **15b** (\triangle) при термоллизе в отсутствие радикальной ловушки и изменение концентрации алкоксиамина в условиях эффекта Фишера-Ингольда (—) согласно уравнению (2.3). Параметры, использованные для построения графика по уравнению (2.3): $k_d = 9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (константа термоллиза для алкоксиамина **1a**), $k_c = 6 \cdot 10^8 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, $k_t \approx 10^9 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$.

Для определения констант скорости переноса Н при термоллизе алкоксиаминов **15a** и **15b**, была решена кинетическая схема, учитывающая реакцию термического разложения нитроксила с образованием алкильного радикала и нереакционноспособного продукта (реакция 2.10). Уравнения реакций приведены на Рисунке 2.11. В работах Фишера и колл. найдено аналитическое решение для кинетической схемы гомолиза алкоксиамина с образованием термически нестабильного НР. Однако учет реакции переноса Н в данной схеме не сделан.



Поскольку аналитическое решение кинетики реакций (Рисунок 2.11) получить не удалось, нами были проведены численный расчет кинетики разложения алкоксиаминов **15a** и **15b**, приведенный на Рисунке 2.12. Параметры, использованные для расчета, приведены в Таблице 2.3. Исходя из наших оценок, константа скорости переноса атома водорода для алкоксиаминов **15a** и **15b** составляет $k_{cD}=10^4 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$. Используя это значение, мы оценили количество накопленного алкена при термоллизе **15b** в течение 4.5 суток как 0.6 мМ, что лежит на границе предела обнаружения для используемого метода. При этом факторы диспропорционирования f_D составляют 0.5% для **15a** и 0.25% для **15b**. Столь малые факторы диспропорционирования позволяют использовать **15a** и **15b** как инициаторы полимеризации ММА.

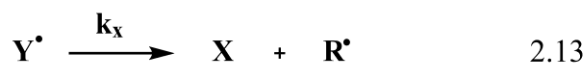
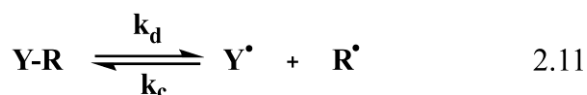


Рисунок 2.11. – Схема реакций термического разложения алкоксиамина, включающая побочные реакции распада нитроксильного радикала и H-переноса. YR – алкоксиамин, Y – HP, R – алкильный радикал, YH – гидроксиламин, R(-H) – алкен, X – нерадикальная частица.

Таблица 2.3. – Параметры, использованные для расчета кинетики реакций схемы реакций 2.11–2.14.

	Параметр	Комментарий
15a	$k_d = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$	Измерено в данной работе
	$k_c = 2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	Оценка согласно [168, 169]
	$k_x = 6 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$	Измерено в данной работе
	$k_t = 2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	[170]
15b	$k_d = 6 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$	Измерено в данной работе
	$k_c = 2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	Оценка согласно [168, 169]
	$k_x = 6 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$	Измерено в данной работе
	$k_t = 2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	[170]
	$k_{cD} = 1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	Оцениваемый параметр
	$[a(-H)] = 2.2 \text{ mM}$	Оцениваемый параметр
	$k_{cD} = 1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	Оцениваемый параметр
	$[a(-H)] = 0.6 \text{ mM}$	Оцениваемый параметр

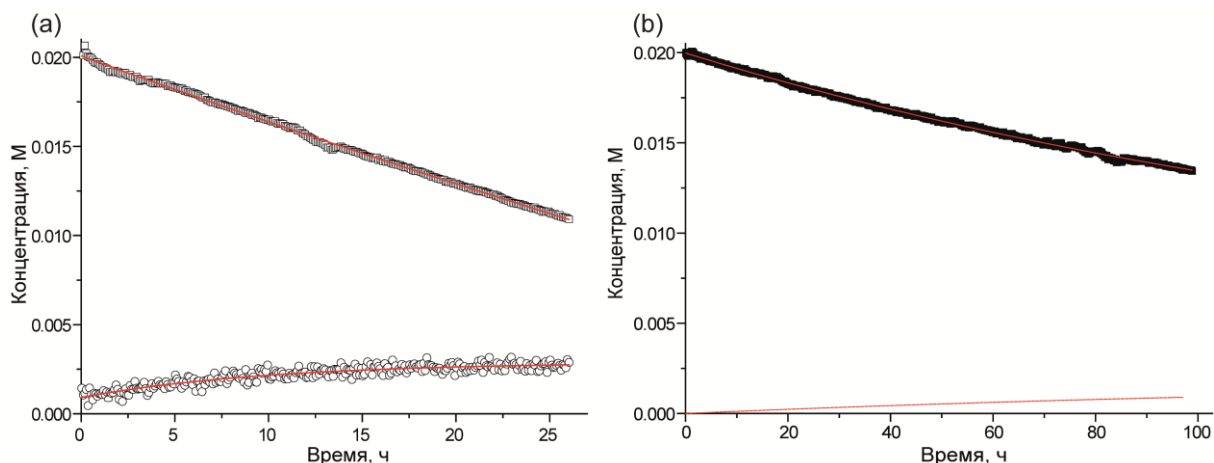


Рисунок 2.12. – Расчетные (линия) и экспериментальные кинетики разложения алкоксиаминов (\square) и накопления соответствующего алкена (\circ) (для алкоксиамина **15a**) при термоллизе (a) **15a**; (b) **15b** при 70°C

Как мы отмечали выше, для алкоксиамина **15b** вклад реакции переноса атома водорода H составляет 0.25%. Это ниже уровня, оцененного в работе Фишера как критически влияющий на РКП НР. Поэтому **15b** был использован для проведения РКП НР метил метакрилата. Оптимизацию условий полимеризации осуществляли с использованием метода диаграмм Фишера (Рисунок 2.13), что позволило определить температуру 80°C , концентрацию инициатора $[\mathbf{15b}] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ как оптимальные для проведения эксперимента. Значения k_d и k_t для диаграммы были скорректированы с учетом эффекта предконцевого звена и зависимости от длины цепи.

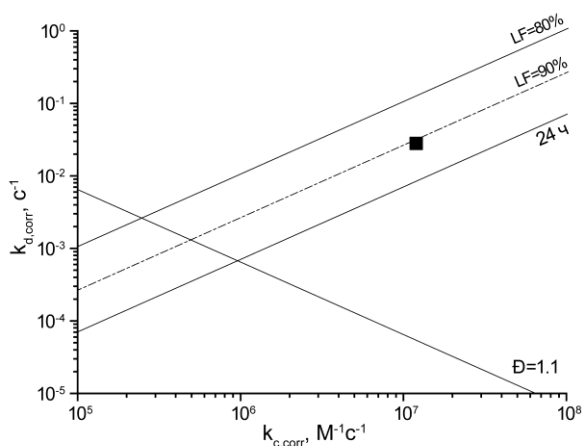


Рисунок 2.13. – Диаграмма Фишера для полимеризации ММА, инициированной **15b** при 80°C . (\blacksquare). $k_p = 1700 \text{ M}^1 \text{ c}^{-1}$, $k_t = 3.5 \cdot 10^7 \text{ M}^1 \text{ c}^{-1}$ (90°C), $k_p = 1600 \text{ M}^1 \text{ c}^{-1}$, $k_t = 3.4 \cdot 10^7 \text{ M}^1 \text{ c}^{-1}$ (80°C).

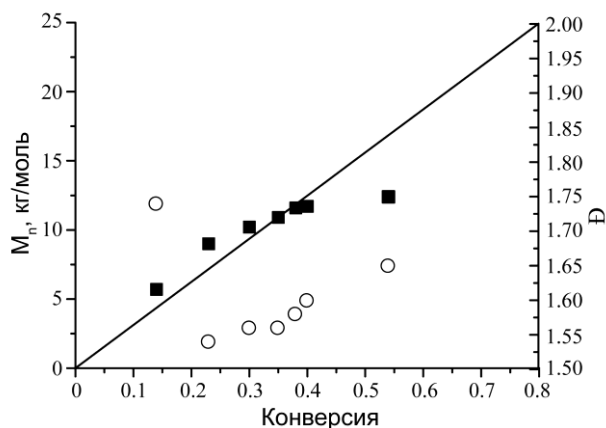


Рисунок 2.14. – Изменение молекулярной массы M_n (■) и дисперсности (□) от конверсии при полимеризации ММА, инициированной **15b** при 80°C.

Экспериментально полученное изменение молекулярной массы M_n и дисперсности полимера от конверсии мономера при полимеризации ММА, инициированной алкоксиамином **15b**, приведено на Рисунке 2.14. Линейный рост M_n от конверсии мономера говорит о контролируемом режиме полимеризации. Высокие степени конверсии мономера (более 45%) говорят о малом вкладе реакции Н-переноса. При увеличении конверсии мономера более 45% наблюдается отклонение экспериментально полученной молекулярной массы полимера от расчетной, кроме того, останавливается рост M_n . Это говорит о том, что при данных конверсиях побочные реакции распада НР начинают вносить существенный вклад. Кроме того, растет дисперсность полимера. Это также свидетельствует о неконтролируемом режиме полимеризации.

Был определен механизм термического распада НР **15**. Оценка скорости его распада была произведена методом ЭПР при температуре 60°C и 75°C. За 30 минут нагревания раствора НР **15** сигнал ЭПР уменьшился в 10 раз, при этом появления других сигналов ЭПР не произошло, что говорит о разложении **15** с образованием нерадикальных продуктов. Константы скорости гибели НР **15** составили $6.1 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ при 75°C и $3.5 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ при 60°C.

При проведении количественного разложения **15** в растворе в присутствии избытка ТЕМРО было показано образование алкоксиамина 1-трет-бутокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин и циклического нитрона 2Н-имидазол-1-оксид. Это говорит о том, что происходит радикальный распад НР **15** с отщеплением третбутильного радикала. (Рисунок 2.15) Таким образом, реакция термического распада НР **15** является обратной к его образованию из нитрона.

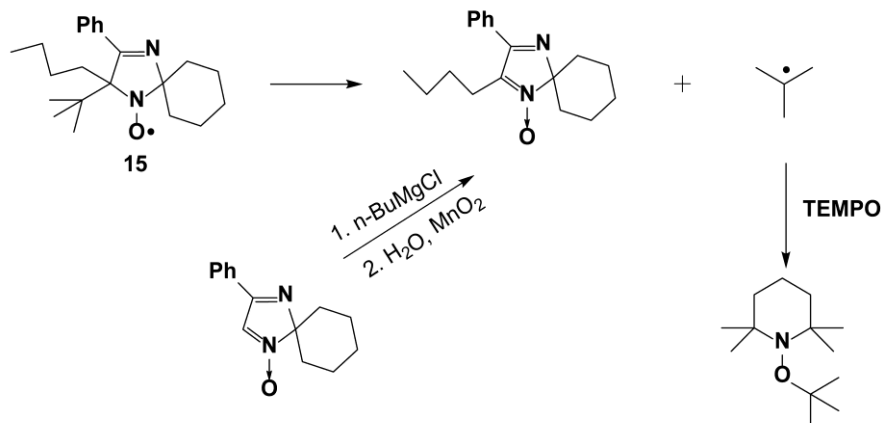


Рисунок 2.15. – Механизм разложения НР 15.

Образование циклического нитрона 2Н-имидазол-1-оксид при термическом распаде НР 15, может приводить к целому ряду побочных процессов при РКП НР ММА. Во-первых, возможна реакция растущих полимерных радикалов с трет-бутильными с образованием «мертвых» полимерных цепей. Кроме того, трет-бутильный радикал может инициировать рост новых полимерных цепей. Еще одним процессом является образование аддукта полимерного радикала с циклическим нитроном 2Н-имидазол-1-оксид, давая нитроксильный радикал, содержащий полимерный заместитель. Отметим, что в литературе широко используются нитроны для получения НР in situ при проведении РКП.

2.1.4 Применение новых стерически затруднённых НР для контроля полимеризации метакриловых мономеров.

В разделе 2.1.1 проведено измерение констант скорости гомолиза и изучение механизма и кинетики побочной реакции Н-переноса для ряда алкоксиаминов 16e-19e. Отметим, что за счет высокой стерической затрудненности нитроксильного фрагмента данных алкоксиаминов, наблюдаются низкие вклады реакции Н переноса для данных объектов. Таким образом, становится возможным подобрать условия, при которых реакция переноса атома водорода не будет оказывать значительного влияния на РКП НР метакрилатов при использовании данных радикалов. Кроме того, нитроксилы 16-19 относятся к имидазолиновому ряду, а последние известны как эффективные медиаторы РКП НР стирола.

Термическая стабильность НР

Как мы видели ранее, термическая стабильность НР является существенным фактором, оказывающим влияние на РКП НР. При распаде НР при термолизе происходит «выход» полимеризации из контролируемого режима, уменьшается количество «живых» цепей, снижая его эффективность как макроинициатора. [171] Для оценки применимости НР 16-19 в качестве

инициаторов РКП ММА была измерена их термическая стабильность в растворе хлорбензола при 100°C в течение 24 ч. В течение этого времени мы не наблюдали изменения второго интеграла спектра ЭПР, что говорит о высокой термической стабильности указанных ИР.

Диаграммы Фишера

С помощью диаграмм Фишера мы оценили применимость алкоксиаминов **16e–19e** для инициирования полимеризации ММА и возможные условия проведения эксперимента. Значения констант k_p и k_t взяты из литературы.[170, 172] При построении диаграмм Фишера также учитывалось изменение k_d и k_c от длины полимерной цепи как показано в работах Гильянёф [161] [173].

На Рисунке 2.16. приведены диаграммы Фишера для РКП ИР стирола и ММА.

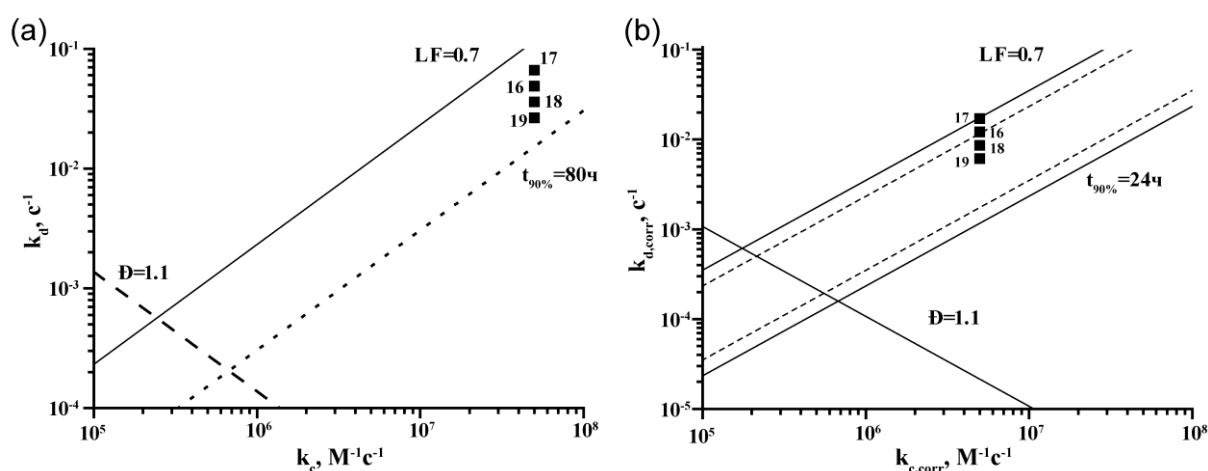


Рисунок 2.16. – Диаграммы Фишера для (а) полимеризации стирола в массе при 120°C с соотношением концентраций инициатора и мономера 1/350; (б) полимеризации ММА в массе при 80°C соотношением концентраций инициатора и мономера 1/350 (сплошные линии) и 1/800 (пунктирные линии). Символы соответствуют положениям констант k_d и k_c для ИР **16–19**.

Применение алкоксиамина **16e** в качестве инициатора РКП ИР ММА и стирола.

Экспериментальные данные, описанные выше (таблица 2.1), показывают, что алкоксиамин **16e** является наиболее перспективным инициатором полимеризации метакриловых мономеров по методу РКП ИР. Это связано с тем, что для алкоксиамина **16e** наблюдается наименьшее значение f_D среди исследованных соединений. При анализе диаграмм Фишера (Рисунок 2.16) для полимеризации ММА, иницируемой алкоксиамином **16e**, были выбраны следующие условия: полимеризация в массе, температура 80°C, отношение инициатора к мономеру 1/800 и 1/350 с теоретическим значением молекулярной массы M_n при 100% конверсии 80 и 35 кг/моль соответственно.

Экспериментальные зависимости молекулярной массы и дисперсности полимера с конверсией мономера приведены на Рисунке 2.17. В таблице 2.4. приведены характеристики получаемого полимера. Линейный рост молекулярной массы полимера с конверсией мономера до 30% конверсии наблюдается при соотношении инициатор/мономер равном 1/800 (образец 1, Таблица 2.4 и Рисунок 2.17а). Далее рост молекулярной массы прекращается, что может быть следствием низкой растворимости поли-ММА в мономере и увеличивающегося вклада реакции переноса атома водорода.

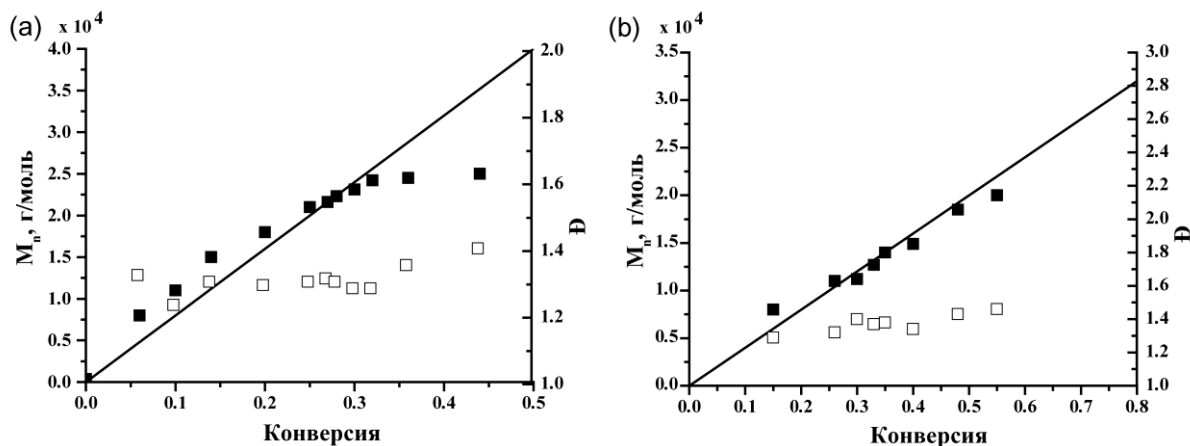


Рисунок 2.17. – Изменение M_n и \bar{D} с конверсией мономера для полимеризации MMA, иницируемой **16e** при температуре 80°C с различным соотношением [инициатор]/[мономер] (a) 800/1, (b) 350/1.

Значение дисперсности получаемого полимера ($\bar{D} = 1.4$) остаётся ниже теоретического предела для РКП НР, несмотря на нелинейный рост M_n с конверсией мономера. Полимеризация была остановлена при 40% конверсии мономера. При анализе методом ГПХ конечного полимера наблюдается несимметричное молекулярно-массовое распределение (Рисунок 2.18), что может быть следствием низкой скорости иницирования полимеризации, как описано в работе Гильянёф.[174]

Таблица 2.4. – Характеристика полимеров, полученных при полимеризации стирола и метилметакрилата.

№ эксперимента	мономер	Температура полимеризации, °С	$[П]_0/[M]_0$	Конверсия	M_n^a , кг/моль	$M_{n,th}$, кг/моль	Đ	Время эксперимента, ч
1	ММА	80	1/800	0.44	25	35	1.40	9
2	ММА	80	1/400	0.55	20	22	1.44	6
3	ММА	90	1/1900	0.35	30	66.5	1.35	1.2
4	Стирол	120	1/350	0.25	8.7	9.1	1.27	9
5	Стирол	100	1/800	0.70	60	58	1.43	45

^a относительно стандартов полистирола.

Чтобы определить долю «живых» цепей в полученном полимере, было проведено реиницирование полимеризации. Полимер, полученный при полимеризации ММА, был пересажжен, высушен и использован для проведения полимеризации стирола. Условия: температура 90°С, полимеризация в массе, соотношение инициатор/мономер – 1/40000. Низкая растворимость поли-ММА в стироле [175] обуславливает высокое соотношение мономер/инициатор.

Хотя рост M_n с конверсией мономера при полимеризации ММА не линеен, полученный полимер способен выступать в качестве высокомолекулярного инициатора РКП НР стирола. (Рисунок 2.18а). Изучая образцы полимерной смеси методом ГПХ, определили, что исходный полимер метилметакрилата практически полностью переходит в блок-сополимер в течение 2.5 часов. Интегрирование хроматограмм позволяет оценить долю «живых» цепей в 80%. При высоком значении доли «живых» цепей подтверждается незначительный вклад реакции переноса атома водорода.

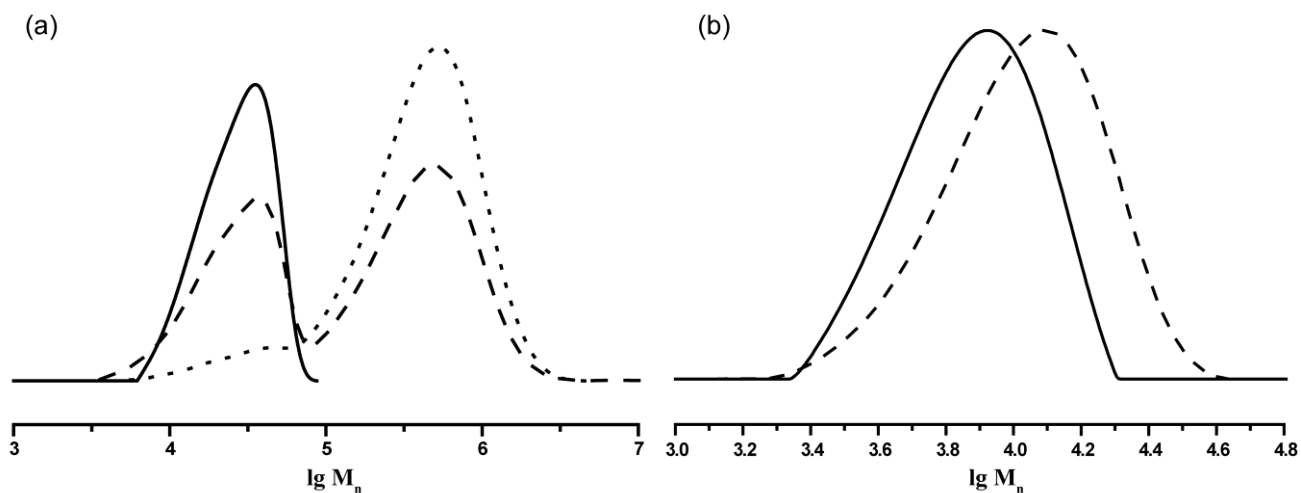


Рисунок 2.18. – Данные ГПХ для реакции реиницирование полимеризации стирола макроинициатором поли-ММА-16 ($I/M = 1/40000$) при 90°C : (a) макроинициатор из эксперимента 1, Таблица 2.4 ($M_n = 25$ кг/моль, $\bar{D} = 1.40$, сплошная линия), хроматограмма реакционной смеси через 1.5 ч нагревания (пунктирная линия), хроматограмма реакционной смеси через 2.5ч нагревания ($M_n = 410$ кг/моль, $\bar{D} = 1.44$, точки) (b) макроинициатор из эксперимента 2 Таблица 2.4 ($M_n = 20$ кг/моль, $\bar{D} = 1.44$, сплошная линия), хроматограмма реакционной смеси через 3.5ч нагревания ($M_n = 220$ кг/моль, $\bar{D} = 1.45$, пунктирная линия).

Как следует из диаграммы Фишера, увеличение концентрации инициатора приводит к расширению границ области контролируемой полимеризации. Таким образом, мы увеличили концентрацию инициатора в экспериментах и наблюдали протекание РКП НР ММА в контролируемом режиме вплоть до конверсии 55% (образец 2, Таблица 2.4 и Рисунок 2.17 b). Как и в вышеописанном примере, значение дисперсности \bar{D} равно 1.4. При реиницировании полимеризации стирола (температура 90°C , полимеризация в массе, соотношение инициатор/мономер – $1/40000$) доля «живых» цепей оценивалась на уровне 90% (Рисунок 2.18b). Полученный поли-ММА-блок-поли-стирол характеризуется значением $M_n = 220$ кг/моль и $\bar{D} = 1.45$ при 10% конверсии стирола. Отклонение молекулярной массы от теоретически ожидаемого значения $M_n = 230$ кг/моль составляет 10%. Таким образом, доля «живых» цепей может быть оценена в 90%, что хорошо согласуется с данными ГПХ.

Чтобы изучить температурный эффект, провели полимеризацию ММА при 90°C с использованием **16e** (образец 3, таблица 2.4). Следует отметить, контролируемый режим полимеризации наблюдается до 30% конверсии мономера. При реиницировании полимеризации стирола полученным макроинициатором доля «живых» цепей была оценена в 50%. Отметим, что при 90°C вклад Н-переноса выше, чем при 80°C . Это приводит к

увеличению скорости необратимой гибели полимерных цепей и, как следствие, уменьшению доли «живых» цепей.

Также была исследована применимость алкоксиамина **16e** для РКП НР стирола. Полимеризацию стирола провели в массе при температуре 120°C и соотношении концентраций инициатора к мономеру 1/350. На Рисунке 2.19а приведено изменение M_n и \bar{D} от конверсии стирола. Поскольку температура процесса для полимеризации стирола относительно низкая, конверсия мономера растёт медленно. Полимеризацию остановили после 9 часов, при этом конверсия мономера достигла 25%. Линейный характер зависимости молекулярной массы полимера от конверсии мономера свидетельствует о контролируемом режиме полимеризации. Кроме того, образующийся полимер обладает низким значением $\bar{D} = 1.27$ (Рисунок 2.19).

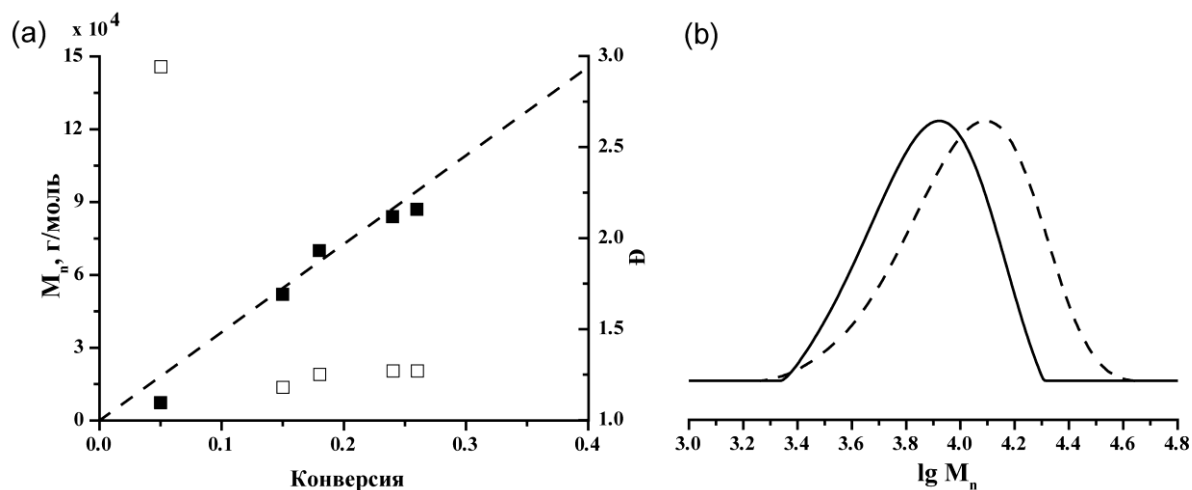


Рисунок 2.19. – (a) Изменение M_n и \bar{D} с конверсией мономера для полимеризации стирола, иницируемой **16e** при $T=120^\circ\text{C}$, $[I]/[M] = 1/350$. (b) Хроматограмма полистирола при 25% конверсии мономера ($M_n = 8.7$ кг/моль, $\bar{D} = 1.27$, сплошная линия) и поли-стирол-блок-поли-ММА блок-сополимера после 1ч реиницирования полимеризации ММА ($M_n = 9.2$ кг/моль, $\bar{D} = 1.30$, пунктирная линия).

Полимер, который получили в результате исследования, был использован в качестве макроинициатора для реиницирования РКП НР ММА (Рисунок 2.20b, образец 4 в Таблице 2.4). Полученный блок-сополимер ($M_n = 9.2$ кг/моль и $\bar{D} = 1.30$) обладает лишь незначительно большей молекулярной массой. Такой результат может быть следствием короткого времени полимеризации – 1 ч. При проведении данного эксперимента мы старались не допустить загустевание реакционной смеси, чтобы не внести погрешность в измерение количества «живых» цепей.

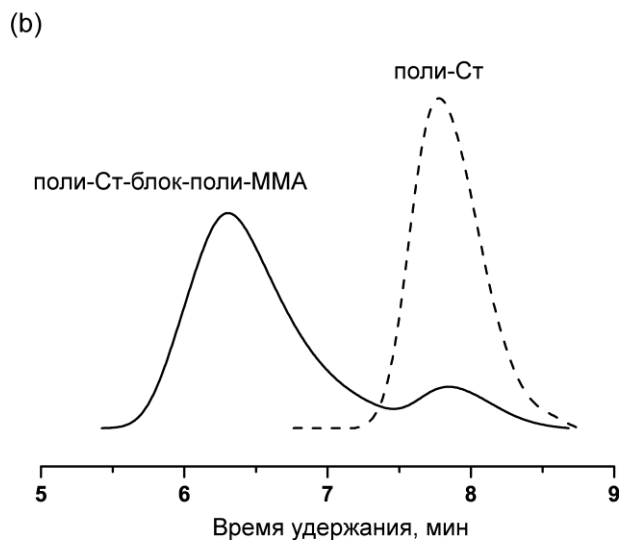
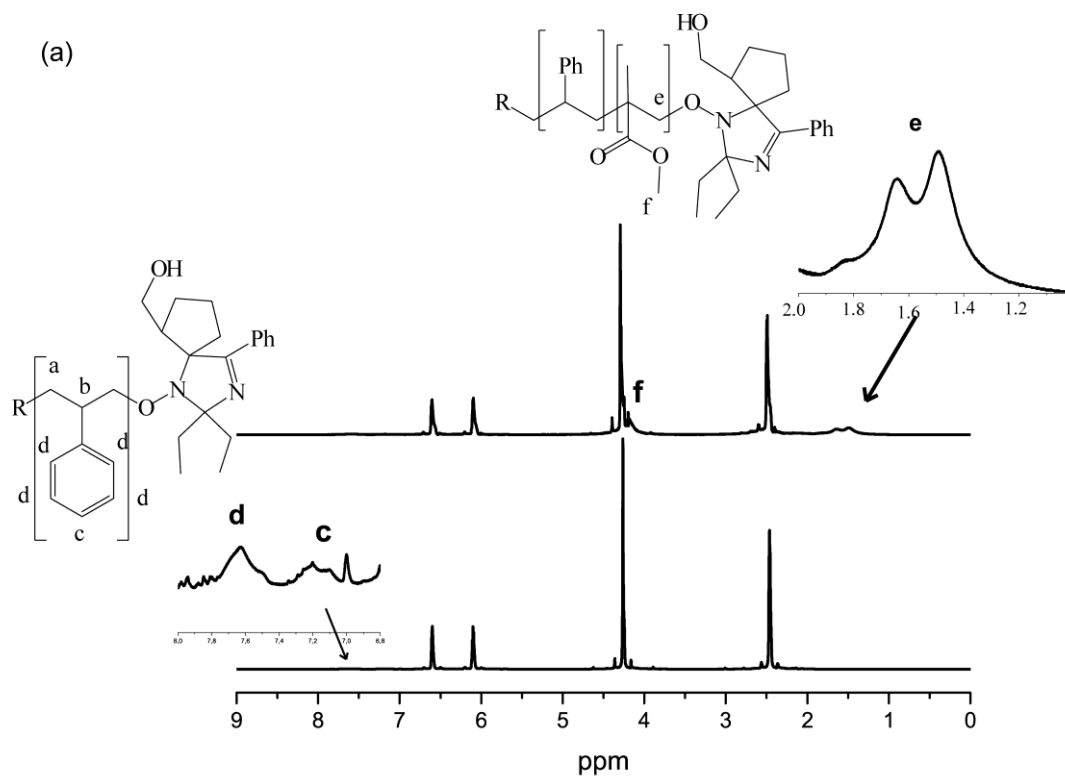


Рисунок 2.20. – (a) ^1H ЯМР спектр ММА с добавкой поли-стирол-16 макроинициатора до (снизу) и после (сверху) нагревания при 100°C в датчике ЯМР спектрометра (инициатор/мономер 1/9000, максимальная конверсия 35%). (b) ГПХ макроинициатора (пунктирная линия $M_n = 21$ кг/моль, $D = 1.17$) и поли-стирол-блок-поли-ММА блок-сополимер (сплошная линия, $M_n = 390$ кг/моль, $D = 1.93$), доля непрореагировавшего полистирола 10%.

Отметим также, что достигать высокой конверсии мономера можно, используя в гомополимеризации стирола **16e**. Это подтвердил эксперимент по полимеризации стирола в датчике ЯМР спектрометра. Были созданы следующие условия: дегазированный раствор 3 мг

16e в 700 мкл стирола, (соотношение инициатора к мономеру 1/800) поместили в нагретый до 100°C датчик ЯМР спектрометра. РКП НР протекала в течение 45 ч. При конверсии мономера 70%, молекулярная масса гомополимера стирола достигла 60 кг/моль при дисперсности $\bar{D} = 1.43$ (Таблица 2.4, образец 5). Полученные результаты по реиницированию полимеризации суммированы в Таблице 2.5.

Таблица 2.5. Результаты экспериментов по реиницированию РКП НР.

№ эксперимента	Макроинициатор M_n , кг/моль \bar{D}	Мономер	Инициатор/мономер	Температура, °C	Время реакции, ч	Конверсия	Блок-сополимер M_n , кг/моль \bar{D}	Блок-сополимер $M_{n,th}^a$, кг/моль	F^b
1	поли-ММА 25, 1.40	стирол	1/40000	90	2.5	0.1	410 1.44	430	0.8
2	поли-ММА 20 1.44	стирол	1/22000	90	3.5	0.1	220 1.45	210	0.9
3	поли-стирол 7.0 1.25	стирол	1/13000	120	1	>0.01	13.5 1.20	-	0.9
4	поли-стирол 8.7 1.27	ММА	1/15000	100	1	>0.01	9.2 1.30	-	0.9
5	поли-стирол 21 1.17	ММА	1/9000	100	15	0.44	390 1.93	417	0.9

^a Доля «живых» цепей.

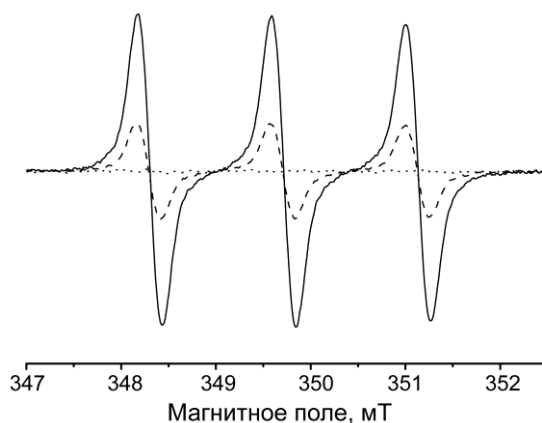


Рисунок 2.21. – Увеличение интенсивности сигнала ЭПР при нагревании ($T=100^{\circ}\text{C}$) $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора полистирола-16 (эксперимент 4, таблица 3.3) в толуоле, начальный спектр (точки), через 1.5ч (пунктирная линия), через 3ч (сплошная линия), конечная концентрация НР $9.2 \cdot 10^{-5}$ М.

Таким образом, с использованием алкоксиамина **16e** удастся провести РКП НР ММА в контролируемом режиме. Образующийся полимер имеет достаточное количество «живых» цепей, чтобы реинициировать полимеризацию стирола для получения блок-сополимера поли-(стирол)-б-поли-(ММА). Кроме того, **16e** является эффективным контролирующим агентом полимеризации стирола, что позволяет синтезировать указанный блок-сополимер в обратном порядке.

2.2 Побочные реакции при гомолизе алкоксиаминов на основе нитроксильного радикала SG1.

Одним из самых эффективных контролирующих агентов полимеризации является НР N-(2-метилпропил)-N-(1-диэтилфосфоно-2,2-диметилпропил)-N-оксил, SG1. Он успешно применяется для полимеризации различных мономеров, получения блок-сополимеров, полимеров сложной структуры. Наиболее широко используемым алкоксиамином на основе SG1 является N-(2-метилпропил)-N-(1-диэтилфосфоно-2,2-диметилпропил)-O-(2-карбоксилпроп-2-ил) гидроксилламин (Blockbuilder™, SG1-MAMA, **3d**).

В литературе нет единого мнения о наличии/отсутствии реакции переноса H для алкоксиаминов на основе SG1. В работе Ананченко и колл. показано отсутствие данной реакции.[73] Однако большой избыток свободного SG1 в реакционной среде может стимулировать возникновение H-переноса. Моделирование кинетики РКП НР MMA в присутствии SG1 проведено в работе Дир и колл.[75] Они показали, что большой избыток SG1 способствует реакции переноса атома H, и определили значение $k_{сD} 1.7 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.

Несмотря на то, что диаграмма Фишера предсказывает хороший контроль полимеризации MMA при иницировании **3d**, эффект предконцевого звена и эффект длины цепи, которые возникают как от стерически затрудненного нитроксида, так и от макрорадикала, приводят к чрезмерно большой константе равновесия K. В сочетании с возникновением межмолекулярного H-переноса даже на низком уровне ($k_{сD}/k_c \approx 0.1\%$) контроль полимеризации не достигается. Шарле и соавторы [61] показали, что сополимеризация MMA с около 4% стирола в присутствии SG1 возможна как при температуре 70°C, так и при высокой температуре. В данном случае при использовании сомономера им удалось нивелировать эффект предконцевого звена, что улучшило достижение контролируемого режима полимеризации и увеличило количество «живых» цепей.

Для точного ответа на вопрос о протекании H переноса для алкоксиаминов на основе SG1 в данном разделе анализируется начальная стадия полимеризации MMA – термическое разложение алкоксиаминов на основе SG1 (Рисунок 2.22). Используются те же методы, что и в разделе 2.1.1. Помимо спектроскопии ^1H ЯМР, продукты гомолиза и термолиза алкоксиаминов исследовались методом ^{31}P ЯМР.

Проведенные эксперименты показали, что в дегазированном растворе с остаточной концентрацией кислорода 10^{-5} мбар реакция H-переноса происходит при разложении алкоксиаминов **3b-c** и **3e**, а при разложении алкоксиамина **3d** не было обнаружено продуктов H-переноса. В присутствии кислорода наблюдался побочный продукт алкоксиаминового типа (**3f**-

i). Использование кинетического моделирования позволило оценить величину Н-переноса для **3b** и **3c**.

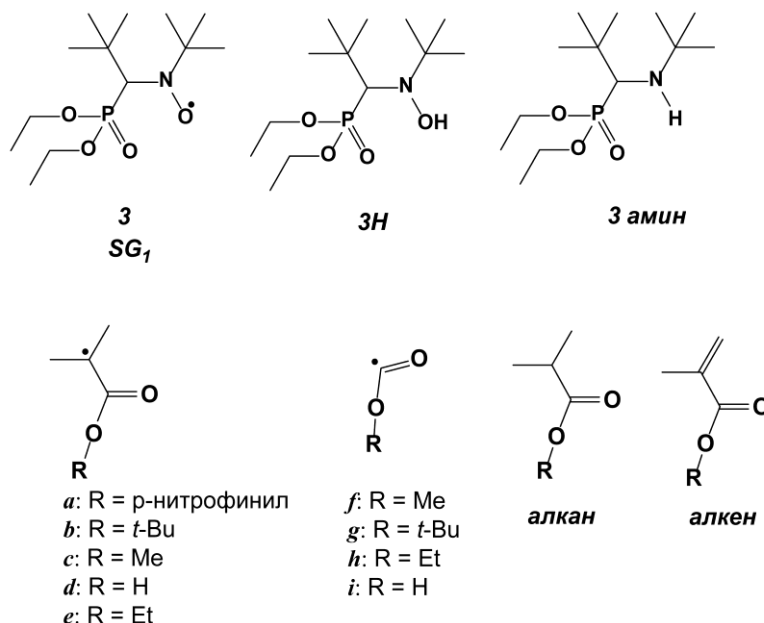


Рисунок 2.22. – Изучаемые алкоксиамины и продукты реакции.

Экспериментальная часть

Общие положения

Алкоксиамины **3a-c** и **3e** синтезировались согласно методике, описанной в работе [176] по реакции между радикалом SG1 и бромидами соответствующей структуры. Алкоксиамин **3d** и нитроксид SG1 получены от Arkema. Нитроксил SG1 очищался хроматографически перед использованием (SiO₂, пентан-этил ацетат градиентное элюирование, 99% чистоты по данным ¹H ЯМР после восстановления). Остальные реагенты и растворители использовались без дополнительной очистки.

Изучение кинетики

Методика изучения кинетики и механизма разложения приведена в разделе 2.1. Эксперименты проводились для растворов алкоксиаминов в бензоле-Д₆. Дегазирование растворов проводилось методом заморозки-откачки-разморозки с использованием стандартного масляного насоса (ост. давление 10⁻³ мбар) и турбомолекулярного насоса (ост. Давление 10⁻⁵ мбар).

Идентификация продуктов разложения алкоксиамина **3d**.

– Разложение **3d** в растворе, дегазированном с помощью масляного насоса.

Эксперимент проводили по стандартной методике. Основные продукты разложения идентифицировали методом ^1H ЯМР и ^{31}P ЯМР и масс-спектрометрией. ^1H ЯМР (300 МГц): 1.13 (9H, s), 1.20 (9H, s), 1.26-1.34 (9H, m), 3.26 (1H, d, 24 Гц), 4.06-4.27 (6H, m), ^{31}P ЯМР 24.7, $M = 368.2198$ ($M + \text{H}^+$, теор 368.2197) – 86%. 14% – фосфаты (^{31}P NMR 9.73, 7.77, 3.79 -2.58), в основном диэтилфосфонат. Также в ^1H ЯМР спектрах наблюдался сигнал ацетона ($\delta = 1.55$ ppm). 14%

– *Разложение **3d** в растворе, дегазированном с помощью турбомолекулярного насоса.*

Основной продукт – диэтилфосфонат (^{31}P ЯМР $\delta = 7.33$ ppm, 85%) и 15% **3a** ($\delta = 24.7$ ppm).

Разложение нитроксила SG1 и соответствующего гидроксилamina 3H.

Литературные данные указывают, что нитроксид SG1 и последующий гидроксилamin SG1-H (**3H**), которые получены после восстановления SG1 в присутствии H-донора, при повышенной температуре нестабильны. Чтобы получить представление о механизме разложения алкоксиаминов на основе SG1, продукты их разложения были исследованы отдельно.

Следует отметить, что стабильность нитроксида SG1 в наших условиях эксперимента достаточна, чтобы не изменять продукты разложения алкоксиamina. Наблюдаемое время полураспада составило 123 часа. Таким образом, продукты разложения SG1 не были исследованы.

Количественное образование диэтилфосфоната наблюдалось при нагревании при $T = 75^\circ\text{C}$, что подтвердило предположение о полном превращении SG1 в **3H** при комнатной температуре в присутствии PhSH в качестве восстановителя нитроксида. Константу скорости разложения **3H** оценили как 0.03 c^{-1} при $T = 75^\circ\text{C}$ (Рисунок 2.23). Следовательно, присутствие диэтилфосфоната в большинстве случаев (см. ниже) является маркером образования **3H** как нестабильного промежуточного соединения.

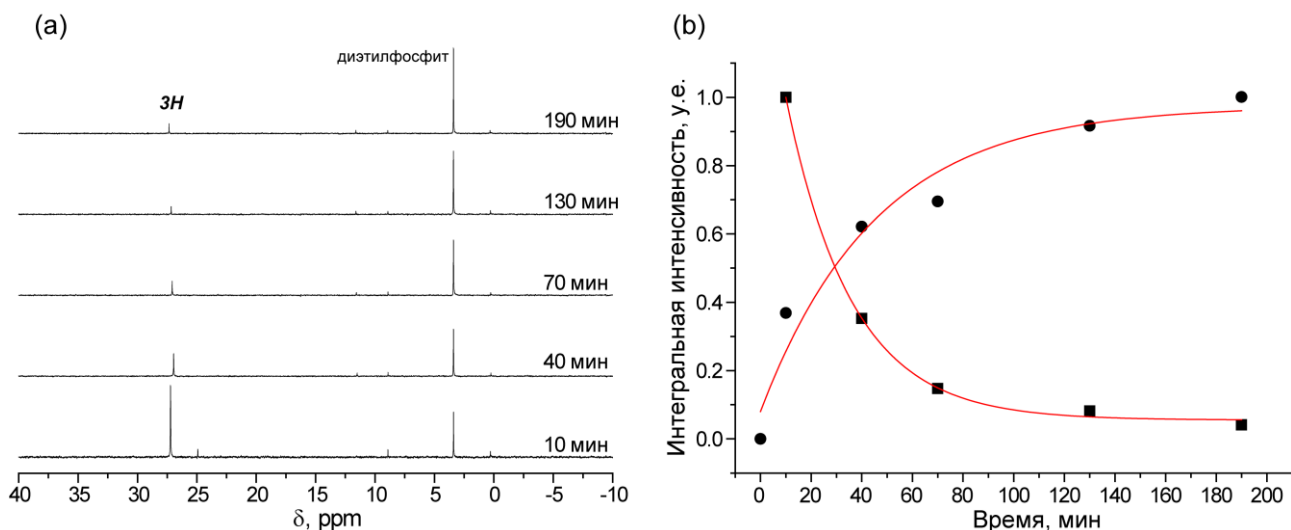


Рисунок 2.23. – (а) ^{31}P ЯМР продуктов разложения **3** в присутствии 20 экв. PhSH. (б) Кинетика разложения **3H** (■) и образования диэтилфосфоната (●) при нагревании **3** в присутствии 20 экв. PhSH. (бензол- D_6 , $T=75^\circ\text{C}$).

Механизм и кинетика разложения алкоксиаминов **3a-e** в присутствии донора атомов водорода.

При разложении алкоксиаминов **3a-e** в присутствии ловушки с помощью ^1H ЯМР (Рисунок 2.24 и Таблица 2.6, строки 1–3) наблюдали количественное образование соответствующего алкана. Таким образом, основным процессом при разложении является гомолиз связи C-ON (реакция 2.1, Рисунок 2.1). В то же время количество образовавшегося гидроксиламина/амина было намного ниже ожидаемого ($\sim 13\text{--}16$ мМ). Следует отметить, что концентрация диэтилфосфоната (4–6 мМ, строки 1–3 в таблице 2.6) обеспечивает правильный масс баланс в соединениях фосфора, поскольку **3H** нестабилен и разлагается с выделением диэтилфосфоната (см. ниже).

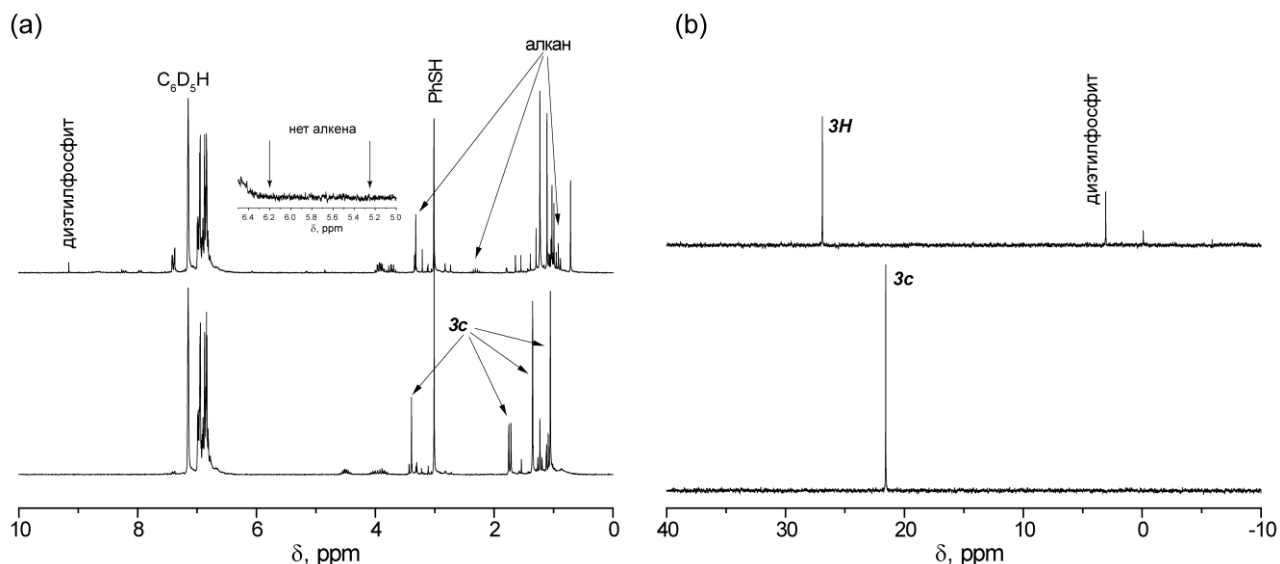


Рисунок 2.24. – ^1H ЯМР (а) и ^{31}P ЯМР (б) до (нижний спектр) и после разложения алкоксиамина $3c$ (0.02 M, бензол- d_6) в присутствии 0.2 M PhSH. $T = 75^\circ\text{C}$. ^1H химические сдвиги (δ , 200 МГц, C_6D_6): $3c$ – 1.07 s 9H, 1.10, 1.24 t 6H, 1.37 s 9H, 1.73, 1.77 s 6H, 3.40 s 3H, 3.94, 4.53 br 4H, алкан – 1.02 d 6H, 2.33 septpl 1H, 3.33 s 3H, алкен – 1.80 br 3H, 5.17, 6.08 br 1H, диэтилфосфонат – 0.93, 1.05 d of tr 6H, 3.75, 3.94 br 4H, 8.29, 9.17 s 1H. ^{31}P химические сдвиги: $3c$ – 22.5 ppm, диэтилфосфонат – 3.02 ppm, SG1-H – 27.0 ppm.

Кинетика распада алкоксиамина в присутствии ловушки была моноэкспоненциальной. Вывод о том, что никакие реакции не конкурируют с C-ON гомолизом, был сделан на основании того, что R(-H) не был обнаружен в системе, и образовалось 100% алкана RH. Таким образом, для трех алкоксиаминов экспериментально измерено значения k_d (Рисунок 2.25 и Таблица 2.7).

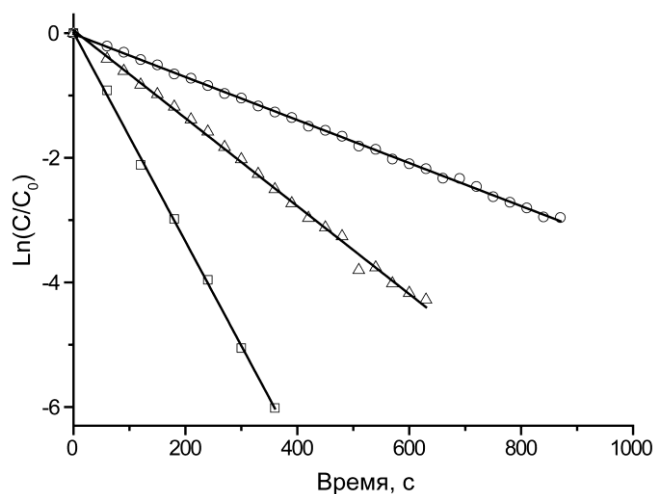


Рисунок 2.25. – (а) Кинетика разложения алкоксиаминов $3b$ - c , $3d$ в присутствии PhSH при 75°C , приведенная в полулогарифмических координатах. \square – $3c$; Δ – $3b$; \circ – $3d$; прямая – линейная аппроксимация экспериментальных точек.

Таблица 2.6. – Продукты реакции термоллиза алкоксиаминов **3a-b**, **3d** в различных условиях.
 Ошибка определения концентрации 0.5 мМ.

Строка	алкоксиамин	Перед термоллизом					После термоллиза									
		[алкоксиамин]	[PhSH]	Остаточное давление, мбар	[TFA]	[HP]	[алкоксиамин]	[PhSH]	[алкан]	[алкен]	[3H]+[3-амин]	[HP]	[диэтилфосфонат]	[диэтил 1-(трет-бутил(R-оксикарбонилокси)амино)-2,2-диметилпропилфосфонат]	Другие продукты	
1	3c	20	240	10 ⁻³	0	0	0	200	19	0	13.5	0 ^e	6	0	0	
2	3b	20	165	10 ⁻³	0	0	0	125	19	0	13	0	6	0	0	
3	3d	20	140	10 ⁻³	0	0	0	105	19	0	16	0	4	0	0	
4	3c	20	0	10 ⁻³	0	0	0	- ^d	0 ^e	5	0 ^e	2	3	14	0	
5	3b	20	0	10 ⁻³	0	0	3	-	0	3	0	2	4	9	2	
6	3d	20	0	10 ⁻³	0	0	1	-	0	<0.5	0	4	8	0	6 ^a	
7	3c	20	0	10 ⁻⁵	0	0	0	-	0	18	0	2	17	<0.5	0	
8	3d	20	0	10 ⁻⁵	0	0	7	-	0	<0.5	0	0	7	<0.5	5	
9	3c	20	0	10 ⁻³	22	0	0	-	0	2	0	0	8	12	0	
10	3d	20	0	10 ⁻³	22	0	0	-	0	<0.5	0	0	5	0	14 ^b	
11	3c	20	0	10 ⁻³	0	40	1	-	0	9	0	- ^c	8	10	0	
12	3d	20	0	10 ⁻³	0	40	4	-	0	1	0	- ^c	4	<0.5	12	

^a Одно соединения с химическим сдвигом ³¹P -0.03 ppm. ^b Большое количество фосфор-содержащих продуктов. ^c не определено. ^d отсутствует в реагентах. ^e ниже предела обнаружения.

Таблица 2.7. – Кинетические параметры разложения алкоксиаминов **3b-c**, **3d** в различных условиях при 75°C.

	Разложение в присутствии PhSH	Разложение в присутствии PhSH и TFA (1.1 экв)	Разложение в растворе без добавок (ост. давление 10 ⁻³ мбар)	Разложение в растворе без добавок (ост. давление 10 ⁻⁵ мбар)
	$k_d \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$ (E_a , кДж/мол)	$k_d' \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$ (E_a , кДж/мол)	$k_{\text{obs}} \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	$k_{\text{obs}}' \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$
3c	15±1 (108.0)	10±1 (109.1)	12±1	3.7±1
3b	3.5±0.5 (112.2)	2.0±0.5 (113.8)	1.8±0.5	-
3d	5.5±0.5 (110.9)	6.0±0.5 (110.6)	2.2±0.3	0.6±0.05

Механизм и кинетика разложения алкоксиаминов **3b-c и **3d** в растворе без донора атомов водорода. Свидетельство протекания реакции H-переноса.**

Эффект Фишера при разложении алкоксиамина в отсутствие ловушки наблюдается в идеальном случае. При этом кинетика разложения алкоксиамина описывается уравнением. (2.3):

$$[RY]_{(t)} = [RY]_{(t=0)} - [RY]_{(t=0)}^{2/3} \cdot \left(\frac{3k_d^2 \cdot 2k_t}{k_c^2} \right)^{1/3} \cdot t^{1/3} \quad (2.3).$$

Разложение происходит быстрее при наличии в системе побочных реакций.

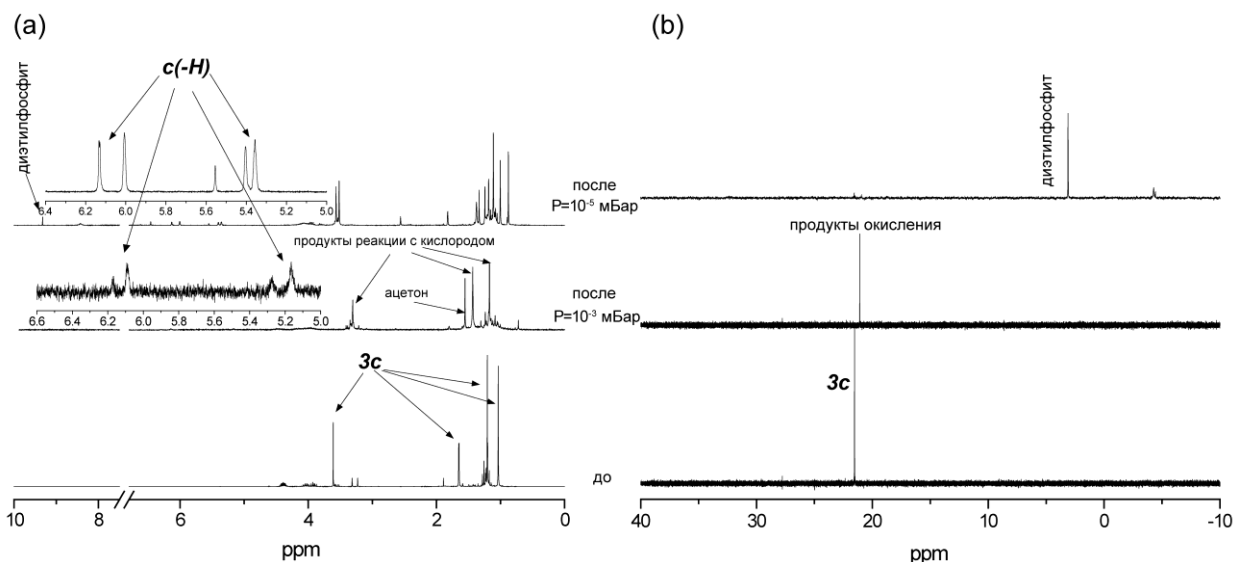


Рисунок. 2.26. – ^1H ЯМР (a) и ^{31}P ЯМР (b) записанные до (нижний спектр) и после (средний и верхний спектр) разложения алкоксиамина **3c** (0.02 М раствор в 1,2-дихлорбензоле – d_4) без ловушки при ост. давлении 10^{-3} мбар (средний) и 10^{-5} мбар (верхний). $T = 75^\circ\text{C}$. ^1H химические сдвиги (δ , 200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$): **3c** – 1.30 s 9H, 1.47 s 9H, 1.91 s 6H 3.47, 3.60 s 1H, 3.87 s 3H, alkene – 6.08, 5.18 br 1H, 1.86 br 2H, диэтилфосфонат – 1.39 db tr 6H, 4.21 br 4H, 8.65, 9.58 s 1H, acetone – 1.55 ppm (s, 6H). ^{31}P химические сдвиги: **3c** – 22.5 ppm, диэтилфосфонат – 3.02 ppm, диэтил-1-(трет-бутил-(метоксикарбонилокси)амино)-2,2-диметилпропилфосфонат (продукт окисления остаточным кислородом) – 22.0 ppm.

Эффект Фишера не наблюдался, когда разложения **3b** и **3c** проводили в отсутствие ловушки в растворах, дегазированных на масляном насосе до остаточного давления 10^{-3} мбар. В этом случае кинетика разложения алкоксиаминов **3b** и **3c** была моноэкспоненциальной. Наблюдаемая скорость разложения оказалась намного медленнее, чем в случае реакции с PhSH (Таблица 2.7 и Рисунок 2.27). В данных экспериментах анализ ^1H ЯМР выявил образование алкенов R(-H), которое нельзя отнести к диспропорционированию алкильных радикалов (реакция 2.4, Рисунок 2.1), так как образования алканов RH не наблюдалось. Следовательно, можно сделать вывод об образовании R(-H) в ходе реакции переноса H.

При исследовании разложения **3c** для раствора, который был дегазирован до низкого остаточного давления (строка 7, Таблица 2.6), 18 мМ алкена и 17 мМ диэтилфосфита наблюдали в хорошем согласии с почти количественной реакцией межмолекулярного H-переноса (реакция 2.5 на Рисунке 2.1) с получением алкена и YH, разлагающихся на диэтилфосфит (смотри выше).

Разложение **3d** (строка 8, Таблица 2.6) в растворе, который был дегазирован до низкого остаточного давления, неожиданно дало резко отличающиеся результаты, поскольку были

обнаружены только следы алкена, а 13 мМ алкоксиамина разложилось, и образовалось 7 мМ диэтилфосфита. Исходя из этих результатов, можно сделать вывод о том, что наличие карбоксильной функциональной группы приводит к различным дополнительным реакциям, протекающим быстрее, чем радикальная реакция Н-переноса. Это приводит к образованию диэтилфосфоната.

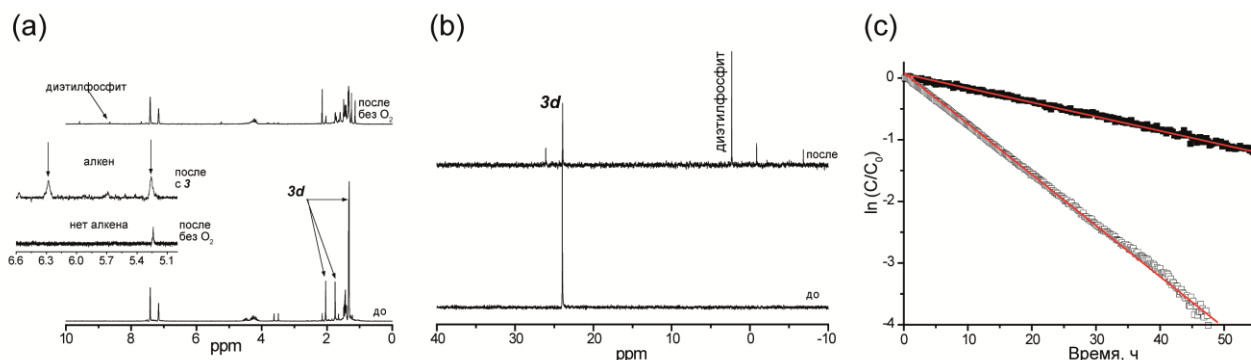


Рисунок 2.27. – ^1H ЯМР (а) и ^{31}P ЯМР (б) записанные до (нижний спектр) и после (верхний спектр) разложения алкоксиамина **3d** (0.02 М раствор в бензоле – D_6) в присутствии PhSH . $T = 75^\circ\text{C}$. (с) Кинетика разложения алкоксиамина отсуствия ловушки при ост. давлении 10^{-3} мбар (\square) и 10^{-6} мбар (\blacksquare), прямая – линейная аппроксимация данных. (а, вставка) ^1H ЯМР после разложения алкоксиамина **3d** в дегазированном растворе и в присутствии 2 экв. SGI . Стрелками показано образование алкена. (5.2, 6.3 ppm). ^1H химические сдвиги (δ , 200 МГц, $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$): **3d** – 1.32 s 9H, 1.33 s 9H, 1.44 db of t 6H, 1.75, 2.04 s 6H, 3.49, 3.62 s 1H, 4.25, 4.47 br 4H, алкен – 1.8 br 2H, 5.2 br 0.5H, 6.3 br 0.5H, диэтилфосфонат – 1.39 db tr 6H, 4.21 br 4H, 8.65, 9.58 s 1H. ^{31}P химические сдвиги: **3d** – 23.8 ppm, диэтилфосфонат – 3.02 ppm.

Отметим удивительный факт: когда разложение **3b** и **3c** (строки 4 и 5, Таблица 2.6) исследовали в растворе, который был плохо дегазирован, количества алкена оказались намного ниже (<5 мМ), чем те, о которых сообщалось для раствора, дегазированного в высоком вакууме (строка 7). При этом разложение алкоксиаминов было больше 17 мМ. Также при $\delta = 24.7$ ppm наблюдали образование нового фосфорсодержащего соединения. Оно было идентифицировано как алкоксиамины **3f** и **3g**, для которых карбоновая группа непосредственно связана с нитроксильной группой. В результате сумма соединений фосфора, а также сумма нового соединения и алкена дают хороший баланс массы. Следует обратить внимание на то, что для **3d** (строка 7, таблица 2.4) были обнаружены только следы алкена, и не было обнаружено для **3i**. Интересно, наблюдалось несколько сигналов ЯМР ^{31}P около 0 ppm. Отсутствие алкена позволяет предположить, что существуют новые пути разложения алкоксиамина, которые позволили бы получить диэтилфосфонат без 3Н в качестве промежуточного соединения (см.

ниже). Отметим, что на образование продуктов (строки 6 и 8, Таблица 2.6) практически не влияет качество дегазации.

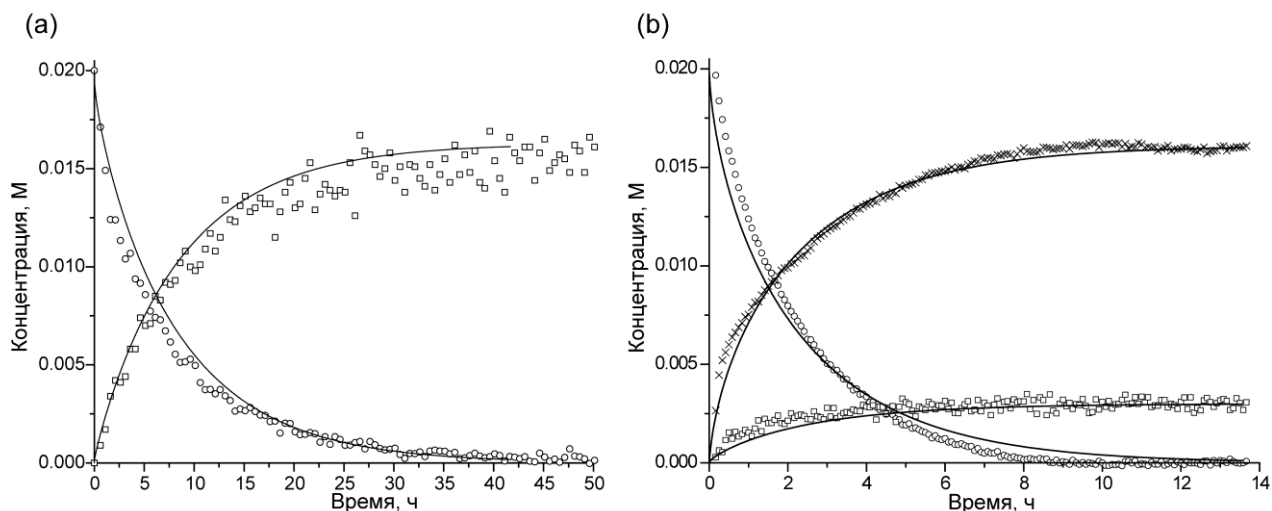


Рисунок. 2.28 – Сравнение численного решения (сплошная линия) и экспериментальной кинетики (символы) для эксперимента по разложению алкоксиамина **3c** без ловушки в растворе, дегазированном до низкого ост. Давления (a) и высокого ост. Давления (b). (○) – алкоксиамин, (□) – алкен, (+) – продукт окисления. Детали приведены в тексте и Таблице 2.5.

Как показано на Рисунке 2.28 в случае алкоксиамина **3d**, в зависимости от условий эксперимента наблюдается образование различных продуктов. Кинетика гомолиза при этом также значительно отличается. Этот факт – свидетельство высокого влияния кислорода на механизм разложения алкоксиаминов на основе SG1.

Чтобы оценить структуру продукта, который образовался при разложении при взаимодействии с остаточным кислородом, было выполнено количественное разложение алкоксиамина **3e** и проведен анализ продукта с помощью масс-спектрометрии, указавший на потерю фрагмента C_3H_6 . Близость структуры продукта окисления и алкоксиамина приводят к тому, что спектры ^{31}P практически не отличаются для данных соединений. 1H , ^{31}P ЯМР и масс-спектрометрия подтверждают образование **3h**. Отметим также, что на механизм разложения не влияет тип сложноэфирной группы в алкильной части алкоксиамина, продукты аналогичного строения наблюдались для всех исследуемых алкоксиаминов.

Влияние добавок кислоты и нитроксильного радикала на кинетику разложения алкоксиаминов **3c и **3d**.**

Для подтверждения возникновения реакции переноса атома Н разложение **3c** и **3d** проводили в присутствии дополнительного нитроксида SG1 (строки 11 и 12, Таблица 2.6), чтобы ускорить перенос атома Н, приводящий к образованию большего количества алкена вдоль разложения.

Эксперимент продемонстрировал, что, когда алкоксиамины **3c** и **3d** разлагаются в присутствии 40 мМ SG1, наблюдается образование 9 мМ и 1 мМ алкена (строки 11 и 12 соответственно в Таблице 2.6). Таким образом, найдено подтверждение, что реакция межмолекулярного Н-переноса происходит как для сложноэфирных, так и для карбоновых фрагментов. А также, что реакция очень низкая и не может конкурировать с другими путями разложения за карбоновый фрагмент.

Разложение **3c** было исследовано в присутствии 1 эквивалента трифторуксусной кислоты (ТФА, строка 9, Таблица 2.7) для того, чтобы проверить влияние карбоксильной функции у **3d**. Обратим внимание на то, что добавление 1 эквивалента ТФА не уменьшало заметно значения k_d для **3b**, **3c** и **3d**. Значения E_a , которые были получены в присутствии ТФА, оказались больше, чем 1.6 кДж/моль, по сравнению с нормальными значениями.

По сравнению с некислотной средой в кислой среде в отсутствие ловушки разложение алкоксиамина **3c** протекало медленнее. Это происходило, очевидно, из-за замедления гомолиза (см. Таблицу 2.7).

Отметим интересный факт: количество алкена, который образуется в присутствии кислоты, меньше по сравнению с некислотными условиями. Для алкоксиамина **3c** показательное уменьшение почти в два раза (Рисунок 2.29 и строки 1 и 9 в Таблице 2.6). Таким образом, присутствие кислоты снижает влияние реакции Н-переноса на разложение алкоксиаминов. Однако присутствие кислоты практически не влияет на разложение **3d** (строки 4 и 10, Таблица 2.6). При этом мы наблюдаем очень слабое изменение скорости разложения (Таблица 2.7). Добавление дополнительной кислоты имеет небольшой эффект, так как **3d** уже несет карбоновую группу.

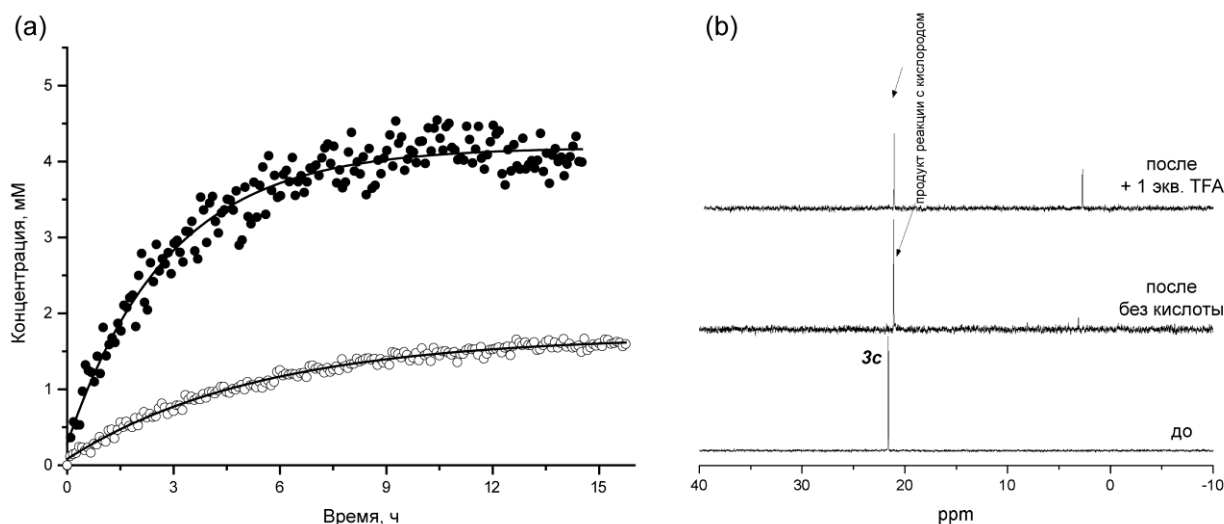


Рисунок.2.29. – (а) Кинетика накопления алкена при разложении алкоксиамина *3c* в отсутствие ловушки при ост. Давлении 10^{-3} мбар в присутствии кислоты (1,1 экв. TFA) (○) и без кислоты (■), сплошная линия – экспоненциальная аппроксимация. (б) ^{31}P ЯМР до (нижний спектр), и после (средний и верхний спектр) разложения алкоксиамина *3c* без ловушки при ост. Давлении 10^{-3} мбар в присутствии кислоты (средний спектр) и без кислоты (верхний спектр). ^{31}P хим. Сдвиги: *3c* – 22.5 ppm, продукт окисления – 22.0 ppm, диэтилфосфит – 3.02 ppm.

Моделирование механизма разложения алкоксиаминов на основе SG1.

Из результатов исследования видно, что при разложении алкоксиаминов на основе SG1 не происходил внутримолекулярный перенос протона.

Для описания кинетики разложения алкоксиаминов на основе SG1 нами предложена схема реакций, приведенных на Рисунке 2.30. Она включает в себя реакцию обратимого гомолиза алкоксиамина (реакции 2.15 и 2.16), перенос атома водорода по радикальному механизму (реакция 2.17), реакцию рекомбинации и диспропорционирования двух алкильных радикалов (реакции 2.19 и 2.20). Кроме того, мы включили реакцию разложения гидроксиламина (реакция 2.18).

Для моделирования кинетики использовались литературные данные по значениям констант скорости, либо данные, полученные выше. Разложение УН не влияет на разложение алкоксиамина. Значение $k_{\text{сD}}$ было оценено из формул (2.4), (2.5):

Описывая влияние кислорода при учете качества дегазации, необходимо добавить реакции с участием кислорода и алкильных радикалов. На Рисунке 2.30 представлены реакции 2.21–2.23. Таким образом, кислород удаляет алкильный радикал с образованием алкилпероксильного радикала (реакция 2.21), последний может вступать в реакцию аналогичным соединением с

образованием диалкилтетраоксида. Затем происходит спонтанное разложение последнего на алкоксильные радикалы и кислород. Возможность отрыва Н алкоксильными радикалами отсутствует, поэтому β -фрагментация становится основным процессом с образованием ацетонового и алкоксикарбонильного радикала. Этот радикал очень быстро реагирует, образуя связь с нитроксидом. Для простоты константа скорости реакции 2.23 предполагалась аналогичной k_c .

Реакция кислорода с алкильными радикалами контролируется практически диффузионно ($10^7 - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Она будет приниматься за $k_1 = 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. При этом влияние этой реакции зависит от количества кислорода и в уравнении (2.9) задается как k_1^* :

$$k_1^* = k_1 \cdot [\text{O}_2] \quad (2.9).$$

По литературным данным, в бензоле концентрация насыщенного кислорода составляет 10–12 мМ. Мы оценили концентрацию кислорода в наших экспериментальных условиях как 10^{-4} M , что не согласуется с наблюдаемым значительным влиянием кислорода на реакционную способность. Однако мы приняли во внимание равновесие газ-раствор из-за присутствия атмосферного газа над жидким образцом, учитывали эту константу концентрации в ходе эксперимента по разложению и предоставляли необходимое количество кислорода для изменения ожидаемого поведения при разложении алкоксиаминов. Поэтому при расчетах, согласно уравнению (2.9), константа скорости реакции алкильных радикалов с кислородом была учтена как мономолекулярная и принята равной $k_1^* = 1.5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$. Константа скорости кросс-рекомбинации алкилпероксила ожидается в диапазоне $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ независимо от алкильного фрагмента. Можно предположить, что реакция распада образующегося диалкилтетраоксида происходит мгновенно.

Значения k_3 были оценены по энергии активации ($E_a = 10\text{--}15 \text{ кДж/моль}$) и предэкспоненциальному фактору $A_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ для β -фрагментации трет-бутоксильного радикала.

Значения изменяли в небольших пределах, чтобы обеспечить наилучшее соответствие экспериментальным данным (см. Таблицу 2.8). На Рисунке 2.28 представлены результаты расчетов.

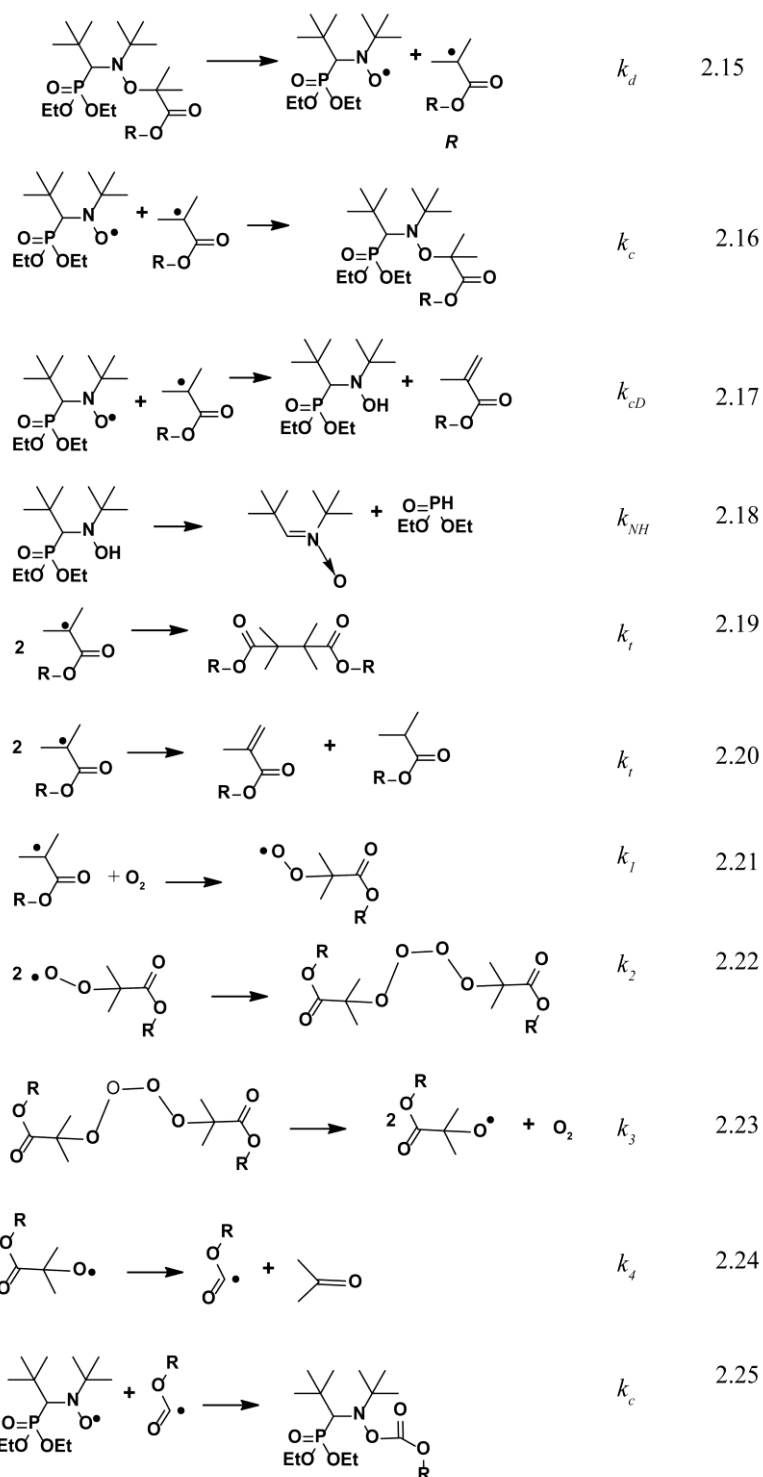


Рисунок 2.30. – Предполагаемая схема реакций, происходящих при гомолизе алкоксиаминов на основе SG1 в присутствии небольшого количества кислорода и при отсутствии кислоты.

Таблица 2.8. – Кинетические параметры, используемые в расчетах.

Константы скорости	1. Разложение $3c$ в присутствии 0 мМ кислорода при остаточном давлении 10^{-5} мбар		2. Разложение $3c$ в присутствии 0.1 мМ кислорода	
	значение	ссылка	значение	ссылка
k_d	0.015 с^{-1}	Наши данные	0.015 с^{-1}	Наши данные
k_c	$1.5 \cdot 10^6 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$	[177]	$1.5 \cdot 10^6 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$	[177]
k_t	$2 \cdot 10^7 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$	[178]	$2 \cdot 10^7 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$	[178]
k_{cD}	$1.7 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$	Определяемый параметр	$1.7 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$	Определяемый параметр
$[O_2]$	0 мМ	-	0.1 мМ	оценка
k_1	-	-	$1 \cdot 10^7 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$	См текст
k_2	-	-	$10^4 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$	[179]
k_3			$5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$	[179]
k_4	-	-	$1 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$	[180]

Реакция переноса H.

Разложение алкоксиаминов на основе SG1 в присутствии ловушки происходит через гомолиз связи C-ON с образованием нитроксида и алкильного радикала и их последующую реакцию с PhSH. Гидроксиламин, который образуется в последней реакции, подвергается разложению с образованием диэтилфосфита. Отметим, что внутримолекулярный H-перенос не был обнаружен во время разложения.

При исследовании разложения в отсутствие ловушки и в дегазированном растворе при малой концентрации остаточного кислорода наблюдалось образование продуктов реакции H-переноса для $3c$, но не для $3d$ (см. ниже). При этом значение k_{cD} было оценено в $1.7 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при 75°C . Эти данные хорошо согласуются со значением, полученными Дир и колл. [75] ($k_{cD} = 1.69 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при 70°C) для процесса H-переноса, происходящего с макрорадикалом

поли-метилметакрилата. Таким образом, на основании литературных данных значения k_c для **3c**, мы оценили вклад реакции переноса атома водорода $f_D = 0.1\%$. Таким образом, согласно литературным данным, реакция переноса атома водорода не должна оказывать заметного влияния на РКП НР метакриловых мономеров.[72]

Для **3d**, который имеет карбоксильную функцию, наблюдалось совсем другое поведение. Были обнаружены только следы алкена (см. ниже). Можно сделать вывод, что особое поведение **3d** обусловлено наличием карбоксильной функциональной группы, которая влияет на протекание побочных реакций.

Эффект дегазирования образца. Влияние кислорода на гомолиз алкоксиаминов на основе SGI.

Мы уже упоминали выше, что образцы дегазировали с использованием турбомолекулярного насоса (ост. давление 10^{-6} – 10^{-5} мбар). В большинстве же исследований дегазацию проводят обычным масляным насосом (10^{-3} мбар). При этом часто эксперимент по полимеризации дегазируется только методом барбатирования инертного газа, такого как азот или аргон. Поэтому, чтобы исследовать роль остаточного кислорода, образцы **3b** и **3c** дегазировали до ост давления 10^{-3} мбар. Наблюдалось резкое различие в образующихся продуктах, так образовывалось небольшое количество алкена (25% вместо 90%) при полной конверсии исходного алкоксиамина, и возникло новое соединение фосфора, идентифицированное как сложный эфир гидроксиламина (**3g** и **3f**). Такие соединения могут быть получены только после реакции алкильных радикалов с кислородом с получением алкилпероксильных радикалов, димеризующихся в тетраоксид. Для них характерен мгновенный распад с образованием алкоксильных радикалов, подвергающихся β -фрагментации с образованием ацильного радикала, который в дальнейшем реагирует с нитроксидом. Данные типы реакций окисления хорошо описаны в литературе. В соответствии с литературными данными и нашими результатами была предложена схема реакций для описания влияния кислорода на разложение алкоксиаминов (Рисунок 2.30). После небольшого варьирования констант скорости, мы получили хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных, что является одним из подтверждений предложенной схемы.

Отметим также, что к неправильной интерпретации результатов может привести тот факт, что новые алкоксиамины демонстрируют очень близкие сдвиги ЯМР ^{31}P по отношению к исходным материалам.

Мы исследовали теоретически, как изменится кинетика разложения алкоксиамина согласно схеме реакций на Рисунке 2.30, если изменять количество кислорода. (Рисунок 2.31a) С

увеличением концентрации кислорода происходит рост скорости распада алкоксиамина. Известно, что насыщенная концентрация кислорода в органических растворителях может достигать 8–10 мМ. Таким образом, дегазирование образца является ключевым моментом, оказывающим значительное влияние на интерпретацию результатов изучения реакции переноса атома водорода.

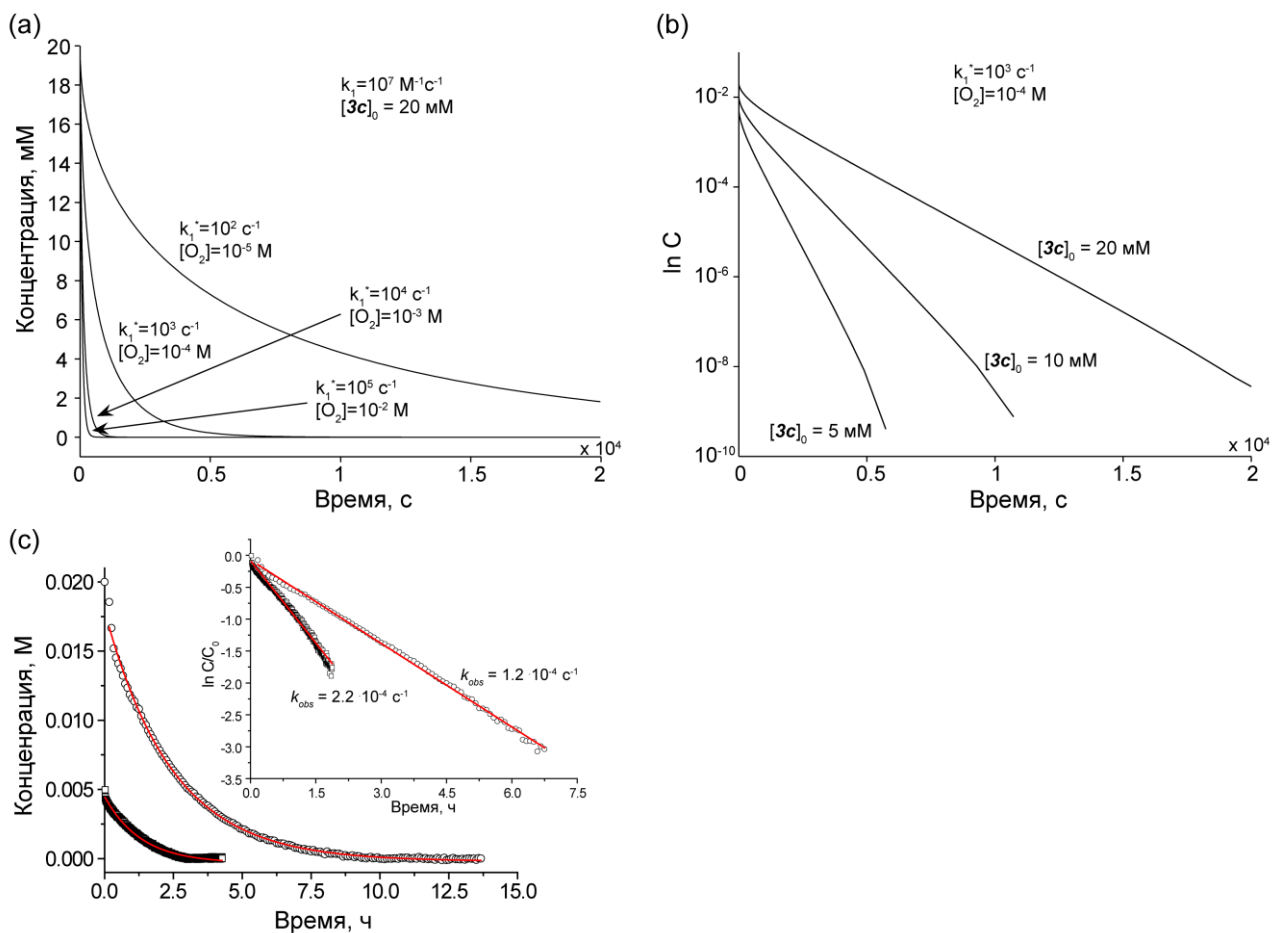


Рисунок.2.31. – Рассчитанная кинетика гомолиза алкоксиамина 3с (а) при начальной концентрации 0.02 М и в присутствии различных концентраций кислорода (б) при концентрации кислорода 0.1 мМ и различных начальных концентрациях алкоксиамина. Кинетика рассчитывалась при численном решении кинетики схемы реакций, приведенных на Рисунке 2.30. Значения констант скорости приведено в Таблице 2.8. Значения концентраций кислорода и алкоксиамина приведены на рисунке. (с) Экспериментальная кинетика разложения алкоксиамина 3с (5 мМ (\square) и 20 мМ (\circ)) без ловушки при концентрации кислорода 0.1 мМ. Наблюдаемые значения констант скорости приведены на рисунке.

Также было исследовано влияние концентрации алкоксиамина при постоянной концентрации кислорода, потому что количество кислорода не может быть строго контролируемо (Рисунок 2.31b). Подтвердилось, что распад алкоксиамина становится более

быстрым с уменьшением концентрации. При проведении экспериментов с концентрациями 20 мМ и 5 мМ алкоксиамина **3c**, как и ожидалось, наблюдалось 2-кратное снижение наблюдаемой константы скорости гомолиза. Это в очередной раз демонстрирует надежность и достоверность предложенной схемы.

Влияние кислоты на протекание реакции H-переноса.

Влияние кислоты на скорость на гомолиз алкоксиаминов изучается в Главе 3. Кроме того, в литературе отмечается, что в ряде случаев происходит улучшение контролируемого характера полимеризации различных мономеров в кислых условиях. Одним из факторов может являться то, что некоторые нитроксилы становятся нестабильными в кислых условиях. Отсюда – уменьшение концентрации нитроксида будет уменьшать возникновение обратной реакции, а также побочных реакций.

Мазарин и др.[64] недавно показали, что протонирование нитроксидного фрагмента замедлит гомолиз и, таким образом, будет способствовать побочным реакциям. Например, разрыву связи C-C.

Отсутствие влияния кислоты на k_d алкоксиамина достаточно хорошо изучено и описано в литературе. То, что некоторые нитроксиды являются нестабильными в кислых условиях, хорошо известно. Отсюда – уменьшение концентрации нитроксида будет уменьшать возникновение обратной реакции, а также побочных реакций. Помимо этого, разложение нитроксида приводит к образованию нескольких побочных продуктов (не идентифицированных здесь). Эти продукты могут поглощать алкильные радикалы по-разному, подавляя образование алкена. Недавние результаты, Ансонг и колл., [181] подтверждают это. Они показали, что РКП НР ММА был возможен с ТЕМПО в присутствии кислоты.

3d несет карбоксильную функцию в алкильном фрагменте, поэтому он играет роль дополнительной кислоты для **3c**, приводя к подавлению реакции переноса атома водорода.

Заключение

В настоящей главе проведено изучение побочных реакций, протекающих совместно при гомолизе С-ОН связи в алкоксиаминах. Среди прочих, выделена реакция переноса Н, которая характерна для третичных С-центрированных радикалов и нитроксидов. Именно за счет данной реакции не удавалось до сих пор провести гомо-полимеризацию по механизму РКП НР для метакриловых мономеров.

Нами были рассмотрены два пути данной реакции: (1) радикальный и (2) внутримолекулярный. Предложен экспериментальный метод анализа механизма реакции для конкретной структуры алкоксиамина, основанный на определении продуктов реакции термолиза в различных условиях методом ^1H ЯМР. Данный метод также позволяет измерять кинетические параметры реакции гомолиза алкоксиаминов и побочных реакций.

Было проведено изучение механизма и кинетики побочной реакции Н-переноса для ряда алкоксиаминов на основе НР различной структуры и выявлены основные закономерности протекания данных реакций. Мы показали, что скорость реакции переноса Н уменьшается с увеличением стерической затрудненности нитроксильного фрагмента алкоксиамина. Таким образом, для успешного проведения РКП НР метакриловых мономеров необходимо использовать нитроксид, имеющий стерически объемные заместители. Кроме того, этот нитроксид должен обладать достаточной термической стабильностью.

В качестве контролирующего агента РКП НР ММА нами был предложен нитроксильный радикал ряда 2Н-имидазола, для которого вклад реакции Н-переноса мал. Эксперименты по изучению кинетики полимеризации, изменению M_n от конверсии мономера показали, что при использовании 16е в качестве инициатора РКП НР ММА удается провести полимеризацию в контролируемом режиме с образованием низкодисперсного поли-ММА. Полученный полимер содержит достаточное количество (90%) концевых нитроксильных заместителей («живых» цепей), что позволяет синтезировать блок-сополимеры с другими мономерами. Для примера был синтезирован поли-(ММА)-б-поли-(стирол). Предложенный контролирующий агент также эффективен в полимеризации стирола, так как позволяет проводить этот процесс в контролируемом режиме с образованием низкодисперсного полистирола, пригодного для синтеза блок-сополимеров.

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ IN SITU ИЗМЕНЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ В РКП НР

3.1 Протонирование функциональных заместителей алкоксиаминов как метод влияния на кинетические параметры РКП НР

Введение

Одной из актуальных задач РКП НР является поиск медиатора полимеризации широкого круга мономеров. Как мы видели ранее, НР, подходящие для полимеризации одних мономеров, не всегда оказываются эффективными в РКП других. Недавно в работках Риззардо и колл. [65, 66] было предложено использовать RAFT-агенты, содержащие протонируемые группы. При протонировании происходило значительное изменение параметров обратимой активации/деактивации агента, что позволило проводить полимеризацию так называемых «более активированных мономеров» и «менее активированных мономеров» в контролируемом режиме с использованием одного RAFT-агента.

Данный раздел посвящен исследованию рН-переключаемых контролирующих агентов РКП НР. В качестве объектов нами были выбраны рН-чувствительные нитроксильные радикалы, содержащие одну или несколько протонируемых функциональных групп, а также алкоксиамины, содержащие протонируемые функциональные группы в алкильной части (Рисунок 3.1). НР и алкоксиамины на их основе синтезированы в Лаборатории азотистых соединений НИОХ СО РАН. [182] рН-чувствительные НР, содержащие несколько протонируемых групп, могут подвергаться ступенчатому протонированию, что проявляется в изменении константы сверхтонкого взаимодействия (a_N) от кислотности среды. Следовательно, происходит изменение спиновой плотности на атоме азота НР. Следовательно, можно ожидать, что это будет оказывать влияние на скорость гомолиза алкоксиаминов и рекомбинации НР и алкильных радикалов. Как было показано в работе [183], введение полярных групп в нитроксильный и в алкильный фрагменты алкоксиамина приводит к изменению энергии активации гомолиза.

Для исследуемых НР и алкоксиаминов определяли рКа протонируемых групп методами ЭПР и ЯМР соответственно. С учетом этих значений мы выбирали регионы рН для измерения констант скорости гомолиза.

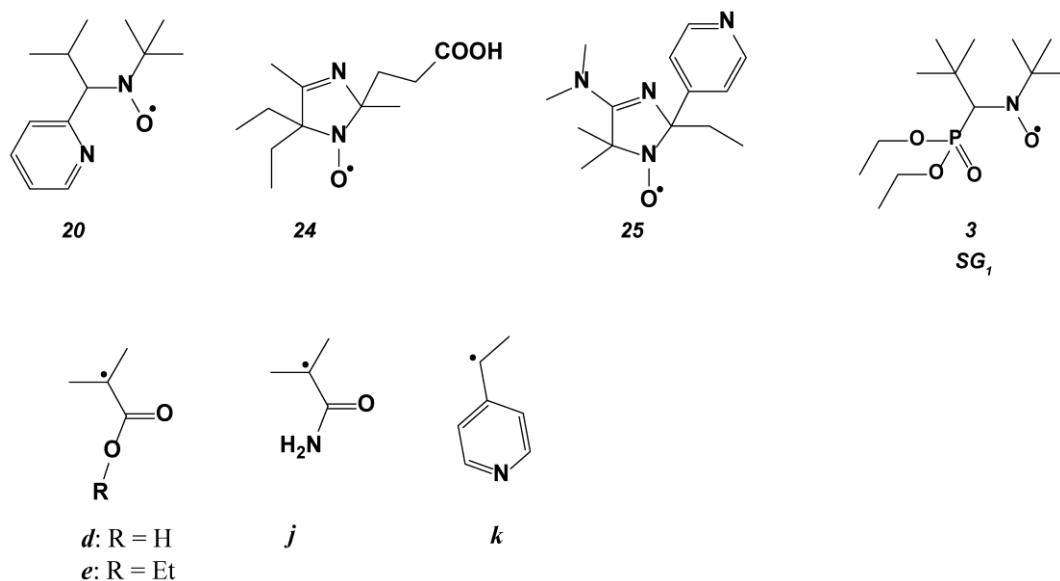


Рисунок 3.1. – *pH*-чувствительные НР и алкильные заместители, входящие в структуру изучаемых алкоксиаминов.

Экспериментальная часть

Материалы

Дейтерированные растворители (о-дихлорбензол-Д₄ (Euriso-top), вода-Д₂ (Астрахим), бензол-Д₆), ловушки алкильных радикалов и восстановители НР (тиофенол (Экрос), трис-триметилсилилсилан (Fulka), аскорбиновая кислота (Aldrich)) использовались без дополнительной очистки. Мономеры (ММА (Aldrich), акриловая кислота (Fulka)) перегонялись в вакууме для очистки от стабилизаторов. 4-стиролсульфонат натрия, акриламид, акрилат натрия (Aldrich) использовались без дополнительной очистки.

Алкоксиамины **20d** и **21d** были синтезированы согласно стандартной методике [184] в лаборатории института Эколь Нормаль Супериор проф. Марксом. Алкоксиамины **23d**, **24d**, **25d**, **25e** и **25k** были синтезированы согласно методике Матяшевского [162] в лаборатории гетероциклических соединений НИОХ СО РАН к.х.н. И.А. Кирилюком. Алкоксиамин **22d** был синтезирован автором настоящей диссертации согласно стандартной методике [185, 186]. Схема синтеза приведена на Рисунке 3.3. Растворители для синтеза – метиловый эфир 2-бromo-2-метилпропионовой кислоты, металлическая медь, бромид меди, *N,N,N',N',N''*-пентаметилдиэтилен триамин (ПМДЭТА) (Aldrich) – были использованы без дополнительной очистки.

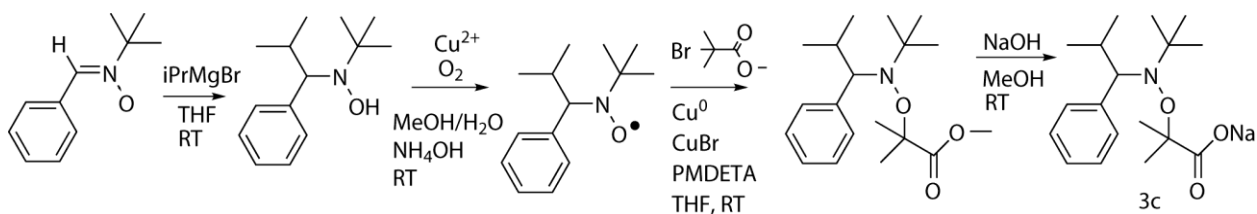


Рисунок 3.2. – Синтез алкоксиамина **22d**.

22d (^1H , 300 MHz, CDCl_3 , δ) (^{13}C 100 MHz, CDCl_3 , δ): isomer 1 162.7 ($\underline{\text{C}}(\text{O})\text{-Ome}$) 137.4, 131.6, 127.7, 126.7 ($\underline{\text{Ph}}$ -), 76.3 ($\text{NO-}\underline{\text{C}}(\text{Me})_2$ -), 74.4 ($\underline{\text{C}}(\text{Me})_3$), 72.9 ($\text{N-}\underline{\text{CH}}(iPr)(\text{Ph})$), 52.1 ($\text{C}(\text{O})\text{-O-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 31.4 ($(\text{Ph})\text{CH-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{Me})_2$), 28.7 ($\text{N-C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 26.3 ($\text{NO-C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 22.3 ($(\text{Ph})\text{CH-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); izomer 2 163.3 ($\underline{\text{C}}(\text{O})\text{-Ome}$), 136.7, 130.7, 128.4, 127.1 (Ph), 77.1 ($\text{NO-}\underline{\text{C}}(\text{Me})_2$ -), 74.4 ($\underline{\text{C}}(\text{Me})_3$), 72.2 ($\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}(iPr)(\text{Ph})$), 52.0 ($\text{C}(\text{O})\text{-O-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 31.0 ($(\text{Ph})\text{CH-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{Me})_2$), 28.7 ($\text{N-C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 26.4 ($\text{NO-C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 22.6 ($(\text{Ph})\text{CH-CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); m/z (th) 322.2377, m/z (exp) 322.2379 (+ 0.2 Da) – $[\text{M}+\text{H}]^+$

Изучение структуры алкоксиаминов в зависимости от pH

Метод ^1H ЯМР был использован для изучения изменения структуры алкоксиаминов в зависимости от протонирования/депротонирования функциональных групп. Исследовались 0.02 М растворы алкоксиаминов в D_2O и в C_6D_6 . Изменение pH проводили с помощью добавления NaOD и DCl. Сигнал протонов третбутилового спирта использовался в качестве внутреннего стандарта. В органических растворителях стандартом служил сигнал остаточных протонов растворителя, кислотность изменялась путем добавления трифторуксусной кислоты или твердого NaOH.

Определение констант рKa функциональных групп алкоксиаминов **24d**, **25d**, **25j**, **25e**, **3l**

Константы pK_a функциональных групп алкоксиаминов определялись методом ^1H ЯМР для 0.02 М растворов алкоксиаминов в D_2O (алкоксиамины **24d**, **25d** и **25j**) и в эквиобъемной смеси D_2O и CD_3OD (алкоксиамины **25e** и **3l**). Для получения различных форм алкоксиаминов в воде pH раствора изменялся с помощью добавления NaOD и DCl.

Кроме того, для соединений **25d** и **25e** аналогичное исследование было проведено методом оптической спектроскопии. Измерения проводились на спектрофотометре Agilent 8453E в 3 мл фотометрической кювете. В качестве растворителя использовалась вода и смесь воды и этанола (1:1) в случае с **25d** и **25e** соответственно. Изменение зависимости физической величины Γ от pH (Γ : химический сдвиг протонов сигнала ЯМР δ , оптическое поглощение OD, константа скорости гомолиза k_d) при протонировании функциональных групп алкоксиаминов описываются соотношениями (3.1) при одном значении pK_a и (3.2) при двух pK_a . Вывод формул 3.1 и 3.2 приведён в Приложении 1.

$$\Gamma(pH) = \Gamma_{H^+} + \frac{\Gamma - \Gamma_{H^+}}{1 + 10^{pK_a - pH}} \quad (3.1)$$

$$\Gamma(pH) = \frac{\Gamma_{H_2^{2+}} + \Gamma_{H^+} \times 10^{pK_{a1} - pH} + \Gamma \times 10^{pK_{a1} + pK_{a2} - 2pH}}{1 + 10^{pK_{a1} - pH} + 10^{pK_{a1} + pK_{a2} - 2pH}} \quad (3.2)$$

Измерение константы скорости гомолиза k_d методом ЭПР

Для измерения k_d алкоксиаминов методом ЭПР проводили термолиз 10^{-4} М растворов алкоксиаминов в C_6H_5Cl в датчике ЭПР-спектрометра Bruker EMX. Кислород, растворенный в хлорбензоле, использовался для необратимой реакции с алкильными радикалами. Так как НР не реагируют с кислородом, их накопление в качестве аналитического сигнала. Протонированные формы НР готовили добавлением 1, 2 или 10 эквивалентов трифторуксусной кислоты. Депротонированные формы получали добавлением избытка сухого NaOH к раствору алкоксиамина, который отфильтровывали после выдерживания в течение 1 часа.

Измерение константы скорости гомолиза k_d методом ЯМР

Константы скорости гомолиза k_d алкоксиаминов определялись по изменению интегральной интенсивности сигналов ЯМР алкоксиамина при термолизе 0.02 М раствора в D_2O , $C_6D_4Cl_2$ или C_6D_6 в датчике ЯМР спектрометра (Bruker Avance 200 с термоприставкой BVT-2000). 40-кратный избыток аскорбиновой кислоты (в случае экспериментов в воде) или триметилсилилсилана (ТТМСС) (в случае экспериментов в органических растворителях) использовались в качестве ловушки алкильных радикалов/ восстановителя нитроксидов. Константы скорости реакции аскорбиновой кислоты/аскорбата натрия с третичным алкильным радикалом $k_{red}(AA-R) < 1 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. [187], для ТТМСС константы скорости реакции с алкильным радикалом $k_{red}(TTMSS-R) = 8 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. [188] рН раствора создавали добавлением растворов NaOD или DCl.

Стабильность нитроксильных радикалов

Для определения термической стабильности НР проводили нагревание 10^{-4} М растворов в хлорбензоле (без кислорода) в датчике ЭПР спектрометра. Кислотность растворов изменяли добавлением трифторуксусной кислоты или избытка сухого NaOH. НР считали стабильным, если в течение 3 часов второй интеграл спектра ЭПР раствора не уменьшался более, чем на 10%.

Методы расчета структуры, электронной энергии и термодинамических потенциалов

Ввиду достаточно больших размеров исследуемых соединений (около 25 атомов второго периода), для теоретического исследования гомолиза алкоксиаминов в зависимости от протонированного состояния использовалась теория функционала плотности (Density Functional Theory, DFT). Для расчетов термодинамических потенциалов (энтальпия реакции, свободная энергия Гиббса и т. Д.) в основном использовался недавно предложенный функционал M06-2X, [189] разработанный специально для расчетов термодинамических величин (теплоты реакций и активационных барьеров) с точностью, близкой к экспериментальной (≤ 8.4 кДж/моль). Стоит отметить, что в недавней работе [190] было показано, что функционал M06-2X демонстрирует наилучшие результаты среди методов DFT для расчетов термодинамики реакций гомолиза алкоксиаминов. В то же время, один из наиболее широко распространенных функционалов B3LYP систематически сильно занижал энергию процесса гомолиза (в среднем на ~ 63 кДж/моль). [190]

Расчеты электронной энергии были выполнены в два этапа: оптимизация геометрии и расчёт колебательных частот проводились методом M06-2X/6-31G(d), а затем с использованием того же функционала и большего базиса (M06-2X/6-311++G(2df,p)) проводился расчёт электронной энергии с геометрией, оптимизированной на предыдущем шаге.

Для конфигураций, отвечающих реагентам и продуктам реакций, были рассчитаны колебательные частоты, которые необходимы для того, чтобы установить действительно ли найденные нами структуры отвечают минимуму энергии (отсутствие мнимых частот). Кроме того, эти частоты были использованы для расчета соответствующих статсумм. Термодинамические потенциалы (например, энтальпия, свободная энергия Гиббса и т.п.) рассчитывались с помощью стандартных формул статистической физики. [191]

Влияние растворителя на термодинамику и константы скорости элементарных реакций было учтено в предположении, что в растворе происходят те же элементарные процессы, что и газовой фазе, а наличие сольватации приводит к дополнительному вкладу ΔG_{solv} в свободную энергию реагентов и продуктов. Для расчета ΔG_{solv} была использована модель поляризованного континуума (Polarized continuum model, PCM) [192] в рамках метода M06-2X/6-311++G(2df,p). Для учета влияния среды в рамках данной модели на каждом атоме строятся сферы, объединение которых представляет собой полость, занимаемую молекулой в сплошной среде с заданным значением диэлектрической проницаемости. Поверхностный заряд на сфере вычисляется самосогласованным образом при расчете волновой функции молекулы. Свободная

энергия ΔG_{solv} рассчитывается исходя из найденного распределения зарядов на сферах и параметров модельной среды.

Ранее в ряде работ было показано,[193] что для более точных расчетов свободной энергии сольватации в водных растворах необходим учет нескольких молекул растворителя (воды) в явном виде. Поэтому в наших расчетах первоначально проводилась оптимизация геометрии и расчет энергии водородно-связанных комплексов исходных соединений с тремя молекулами воды, а влияние других молекул растворителя учитывалось в рамках модели РСМ.

Константы скорости элементарных реакций в растворе могут быть в принципе рассчитаны в соответствии с формулой теории переходного состояния (ТПС):

$$k_{TST} = \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{kT}\right),$$

где Q^\ddagger и Q - статсуммы, соответственно, переходного состояния и реагентов, а E_0 – высота барьера реакции. В то же время, для реакций радикального распада алкоксиаминов, изучаемых в данной работе, на сечении поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль координаты реакции отсутствует активационный барьер. В таких случаях обычно используется вариационная теория переходного состояния (ВТПС). Согласно ВТПС за переходное состояние принимается точка на сечении ППЭ, в которой достигается максимум величины ΔG . Такие расчеты требуют сканирования ΔG вдоль координаты реакции и являются достаточно затратными. Тем не менее, как правило, для серии однотипных реакций величины ΔG^\ddagger коррелируют с ΔG^{reac} . Поскольку нашей целью было изучение изменения константы скорости реакции одного соединения в различных состояниях протонирования, мы коррелировали экспериментальные константы скорости с расчетными свободными энергиями Гиббса соответствующих реакций.

Большая часть квантовохимических расчетов в рамках данной работы проводились с использованием пакета программ Gaussian-09.[194]

Результаты и обсуждение

3.1.1 Зависимость структуры рН-чувствительных НР и алкоксиаминов на их основе от протонирования/депротонирования функциональных групп.

Определение значений pK_a протонирования функциональных групп в нитроксильных радикалах методом ЭПР и алкоксиаминах методами ЯМР и оптической спектроскопии.

Исследуемые нитроксилы **24** и **25** имеют два протонируемых заместителя: азот в 3-м положении имидазолинового кольца и карбоксильную группу – первый, и амидиновый и пиридиновый заместитель – второй.

При протонировании функциональных групп происходит изменение констант СТВ a_N согласно уравнениям (3.1) и (3.2) в случае одной и двух функциональных групп соответственно. [195] [182]

Мы провели экспериментальное исследование изменения констант СТВ для исследуемых радикалов методом ЭПР. Отметим, что НР **25** описан в литературе. Для него при значениях рН 1 – 12.5 происходит изменение константы сверхтонкого взаимодействия a_N от 1.39 мТ до 1.53 мТ, исходя из чего в работах [196, 197] были определены значения pK_a 5.08 и 2.86 для амидиновой и пиридиновой групп соответственно. [196, 197]

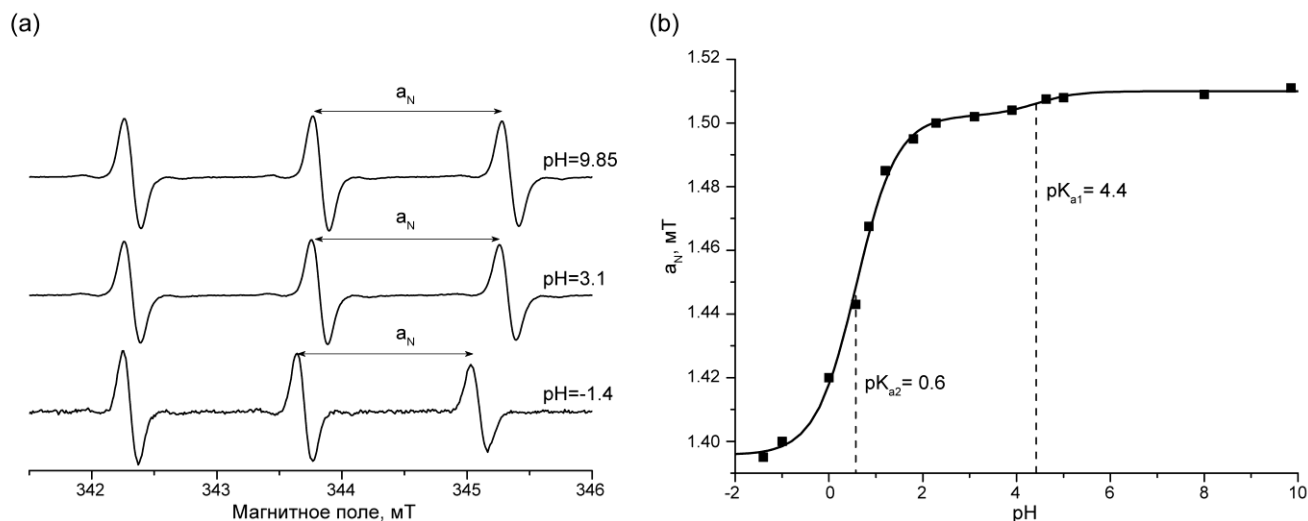


Рисунок 3.3. – (а) Изменение ЭПР спектра НР **24** от рН и (б) кривая титрования НР **24**, полученная как зависимость a_N от рН (символы), с аппроксимацией по уравнению (3.2).

Значения pK_a приведены на рисунке.

При исследовании раствора НР **24** методом ЭПР было установлено, что изменение рН раствора от 0 до 9.5 приводит к увеличению a_N от 1.39 мТ до 1.51 мТ. Таким образом, по

уравнению (3.2) удалось определить значения pK_a 0.6 и 4.4, соответствующие протонированию имидазолинового азота и карбоксильной группы соответственно. (Рисунок 3.3)

Алкоксиамины **3l**, **20d**, **23d**, **24d** и **25d,e** содержат протонируемые заместители, таким образом, при изменении pH их растворов будет происходить последовательное протонирование заместителей, что приводит к изменению распределения электронной плотности, и, как следствие, к изменению химических сдвигов сигналов ЯМР.

Алкоксиамина **3l** содержит одну протонируемую группу, поэтому возможно только две различные формы: **3l** и **3lH⁺**. При понижении pH раствора от значения 6.7 до 3.0 происходит изменение хим. сдвига сигналов протонов, относящихся к пиридиновому заместителю в алкильной части алкоксиамина от 8.4 до 8.7 ppm и 7.32 до 7.95 ppm соответственно. (Рисунок 3.4) Было определено значение $pK_a = 4.7$ пиридиновой группы алкоксиамина **3l** с использованием уравнения 3.1. Отметим, что данное значение является характерным для замещенных пиридинов.

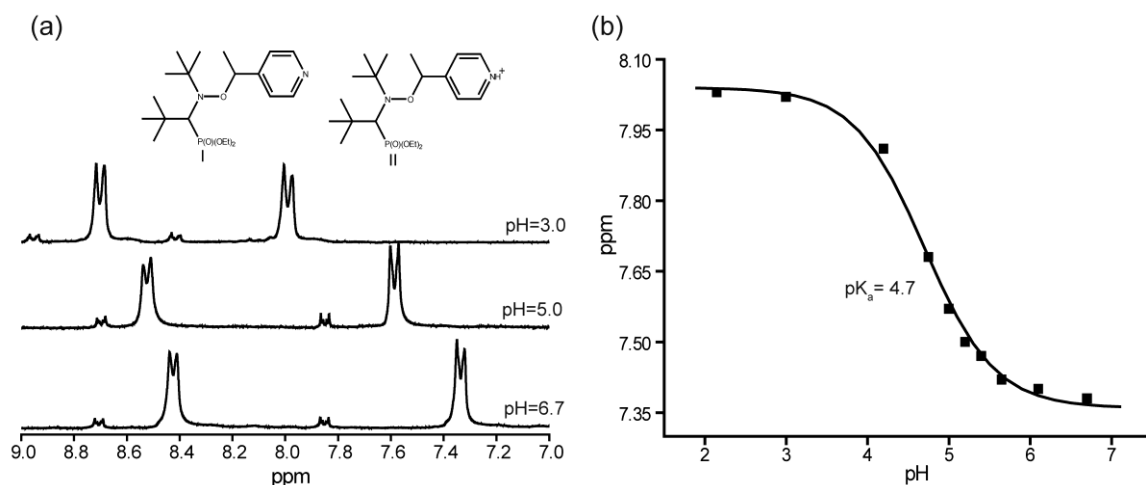


Рисунок 3.4. – (a) Изменение хим. сдвигов сигналов протонов пиридиновой группы **3l** при различных значениях pH, измеренное методом 1H ЯМР, (b) экспериментальная зависимость хим. сдвига сигнала протонов пиридиновой группы алкоксиамина **3l** от pH и аппроксимация, полученная по уравнению (3.1)

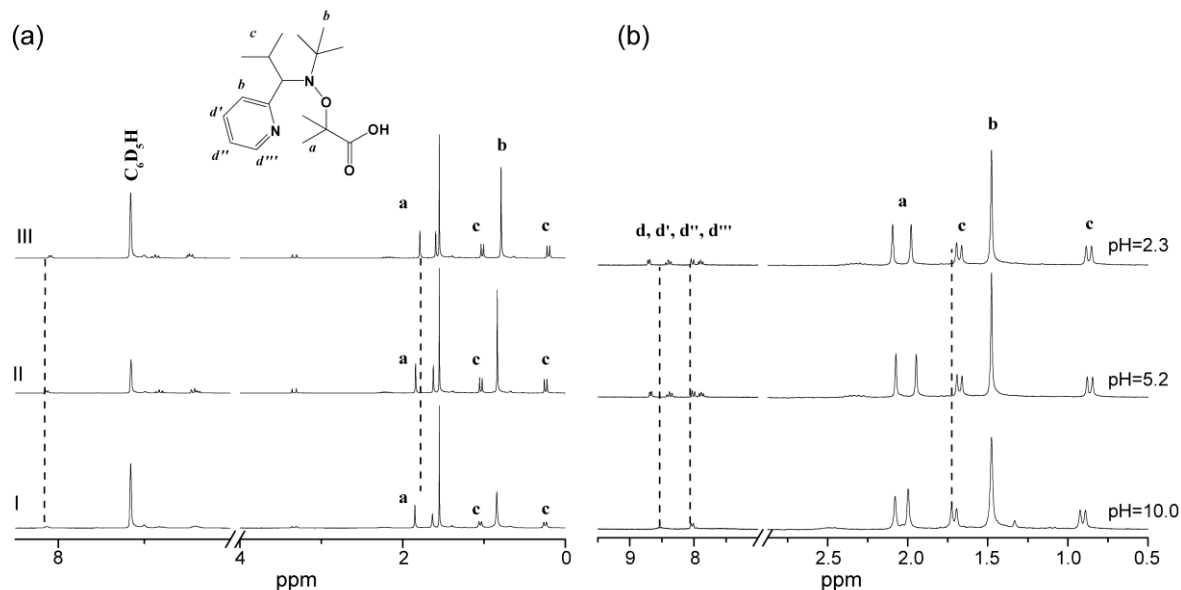


Рисунок 3.5. – ^1H ЯМР форм алкоксиамина **20d** в зависимости от кислотности среды в C_6D_6 (a) и D_2O при различных значениях pH (b).

Алкоксиамин **20d** содержит 2 протонируемые группы: 2-пиридиновый заместитель в нитроксильной части и карбоксильный – в алкильной. При изменении pH происходит их последовательное протонирование. Изменения происходят как в водном растворе, так и в растворе бензола- D_6 . (Рисунок 3.5)

Алкоксиамин **24d** содержит 3 протонируемых заместителя. Для него удастся определить pK_a протонирования отдельных функциональных групп при исследовании зависимости хим. сдвига от pH соответствующих сигналов ЯМР. (Рисунок 3.6) Один характерный перегиб наблюдается и для кривой титрования, построенной по значениям хим. сдвигов сигналов протонов **a** метильных групп алкильной части. Кривая титрования, построенная по изменению хим. сдвига сигнала протонов метильной группы **b** (Рисунок 3.6b), также имеет один перегиб, соответствующий значению pK_a протонирования имидазольного кольца. Для кривой титрования, построенной по хим. сдвигу протонов **d**, наблюдаются два перегиба, соответствующих протонированию имидазольного кольца и карбоксильной группы в нитроксильной части. Соответствующие значения pK_a равны 3.6 и 5.7 соответственно (Рисунок 3.6b).

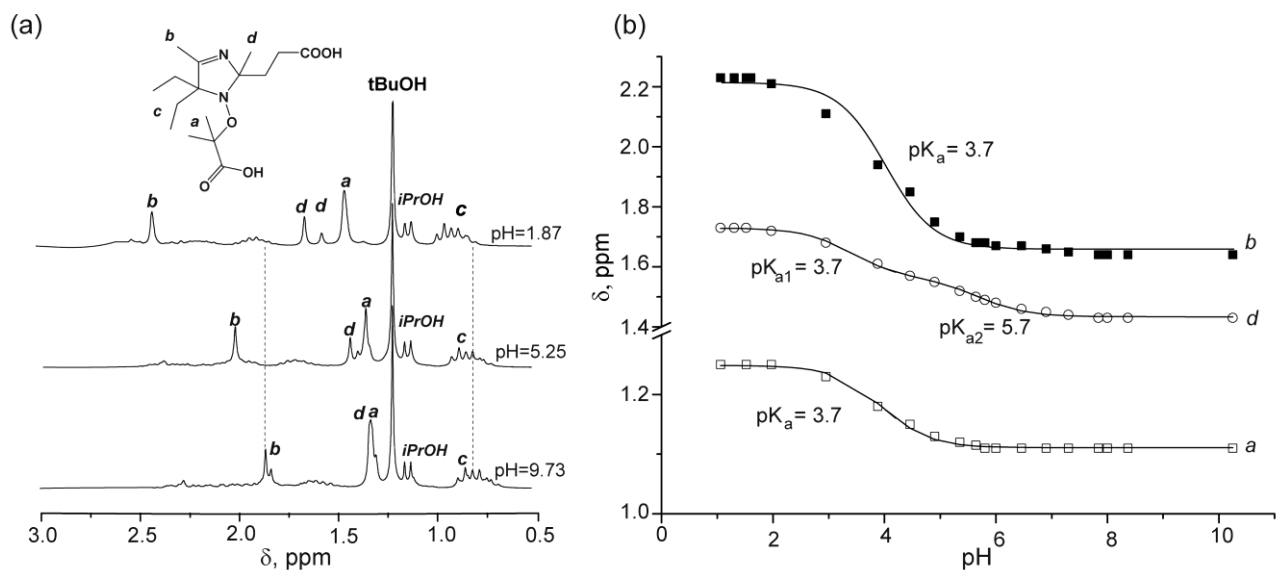


Рисунок 3.6. – (a) ^1H ЯМР **24d** алкоксиамина в зависимости от рН, (b) изменение химических сдвигов сигналов протонов функциональных групп *a*, *b*, *d* (рисунок (a)) алкоксиамина в зависимости от рН и аппроксимация этой зависимости согласно уравнениям (3.1) и (3.2).

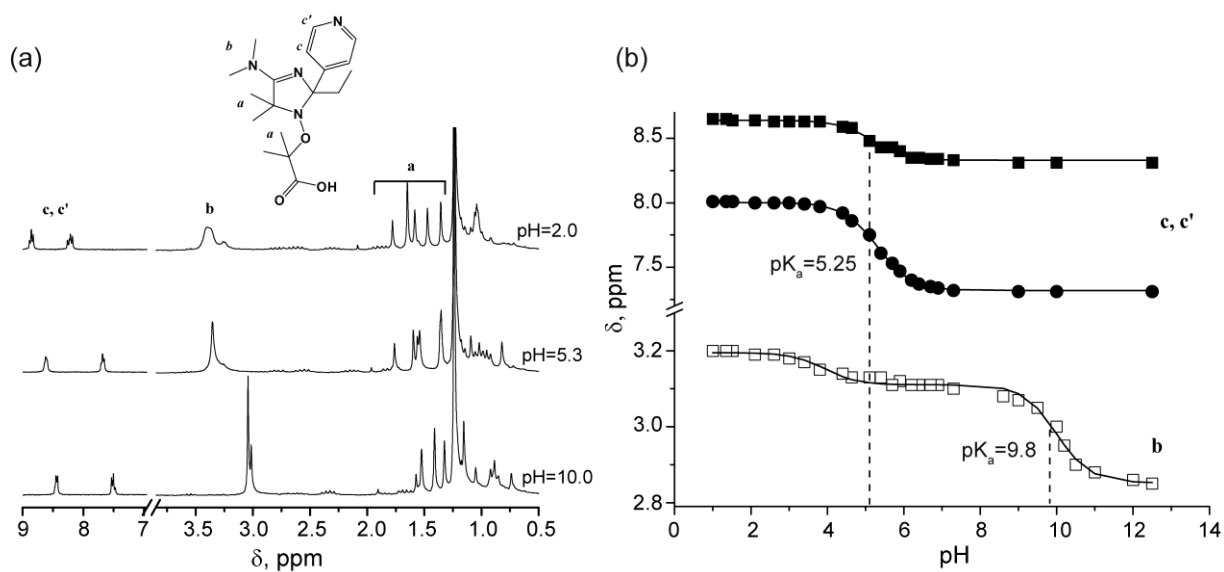


Рисунок 3.7. – (a) ^1H ЯМР алкоксиамина **25d** при различных значениях рН, (b) изменение химических сдвигов сигналов протонов отдельных функциональных групп алкоксиамина (расшифровка представлена на рисунке (a) в зависимости от рН и аппроксимация этой зависимости по уравнениям (3.1) и (3.2).

Аналогично, алкоксиамин **25d** также имеет 3 протонируемых заместителя. Как и описанные выше алкоксиамины, ^1H ЯМР спектр алкоксиамина **25d** изменяется при различных рН (Таблица 3.1 и Рисунок 3.7.). Кроме того, вещество **25d** является смесью диастериоизомеров **25d A** и **25d B**. (Рисунок 3.8.) Формы алкоксиамина **25d** находятся в быстром обмене, что приводит к

наблюдению обменно-суженных сигналов ЯМР. В целом, изменение рН раствора приводит к ожидаемым изменениям в спектрах ЯМР, определяемых протонированием функциональных групп. Из особенностей изменения химических сдвигов отметим, что при рН = 6.3 происходит сдвиг в слабое поле сигналов этильной и метильной групп - заместителей имидазольного кольца, амидиновой группы и протонов, расположенных близко к карбоксильной группе. Из-за близких значений рКа не удастся отдельно осуществить протонирование всех этих групп. При изменении рН также происходит изменение равновесного соотношения диастериоизомеров **25d** (Таблица 3.1). При построении изменений хим. сдвигов от рН были определены следующие значения рКа: амидиновая группа – рКа = 9.8, пиридиновая группа – рКа = 5.25

Таблица 3.1. – Химические сдвиги ^1H сигналов алкоксиамина **25d** для различных диастериоизомеров в зависимости от рН.

	рН	$\text{Me}_2\text{C-O}$ и $\text{Me}_2\text{C-N}$, Et- CH_2 , Abq 4*3H, s J_{AB} 14 Гц, J_{q} 7 Гц	Et- CH_3 , Nme ₂ , Py, AA'BB' t J 7 Гц 6H s	Содержание, %
A	10.0	1.15, 1.33, 1.41, 1.51	1.67, 2.34 0.88 3.04 7.55, 8.44	75
B	10.0	0.75, 1.05, 1.41, 1.59	1.86, 2.60 0.89 3.01 7.55, 8.44	25
A	5.3	1.35 (6H), 1.54, 1.58	1.79, 2.55 1.00 3.34 7.62, 8.50	55
B	5.3	0.79, 1.08, 1.54, 1.75	2.10, 2.76 0.94 3.27br 7.62, 8.50	45
A	2.0	1.36, 1.46, 1.58, 1.65	1.89, 2.78 1.06 3.38 8.20, 8.85	60
B	2.0	1.03, 1.22, 1.65, 1.78	2.30, 2.62 1.04 3.28 8.20, 8.85	40

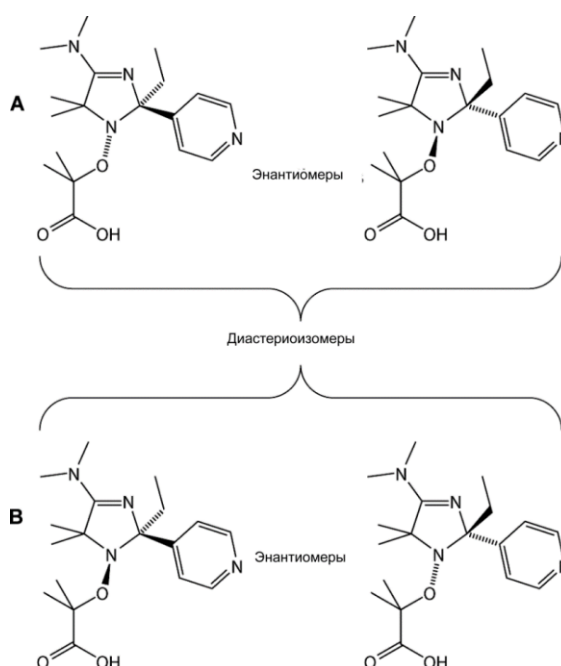


Рисунок 3.8. – Пространственное строение диастериоизомеров алкоксиамина **25d A** и **24d B**.

Аналогичные изменения претерпевают химические сдвиги сигналов протонов алкоксиамина **25j** и **25e** (Рисунки 3.9 и 3.10). Были найдены значения pK_a протонирования соответствующих групп алкоксиаминов **25j**: $pK_{a1} = 5.0$ для пиридиновой группы, $pK_{a2} = 8.0$ для амидиновой группы, и **25e**: $pK_{a1} = 3.3$ для пиридиновой группы, $pK_{a2} = 7.5$ для амидиновой группы. Значение pK_{a1} для соединения **25e** значительно отличается от полученных для соединений **25d** и **25j**. Предположительно, это происходит вследствие перехода в растворителе от D_2O к смеси D_2O и CD_3OD (1:1).

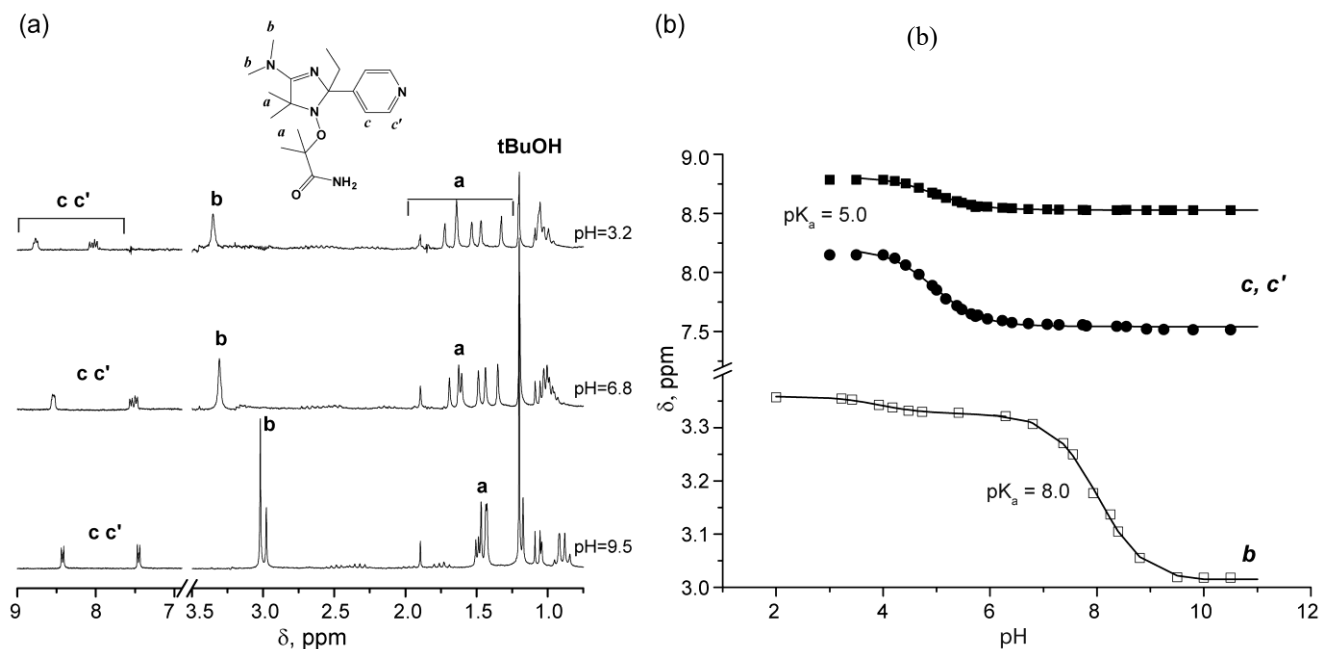


Рисунок 3.9. – (a) 1H ЯМР алкоксиамина **25k** при значениях pH 8.9, 4.8, 2.1, (b) изменение химических сдвигов сигналов протонов функциональных групп *a* и *c, c'* (рисунок (a)) алкоксиамина **25k** в зависимости от pH и аппроксимация этой зависимости по уравнениям (3.1) и (3.2).

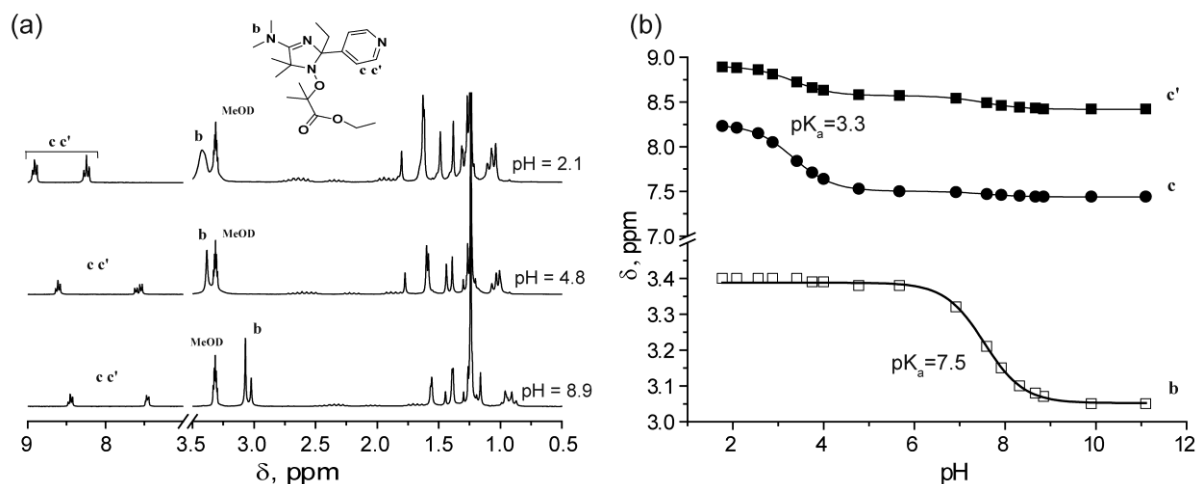


Рисунок 3.10. – (a) ^1H ЯМР алкоксиамина **25e** при различных значениях pH, (b) изменение химических сдвигов сигналов протонов функциональных групп a и c,c' алкоксиамина **25e** в зависимости от pH и аппроксимация этой зависимости по уравнениям (3.1) и (3.2).

Метод ^1H ЯМР спектроскопии, в целом, является очень информативным для определения pK_a , так как позволяет отслеживать отдельно каждую протонируемую группу и определять соответствующую константу. Однако для определения pK_a методом ЯМР необходимо использовать дейтерированные растворители, изотопный эффект от которых влияет на значение pK_a . Известно, что значение pH в дейтерированных растворителях сдвинуто в щелочную область примерно на 0.5 единиц pH по сравнению с водной средой H_2O . [198] Таким образом, измеряемые значения констант pK_a получаются в условиях, которые не соответствуют реальным экспериментам по полимеризации. Альтернативным является метод оптической спектроскопии, позволяющий определять константы протонирования функциональных групп по изменению спектра оптического поглощения от pH среды.

Методом оптической спектроскопии были исследованы алкоксиамины **25d** и **25e**. В обоих соединениях протонируются амидиновая и пиридиновая группы, а в соединении **25d** дополнительно может протонироваться карбоксильная группа в алкильном фрагменте. В обоих случаях (Рисунки 3.11 и 3.12.) наблюдается идентичное изменение спектров оптического поглощения от pH. Это позволяет сделать вывод, что этим методом нельзя определить константу pK_a карбоксильной группы.

Смещение полосы поглощения в УФ область для амидинового фрагмента, происходящее при протонировании, происходит за счет изменения π -системы. Протонирование пиридинового кольца приводит к эффекту сопряжения π -системы и увеличению поглощения данной группы.

Полученные значения pK_a функциональных групп алкоксиаминов **25d** и **25e** в протонных растворителях: амидиновой группы – $pK_{a1} = 9.1$, пиридиновой – $pK_{a2}=4.6$ для **25d** и $pK_{a1} = 7.8$ и $pK_{a2}=3.3$ для **25e**.

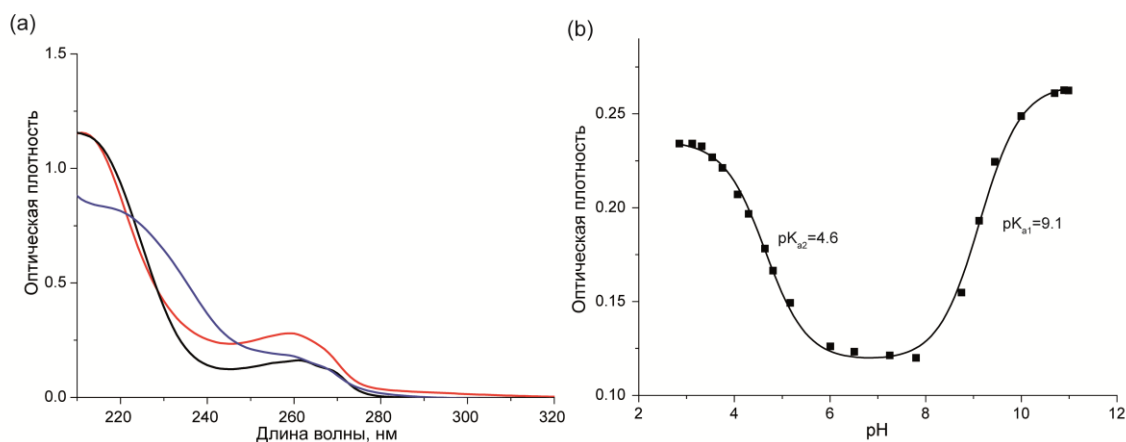


Рисунок 3.11. – (a) Изменение спектров оптического поглощения алкоксиамина **25d** (10^{-4} M раствор в воде) в зависимости от протонирования /депротонирования функциональных заместителей: синяя линия – $pH = 10.7$, форма I, чёрная линия – $pH = 6.5$, форма II, красная линия – $pH = 2.9$, форма IV, (b) Изменение оптического поглощения алкоксиамина **25d** на длине волны 245 нм в зависимости от pH и аппроксимация этой зависимости по уравнению (3.2).

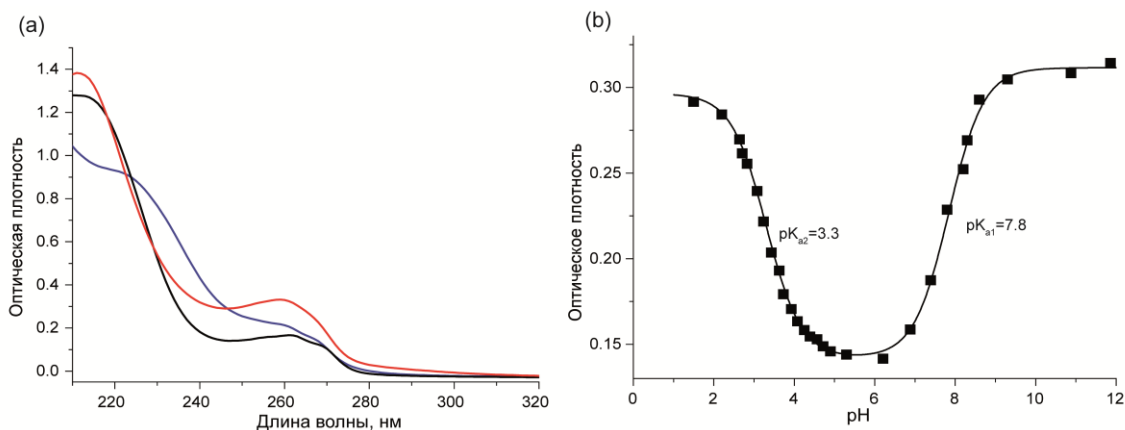


Рисунок 3.12. – Изменение спектров оптического поглощения алкоксиамина **25e** (10^{-4} M раствор в смеси воды и этанола (1:1)) в зависимости от протонирования/депротонирования функциональных заместителей: синяя линия – $pH = 11.0$, форма I, чёрная линия – $pH = 5.3$, форма II, красная линия – $pH = 1.8$, форма III, (b) оптическое поглощение алкоксиамина **25e** $\lambda = 245$ нм в зависимости от pH и соответствующая аппроксимация по уравнению (3.2).

Полученные pK_a функциональных групп алкоксиамина **25d** отличаются от полученных ранее методом ЯМР спектроскопии на 0.6 единиц. Это согласуется с представленным в литературе

изменением значения рН (0.5 единиц) при переходе от протонированного растворителя к дейтерированному, а также изменением спиртовой компоненты растворителя.

В отличие от ЯМР, при определении рК_а методом оптической спектроскопии используются протонные растворители. Однако метод УФ спектроскопии не позволяет определять рК_а отдельных групп, не имеющих интенсивных полос поглощения.

Кроме того, для измерения k_d в водных растворах может быть использован только метод ЯМР, так как метод ЭПР имеет низкую чувствительность при использовании полярных растворителей. Поэтому в экспериментах по изучению гомолиза алкоксиаминов методом ЯМР для корректного учета протонирования следует использовать значения рК_а, полученные в дейтерированных растворителях.

Равновесия в растворах алкоксиаминов, содержащих протонируемые функциональные группы.

Если в структуре алкоксиамина присутствуют несколько протонируемых заместителей, то при определенном рН раствора могут присутствовать несколько различных протонированных форм. Концентрацию каждой из них можно определить с использованием уравнений равновесия в растворе, материального баланса, строя функцию Ледена. В приложении приведен вывод выражений, позволяющих определить концентрацию той или иной протонированной формы A_i^j , где j – общее количество протонируемых групп, i – номер протонированного состояния, в зависимости от значения рН раствора.

$$\begin{aligned}
 A_1^2 &= A^2 \frac{1}{(1 + 10^{pK_{a_1} - pH}) \cdot (1 + 10^{pK_{a_2} - pH})} \\
 A_2^2 &= A^2 \frac{10^{pK_{a_1} - pH}}{(1 + 10^{pK_{a_1} - pH}) \cdot (1 + 10^{pK_{a_2} - pH})} \\
 A_3^2 &= A^2 \frac{10^{pK_{a_2} - pH}}{(1 + 10^{pK_{a_1} - pH}) \cdot (1 + 10^{pK_{a_2} - pH})} \\
 A_4^2 &= A^2 \frac{10^{pK_{a_1} - pH} \cdot 10^{pK_{a_2} - pH}}{(1 + 10^{pK_{a_1} - pH}) \cdot (1 + 10^{pK_{a_2} - pH})}
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

$$\begin{aligned}
A_1^3 &= A^3 \frac{1}{(1+10^{pK_{a1}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a2}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a3}-pH})} \\
A_2^3 &= A^3 \frac{10^{pK_{a1}-pH}}{(1+10^{pK_{a1}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a2}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a3}-pH})} \\
A_3^3 &= A^3 \frac{10^{pK_{a2}-pH}}{(1+10^{pK_{a1}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a2}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a3}-pH})} \\
A_4^3 &= A^3 \frac{10^{pK_{a3}-pH}}{(1+10^{pK_{a1}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a2}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a3}-pH})} \\
A_5^3 &= A^3 \frac{10^{pK_{a1}-pH} \cdot 10^{pK_{a2}-pH}}{(1+10^{pK_{a1}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a2}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a3}-pH})} \\
A_6^3 &= A^3 \frac{10^{pK_{a1}-pH} \cdot 10^{pK_{a3}-pH}}{(1+10^{pK_{a1}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a2}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a3}-pH})} \\
A_7^3 &= A^3 \frac{10^{pK_{a2}-pH} \cdot 10^{pK_{a3}-pH}}{(1+10^{pK_{a1}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a2}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a3}-pH})} \\
A_8^3 &= A^3 \frac{10^{pK_{a1}-pH} \cdot 10^{pK_{a2}-pH} \cdot 10^{pK_{a3}-pH}}{(1+10^{pK_{a1}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a2}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a3}-pH})} \tag{3.4}
\end{aligned}$$

Выражения (3.3) и (3.4) и значения констант pK_a протонируемых групп алкоксиаминов **24d**, **25d**, **25e**, **25j**, **3l**, определенные экспериментально выше, позволяют определить формы исследуемых соединений в растворе и их концентрационные зависимости от pH (рисунки 3.13 и 3.14). Отметим, что значения pK_a функциональных групп **24d** имеют близкие значения ($pK_{a1} = 3.7$ и $pK_{a3} = 4.0$), для алкоксиамина **24d** в растворе в диапазоне значений pH 3.0–5.0 одновременно присутствуют 4 формы (Рисунки 3.13 и 3.14а). Для алкоксиамина **25d**, в растворе одновременно могут присутствовать три различных формы в этом же диапазоне значений pH (Рисунки 3.13 и 3.14b).

Для алкоксиамина **25j**, как и для **25e**, существуют 3 различные протонированные формы при pH 2–12 (Рисунки 3.13 и 3.14с,d). Таким образом, карбоксиамидная группа **25j** не протонируется в диапазоне pH, имеющем практическое значение для РКП НР. Отметим, что при значениях pH 3, 6 и 10 для алкоксиаминов **25j** и **25e** наблюдается практически только одна протонированная форма. Это позволяет измерять значения k_d для индивидуальных протонированных состояний **25j** и **25e** и определять эффективную k_d в зависимости от pH (Рисунок 3.14).

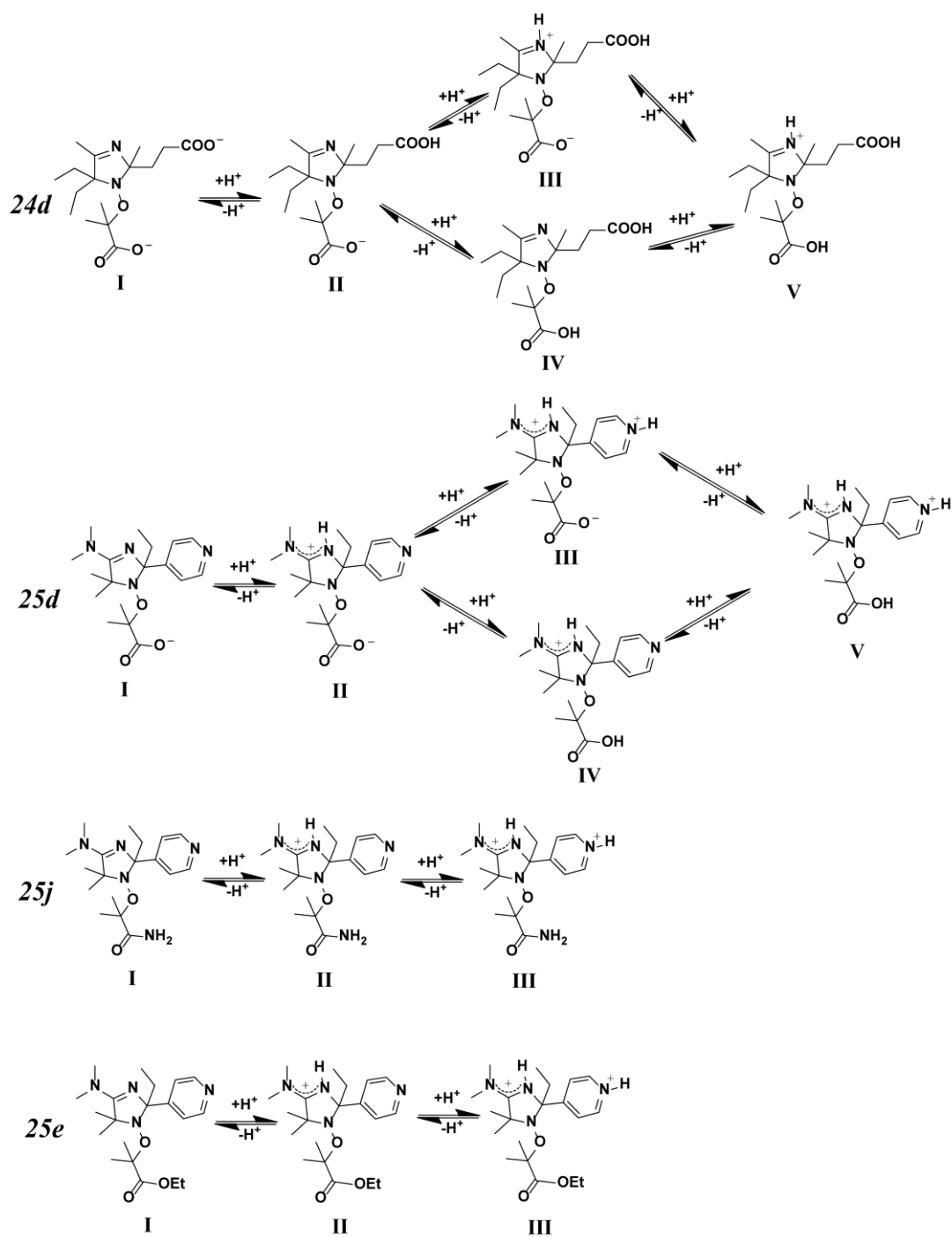


Рисунок 3.13. Различные протонированные формы алкоксиаминов **24d**, **25d**, **25e**, **25j** в растворе при pH 2.0–14.0.

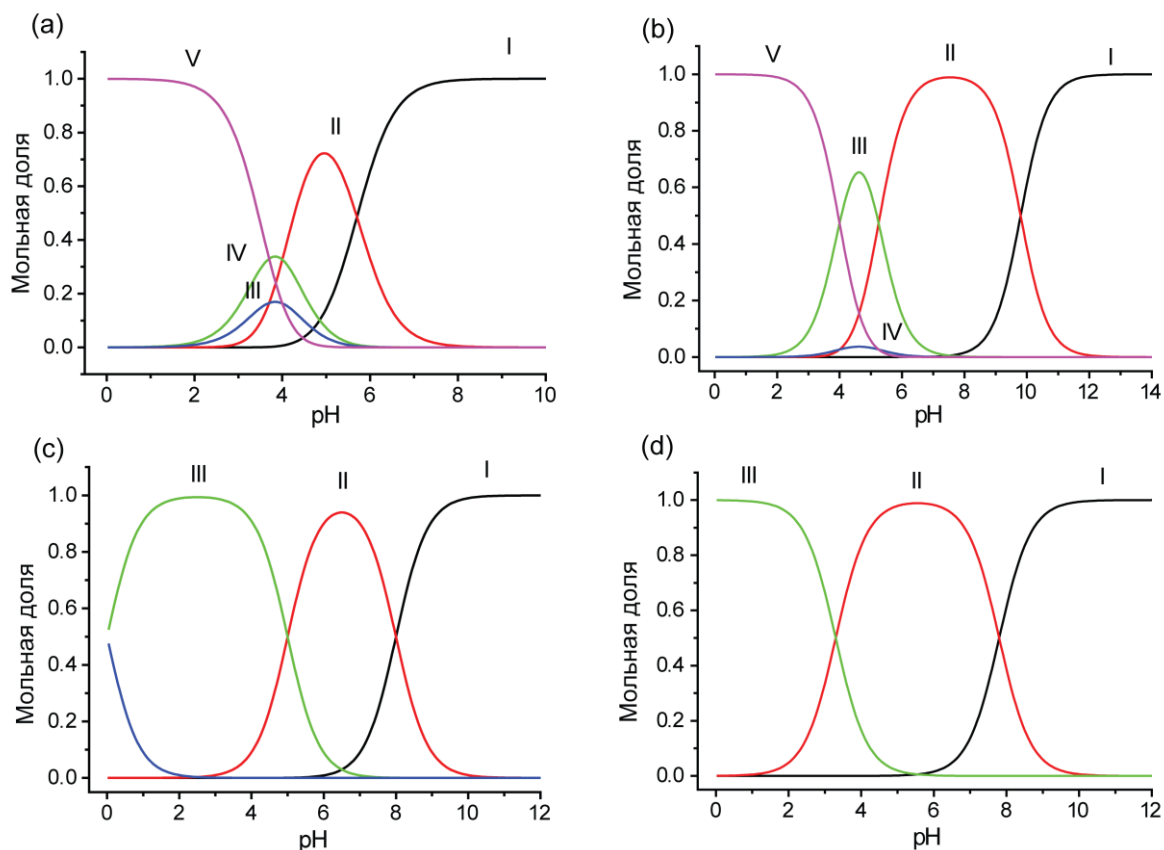


Рисунок 3.14. Мольные доли различных протонированных форм алкоксиаминов **24d** (a); **25d** (b); **25e** (c); **25j** (d) в воде (в смеси $D_2O/MeOD$ 1/1 для **2e**) в зависимости от pH.

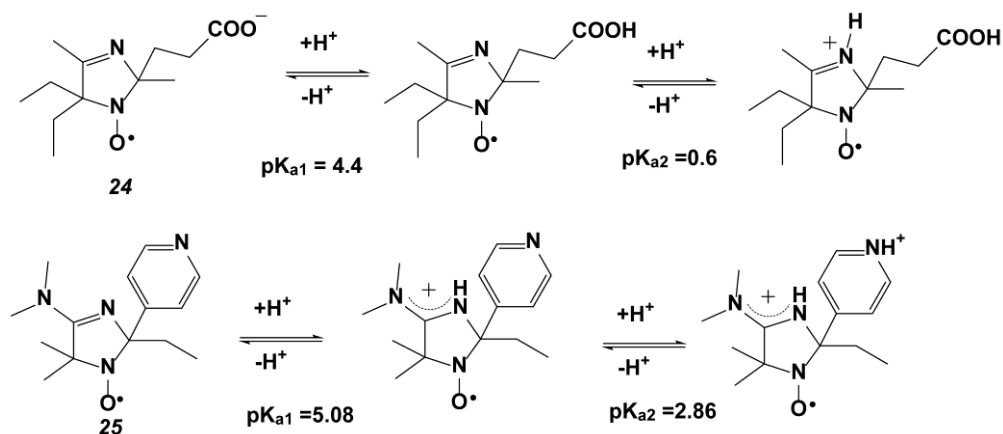


Рисунок 3.15. Протонированные/депротонированные формы НР **24**, **25** в растворе, значения соответствующих pK_a .

В растворах НР также наблюдаются различные протонированные формы в зависимости от pH. В целом, закономерности аналогичны таковым для алкоксиаминов. На Рисунке 3.15 приведены формы НР **24** и **25** значения pK_a , полученные выше.

Зависимость констант скорости гомолиза k_d от протонирования /депротонирования функциональных заместителей для рН-чувствительных алкоксиаминов.

Алкоксиамин **3I** представляется наиболее простым с точки зрения анализа влияния реакции протонирования на гомолиз, так как имеет только одну протонируемую группу в своём составе. Как было показано выше, pK_a пиридиновой группы **3I** равна 4.7. Поэтому при $pH=7$ наблюдается только протонированная форма **3I** (форма II, Рисунок 3.13), а при $pH=3$, в свою очередь, наблюдается только депротонированная форма (форма I Рисунок 3.13). При этих значениях были определены константы k_d для форм I и II алкоксиамина **3I** при температуре $75^\circ C$, а также при $60^\circ C$ для формы II (Рисунок 3.16).

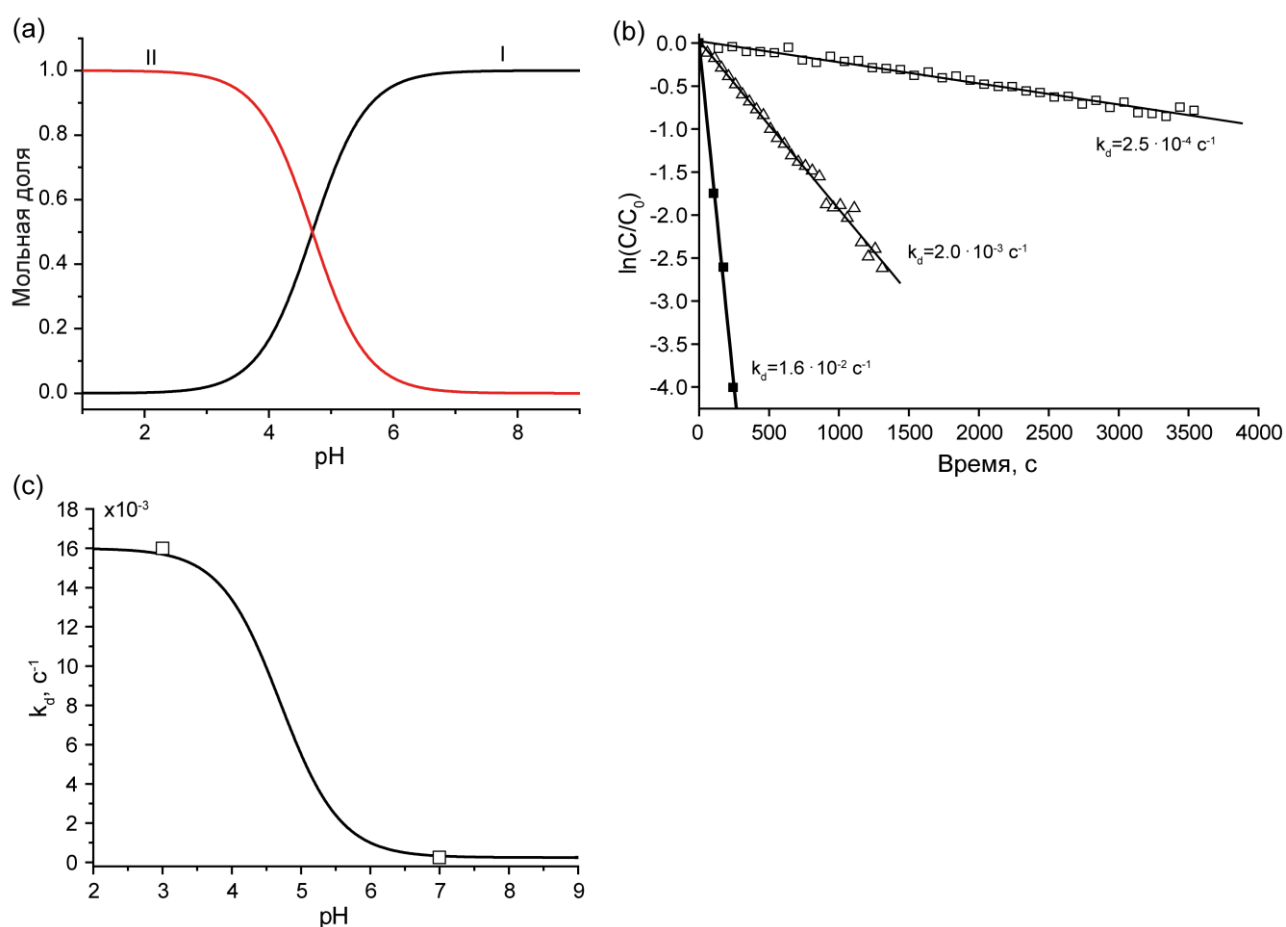


Рисунок 3.16. – а) Соотношение форм **3k** в растворе при разных значениях рН; б) кинетика гомолиза **3k** в D_2O и CD_3OD (1:1): \square – $pH=7.0, T=75^\circ C$, \blacksquare – $pH = 3.0, T=75^\circ C$, Δ – $pH = 3.0, T=60^\circ C$; в) зависимость наблюдаемой константы k_d от рН, полученная аппроксимацией экспериментальных данных выражением (3.1), \square – экспериментальные значения.

При протонировании пиридиновой группы алкоксиамина **3I**, находящейся в алкильном фрагменте, происходит существенное (в 64 раза) увеличение константы скорости гомолиза (Таблица 3.2). Константы скорости гомолиза I и II форм **3I**, а также pK_a пиридиновой группы

позволяют определить эффективную константу скорости гомолиза **3I** в любом интервале pH (Рисунок 3.16 с). Скорость гомолиза протонированной формы алкоксиамина **3I** ($k_d = 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ при 75°C , $E_a = 107.8 \text{ кДж/моль}$) в 64 раза выше, чем депротонированной формы ($k_d = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ при 75°C , $E_a = 119.8 \text{ кДж/моль}$, Рисунок 2.2b). Стоит отметить, что изменение константы скорости гомолиза k_d при протонировании **3I** в $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ в 4 раза больше, чем в третбутил бензоле. [199]

Алкоксиамин **25e** имеет две протонируемые группы в нитроксильном фрагменте с $\text{pK}_{a1}=7.55$ и $\text{pK}_{a2}=3.3$ для амидиновой и пиридиновой групп, соответственно. При этих значениях pKa сначала протонируется амидиновая группа, а затем происходит протонирование пиридинового кольца. Таким образом, в растворе могут присутствовать три различных состояния **25e** (Рисунок 3.17a): полностью депротонированная форма I, форма II с протонированной амидиновой группой и полностью протонированная форма III. На Рисунке 3.15b приведены кинетики гомолиза алкоксиамина **25e** при разных значениях pH.

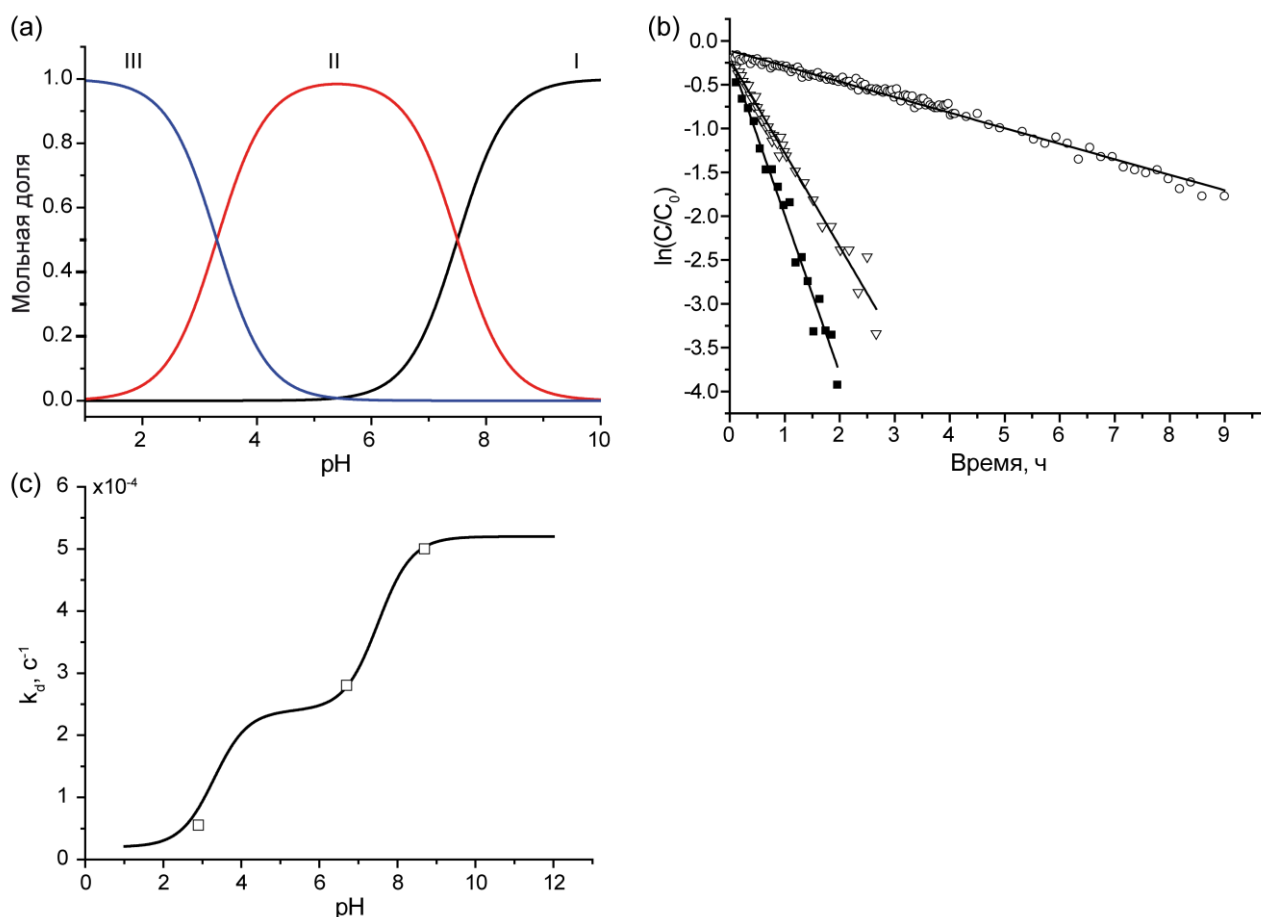


Рисунок 3.17. – а) Соотношение форм **25e** в растворе при разных значениях pH; б) кинетики разложения **25e** при 95°C в смеси D_2O и CD_3OD (1:1): pH=3.0; pH=6.7; pH=8.7; в) зависимость наблюдаемой константы k_d от pH, полученная аппроксимацией экспериментальных данных выражением (2.2), \square – экспериментальные значения

Из этих результатов видно, что для алкоксиамина **25e** последовательное протонирование приводит к замедлению реакции гомолиза в отличие от алкоксиамина **3l**, для которого протонирование функционального заместителя в алкильной части приводит к значительному увеличению константы скорости гомолиза (Таблица 3.2). При экспериментальных значениях рН (3.0, 6.7 и 8.7) в растворе присутствуют одновременно две протонированные формы **25e**, поэтому в эксперименте при данных значениях рН мы наблюдаем эффективные значения k_d , а не значения констант для индивидуальных форм.

Тем не менее, с помощью экспериментально полученных эффективных констант скорости гомолиза k_d и рассчитанных концентраций форм алкоксиамина при экспериментальных значениях рН, можно определить константы k_d для индивидуальных протонированных форм алкоксиамина, что, в свою очередь, позволяет построить зависимость эффективной константы скорости гомолиза от рН (Рисунок 3.17с). К сожалению, провести измерения k_d для индивидуальной формы III алкоксиамина **25e** (рН=1.2) не удалось в связи с протеканием негомолитического разложения **25e**, что сопровождалось выпадением коричневого осадка (при гомолитическом разложении других алкоксиаминов осадок не образуется, раствор остаётся прозрачным, приобретая желтоватый цвет, характерный для нитроксильного радикала). В связи с этим, удаётся только оценить константу k_d для формы III **25e** ($k_d < 2 \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$). Отметим, что область значений рН < 2 не представляет практического интереса для полимерных процессов, так как требует проведения реакции в агрессивной среде, что отрицательно сказывается на параметрах получаемого полимера.

В алкоксиамине **25j**, кроме функциональных групп нитроксильного фрагмента, может протонироваться карбоксамидная группа алкильного фрагмента. Однако, по литературным данным, [200] протонирование данной группы происходит при рН < 0. В наших экспериментах по изучению структуры алкоксиминов от рН протонирование этой группы также не наблюдалось. Исследования при рН < 1.5 также не проводились, поскольку при полимеризации такие значения рН никогда не используются. Таким образом, как и в случае алкоксиамина **25e**, возможно существование трех протонированных форм **25j** (Рисунок 3.16. I-III). Константы скорости гомолиза алкоксиамина **25j** были измерены при значениях рН 1.5, 3.0, 7.0 и 10.0 (Рисунок 3.16.b, Таблица 3.2). Были определены значения константы k_d для каждой из протонированных форм алкоксиамина **25j** и зависимость эффективной константы скорости гомолиза от рН (Рисунок 3.16с). При протонировании функциональных групп алкоксиамина **25j**, как и в случае алкоксиамина **25e**, наблюдается уменьшение константы скорости гомолиза.

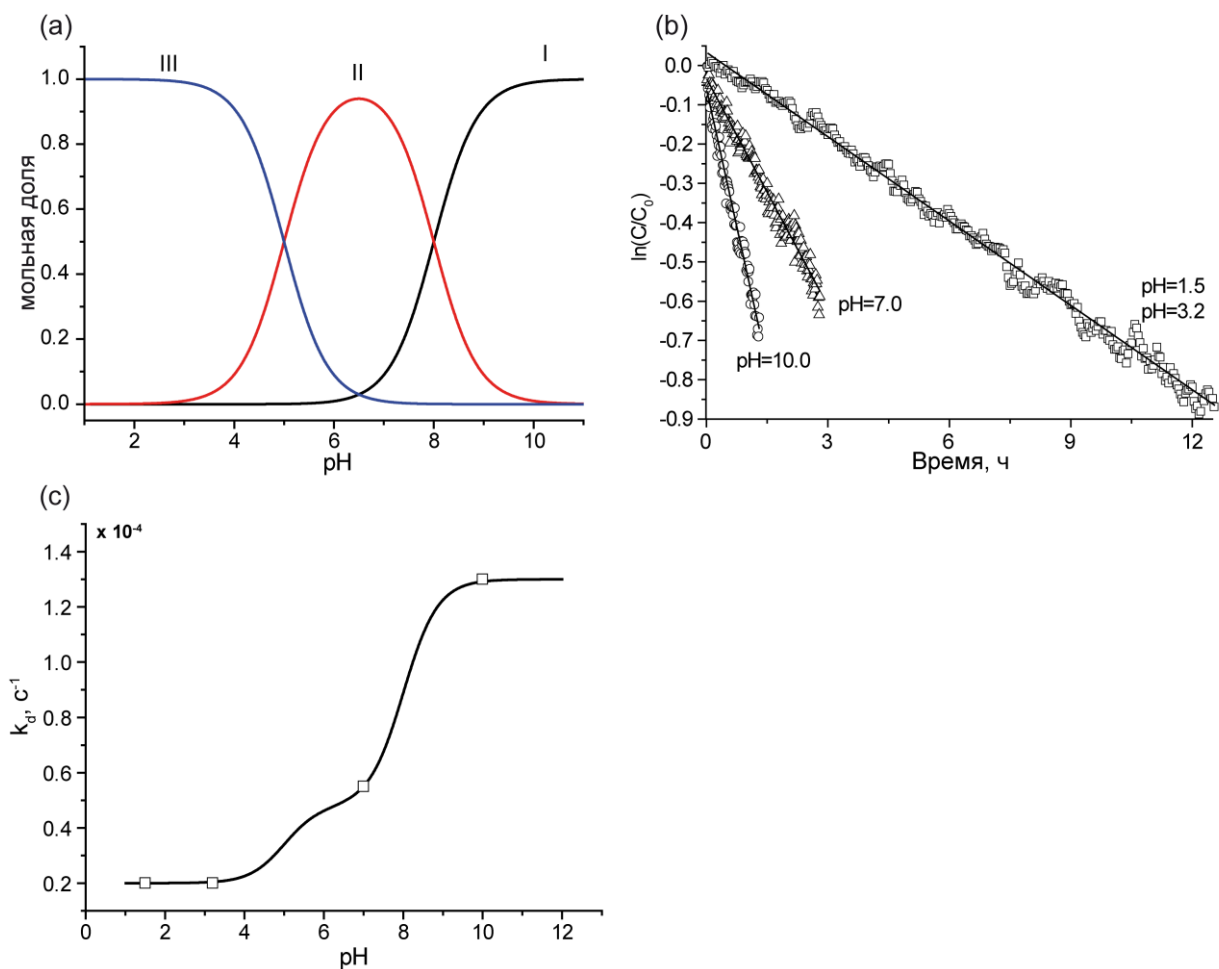


Рисунок 3.18. – а) Соотношение форм **25j** в растворе при разных значениях pH; б) кинетики разложения **25j** при 95°C в D₂O: pH=1.5, pH=3.0, pH=7.0, pH=10; в) зависимость наблюдаемой константы k_d от pH, полученная аппроксимацией экспериментальных данных выражением (3.2), □ – экспериментальные значения

В соединениях **24d** и **25d** протонируются как функциональные группы нитроксильного фрагмента, так и карбоксильная группа алкильного фрагмента. Это приводит к тому, что в растворе могут присутствовать уже более четырех форм алкоксиамина. Протонирование карбоксильной группы алкильного фрагмента **24d** и **25d** происходит в той же области pH, что и протонирование имидазолинового азота **24d** и пиридиновой группы **25d**. Это приводит к тому, что в интервале pH от 2 до 5-6 одновременно присутствуют в растворе как минимум 3 протонированные формы исследуемых соединений (Рисунки 3.17а, 3.19а). Учитывая экспериментальные погрешности при определении констант k_d и pK_a , это не позволяет достоверно определить константы скорости гомолиза для всех индивидуальных протонированных форм алкоксиамина. На Рисунке 3.17б приведены кинетики гомолиза **24d** при разных значениях pH. Наблюдается замедление скорости гомолиза при протонировании алкоксиамина (таблица 3.2).

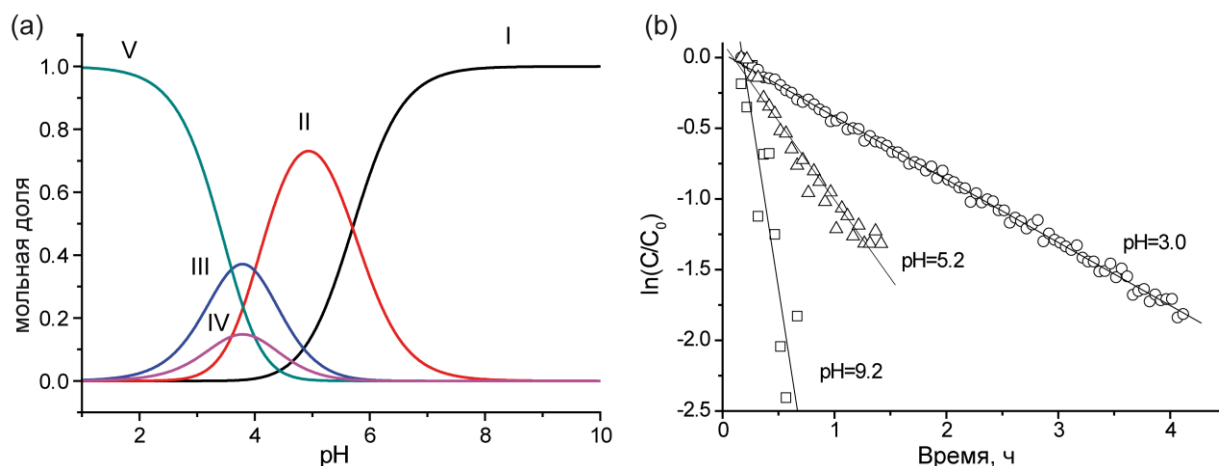


Рисунок 3.19. – а) соотношение форм **24d** при разных значениях pH б) кинетики разложения **24d** при 95°C в смеси D_2O : pH=3.0, pH=5.2, pH=9.2

Отсутствие информации о значении pK_a карбоксильной группы **25d** не позволяет определить соотношение протонированных форм **25d** в растворе и, как следствие, определить значения k_d для индивидуальных протонированных форм. На Рисунке 3.20а представлены кинетики гомолиза **25d** при разных значениях pH. Протонирование **25d** приводит к замедлению процесса гомолиза в 17 раз, что является максимальным эффектом для изучаемых соединений.

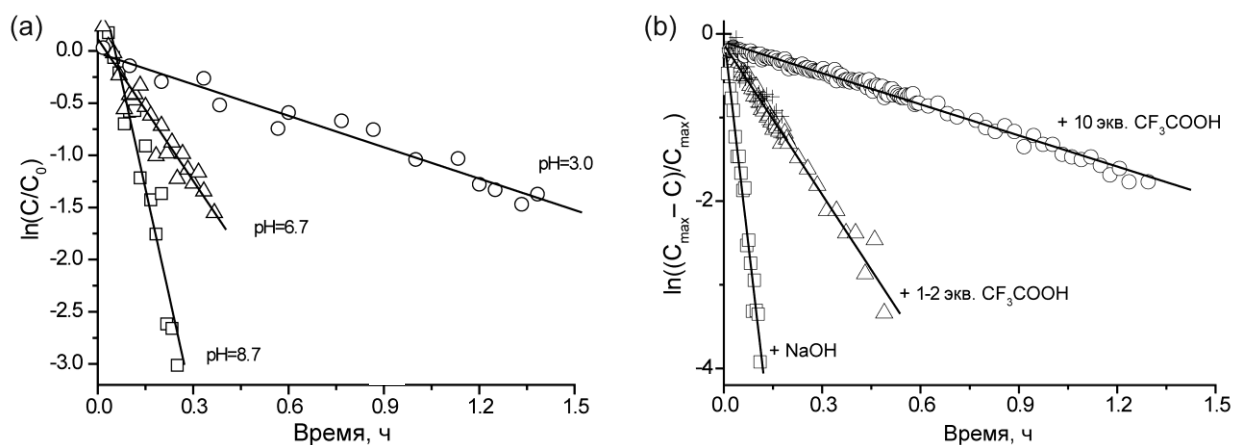


Рисунок 3.20. Экспериментальные кинетики гомолиза связи C-ON алкоксиамна **25d**: (а) при $T = 95^\circ C$ в D_2O : pH=3.0, pH=6.7, pH=8.7; (б) **25d** в хлорбензоле при $T = 100^\circ C$ □ – обработанный NaOH, Δ – в присутствии 1 экв. CF_3COOH , + – в присутствии 2 экв. CF_3COOH , ○ – в присутствии избытка CF_3COOH .

Таблица 3.2. – Значения констант скорости k_d и энергии активации E_a для реакций гомолиза алкоксиаминов. Погрешность определения E_a – ± 0.1 ккал/моль. Энергия активации была рассчитана с использованием среднего значения предэкспонента $A = 2.4 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ [201]

Алкоксиамин	Форма	Условия	T, °C	$k_d \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
24d	V, IV, III (75.6%, 15.1%, 7.6%)	D ₂ O, pH=3.0	95	1.2±0.1	128.7
	II, I, IV, III (69.3%, 21.9%, 4.4%, 2.2%)	D ₂ O, pH=5.2		4.2±0.2	125.0
	I	D ₂ O, pH=9.5		14±0.5	121.0
25d	V, III (90.4%, 9%)	D ₂ O, pH=3.0	95	2.6 ± 0.1	126.2
	II, III (96.3%, 3.4%)	D ₂ O, pH=6.7		12 ± 0.5	121.6
	II, I (92.6%, 7.4%)	D ₂ O, pH=8.7		35 ± 2	118.0
	I, II (94%, 6%)	D ₂ O, pH=11.0		45 ± 2	117.9
25j	III	D ₂ O, pH=1.5, pH=3.0	90	0.2± 0.02	132.5
	II	D ₂ O, pH=7.0		0.55±0.01	129.5
	I	D ₂ O, pH=10.0		1.3±0.1	125.8
25e	III	D ₂ O:CD ₃ OD = 1:1, pH= 3.0	95	0.5± 0.05	128.7
	II	D ₂ O:CD ₃ OD = 1:1, pH= 6.7		3.0± 0.5	123.7
	I	D ₂ O:CD ₃ OD = 1:1, pH= 8.7		5.0± 0.5	122.9
3l	II	D ₂ O:CD ₃ OD = 1:1, pH=3.0	75	160±5	107.4
	I	D ₂ O:CD ₃ OD = 1:1, pH=7.0		2.5±0.2	119.5
20d	-	<i>o</i> -C ₆ D ₄ Cl ₂ , избыток CF ₃ COOH	100	2.1±0.1	128.9
	-	<i>o</i> -C ₆ D ₄ Cl ₂ , чистый алкоксиамин		5.0±0.3	126.2
	-	<i>o</i> -C ₆ D ₄ Cl ₂ , обработанный NaOH		20±1	121.9
	-	D ₂ O, pH=2.3	95	1.8±0.2	127.6
	-	D ₂ O, pH=5.2		3.6±0.3	125.5
	-	D ₂ O, pH=10.0		27±1	119.3
21d	-	D ₂ O, pH=3.2	95	120±5	114.7
	-	D ₂ O, pH=10.0		66±3	116.6
22d	-	<i>o</i> -C ₆ D ₄ Cl ₂ , избыток CF ₃ COOH	100	71±3	118.0
	-	<i>o</i> -C ₆ D ₄ Cl ₂ , обработанный NaOH		190±8	115.0

В литературе описано, что диастериоизомеры могут иметь различные константы скорости гомолиза. [73] Измерение k_d методом ЯМР позволяет определить значения для каждого диастериоизомера отдельно путем интегрирования нескольких линий алкоксиамина, принадлежащих различным диастериоизомерам. Отметим, что значения k_d для диастериоизомеров совпали в пределах ошибки определения. Таким образом, быстрый обмен, наблюдаемый в нашей системе для диастериоизомеров, делает невозможным определение значений k_d для каждого из диастериоизомеров в отдельности.

Аналогичные изменения значения k_d для протонированных форм наблюдались для всех исследуемых алкоксиаминов в хлорбензоле. На Рисунке 3.20b приведены кинетики гомолиза алкоксиамина **25d** в хлорбензоле в присутствии трифторуксусной кислоты для получения протонированной формы. Видно, что в этом случае также наблюдается уменьшение k_d в зависимости от количества добавленной кислоты.

Мы провели сравнение констант скорости гомолиза в органическом растворителе и в воде для алкоксиамина **20d** (Таблица 3.2). При этом значения E_a для различных протонированных форм в водном растворе и в хлорбензоле отличаются в среднем на 1 кДж/моль. Таким образом, в данном случае наблюдается малый эффект растворителя на константы скорости гомолиза.

В работах Марка и колл. [201-203] проведено построение корреляций структуры НР и алкоксиаминов и констант скорости рекомбинации НР и алкильных радикалов k_c [169, 204, 205] и гомолиза алкоксиаминов k_d [168, 183] соответственно. Эти корреляции показывают, что стерическая затрудненность и полярность нитроксильного и алкильного фрагмента оказывают значительное влияние на кинетику гомолиза и рекомбинации. Например, при росте полярности нитроксильного фрагмента происходит уменьшение k_d . Для алкильного фрагмента наблюдается противоположный эффект: при возрастании полярности k_d . [206] В свою очередь, увеличение стерической затрудненности нитроксильного фрагмента оказывает незначительное влияние k_d , и приводит к сильному уменьшению k_c . [205, 207]

Наблюдаемые нами экспериментальные зависимости значений k_d от рН, в целом, хорошо согласуются с влиянием полярности нитроксильного и алкильного фрагмента, описанным Марком, и с изменением распределения электронной плотности связи С-О. При протонировании функциональных групп в нитроксильном фрагменте алкоксиамина происходит сдвиг электронной плотности связи С-О в сторону атома кислорода, увеличивая δ^- . Таким образом, связь становится более полярной, ее гомолитический разрыв – менее вероятный процесс. Таким образом, мы наблюдаем увеличение энергетического барьера реакции гомолиза связи С-ОН и уменьшение k_d . С другой стороны, при протонировании алкильного фрагмента

или депротонировании нитроксильного δ^- на атоме кислорода связи C-ON уменьшается, что облегчает ее гомолитический разрыв. Отметим, что присутствие кислоты не влияет на k_d для алкоксиаминов на основе НР ТЕМПО, не содержащих протонируемых групп. [63] Однако теоретическое исследование Мазарин и колл.[64] показало, что при протонировании азота алкоксиаминового фрагмента может происходить увеличение барьера реакции.

В литературе описано, что для алкоксиаминов, содержащих фрагмент карбоновой кислоты в алкильном фрагменте, значение k_d совпадает для протонированной и депротонированной формы. [208] В случае гиперконъюгации это может нарушаться. Наблюдаемый нами рост k_d при депротонировании алкоксиамина **25d**, по-видимому, обусловлен именно этим эффектом.

Теоретическое исследование влияния pH на скорости гомолиза алкоксиаминов

Для более глубокого понимания влияния протонирования на гомолиз алкоксиамина **3I** профессором Сири Университета города Марсель были проведены квантовохимические расчёты с использованием методов теории функционала плотности.

Расчёты были проведены для протонированной и депротонированной формы *SS/RR* диастереоизомера **3I**. Данные рентгеноструктурного анализа [209] (Рисунок 3.20.) были использованы в качестве начальных данных для оптимизации геометрии. Детали расчетных данных приведены в качестве приложения.

Ранее в работе [176] было показано, что изменение константы скорости гомолиза алкоксиаминов k_d не всегда коррелирует с изменением геометрических параметров реакционного центра таких, как длины связей l_{C-ON} и l_{N-OC} , межатомное расстояние $d_{C\dots N}$, валентные ($\langle NOC \rangle$) и торсионные углы ($\langle NOCH \rangle$). Протонирование пиридиновой группы алкоксиамина **3I** вовсе оказывает незначительное влияние на геометрию основного состояния алкоксиамина (См. приложение).

Проведенное теоретическое исследование показало, что два основных фактора оказывают влияние на константу скорости гомолиза: полярность связи C-O и стабилизация конечных радикальных продуктов (Radical Stabilization Energy, RSE). [210] Энергия стабилизации радикала R_1 относительно базисного радикала R определяется изменением энтальпии соответствующей изодесмической реакции, в которой число формальных связей одного типа остаётся неизменным:[210]



Если $RSE > 0$, то радикал R_1 является более стабильным, чем R . Выбор базисного радикала не оказывает влияния на величину относительной RSE для группы структурно-схожих радикалов, что позволяет выбирать любой удобный в расчетах радикал в качестве базисного.

При расчете атомных зарядов методом NBO (Natural Bond Orbital) [211] анализа было показано, что протонирование **3l** приводит к увеличению электроотрицательности атома углерода C3.[212] Это приводит к уменьшению энергии разрыва связи C-ON согласно нижеприведенному уравнению, где BDE – энергия разрыва связи. И, как следствие, увеличению константы скорости гомолиза k_d . [183, 206]

$$BDE(A-B) = \frac{1}{2}(BDE(A-A) + BDE(B-B)) + 23(\chi_A - \chi_B)^2$$

При обсуждении второго фактора было показано, что протонирование пиридилэтильного радикала приводит к его стабилизации. Об этом свидетельствует увеличение значения энергии стабилизации RSE пиридилэтильного радикала с -3.3 кДж/моль до 12.8 кДж/моль при протонировании.

Расчеты свободной энергии Гиббса реакций гомолиза алкоксиаминов 24d, 25d, 25e, 25k

В таблице 3.3 приведены результаты расчета свободной энергии Гиббса Δ_r^0G реакций гомолиза алкоксиаминов **24d, 25d, 25e, 25k** с использованием оптимизации геометрии в газовой фазе с явным включением 3-х молекул воды. Учёт остального растворителя проводился моделью РСМ при расчёте электронных энергий.

Из таблицы 3.3 следует, что последовательное протонирование нитроксильного фрагмента приводит к увеличению рассчитанного значения Δ_r^0G . Это хорошо согласуется с экспериментальными данными по кинетике гомолиза **24d, 25d, 25e, 25k**. Отметим, что рассчитанное значение Δ_r^0G для формы I алкоксиамина **24d** выше, чем для формы II, что противоречит экспериментальным данным. Это объясняется погрешностью расчёта, что приводит к завышению значения Δ_r^0G для формы I алкоксиамина **1a**. Протонирование карбоксильной группы в алкильном фрагменте соединений **24d** и **25d** (формы IV, II и V, III на Рисунке 3.22) приводит к небольшому уменьшению значения Δ_r^0G . Что, в свою очередь, хорошо согласуется с экспериментальными данными для алкоксиамина **3d**.

Таблица 3.3 – Расчётные значения энергии Гиббса реакции гомолиза разных протонированных форм алкоксиаминов **24d**, **25d**, **25e**, **25k**.

Алкоксиамин	форма ^a	Δ_r^0G , ккал/моль
24d	I	20.9
	II	19.1
	III	21.6
	IV	18.0
	V	21.0
25d	I	21.4
	II	24.7
	III	25.0
	IV	22.6
	V	24.3
25k	I	22.4
	II	24.3
	III	25.2
25e	I	17.5
	II	19.9
	III	20.7

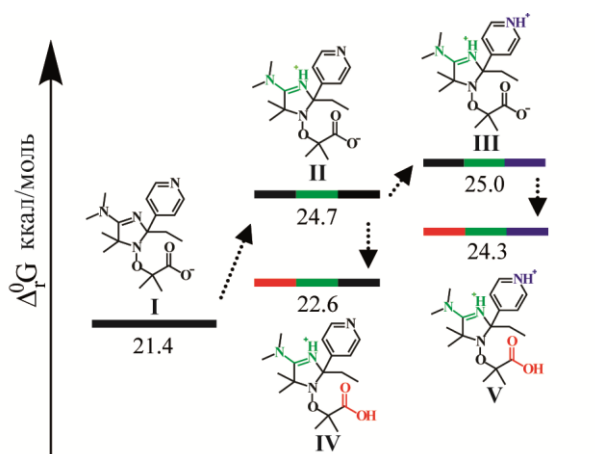


Рисунок 3.22 – Влияние последовательного протонирования алкоксиамина **25d** на энергию Гиббса реакции гомолиза (черный цвет – депротонированная группа, зелёный – протонированная амидиновая группа, синий – протонированная пиридиновая группа, красный – протонированная карбоксильная группа)

Типичное поведение Δ_r^0G реакции гомолиза при последовательном протонировании функциональных групп алкоксиамина на примере **25d** показано на Рисунке 3.22. При протонировании нитроксильного фрагмента алкоксиамина происходит небольшое увеличение свободной энергии Гиббса реакции гомолиза, а протонирование алкильного фрагмента, напротив, приводит к её уменьшению (Рисунок 3.22). Это хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями, описанными выше (Таблица 3.3) Аналогичные тенденции наблюдаются и для других исследованных соединений.

Расчеты энергии стабилизации радикалов и факторов полярности.

Как отмечалось выше, существует два фактора, влияющих на Δ_r^0G реакции гомолиза алкоксиаминов: полярность связи С-О и стабилизация радикалов – продуктов реакции.

Расчеты показали, что протонирование оказывает слабое влияние на геометрию реагентов и на распределение зарядов. (См. приложение 2.) Таким образом, данный фактор не является определяющим.

Вторым фактором является энергия стабилизации радикалов – продуктов гомолиза RSE. Для ее расчёта в качестве базисного использовался метильный радикал CH_3^\bullet , как указывалось выше, выбор базисной частицы не влияет на конечный результат. Поскольку в рамках модели PCM рассчитывается свободная энергия Гиббса ΔG_{solv} , а не энтальпия сольватации, в настоящей работе в качестве RSE мы использовали величину свободной энергии Гиббса реакции 3.1.

В Таблице 3.4 приведены результаты расчётов энергии стабилизации различных протонированных форм нитроксильных и алкильных радикалов, образующихся при гомолизе алкоксиаминов **24d**, **25d**, **25e**, **25k**.

*Таблица 3.4 – Энергия стабилизации радикалов, образующихся при гомолизе разных протонированных форм алкоксиаминов **24d**, **25d**, **25e**, **25k** и экспериментальные значения константы СТВ нитроксильных радикалов на атоме азота.*

Радикал	CH ₃	24			25			d		k	e
		I	II	III	I	II	III	I	II		
RSE, кДж/моль	0	32.2	31.6	27.3	37.4	33.9	31.8	15.1	16.2	15.2	16.4
a _N , Гс	-	15.00 ^a	13.96 ^a	15.10 ^a	15.31 ^b	14.50 ^b	13.97 ^b	-	-	-	-

^a – данные получены в настоящей работе; ^b – данные приведены в работе [182]

Из расчетных данных видно, что протонирование функциональных групп нитроксильного фрагмента алкоксиаминов приводит к дестабилизации образующихся в процессе гомолиза

нитроксильных радикалов на 5–6 ккал/моль. Протонирование алкильной группы алкоксиаминов, напротив, приводит к стабилизации образующегося алкильного радикала *d* на 1.2 ккал/моль.

Полученные результаты хорошо согласуются с выводами, сделанными в недавних работах Марка с соавт.[183, 213] Они обнаружили корреляцию между константой скорости гомолиза алкоксиаминов и RSE образующихся при гомолизе радикалов.

Как было показано выше, при протонировании НР 24 и 25 происходит изменение константы СТВ a_N на атоме азота N-O группы. Это является следствием перераспределения спиновой плотности между атомами азота и кислорода. Наблюдается линейная корреляция между рассчитанными значениями RSE и экспериментальными значениями a_N (Рисунок 3.23) Увеличение спиновой плотности на атоме кислорода N-O фрагмента НР при протонировании приводит к уменьшению стабильности НР.

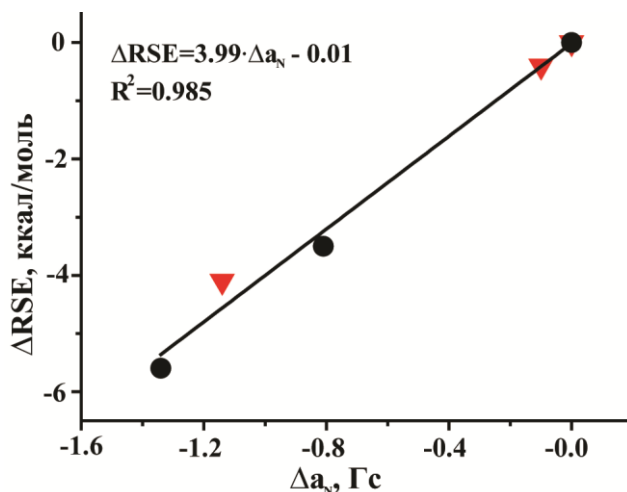


Рисунок 3.23. – Линейная корреляция между изменением рассчитанных значений RSE и константы СТВ на атоме азота a_N при протонировании НР 24 (красные треугольники) и 25 (чёрные круги)

Связь энергии Гиббса реакций гомолиза алкоксиамина и энергии стабилизации образующихся радикалов.

Проведенные расчеты RSE показывают, что стабилизация нитроксильного и алкильного радикалов приводит к уменьшению свободной энергии Гиббса реакции разрыва связи C-ON. Таким образом, уменьшается активационный барьер реакции и увеличивается значение константы скорости гомолиза. При дестабилизации образующихся радикалов происходит увеличение барьера реакции и снижение k_d . На Рисунке 3.24 схематически показан этот процесс.

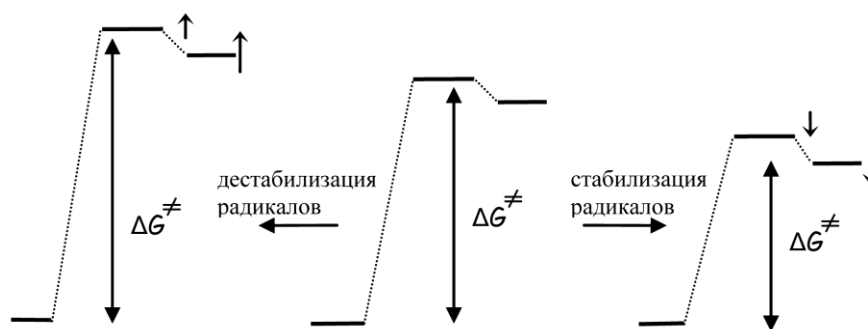


Рисунок 3.24. – Влияние стабилизации нитроксильного и алкильного радикалов реакции гомолиза связи C-ON.

Нами были построены зависимости расчетных значений энергий Гиббса гомолиза различных форм алкоксиаминов **24d**, **25d**, **25e**, **25k** от суммы RSE образующихся нитроксильного и алкильного радикалов (Рисунок 3.25).

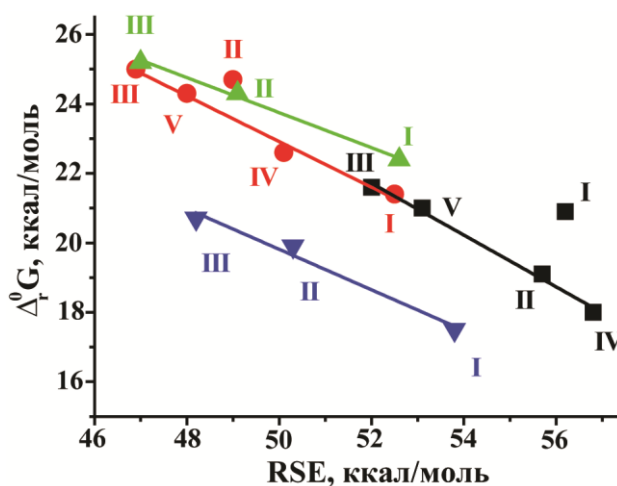


Рисунок 3.25. – Зависимость Δ_r^0G реакции гомолиза связи C-ON различных форм изучаемых алкоксиаминов от суммы энергий стабилизации нитроксильного и алкильного радикалов: ■ – алкоксиамин **24d**, ● – алкоксиамин **25d**, ▲ – алкоксиамин **25k**, ▼ – алкоксиамин **25e**.

При протонировании происходит уменьшение RSE радикалов, образующихся в процессе гомолиза алкоксиамина. Это сопровождается увеличением энергетического барьера реакции C-ON гомолиза. (Рисунок 3.25) Отклонения в поведении формы I алкоксиамина **25d** и V алкоксиамина **25d** является следствием погрешности расчёта энергии Гиббса гомолиза. Так, согласно экспериментальным данным, полностью депротонированная форма I **24d** имеет более высокую константу скорости гомолиза и, следовательно, меньший барьер реакции, чем форма II.

Таким образом, из расчетных данных следует, что увеличение барьера реакции гомолиза при протонировании алкоксиаминов происходит за счет уменьшения RSE образующихся нитроксильных радикалов. Кроме того, уменьшение величины RSE оказывается тем сильнее, что значительно изменяется константа СТВ на атоме азота нитроксильного радикала (Рисунок 3.23.). Таким образом, существует корреляция изменения константы сверхтонкого взаимодействия в нитроксилах и константы скорости гомолиза соответствующих алкоксиаминов.

3.1.2 Протонирование алкоксиаминов как метод достижения контролируемого режима полимеризации

Выше обсуждалось, что скорость иницирования оказывает сильное влияние на кинетику РКП НР. Ниже представлено изучение влияния протонирования функциональных групп алкоксиаминов на РКП НР различных мономеров. Выделено два класса инициаторов: (1) протонирование которых осуществляется в алкильном фрагменте, (2) нитроксильный фрагмент содержит протонируемые группы. Исследовалось влияние протонирования на полимеризацию стирола (Ст), 4-стирол-сульфоната (СС), акриламида (Ам), и акриловой кислоты (АК)

Алкоксиамины, содержащие протонируемые группы в алкильной части.

Одним из наиболее распространённых инициаторов РКП НР является *N*-(2-метилпропил)-*N*-(1-диметил фосфоно-2,2-димитилпропил)-*O*-(2-карбокситпропил-2-ил) гидроксилламин (**3d**, BlocBuilder™), для которого энергия активации процесса гомолиза равна 112.3 кДж/моль.[201] Таким образом, протонированная форма **3l** обладает более высокой скоростью гомолиза по сравнению с **3d**. Для исследования применимости **3l** для иницирования РКП НР была проведена полимеризация стирола и 4-стиролсульфоната натрия при 110°C и 90°C.

Протекание полимеризации стирола при 110°C не зависит от состояния протонирования инициатора **3l**, и характеризуется линейной зависимостью средней молекулярной массы полимера от конверсии мономера и значением дисперсности <1.3, типичными для контролируемого режима полимеризации. При температуре 90°C полимеризация, иницированная протонированной формой **3l**, выходит на контролируемый режим при 10% конверсии мономера, тогда как выход на контролируемый режим полимеризации, иницированной депротонированной формой **3l**, происходит только при 20% конверсии мономера (Рисунок 3.25.b). В то же время в случае полимеризации в присутствии кислоты после 20% конверсии мономера молекулярная масса полимера перестаёт расти с увеличением конверсии. Этот факт обусловлен нестабильностью НР SG1 в присутствии кислоты (см. Главу 2).

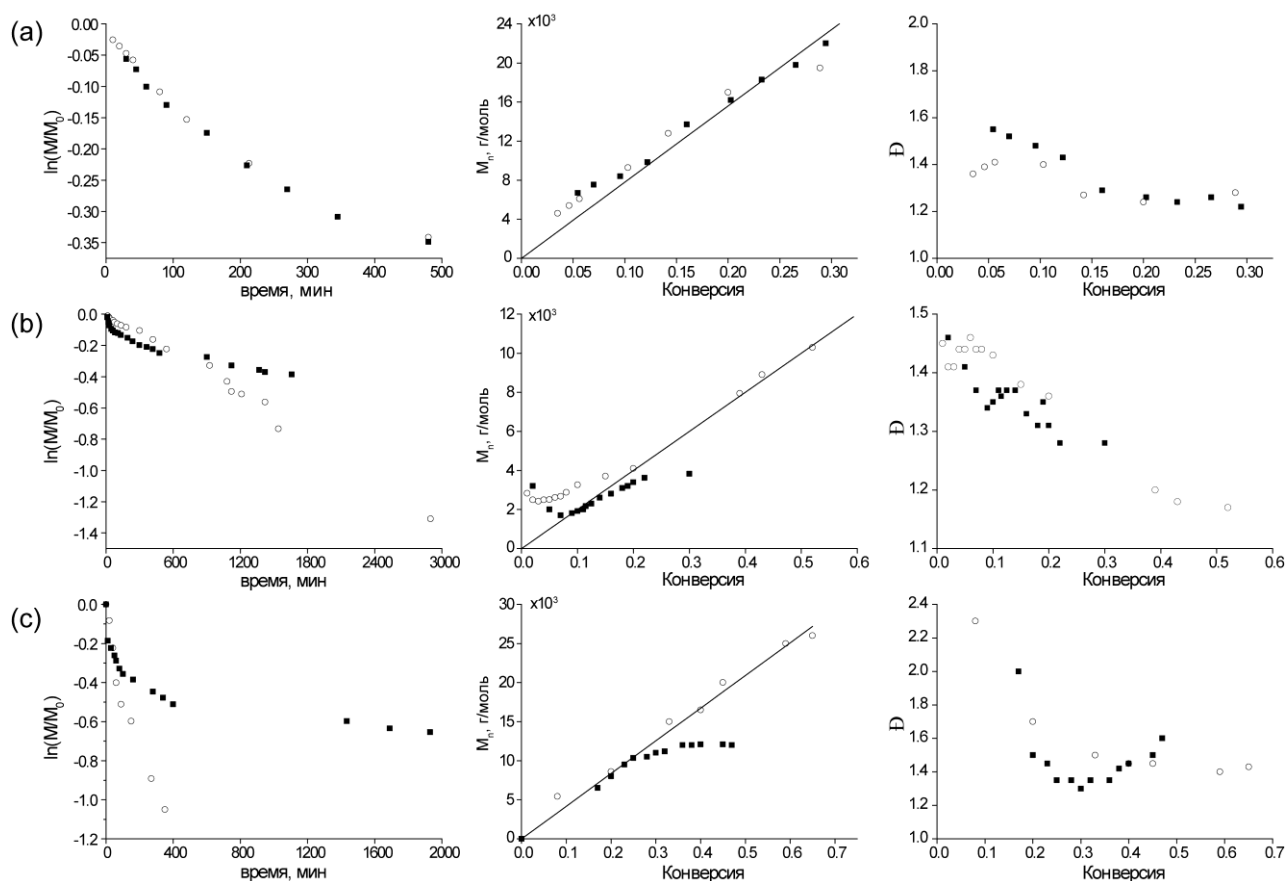


Рисунок 3.26. – Полимеризация стирола в массе (а) при 110°C и (б) при 90°C и полимеризация 4-стиролсульфоната натрия при 90°C, инициируемая протонированной (■) и депротонированной (○) формой **3I**. Изменение $\ln([M]_0/[M])$ со временем (слева), изменение экспериментальной (символы) и теоретической (сплошная линия) M_n с конверсией мономера (посередине) и изменение \bar{D} с конверсией мономера (справа).

Полимеризация 4-стиролсульфоната натрия, инициируемая протонированной формой **3I**, вышла из контролируемого режима после 30% конверсии мономера. Об этом свидетельствует выход на плато зависимости молекулярной массы полимера от конверсии мономера и рост индекса дисперсности до значений выше 1.5. Как и в случае полимеризации стирола при 90°C, это является следствием нестабильности нитроксильного радикала SG1 в кислой среде.

При проведении полимеризации 4-стиролсульфоната натрия в нейтральной среде (pH=7.0), напротив, наблюдается контролируемый режим полимеризации вплоть до 70% конверсии мономера. Стоит отметить, что выход на контролируемый режим наблюдается уже при 10% конверсии мономера. При этом рост молекулярной массы с конверсией остается линейным, что говорит о контролируемом режиме полимеризации. Дисперсность остается ниже значения 1.5. Нитроксильный радикал SG1 сохраняет достаточный уровень стабильности, чтобы эффективно

контролировать полимеризацию. При этом высокая скорость инициирования позволяет достигнуть контролируемого режима уже на небольшой конверсии 10%.

Таким образом, использование алкоксиамина **3l** в качестве инициаторов полимеризации при $\text{pH} < 7$ позволяет быстро достигнуть контролируемого режима, однако за счет снижения стабильности SG1 в кислой среде полимеризация выходит из контролируемого режима. Использование алкоксиаминов **3l** в качестве инициаторов РКП НР оправдано при нейтральных значениях pH , когда достигаются высокие конверсии мономера, низкая дисперсность получаемых полимеров и полимеризация длительное время сохраняет «живой» характер.

Алкоксиамины, содержащие протонируемые группы в нитроксильной части. Полимеризация гидрофобных и гидрофильных мономеров, иницированная 25d и 25k.

Построение диаграмм Фишера для выбора оптимальных условий РКП НР.

Для оценки оптимальных условий проведения РКП НР стирола при 140°C и акриламида при 90°C с использованием алкоксиамина **25d** в качестве инициатора нами были построены диаграммы Фишера (Рисунок 3.27). При этом мы учитывали изменение констант скорости гомолиза алкоксиаминов k_d от протонирования.

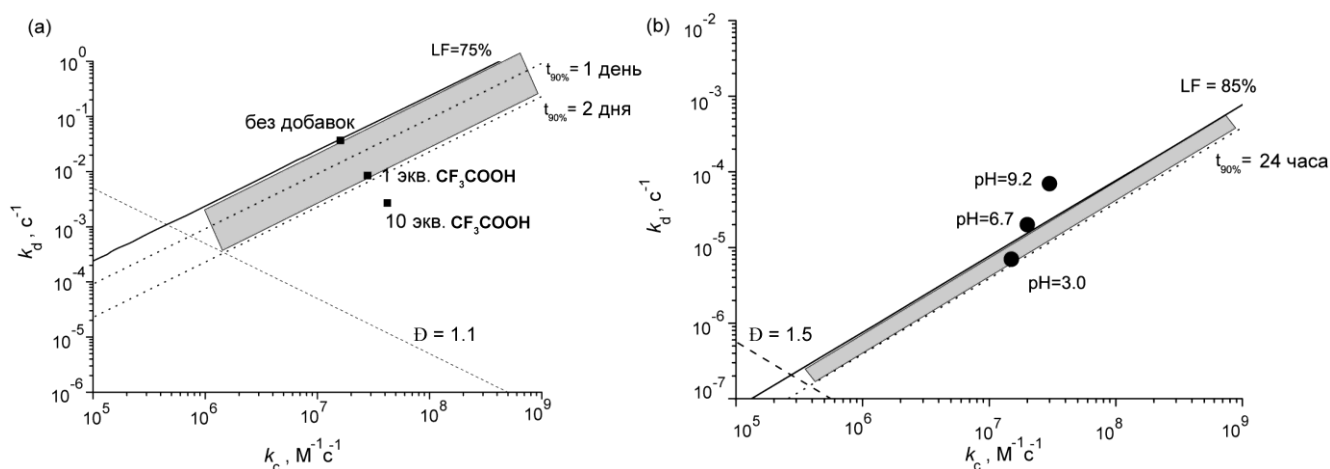


Рисунок 3.27. – Диаграмма Фишера для РКП НР: (а) стирола при 140°C , иницированная **25d**. Значения констант скорости k_d и k_c скорректированы для учета изменения структуры макроалкоксиамина и зависимости от pH . Соотношение мономер/инициатор 1000/1, $k_p = 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_t = 1.7 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [170]. (b) Акриламида, иницированной алкоксиамином **25j**. Соотношение мономер/инициатор 1000/1, $k_p = 6.6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_t = 1.6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. [214, 215] Область, выделенная серым цветом, соответствует контролируемому режиму полимеризации.

Чтобы корректно построить диаграмму Фишера для РКП НР стирола с использованием различных форм НР **25**, мы провели корректировку констант скорости k_d и k_c . Согласно литературным данным, для алкоксиамина на основе и-пропионатного фрагмента энергии активации гомолиза как правило, на 5 кДж/моль меньше таковой для алкоксиаминов на основе этилбензильного фрагмента. [169] То есть мы увеличили экспериментально полученное значение E_a для алкоксиамина **25d** на 5 кДж/моль. Эффектами предконцевого звена и длины цепи в РКП НР стирола обычно можно пренебречь, так как их влияние на константы скорости k_d и k_c мало. [62]

Для оценки характера РКП НР акриламида были использованы значения k_d для алкоксиамина **25j**. По литературным данным, что эффекты предконцевого звена и длины цепи оказывают малое влияние на значение k_d . [59, 70, 216]

Отметим, что диаграмма Фишера для РКП НР акриламида является оценочной, так как в литературе не проводилось изучение влияния эффектов полярности, предконцевого звена и длины цепи на полимеризацию акриламида.

Также отметим, что на стадии роста цепи значение констант скорости k_d и k_c зависят только от протонирования нитроксильного фрагмента. При измерении k_d для алкоксиамина **25e**, не содержащего протонируемую группу в алкильном фрагменте, наблюдалось малое различие значений констант гомолиза для нейтральных и щелочных значений pH. Таким образом, мы предположили малые отличия k_d для РКП НР в щелочных и нейтральных условиях.

Целью экспериментов РКП НР являлось: (i) проведение полимеризации гидрофильных мономеров температуре ниже 100°C, то есть в водной среде при атмосферном давлении и без добавления высококипящих органических растворителей, (ii) получение полимеров гидрофильных мономеров с высокими молекулярными массами порядка 10^5 г/моль, то есть с соотношением мономер/инициатор порядка 1/1000. Эти факторы приводят к уменьшению области контролируемой полимеризации, как видно из диаграмм Фишера.

*Использование алкоксиамина **25d** для РКП НР стирола.*

Алкоксиамин **25d** был использован для инициирования РКП НР стирола в различных условиях: без добавок, в присутствии 1 и 10 эквивалентов трифторуксусной кислоты для получения различных протонированных форм (Рисунок 3.27 и Таблица 3.6). Отметим, что, так как происходит протонирование/депротонирование нитроксильной части алкоксиамина, кислотность будет оказывать влияние кинетику полимеризации в течение всего процесса, а не только на этапе инициирования.

В соответствии с диаграммой Фишера, скорость РКП НР выше при использовании депротонированной формы алкоксиамина **25d** в качестве инициатора, что и наблюдается в эксперименте. Несмотря на более низкую скорость РКП НР при использовании протонированных форм алкоксиамина **25d** полимеризация протекает в контролируемом режиме, что отражается в линейном росте M_n от конверсии. Однако происходит небольшое увеличение индекса дисперсности образующегося полимера до 1.6 (таблица 3.6, эксперимент 3).

Таблица 3.6. – Условия проведения эксперимента и параметры образующегося полистирола для РКП НР, иницированной **25d**. $T = 140^\circ\text{C}$, $[\text{мономер}]_0/[\text{инициатор}]_0 = 1000/1$.

№	Условия	Конверсия %	\bar{D}	$M_n \cdot 10^{-5}$, г/моль	$M_{n,th} \cdot 10^{-5}$, г/моль
1	Без добавок	74	1.29	0.42	0.76
2	1 экв. CF_3COOH	61	1.35	0.52	0.67
3	10 экв. CF_3COOH	60	1.57	0.7	0.63

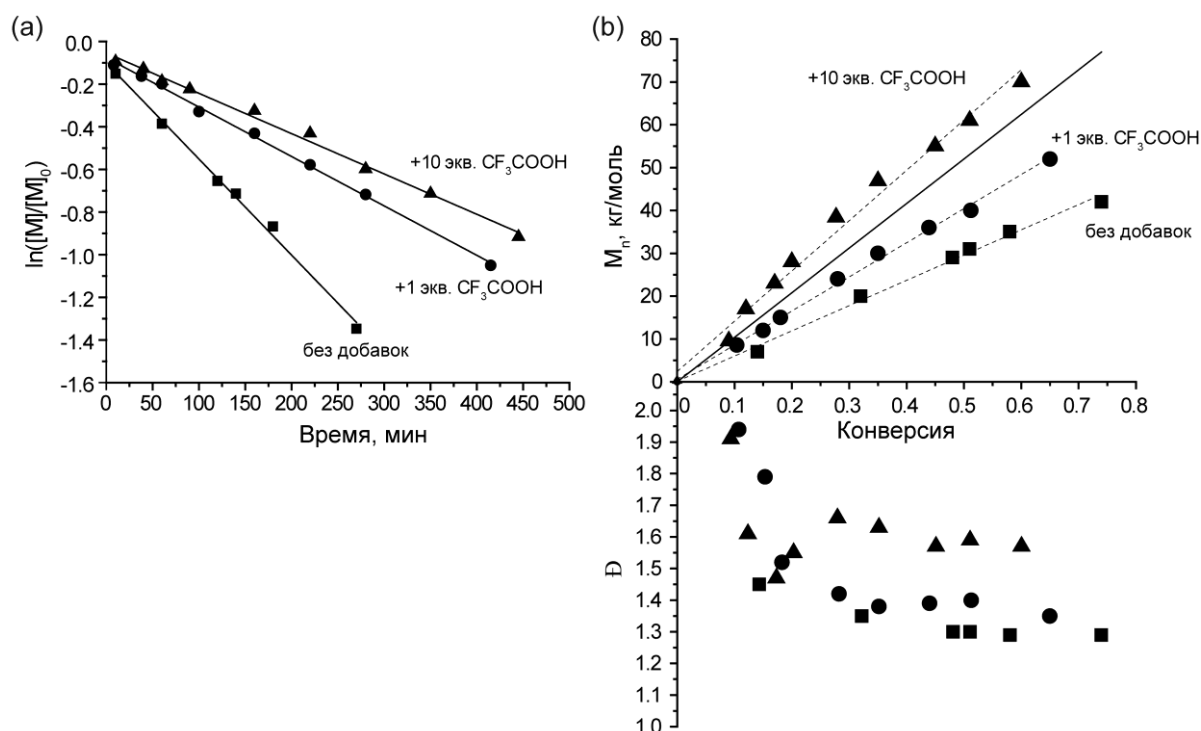


Рисунок 3.28. – (a) Кинетика РКП НР стирола при 140°C , иницированная различными формами алкоксиамина **25d**; (b) Изменение молекулярной массы и дисперсности при РКП НР стирола, иницированной различными формами алкоксиамина **25d**: ■ – без добавок, ● – 1 экв. CF_3COOH ; ▲ – 10 экв. CF_3COOH . Пунктирная линия – теоретическая M_n по уравнению (3.5), сплошная линия – линейная аппроксимация экспериментальных данных.

Использование алкоксиамина 25d для иницирования РКП НР гидрофильных мономеров стиролсульфоната натрия (СС) и акриламида (Аам).

Так как алкоксиамин **25d** растворяется как в органических растворителях, так и в воде, его было решено использовать для иницирования РКП НР гидрофильных мономеров стиролсульфоната натрия и акриламида.

РКП НР акриламида проводили при $\text{pH} = 3.2$ и температуре 90°C с различными соотношениями мономер/инициатор (Рисунок 3.29а, Таблица 3.7, эксперименты 1, 3, 6). При соотношении мономер/инициатор = 1000/1, 100/1 и 250/1 полимеризация протекала до 55-70% конверсии мономера в контролируемом режиме, при этом наблюдалось хорошее согласие теоретически рассчитанной молекулярной массой полимера по формуле (3.5) с полученной экспериментально методом ГПХ. Во всех случаях удалось получить узкодисперсные образцы полиакриламида.

$$M_{n,th} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \cdot \text{Conv} \cdot M(\text{unit}) \quad (3.5),$$

где $[M]_0$ – начальная концентрация мономера, $[I]_0$ – начальная концентрация инициатора, Conv – конверсия мономера, $M(\text{unit})$ – молярная масса одного звена полимерной цепи.

При проведении РКП НР акриламида в щелочной и нейтральной среде (Таблица 3.7, эксперименты 4 и 5) конверсия мономера не наблюдалась в течение 8 часов. Таким образом, данные условия являются неоптимальными для РКП НР акриламида.

Алкоксиамин также были использован в качестве инициатора РКП НР стиролсульфоната натрия/ стиролсульфоновой кислоты при различных pH (Рисунок 3.29b). Для полимеризации были выбраны те же условия, что и для РКП НР акриламида, поскольку оптимальные условия с помощью диаграмм Фишера оценить не удалось. При проведении РКП НР в щелочной среде ($\text{pH} = 9.2$) максимальная конверсия мономера составила 40%. Несмотря на линейный характер зависимости M_n от конверсии, дисперсность полученных полимерных образцов оказалась выше 1.5, что говорит о неоптимальных условиях процесса. (Таблица 3.7, эксперимент 10)

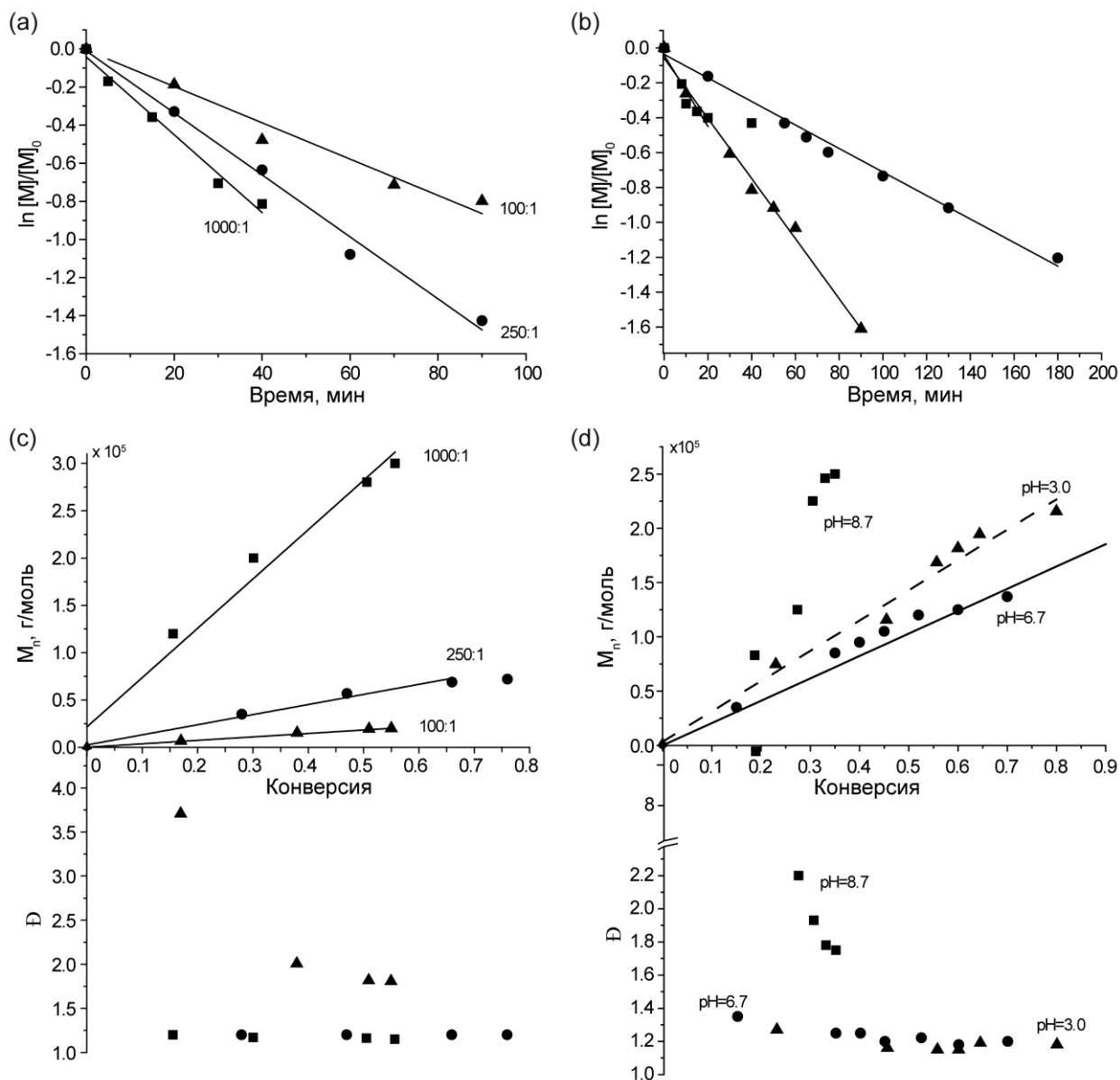


Рисунок 3.29. – (a), (b) Кинетика полимеризации Аам (a) и СС(b), инициированная алкоксиамином **25d**; (c), (d) Изменение молекулярной массы и дисперсности при полимеризации, инициированной алкоксиамином **25d** (c) Аам при $pH=3.0$ и различных соотношениях мономер/инициатор (■, □ – 1000/1; ●, ○ – 250/1; ▲, Δ – 100/1); (d) СС при соотношении мономер/инициатор 1000/1 различных значениях pH ($pH=9.2$ (■, □), $pH=6.7$ (●, ○), и $pH=3.0$ (▲, Δ)). Температура полимеризации $90^\circ C$. (–) $M_{n,th}$, рассчитанная согласно уравнению (3.1.5). (---) – линейная аппроксимация экспериментальных данных.

Увеличение конверсии мономера (до порядка 70%) наблюдалось при проведении РКП НР в нейтральной среде. (Таблица 3.7, эксперименты 11 и 12) Молекулярная масса полимера при этом также возрастала линейно, а дисперсность составила 1.15. Таким образом, нейтральный pH является оптимальным для получения полимеров стиролсульфоната

натрия/стиросульфоновой кислоты. Полученные результаты сравнимы с теми, что описаны в литературе, [217, 218] когда в качестве контролирующего агента РКП НР стиролсульфоната натрия используется НР SG1. В данных работах также достигались высокие конверсии мономера с образованием узкодисперсных полимеров.

При понижении рН реакционной среды также удалось провести РКП НР стиролсульфоновой кислоты в контролируемом режиме с небольшим отклонением молекулярной массы полимера от рассчитанного значения. (Таблица 3.7, эксперимент 13)

Таблица 3.7.– Условия проведения экспериментов и характеристики полимеров, полученных методом РКП НР гидрофильных мономеров стиролсульфоната натрия/стиросульфоновой кислоты и акриламида, иницированными алкоксаминами 24d и 25d при различных рН. T = 90°C.

№	Инициатор	Мономер	[M] ₀ /[I] ₀	рН	Конверсия %	Đ	M _n ^a 10 ⁻⁵ г/моль	M _{n,th} 10 ⁻⁵ г/моль
1	25d	Аам	1000/1	3.2	55.7	1.16	0.34	0.40
2	25d	Аам	1000/1	9.9	0	-	-	-
3	25d	Аам	250/1	3.0	76.0	1.20	0.72	0.8
4	25d	Аам	100/1	10.0	-	-	-	-
5	25d	Аам	100/1	7.0	-	-	-	-
6	25d	Аам	100/1	3.0	55.0	1.80	0.21	0.20
7	24d	Аам	1000/1	5.2	0	-	-	-
8	24d	Аам	1000/1	2.7	20.0	4.0	2.0	0.14
9	24d	Аам	500/1	6.5	-	-	-	-
10	25d	СС	1000/1	9.2	40.0	1.75	1.5	0.82
11	25d	СС	1000/1	6.7	51.7	1.2	1.2	1.07
12 ^b	25d	СС	1000/1	7.3	70.0	1.15	1.37	1.40
13	25d	СС	1000/1	3.0	80.0	1.2	2.0	1.70
14	25d	СС	500/1	10.1	65	1.32	1.0	0.70
15	25d	СС	250/1	4.0	87	2.4	0.25	0.48
16	24d	СС	1000/1	6.3	35	1.80	1.1	0.72
17	24d	СС	1000/1	2.5	35	1.60	4.3	0.72

^a ГПХ проведено относительно стандартов полиэтиленоксида.

^b РКП НР реиницирована для акриламида при рН = 3.0, T = 90°C, конечная конверсия акриламида 69%, M_n = 4.3 10⁵ г/моль, Đ = 1.24.

«Живой» характер РКП НР различных мономеров, инициированной с помощью алкоксиамин
25d.

Для определения содержания «живых» цепей полученные полимеры использовали в качестве высокомолекулярных инициаторов полимеризации. Образцы полистирола, полученные в экспериментах РКП НР, инициированной **25d**, (эксперименты 1-3, Таблица 3.7) были добавлены к новой порции стирола. Для всех высокомолекулярных инициаторов наблюдалась конверсия мономера и рост молекулярной массы получаемого полимера по сравнению с массой инициатора (Рисунок 3.30). Это говорит о «живом» характере полимеризации.

Метод реиницирования был также применен для определения «живого» характера полимеризации гидрофильных мономеров. Полистиролсульфонат, полученный методом РКП НР в нейтральных условиях (эксперимент 12, таблица 3.7) был использован в качестве инициатора полимеризации акриламида в кислой среде при 90°C. После эксперимента был получен блок-сополимер $M_n = 4.3 \cdot 10^5$ г/моль и дисперсности 1.24. Значительный рост молекулярной массы полимера говорит о высоком содержании «живых» цепей. Данные ГПХ для макроинициатора и блок-сополимера приведены на Рисунке 3.29.

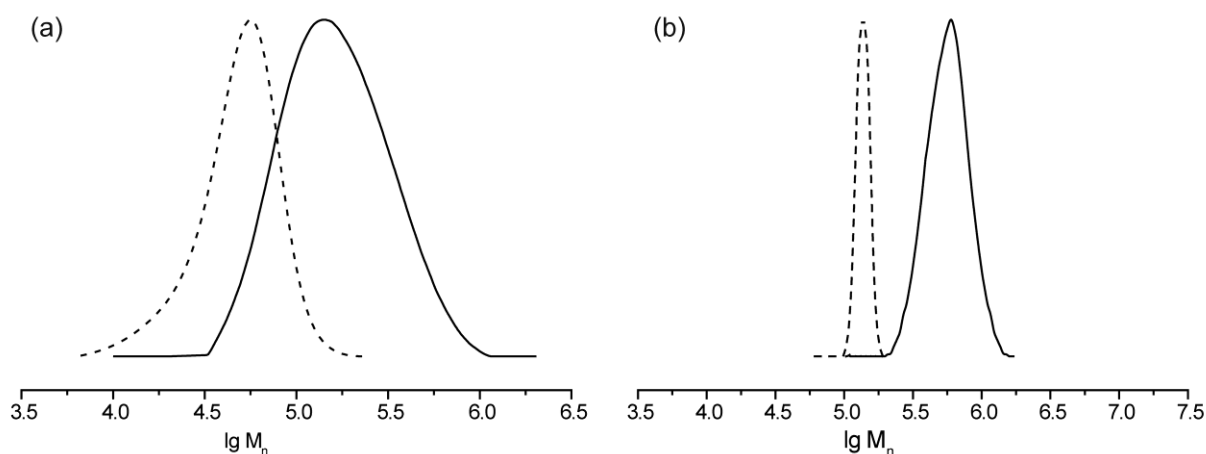


Рисунок 3.30. – Результаты ГПХ анализа (a) поли-стирола (---), полученного в эксперименте 1 (см. таблицу 3.7) и поли-стирола (-), полученного после реиницирования полимеризации; (b) поли-стиролсульфоната (---), полученного в эксперименте 12 (см. таблицу 3.7.), и поли-стиролсульфонат-блок-поли-акриламида (-) после эксперимента реиницирования полимеризации.

Использование алкоксиамина **24d** в качестве инициатора РКП НР гидрофильных мономеров 4-стиролсульфоната натрия и акриламида.

Алкоксиамин **24d** также был использован для РКП НР стиролсульфоната натрия/стиролсульфоновой кислоты и акриламида. (Рисунок 3.31, Таблица 3.7, эксперименты 7–9, 16–17) Отметим, что в данном случае не удалось достигнуть контролируемого режима и образования узкодисперсных полимеров. Так, РКП НР акриламида протекала с линейным ростом молекулярной массы от конверсии мономера только до значения конверсии 20%. При этом образовывался полимер с высоким индексом дисперсности. (Рисунок 3.31a) РКП НР стиролсульфоната натрия также не удалось провести в контролируемом режиме, так как молекулярная масса полимера возрастала нелинейно, а дисперсность оставалась выше 1.5. (Рисунок 3.31b)

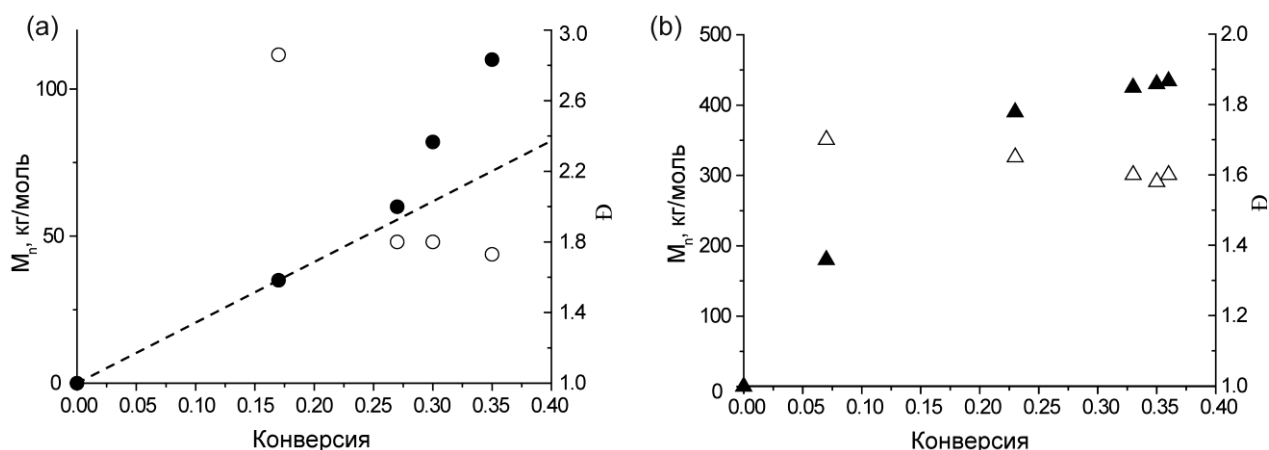


Рисунок 3.31. – Зависимость молекулярной массы (\bullet , \blacktriangle , левая ось ординат) и дисперсности (\circ , Δ , правая ось ординат) при РКП НР, инициированной алкоксиамином **24d**. $T = 90^\circ\text{C}$, соотношение мономер/инициатор 1000/1: (a) полимеризация стиролсульфоната натрия/стиролсульфоновой кислоты при $\text{pH}=6.3$; (b) полимеризация акриламида при $\text{pH}=2.5$ (\blacktriangle , Δ). (---) – теоретическая молекулярная масса, рассчитанная по уравнению (3.5).

Заключение

В настоящем разделе проведено экспериментальное и теоретическое изучение влияния протонирования функциональных заместителей в структуре алкоксиаминов на скорость реакции гомолиза. Экспериментально показано, что при протонировании нитроксильной части происходит уменьшение скорости гомолиза связи C-ON. Тогда как при протонировании алкильного фрагмента алкоксиамина скорость гомолиза увеличивается. В пересчете на значение энергии активации гомолиза эффект в некоторых случаях может достигать 10 кДж/моль. Методом теории функционала плотности были проведены теоретические расчеты энергии Гиббса реакции гомолиза протонированных и депротонированных форм

алкоксиаминов. Показано, что два основных фактора влияют на $\Delta_r G$: полярность связи С-ОН и стабилизация радикальных продуктов реакции гомолиза. При этом второй фактор является определяющим в случае выявления факторов, оказывающих влияние при протонировании функциональных заместителей алкоксиаминов.

Изменение кинетических параметров гомолиза алкоксиаминов под действием протонирования мы применили для достижения контролируемого режима полимеризации различных гидрофильных и гидрофобных мономеров. Было показано, что протонирование нитроксильного фрагмента оказывает влияния на весь процесс полимеризации, тогда как протонирование алкильного фрагмента влияет в основном на скорость инициирования полимеризации. В последнем случае если протонированная форма подвергается более быстрому гомолизу, возможно достичь линейного роста молекулярной массы от конверсии мономера при более низких конверсиях. При этом необходимо учитывать, что присутствие кислоты может приводить к различным побочным реакциям, таким как распад нитроксильного радикала и выходу полимеризации из контролируемого режима.

Таким образом, протонирование функциональных групп алкоксиамина является эффективным инструментом влияния на кинетику РКП НР различных мономеров.

3.2 Комплексообразование алкоксиаминов с ионами металлов как метод управления константами скорости гомолиза. Эффективные инициаторы РКП НР на основе комплексных соединений алкоксиаминов.

Введение

Раздел посвящен изучению комплексообразования алкоксиаминов, содержащих функциональные заместители, и соединений металлов, таких как медь, цинк, тербий, кобальт, и влиянию этого процесса на изменение констант скорости гомолиза алкоксиаминов. Предложен оригинальный метод постепенного «переключения» константы скорости гомолиза посредством введения в систему веществ, конкурирующих в процессе комплексообразования с молекулой алкоксиамина.

3.2.1 Влияние комплексообразования на кинетику гомолиза алкоксиаминов

В разделе 3.1 были представлены результаты исследования протонирования на скорость гомолиза. Другим методом влияния на разрыв связи C-ON может стать комплексообразование комплексных соединений алкоксиаминов, так как в этом случае также изменяется полярность нитроксильного и алкильного фрагмента алкоксиамина, что влияет на распределение электронной плотности связи C-ON.

В недавних работах Бремон и колл. было показано, что комплексообразование в пара-положении алкоксиамина **3k** на основе пиридина кислотой Льюиса, такой как VH_3 , увеличивает константу скорости k_d гомолиза связи C-ON в 10 раз. Таким образом, потенциально образование комплексных соединений должно оказывать существенное влияние на скорость гомолиза алкоксиаминов.

В данном разделе представлено изучение влияния образования комплексных соединений (КС) алкоксиаминов с гексафторацетилацетонатами меди (II), цинка и тербия (III) на кинетику гомолиза связи C-ON. Для этого был синтезирован ряд КС алкоксиаминов на основе НР SG1, **3k-o**. Структура соединений установлена методом рентгеноструктурного анализа. Исследована стабильность КС в растворе, сделана оценка их устойчивости по методу введения конкурентного лиганда. Измерены константы скорости гомолиза КС алкоксиаминов и свободных форм алкоксиаминов. Также исследовано влияние комплексообразования на РКП НР различных мономеров.

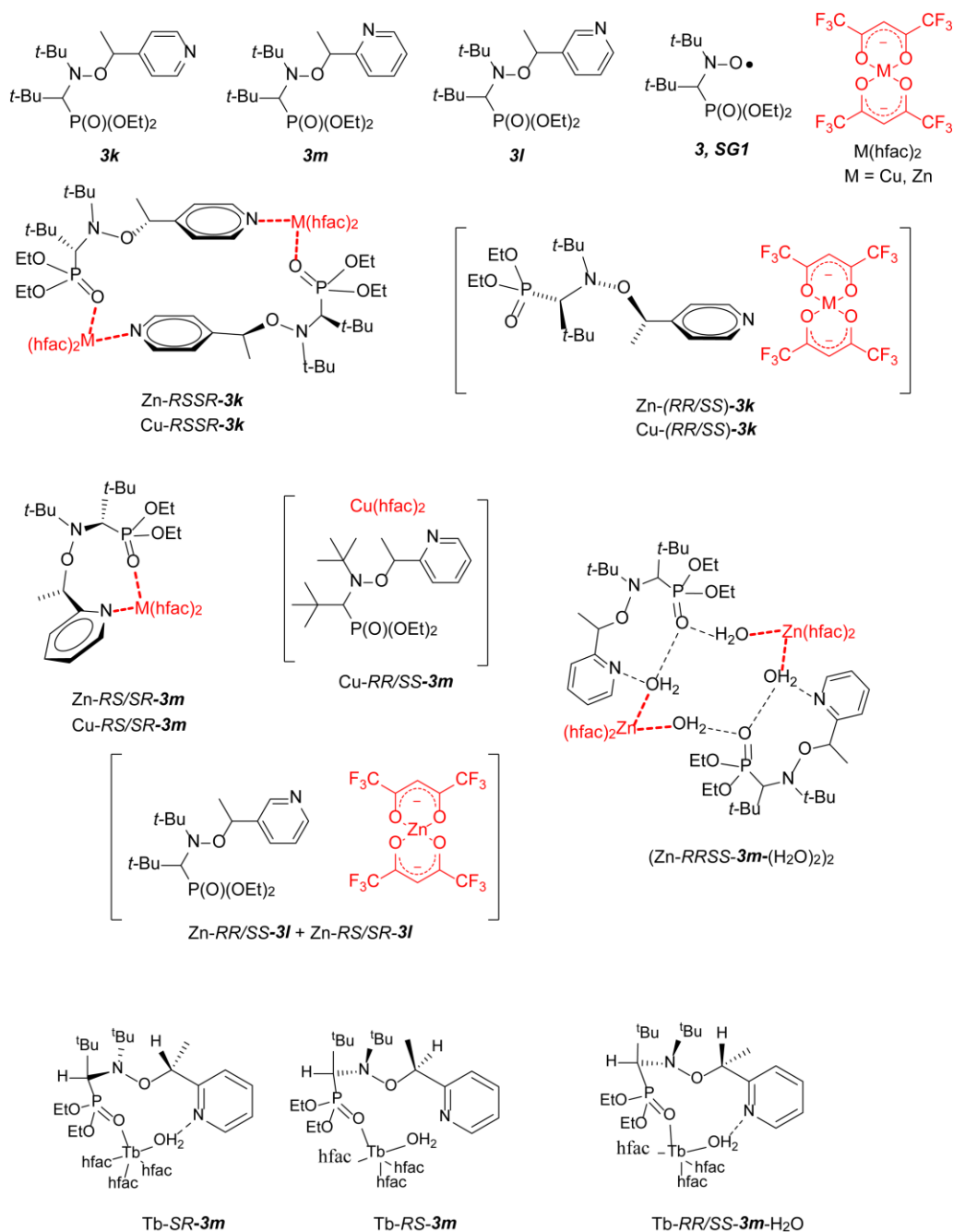


Рисунок 3.32 – Структуры изучаемых алкоксиаминов и КС на их основе. Структуры КС изображены согласно данным РСА.

Результаты и обсуждения

Синтез КС. Структуры образующихся соединений.

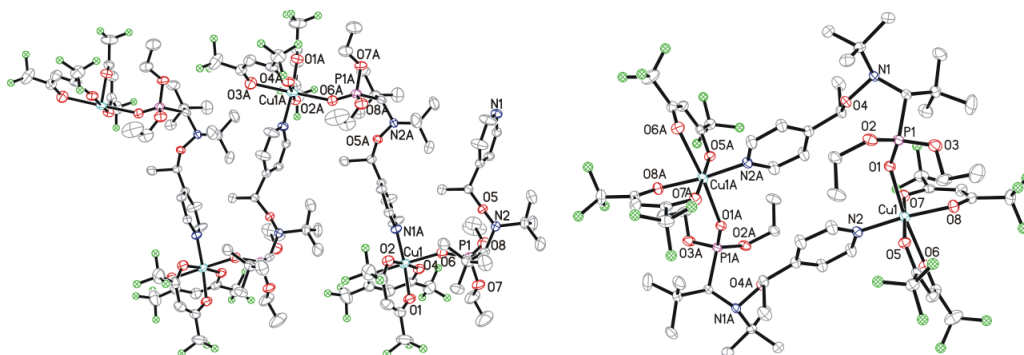
Координационно ненасыщенный гексафторацетилацетонат меди (II) ($Cu(hfac)_2$), гексафторацетилацетонат цинка ($Zn(hfac)_2$) и гексафторацетилацетонат тербия ($Tb(hfac)_3$) являются наиболее подходящими для синтеза комплексов, потому что они являются сильными кислотами Льюиса и потому что они дают хорошо кристаллизующиеся координационные соединения. Но при взаимодействии с лигандами $Cu(hfac)_2$ может образовывать различные

типы комплексов в зависимости от условий. Поскольку иногда соединения кристаллизуются в виде смеси продуктов, необходимо найти условия синтеза, при которых образуется только один тип КС. Это становится еще более сложным в случае полидентатных и стереохимически нежестких лигандов, таких как диастереоизомеры алкоксиаминов на основе SG1.

Алкоксиамины **3k** и **3m** содержат два наиболее сильных донорных центра: атом N пиридинового цикла и атом O фрагмента P = O. Эти соединения хорошо растворимы в гексане. Соответственно, для получения КС было выбрано соотношение реагентов Cu(hfac)₂/алкоксиамин 1:1 и гексан в качестве растворителя. Взаимодействие Cu(hfac)₂ с RS/SR-**3k** в мольном соотношении 1:1 в гексане привело к образованию двухъядерного циклического КС Cu-RSSR-**3k** с количественным выходом. При тех же условиях Cu(hfac)₂ с RR/SS-**3k** давало цепной полимерный комплекс Cu-RR/SS-**3k** с мотивом «голова к хвосту».

Взаимодействие Cu(hfac)₂ с RS/SR-**3m** также привело к образованию КС состава 1:1, но в этом случае комплекс Cu-RS/SR-**3m** образовался за счет бидентатно-циклической координации алкоксиамина. Методом PCA было установлено строение всех вышеописанных КС. Оно приведено на Рисунке 3.33. Интересно отметить, что при использовании Zn(hfac)₂·2H₂O для синтеза КС наблюдались сходные структуры. (Рисунок 3.32)

В отличие от Cu и Zn, тербий является оксофильным металлом. Поэтому мы ожидаем, что при взаимодействии с алкоксиамином он будет координировать в первую очередь нитроксильный фрагмент. Для приготовления Tb-RR/SS-**3m** и (Tb-RS-**3m**+Tb-SR-**3m**) использовали стандартную методику смешивания алкоксиамина и Tb(hfac)₃·2H₂O в растворе ацетон-гептан (об./об. 1:1). Рентгеноструктурный анализ подтвердил, что образовались КС, в которых координируется только нитроксильная часть алкоксиаминов.



Cu-RRSS-3k

Cu-RS/SR-3k

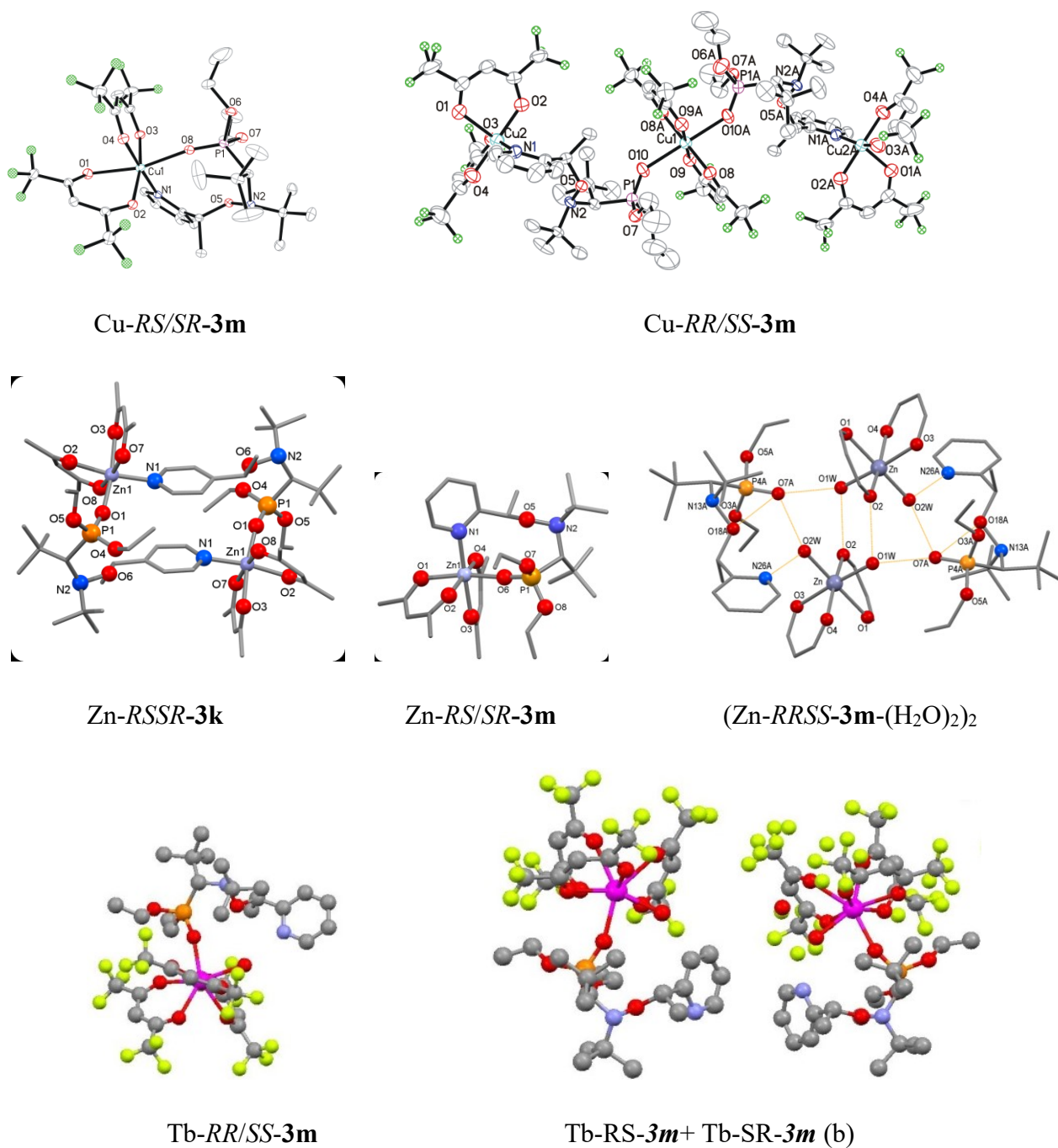


Рисунок 3.33. – Данные PCA для изучаемых КС.

Равновесие в растворах

КС, заранее синтезированные и охарактеризованные методами PCA.

Структура КС в кристаллическом состоянии и в растворе может значительно отличаться. Поэтому нами были исследованы растворы изучаемых КС алкоксиаминов и солей металлов методом ¹H и ³¹P ЯМР при комнатной температуре и при 60°C. Для оценки стабильности к раствору КС добавлялись различные конкурентные комплексообразователи – пиридин (py), бипиридил, ацетилацетон, тетраметилэтилендиамин (ТМЕДА).

КС алкоксиаминов и $\text{Cu}(\text{hfac})_2$

Соединения меди II являются парамагнитными. Это приводит к тому, что за счет эффекта парамагнитного сдвига и уширения происходит изменение химических сдвигов сигналов ЯМР и их уширение, что затрудняет анализ. Однако стабильность КС можно оценить исходя из сужения спектральных линий и сдвига в сторону исходных соединений.

На Рисунке 3.34 приведены ^{31}P и ^1H ЯМР КС Cu-RSSR-3k . Для КС при комнатной температуре наблюдаются уширенные сигналы ЯМР, сдвинутые в сильное поле. Это говорит о существовании равновесия в растворе между свободной и комплексной формой алкоксиамина и о быстром обмене на шкале ЯМР между формами. Уширение ЯМР спектра и сдвиг в слабое поле также происходит за счет парамагнитного взаимодействия с ионом Cu^{2+} . При нагревании наблюдается сужение сигналов фосфора и протонов, что обусловлено сдвигом равновесия в сторону свободной формы алкоксиамина.

При добавлении пиридина в качестве конкурентного комплексообразователя наблюдается постепенный сдвиг равновесия в системе алкоксиамин – $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ в сторону диссоциации комплекса. Так, уже в присутствии 1 экв пиридина наблюдается значительное сужение сигнала фосфора. При этом в спектре ^1H остаются уширенными сигналы пиридинового кольца алкоксиамина, тогда как сигналы нитроксильной части значительно сужаются. Таким образом, можно сделать вывод, что в растворе сохраняется циклическая форма КС Cu-RSSR-3k и при добавлении пиридина на первой стадии происходит декомплексование нитроксильного фрагмента алкоксиамина с разрывом связи $\text{P}=\text{O}\cdots\text{Cu}$. Только при добавлении 12 экв. пиридина сигналы пиридинового кольца алкоксиамина начинают сужаться. Схема превращений, происходящих в растворе в присутствии и без пиридина, приведена на Рисунке 3.35.

Для остальных синтезированных КС наблюдалось аналогичное поведение при добавлении конкурентного комплексообразователя. В растворах без пиридина наблюдалось равновесие КС и некомплексной формы алкоксиамина, сигналы были уширены за счет парамагнитного взаимодействия с ионом меди и химического обмена форм алкоксиамина. Данные приведены в Приложении 3.

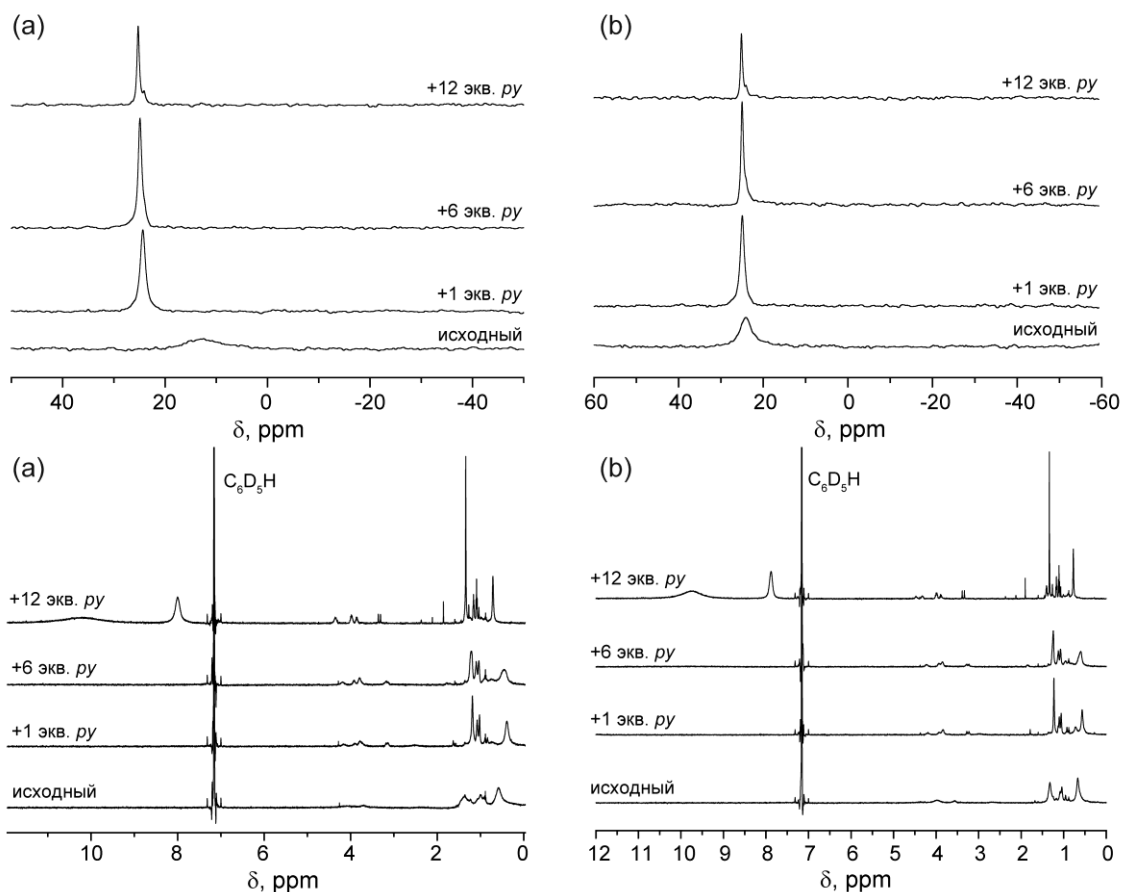


Рисунок 3.34. – ^{31}P (a, b) и ^1H ЯМР (c, d) спектры растворов КС Cu-RSSR-3k в отсутствие и в присутствии пиридина при комнатной температуре (a, c) и 60°C (b, d).

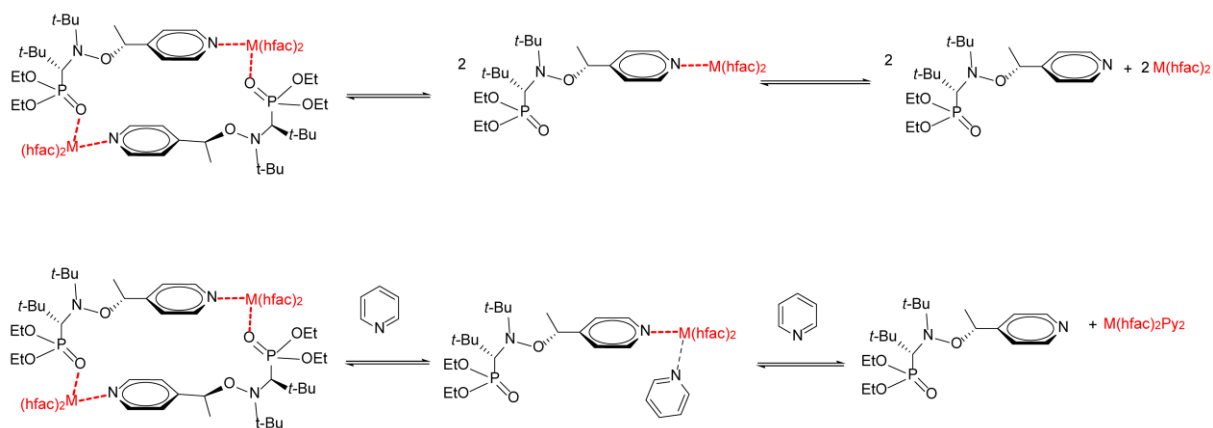


Рисунок 3.35. – Равновесия в растворе КС Cu-RSSR-3k в отсутствие и присутствии пиридина.

КС алкоксиаминов и $\text{Tb}(\text{hfac})_3$

Катион Tb^{3+} также является парамагнитным, следовательно, для комплексных соединений алкоксиаминов и $\text{Tb}(\text{hfac})_3$ будут наблюдаться уширенные спектры ЯМР, как и в случае с соединениями меди.

КС алкоксиаминов и $Tb(hfac)_3$ были изучены методами 1H и ^{31}P ЯМР в растворе бензола- D_6 с небольшим добавлением ацетона- D_6 .

За счет парамагнитной природы катиона в спектрах ЯМР наблюдается значительное уширение сигналов. Для спектров ^{31}P сигнал был настолько уширен, что его было невозможно наблюдать в спектре. При добавлении конкурентных комплексообразователей наблюдалось сужение сигналов. Отметим, что добавление 100 экв. пиридина не оказало влияние на сигнал ^{31}P ЯМР КС алкоксиаминов и $Tb(hfac)_3$. Это говорит о том, что данные соединения значительно более устойчивы, чем комплексы $Tb(hfac)_3$ и пиридина (Рисунок 3.36). 300 экв тетраметилэтилендиамина (ТМЕДА) оказали лишь незначительный эффект сужения сигналов ЯМР КС ($Tb-RS-3m + Tb-SR-3m$). Кроме того, присутствие большого избытка ТМЕДА не позволяет проводить анализ 1H ЯМР, так как полностью перекрывает область сильных полей. (Рисунок 3.37) 2,2'-Бипиридин оказался наиболее эффективным конкурентным комплексообразователем. При добавлении 2 экв. (для $Tb-RS-3m + Tb-SR-3m$, Рисунок 3.36а) и 8 экв. (в случае $Tb-RR/SS-3m$, Рисунок 3.36б) наблюдается сужение сигнала ^{31}P ЯМР. Анализировать спектр 1H в данном случае также не представляется возможным за счет перекрывания сигналов. Таким образом, учитывая оксофильную природу катиона тербия, можно предположить, что при этих концентрациях конкурентного комплексообразователя происходит частичное разрушение КС, как показано на Рисунке 3.38.

Для оценки константы равновесия комплексообразование мы провели титрование КС $Tb-RR/SS-3m$ бипиридилем и построили зависимость ширины линии от концентрации последнего (Рисунок 3.36с). Для $Tb-RR/SS-3m$ после добавления 32 экв. бипиридила ширина линии оставалась постоянной (65 Гц), что обусловлено наличием парамагнитного иона в растворе. Таким образом, константа равновесия комплексообразования $RR/SS-3m$ и тербия в 30 раз больше, чем таковая для бипиридила.

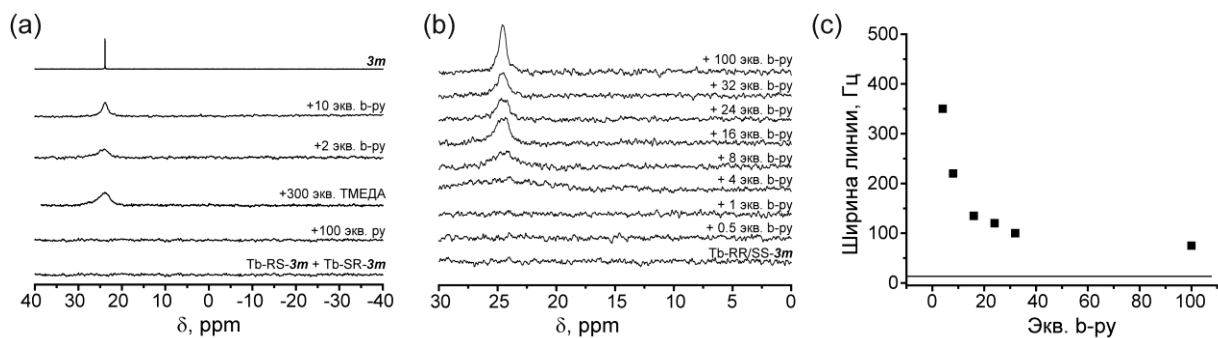


Рисунок 3.36. – ^{31}P ЯМР (a) $\text{Tb-RS-3m} + \text{Tb-SR-3m}$ при добавлении различных конкурентных комплексообразователей при комнатной температуре, (b) Tb-RR/SS-3m при добавлении различного количества бипиридина. (c) ширина линии Tb-RR/SS-3m в ^{31}P ЯМР при добавлении различного количества бипиридина при комнатной температуре.

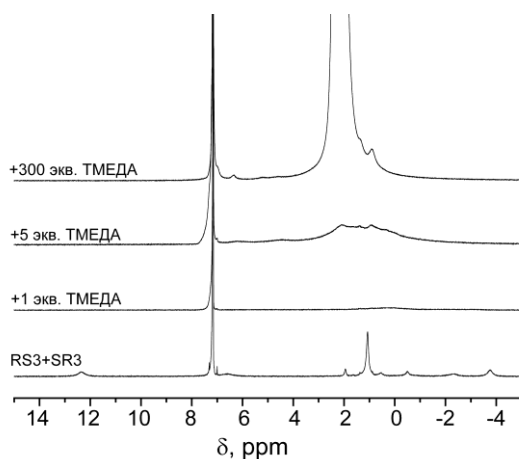


Рисунок 3.37. – ^1H ЯМР спектры $\text{Tb-RS-3m} + \text{Tb-SR-3m}$ при добавлении различных количеств ТМЕДА.

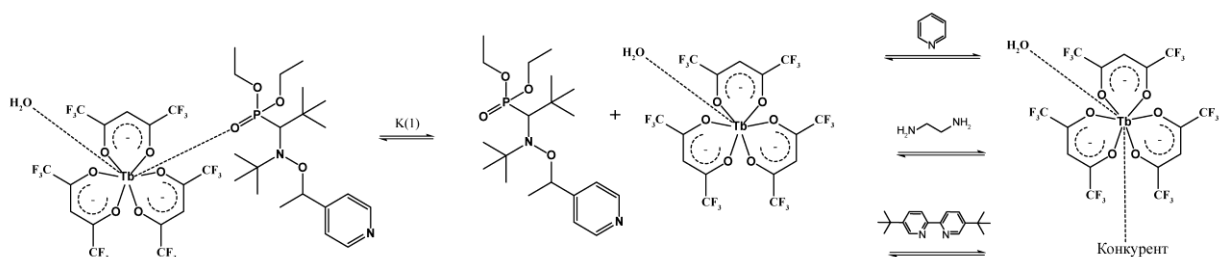


Рисунок 3.38. – Схема равновесий в растворе КС тербия и алкоксиаминов при добавлении различных конкурирующих комплексообразователей.

КС алкоксиаминов и $\text{Zn}(\text{hfac})_2$

Ионы цинка являются диамагнитными, таким образом, их присутствие не дает эффекта уширения в спектрах ЯМР. Это позволяет извлечь больше информации о структуре КС в

растворе и об изменении равновесных концентраций при добавлении конкурентного комплексообразователя.

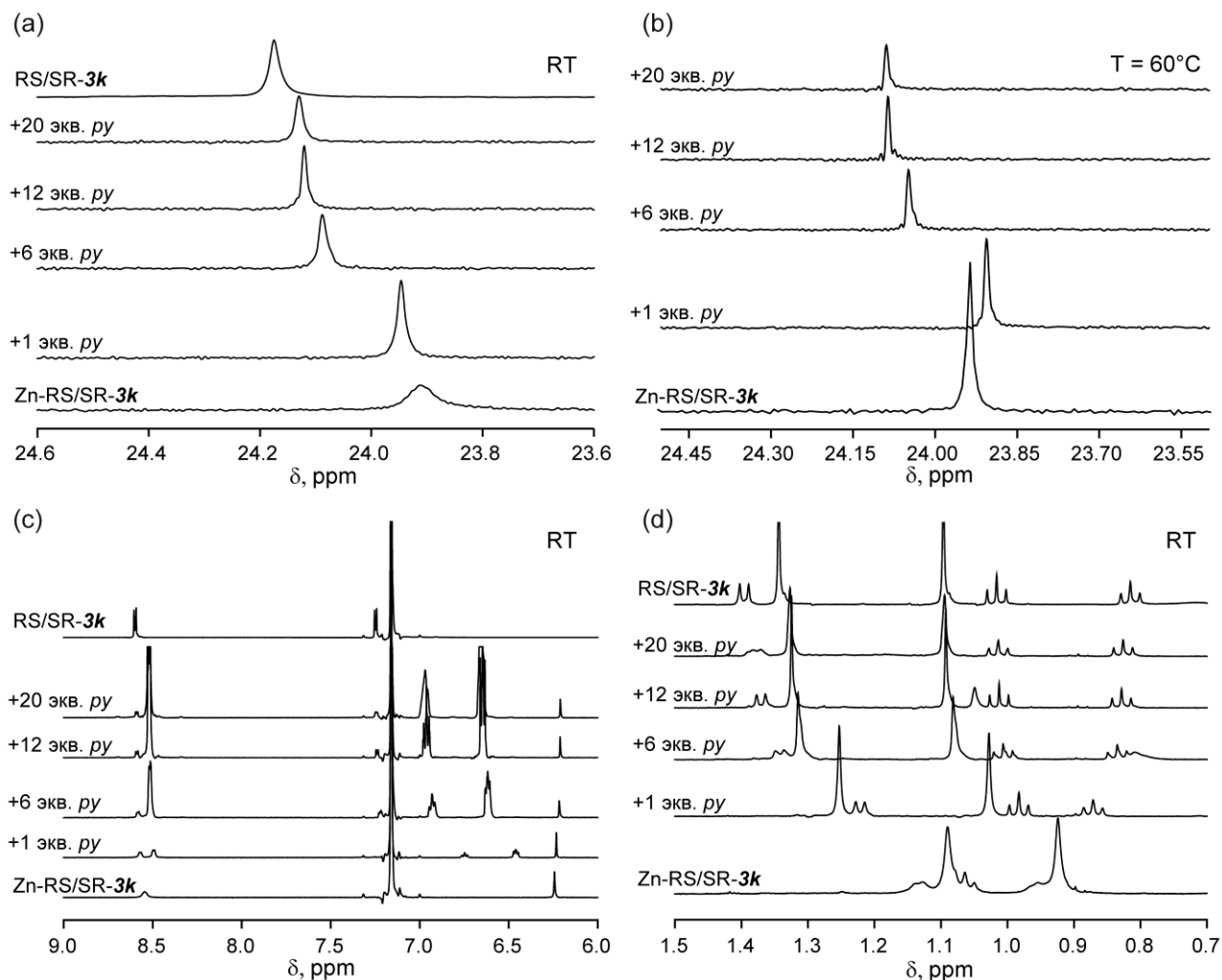


Рисунок 3.39. ^{31}P ЯМР и ^1H ЯМР – (a, c, d – комнатная температура, b – 60°C) ((c) – 6 – 9 ppm, (d) – 0.5 – 1.5 ppm) спектры Zn-RSSR-3k для КС, КС в присутствии различных количеств пиридина и для 3k.

На Рисунке 3.39 представлены спектры ^{31}P ЯМР и ^1H ЯМР КС Zn-RSSR-3k в различных условиях. Сигналы ^{31}P ЯМР и ^1H , записанные при комнатной температуре, уширены, что является следствием промежуточного обмена между свободной и комплексной формой алкоксиамина 3k в растворе. При нагревании до 60°C сигнал ^{31}P сужается за счет увеличения скорости обмена. При добавлении 1 экв. пиридина сигналы ^{31}P и ^1H , относящиеся к фосфонатной группе (Рисунок 3.39d) сужаются и сдвигаются в сторону таковых для чистого алкоксиамина. Это говорит о том, что в присутствии 1 экв. пиридина происходит разрыв координационной связи $\text{Zn} \cdots \text{O}=\text{P}$. При этом до добавления 12 экв. пиридина наблюдается среднее значение химических сдвигом протонов и фосфора между КС и чистым

алкоксиамином. Это говорит о существовании нескольких равновесий между КС алкоксиамина, пиридина и $Zn(hfac)_2$. Изменение хим. сдвигов протонов, относящихся к пиридиновому заместителю алкоксиамина, происходит при добавлении 6 экв. пиридина. При этой концентрации конкурентного комплексообразователя комплекс последнего с $Zn(hfac)_2$ становится основной формой цинка в растворе, а алкоксиамин находится преимущественно в свободном состоянии. Таким образом, поведение КС цинка аналогично таковому меди. Однако благодаря неуширенным сигналам ЯМР удастся сделать выводы о порядке разрушения координационных связей в КС при добавлении конкурентного комплексообразователя.

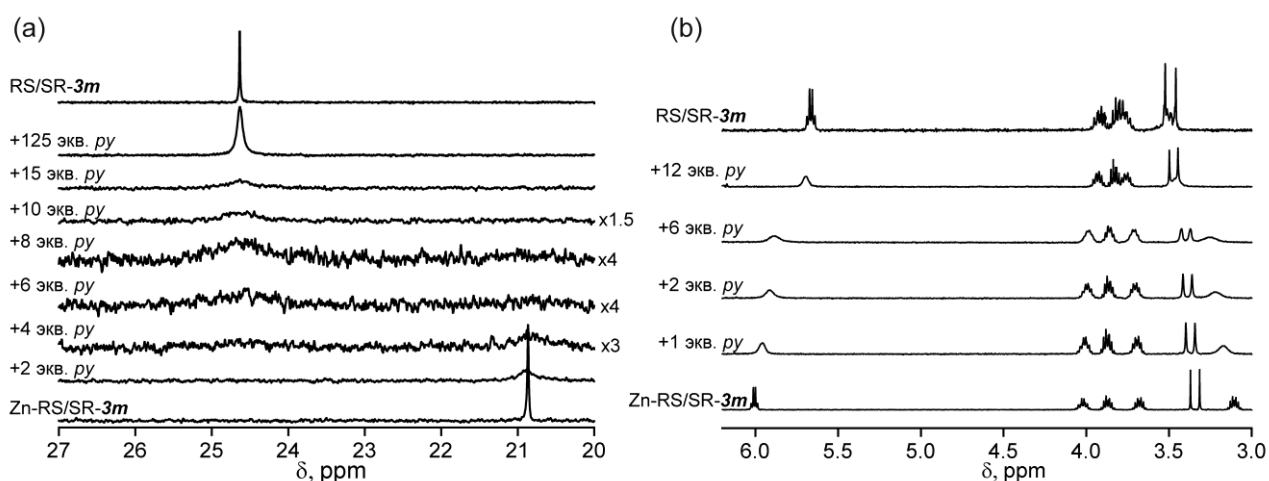


Рисунок 3.40. – ^{31}P ЯМР (a) и 1H ЯМР, область 3-6 ppm (b) $Zn-RS/SR-3m$ КС, КС в присутствии различных количеств пиридина и для $3m$.

На Рисунке 3.40 представлены спектры ^{31}P ЯМР и 1H ЯМР КС $Zn-RSSR-3m$. Спектр ^{31}P при комнатной температуре имеет узкие линии, что говорит о том, что равновесие в растворе сильно сдвинуто в сторону образования КС. При этом при добавлении 1 экв. пиридина спектр сильно уширяется. При добавлении 4–8 экв. пиридина наблюдается два уширенных сигнала ^{31}P , что свидетельствует об образовании двух типов комплексов – пиридина и алкоксиамина с солью цинка, которые находятся в медленном обмене между собой. При добавлении 10 экв. пиридина спектр алкоксиамина начинает сужаться, что говорит о сдвиге равновесия в сторону образования некомплексной формы алкоксиамина. Таким образом, для КС $Zn-RSSR-3m$ в присутствии пиридина наблюдается медленный обмен между комплексными формами, в отличие от КС $Zn-RSSR-3k$.

КС $(Zn-RSSR-3m-(H_2O)_2)_2$ имеет циклическую структуру, так же как и $Zn-RSSR-3k$. Присутствие воды в составе КС также сильно снижает его растворимость в органических растворителях. Слабый сигнал ЯМР обусловлен в первую очередь низкой растворимостью соединения. За счет того, что в координации принимают участие молекулы воды, образуется

КС с крайне низкой устойчивостью. Добавление 1 экв. пиридина приводит к размыканию цикла, как и в предыдущих случаях, в присутствии 2 экв. пиридина равновесие полностью сдвигается в сторону образования свободной формы алкоксиамина. Данные ЯМР для этого КС приведены в качестве приложения. Аналогичная ситуация наблюдается для КС *Zn-3l*. Оно малорастворимо в бензоле. Это является причиной сигналов малой интенсивности в спектрах ЯМР (см. приложение 4). При добавлении пиридина происходит разрушение КС и образования свободной формы алкоксиамина, которая переходит в раствор. Увеличение интенсивности сигналов ЯМР происходит за счет распада комплекса. Таким образом, выводов о структуре КС и стабильности координационных связей сделать нельзя.

Для КС алкоксиаминов на основе НР *3* и *4*, содержащих функциональные заместители, наблюдается аналогичное поведение в растворе. Для примера в качестве приложения 4 приведены спектры ^{31}P ЯМР [$\text{Zn}-(\text{RS}/\text{SR}-3n)$] и [$(\text{Zn})_3(\text{RS}/\text{SR}-3p)_2$]. Для первого наблюдается быстрый обмен между формами КС с пиридином. Для второго – медленный обмен.

In situ образование КС

Как обсуждалось выше, синтез КС является отдельной задачей. Однако для технологического их применения в качестве инициаторов полимеризации такой подход не эффективен. Гораздо удобнее было бы добавлять соль металла к раствору алкоксиамина и получать тот же эффект на кинетические параметры. Таким образом, мы предприняли попытку получить КС алкоксиаминов и $\text{Zn}(\text{hfac})_2$ путем простого смешения реагентов в различных растворителях, в том числе в мономерах, и изучили образующиеся соединения методом ЯМР спектроскопии.

Полный набор спектров ЯМР соединения *RS/SR-3k* при добавлении $\text{Zn}(\text{hfac})_2$ в различных растворителях приведен в качестве приложения 5.

При добавлении от 0.2 до 1 экв. $\text{Zn}(\text{hfac})_2$ сигнал ^{31}P ЯМР алкоксиамина *RS/SR-3k* в C_6D_6 сдвигается в сильное поле и расширяется (Рисунок 3.41a). Те же тенденции наблюдаются в стироле, за исключением того, что два перекрывающихся пика – один для свободного алкоксиамина *RS/SR-3k* и один для алкоксиаминового комплекса *Zn-RS/SR-3k* наблюдаются при добавлении 0.5 экв $\text{Zn}(\text{hfac})_2$. (Рисунок 3.41b). В спектрах ^1H ЯМР (см. приложение 5) мы наблюдаем обменно – уширенные линии и сдвиг сигналов при добавлении раствора Zn , что является следствием быстрого обмена в КС различной структуры. При этом спектры продолжают изменяться при добавлении более 1 экв. соли цинка. Таким образом, происходит дальнейшее перестроение после образования КС 1 к 1 с *Zn-RS/SR-3k*.

Образование КС было также подтверждено в бутил акрилате. При этом КС также оставалось стабильным при нагревании до температур, близких к таковым для экспериментов по проведению РКП НР. (см. приложение 5)

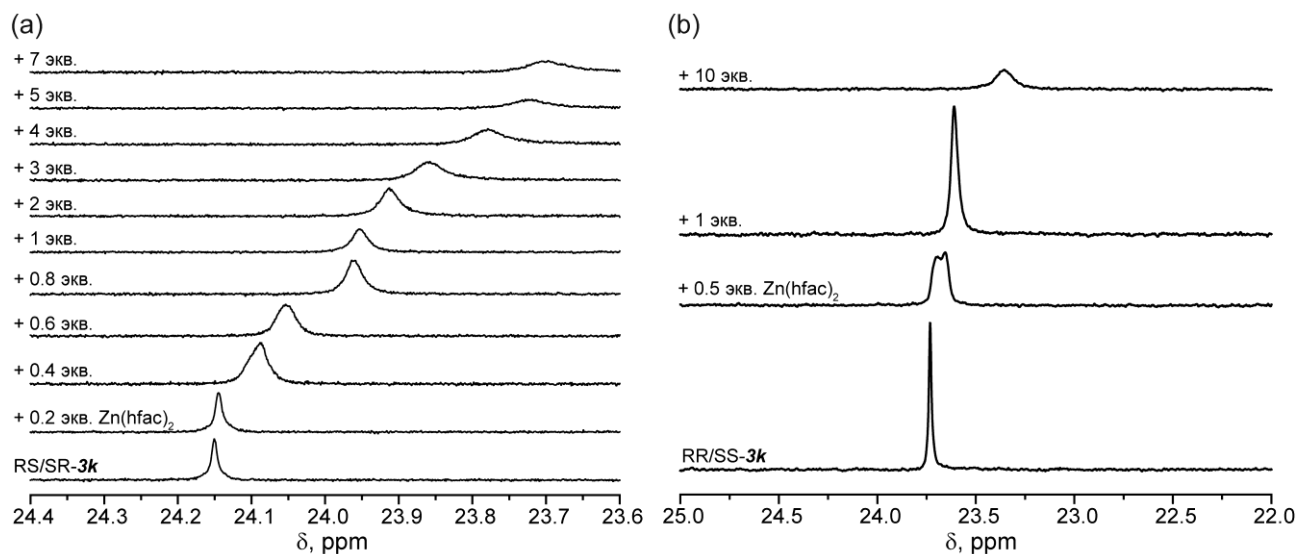


Рисунок 3.41. – ^{31}P ЯМР аллоксиамина *RS/SR-3k* при добавлении $\text{Zn}(\text{hfac})_2$: (a) в C_6D_6 , (b) в стироле до проведения эксперимента РКП НР.

КС нитроксидов SG1 и ТЕМПО, и гексафторацетилацетоната тербия

Поскольку $\text{Tb}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образует прочный комплекс с нитроксильной частью аллоксиамина, реакция гомолиза последнего должна давать комплексную форму нитроксида SG1. Из-за спин-спинового взаимодействия неспаренного электрона нитроксида с парамагнитным катионом Tb ожидается уширение сигнала ЭПР. К сожалению, кристаллы $\text{Tb}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не были синтезированы, так как образующиеся кристаллы слишком мелкие для определения структуры методом РСА. Поэтому структура комплекса не исследована. Тем не менее, комплекс может быть легко получен *in situ* путем смешивания раствора 1 экв. нитроксида в толуоле и раствора 2 экв. $\text{Tb}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в смеси ацетон: толуол. Сразу после перемешивания при комнатной температуре мы наблюдали уменьшение сигнала SG1 (Рисунок 3.42a). Стоит отметить, что ТЕМПО также координируется $\text{Tb}(\text{hfac})_3$, хотя образование происходит медленно, потому что уменьшение сигнала ЭПР наблюдалось только через 3 дня после смешивания раствора ТЕМПО с большим избытком $\text{Tb}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Рисунок 3.42b).

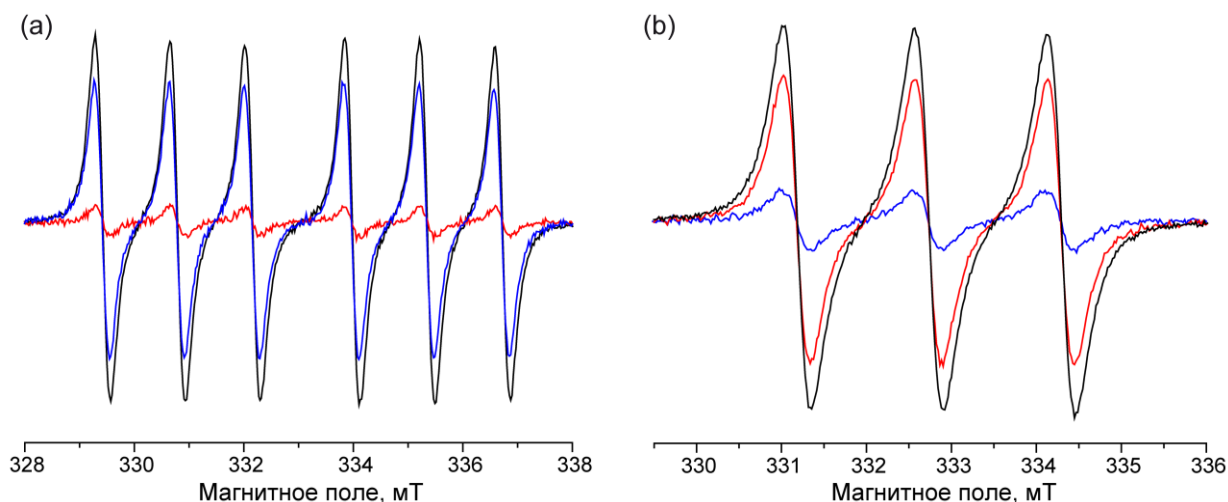


Рисунок 3.42. – ЭПР спектр (а) чистого НР 3 (штрих-пунктир), после добавления 2 экв. $Tb(hfac)_3 \cdot 2H_2O$ (штрих), после последовательного добавления 4 экв. бипиридила (сплошная линия), (б) чистого НР 1 (штрих-пунктир), после добавления 10 экв. $Tb(hfac)_3 \cdot 2H_2O$ и выдерживании раствора в течение 3 дней при комнатной температуре (штрих), после последовательного добавления 20 экв. бипиридила (сплошная линия)

Образование комплексов $3-Tb(hfac)_3 \cdot 2H_2O$ и $1-Tb(hfac)_3 \cdot 2H_2O$ было обратимым, как и с алкоксиамином, при добавлении конкурентного лиганда, такого как бипиридил или ацетилацетон. Как и в случае с алкоксиаминами на основе SG1, добавление 2–4 экв. бипиридила было достаточно для декомплексирования нитроксилов (спектры не приведены). Мы также протестировали ацетилацетон в качестве конкурентного комплексообразователя, поскольку он образует координационную связь O–Tb, которая считается более устойчивой, чем N–Tb. При исследовании КС $3-Tb(hfac)_3 \cdot 2H_2O$ 1000 экв. ацетилацетона не влияли сигнал ЭПР, что говорит об устойчивости комплекса SG1 в данных условиях. КС TEMPO, напротив, разлагалось полностью в присутствии ацетилацетона.

Измерение кинетики гомолиза комплексных форм алкоксиаминов. Влияние структуры КС на константы скорости гомолиза. Управление скоростью гомолиза КС алкоксиаминов посредством конкурентного комплексообразования.

Для КС алкоксиаминов и $Cu(hfac)_2$, $Zn(hfac)_2$, $Tb(hfac)_3$ были измерены константы скорости гомолиза в различных условиях: для КС, для КС в присутствии различных количеств пиридина, для некомплексной формы алкоксиаминов и для последней в присутствии трифторуксусной кислоты. В качестве ловушки алкильных радикалов мы использовали НР TEMPO, который имеет более высокие константы скорости рекомбинации с С-центрированными радикалами, чем SG1, и имеет отличающийся спектр ЭПР, не перекрывающийся с SG1. Кроме того, он не

образует КС с медью, таким образом, комплексообразование не вносит погрешность в измерение.

В случае КС соли меди мы следили за изменением сигнала ТЕМРО, так как комплексообразование НР SG1 и соли меди может приводить к уменьшению интенсивности сигнала ЭПР радикала.

Значения констант скоростей гомолиза k_d КС измерялись в различных условиях: для чистых КС, в присутствии различного количества пиридина. Значения k_d для КС сравнивались с таковыми для свободных форм алкоксиаминов. Результаты измерений суммированы в таблице 3.8 и приведены на Рисунке 3.43.

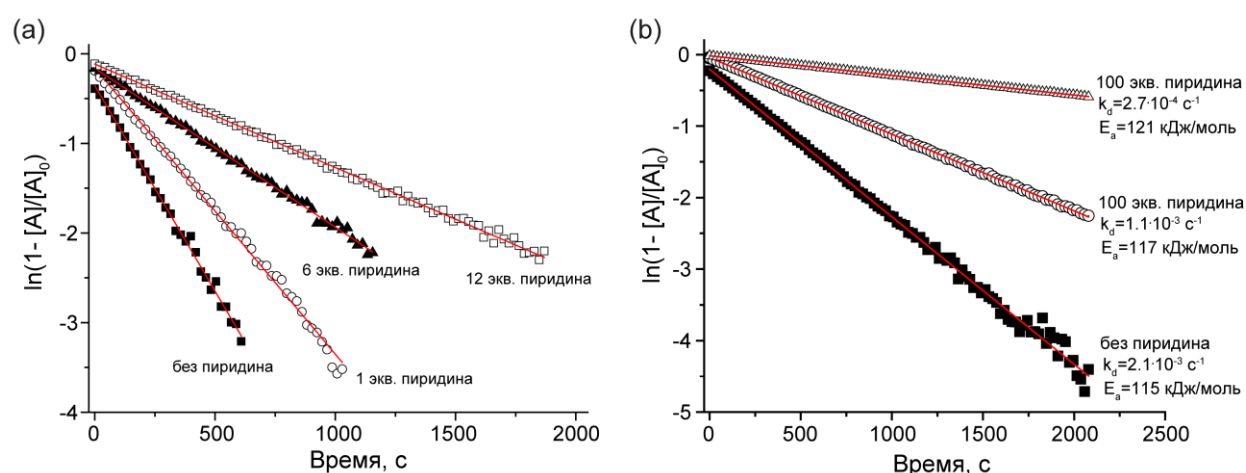


Рисунок 3.43. – Экспериментальные кинетики гомолиза (a) *Cu-RSSR-3k* и (b) *Zn-RSSR-3k* в чистом растворе и в присутствии различного количества пиридина.

В случае циклических КС *Cu-RSSR-3k* и *Zn-RSSR-3k* наблюдается увеличение константы скорости гомолиза по сравнению со свободной формой алкоксиаминов. Энергия активации гомолиза составила 113 кДж/моль и 115 кДж/моль для соединений меди и цинка соответственно, а для свободной формы алкоксиамина *RSSR-3k* – 123 кДж/моль. Таким образом, образование комплексного соединения оказывает значительный эффект на гомолиз связи С-ОН в алкоксиамине, выступающем в форме лиганда. При добавлении пиридина в обоих случаях происходит постепенное изменение скорости гомолиза.

В зависимости от структуры КС эффект комплексообразования может быть не большой. Так в случае КС *Zn-RSSR-3m* изменения энергии активации незначительны. (См приложение 6.)

Поскольку в комплексах на основе Тб в комплексообразовании участвует только нитроксильная часть алкоксиамина, ожидается, что константа скорости гомолиза будет ниже для комплексной формы, чем для свободной. Как упоминалось выше, присутствие

парамагнитного катиона Tb (III) препятствует любому прямому мониторингу либо распада алкоксиаминов с помощью ЯМР, либо роста сигнала SG1 с помощью ЭПР. С другой стороны, TEMPO является стабильным в присутствии Tb(III). Соответственно, поскольку TEMPO и SG1 имеют очень разные сигналы ЭПР, TEMPO использовался в качестве ловушки алкильных радикалов, и кинетика его уменьшения давало значение k_d . Еще один фактор, обуславливающий выбор TEMPO в качестве ловушки, это снижение стабильности SG1 в присутствии кислорода.

Учитывая равновесия образования нитроксидных и алкоксиаминовых комплексов, можно предположить следующую кинетическую схему при термоллизе комплексов Tb в присутствии TEMPO (Рисунок 3.44).

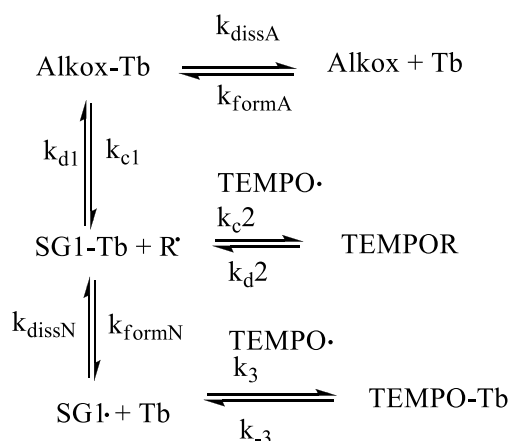


Рисунок 3.44. – Схема реакций и равновесий в растворе КС алкоксиаминов и солей тербия при термоллизе в присутствии TEMPO.

Решая эту схему после некоторого приближения, мы получили следующее дифференциальное уравнение для концентрации TEMPO:

$$\frac{d[\text{TEMPO}]}{dt} = \left(k_{d1} \frac{K_1[\text{Tb}]}{K_1[\text{Tb}] + 1} + k_{d2} \frac{1}{K_1[\text{Tb}] + 1} \right) [C] - k_3[\text{TEMPO}][\text{Tb}] + k_{-3}[\text{TEMPO@Tb}] \quad (3.6)$$

где $[C]$ – сумма свободных и комплексных форм алкоксиамина.

Принимая во внимание медленное образование комплекса TEMPO-Tb (см. выше), мы можем пренебречь двумя последними членами в уравнении (3.6). Кроме того, чтобы обеспечить полное подавление образования комплекса TEMPO-Tb, мы добавили 50 экв. ацетилацетоната к реакционной смеси. Поскольку значения констант комплексообразования K обычно составляют порядка 10^{10} для катионов Tb, первый член может быть переписан как

$$\frac{d[\text{TEMPO}]}{dt} = k_{d1}[C] \quad (3.7)$$

Таким образом, эволюция концентрации ТЕМРО может применяться для оценки k_d . Результаты измерений представлены в Таблице 3.8. На Рисунке 3.45 приведены кинетики гомолиза Tb-RS-3m + Tb-SR-3m и 3m. Стоит отметить, что в полном соответствии с нашими ожиданиями мы наблюдали уменьшение константы скорости гомолиза k_d после комплексообразования с катионом Tb. Хотя эффект был невелик, разница энергий активации составила 2 кДж/моль между свободной и комплексной формой, была продемонстрирована концепция большей стабильности КС по сравнению со свободными формами.

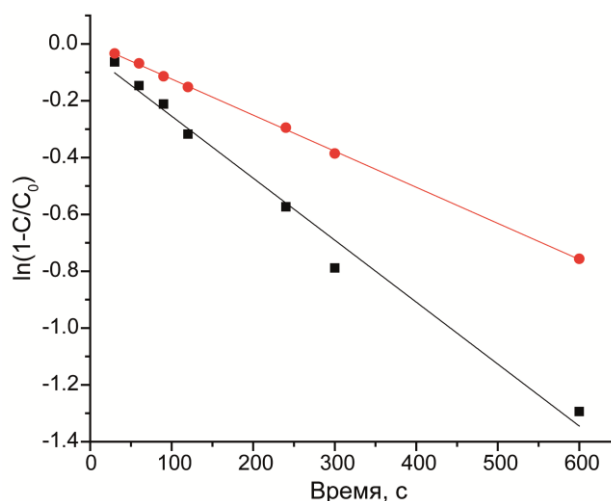


Рисунок 3.45. – Экспериментальные кинетические кривые гомолиза Tb-RS-3m + Tb-SR-3m и 3m.

Таблица 3.8. – Значения констант скорости гомолиза k_d для КС алкоксаминов 3k-m и $Cu(hfac)_2$, $Zn(hfac)_2$ и $Tb(hfac)_3$, свободных алкоксаминов и КС в присутствии различного количества конкурентного комплексообразователя пиридина.

Соединение	Количество пиридина (экв.)	T (± 1 °C)	k_d (10^{-3} c^{-1})	E_a (кДж/моль)	$k_{d,120^\circ\text{C}}$ (10^{-3} c^{-1})
3k	0	80		123.0 ^g	10.7
3m	0	80		124.0 ^h	7.9
3l	0	80		123.6 ⁱ	8.9
Cu-RSSR-3k	0	80	4.6	113.0 ^k	229.4
	1		3.2	114	168.9
	6		1.8	116.0	100.3
	10		1.2	117.0	67.4
	60		0.28	121	18.6
	120		0.23	122.0	15.5
Zn-RSSR-3k	0	80	2.1	115.0	124.4
	1		2.3	115.0	124.4
	10		1.1	117.0	67.4
	100		0.27	121.0	20.0

Соединение	Количество пиридина (экв.)	T (± 1 °C)	k_d (10^{-3} с^{-1})	E_a (кДж/моль)	$k_{d,120^\circ\text{C}}$ (10^{-3} с^{-1})
Cu-RR/SS-3k	0		3.2	114.0 ^k	168.9
	1	80	2.3	115.0	124.4
	4		1.9	115.5	103.5
Zn-RR/SS-3k	0	90	13.6 ^{l,m}	113.0	229.4
	1	100	17.8	115.0	124.4
	10	100	16.6	115.0	124.4
	100	100	6.3	118.0	44.0
Cu-RS/SR-3m	0		0.46	119.7 ^k	30.0
	6	80	0.42	120.0	27.3
	12		0.42	120.0	27.3
Zn-RS/SR-3m	0		0.67	125.0	5.8
	1	100	0.63	125.0	5.8
	10		1.1	124.0	7.9
	100		2.0	122.0	14.8
Cu-RR/SS-3m	0		2.0	122.0 ^k	14.8
	2	100	2.2	122.0	15
	6		2.1	122.0	15
	12		1.7	122.5	14
Zn-RR/SS-(H₂O)₄-3m	0		5.9	118.5	37.8
	1	100	4.0	120.0	27.8
	10		1.4	123.0	10.7
	100		1.26	123.0	10.7
Zn-RS/SR-3l	0		0.6 ^{l,o}	122.0	14.8
	1	90	2.7	118.0	44.0
	10		2.2	118.5	37.8
	100		0.67	122.0	14.8
Zn-RR/SS-3l	0	80	5.0 ^{l,m}	112.5	272.0
	1	80	4.5	113.0	229.4
	10	90	5.0	116.0	94.6
	100	90	0.64	122.0	14.8
Tb-RS-3m+Tb-SR-3m	0	110	1.2	126.9	3.3
	50 (ацетилацетон)	100	0.5	126.3	3.9
Tb-RR/SS-3m	50 (ацетилацетон)	100	1.1	123.8	8.4
	0	105	1.0	126.0	4.2

Влияние *in situ* образование КС на кинетику гомолиза алкоксиаминов.

Нами были измерены константы скорости гомолиза алкоксиамина RS/SR-3k в чистом растворе и в присутствии различного количества $Zn(hfac)_2$. Данные сравнили для k_d КС, которое синтезировали заранее и охарактеризовали методом РСА. Данные приведены на Рисунке 3.46, в Таблице 3.9 и Приложении 7. Наблюдалось, что в присутствии соли цинка (1 экв.) скорость гомолиза алкоксиамина увеличивается по сравнению с чистым раствором. В присутствии 0.5 экв $Zn(hfac)_2$ наблюдается промежуточное значение k_d между чистой и комплексной формами. При этом добавление 10 экв. соли цинка практически не изменяет значение k_d по сравнению с 1 экв $Zn(hfac)_2$. Таким образом, КС Zn -RS/SR-3k, полученное *in situ*, обладает теми же кинетическими параметрами, что и синтезированное заранее. При этом добавление избытка соли цинка не влияет на кинетику. Эти данные подтверждают, что добавление соли цинка к раствору алкоксиамина является эффективным методом влияния на кинетику гомолиза алкоксиамина.

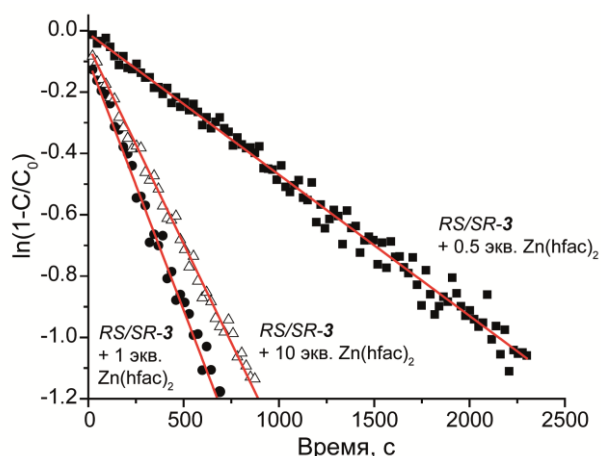


Рисунок 3.46. – (а) Кинетика гомолиза алкоксиамина RS/SR-3k при 80 °C в бензоле при добавлении $Zn(hfac)_2$: (■) – 0.5 экв., (●) – 1 экв., (Δ) – 10 экв, линейная аппроксимация – (сплошная линия).

Таблица 3.9. Значение констант скорости разрыва связи C-ON алкоксиамина RS/SR-3k в различных условиях и КС Zn-RS/SR-3k, измеренные при 80°C.

Алкоксиамин	Добавки	$k_d, 10^{-3}, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
RS/SR-3k	-		123.0
Zn-RS/SR-3k	-	2.1	115.0
RS/SR-3k	0.5 экв Zn(hfac) ₂	0.5	119.0
RS/SR-3k	1 экв Zn(hfac) ₂	1.7	116.0
RS/SR-3k	10 экв Zn(hfac) ₂	1.3	116.5
RS/SR-3k*	-	0.95	124.0
	Раствор в БА		
RS/SR-3k*	1 экв Zn(hfac) ₂ , раствор в БА	8.0	117.5

* Измерено при 100°C

Влияние структуры КС на константу скорости гомолиза алкоксиаминов. Эффекты стабилизации структуры и электронные эффекты заместителей при комплексообразовании. Сравнение влияний комплексообразования и внутримолекулярных водородных связей.

В литературе указано, что одним из факторов, влияющих на скорость гомолиза алкоксиаминов, является образование внутримолекулярных водородных связей. [63, 219, 220] Можно выделить три типа внутримолекулярных водородных связей: (i) связь внутри алкильного фрагмента, (ii) внутри нитроксильного фрагмента, (iii) между нитроксильным и алкильным фрагментом. В последнем случае можно выделить еще два подтипа по месту локализации атома-акцептора. Схема образования водородных связей приведена на Рисунке 3.47.

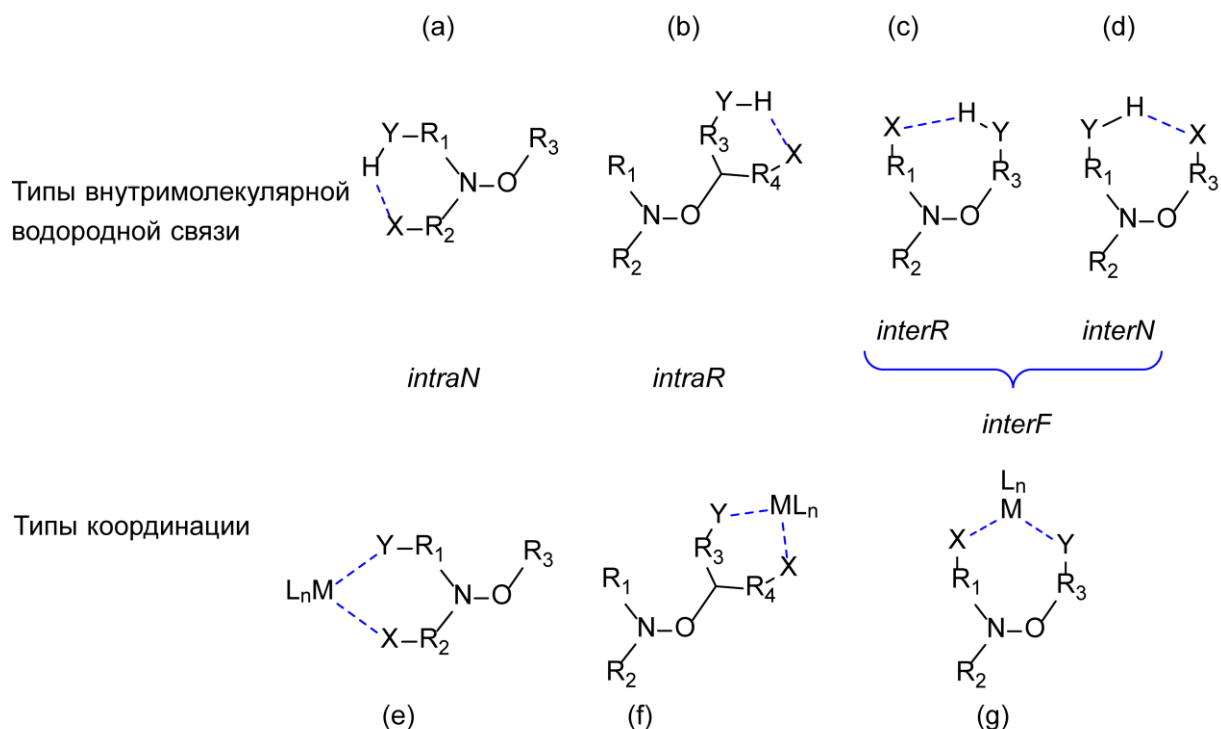


Рисунок 3.47. – Типы внутримолекулярной водородной связи (a-d), типы координации металл-алкоксиаминовый лиганд (e-g), образующие похожую структуру.

В нашей работе показано, что водородная связь, образованная внутри алкильного или нитроксильного фрагмента, не влияет на k_d , тогда как водородная связь между нитроксильным и алкильным фрагментом уменьшает k_d за счет стабилизации реагента, и, соответственно, увеличения барьера реакции.

Отметим, что образование комплекса также потенциально может способствовать стабилизации исходного состояния, так как некоторые типы КС имеют структуру цикла, связывая нитроксильный и алкильный фрагмент алкоксиамина. Структуры КС, поименованные аналогично внутримолекулярным водородным связям, приведены на Рисунке 3.47. Однако, помимо образования внутримолекулярной связи и стабилизации, образование КС изменяет электронную структуру алкоксиамина. Этот эффект может вести к активации гомолиза алкоксиамина за счет изменения полярности. Ниже приведены результаты по синтезу КС различной структуры (кольцо, цепь), в которых в комплексообразование вовлечены различные фрагменты алкоксиамина. При этом структура КС эквивалентна водородной связи различной локализации. Мы сравнили, как отличается константа скорости гомолиз для свободной формы алкоксиамина, протонированной формы и КС с гексафторацетилацетонатом цинка. Структуры КС Zn-RS/SR-**3n**, Zn-RR/SS-**3o**, Zn-RS/SR-**4m**, Zn₃-(RS/SR-**3p**)₂, Zn₂-(RS/SR-**3q**)₂ по данным PCA приведены на Рисунке 3.48. Данные PCA приведены в качестве приложения 8.

Согласно данным ЯМР (см. приложение 8), КС $Zn-RS/SR-3n$, $Zn-RR/SS-3o$, $Zn-RS/SR-4m$, $Zn_3-(RS/SR-3p)_2$, $Zn_2-(RS/SR-3q)_2$ имеют аналогичную стабильность в растворе, как и ранее изученные КС. Значение констант скорости гомолиза для КС в различных условиях приведены на Рисунке 3.49 и в Таблице 3.10

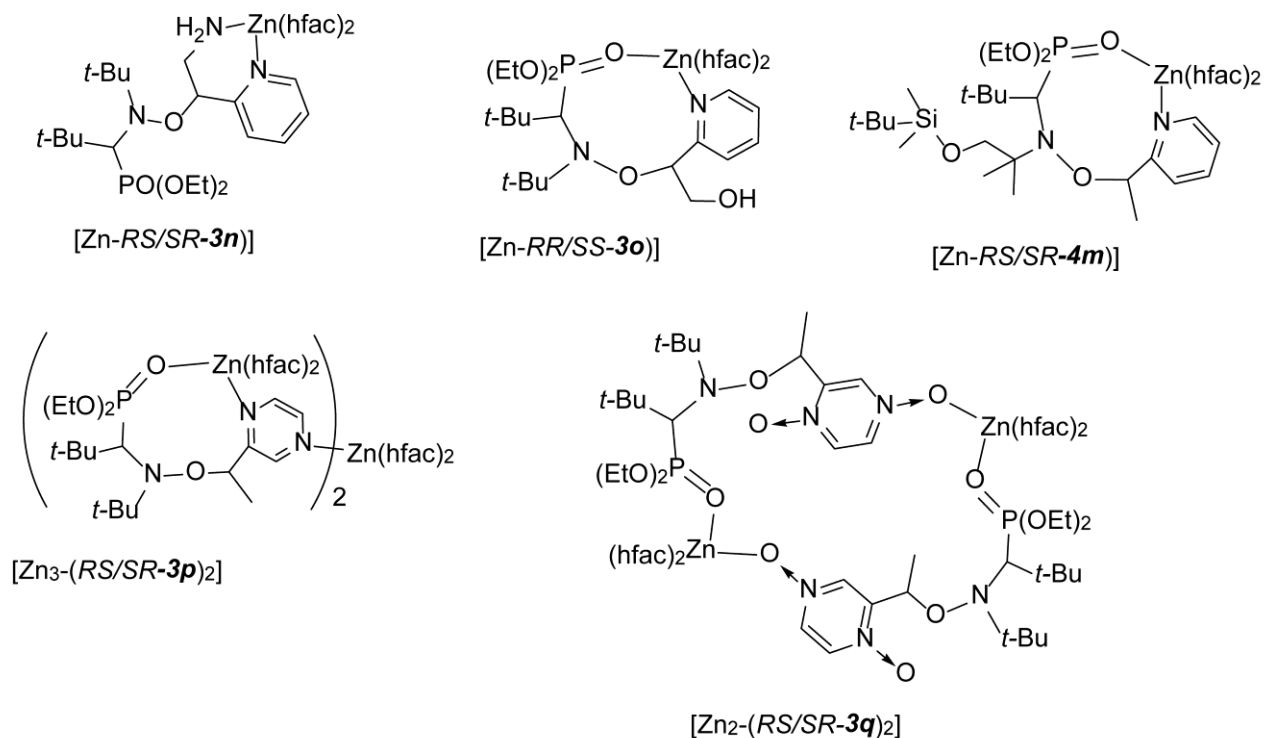


Рисунок 3.48 – Пространственное строение КС $Zn-RS/SR-3n$, $Zn-RR/SS-3o$, $Zn-RS/SR-4m$, $Zn_3-(RS/SR-3p)_2$, $Zn_2-(RS/SR-3q)_2$ согласно данным PCA.

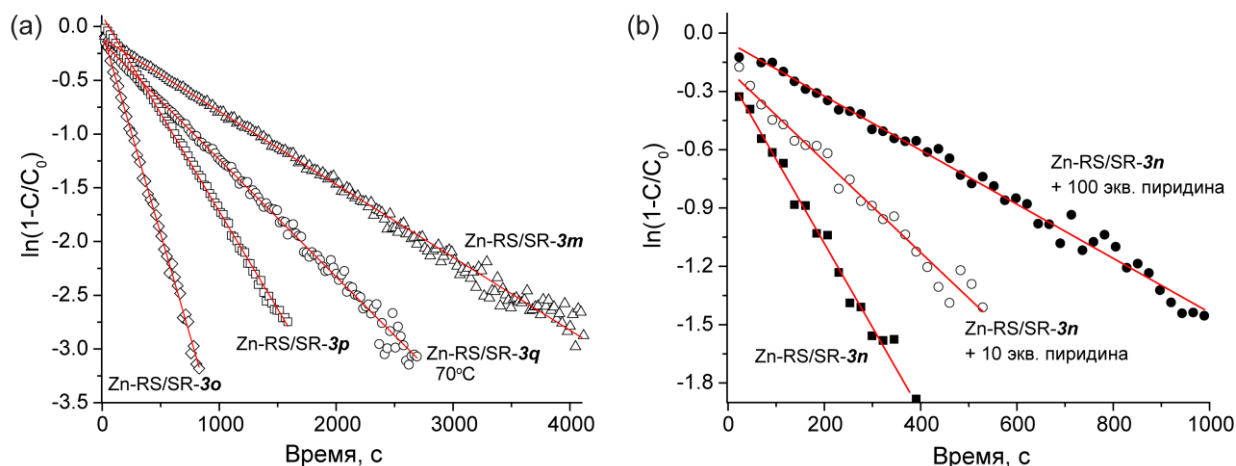


Рисунок 3.49 – (а) Экспериментальные данные по изучению кинетики КС $Zn-RR/SS-3o$, $Zn-RS/SR-4m$, $Zn_3-(RS/SR-3p)_2$, $Zn_2-(RS/SR-3q)_2$, приведенные в полулогарифмических координатах, ($80^\circ C$, если не отмечена другая T), и аппроксимация прямой. (б) Кинетика гомолиза КС $Zn-RS/SR-3n$ в присутствии различного количества пиридина при $80^\circ C$.

Таблица 3.10. – Константы скорости гомолиза k_d и энергии активации E_a алкоксиаминов и КС на их основе.

Соединение	Количество		k_d (10^{-3} с^{-1}) ± 0.5	E_a (кДж/моль) ± 1	Ссылка.
	пиридина (экв.)	T ($^{\circ}\text{C}$)			
Zn-RS/SR-3n	0	80	4.2	113.0	
	1	80	3.2	114.0	
	10	80	2.4	115.0	
	100	80	1.4	116.5	
RS/SR-3n	-	100	2.5	121.0	
RS/SR-3n + <i>1 экв. ТФК</i>	-	80	2.6	114.5	
Zn-RR/SS-3o	0	90	3.8	120.5	
	0	100	9.7	120.5	
	RR/SS-3o	-	-	121.5	[221]
	RR/SS-3o + <i>1 экв. ТФК</i>	-	-	118.0	[222]
Zn-RS/SR-4m	0	100	6.8	125.0	
	RS/SR-4m	-	-	122.0	[221]
	RS/SR-4m + <i>1 экв. ТФК</i>	-	-	114.0	[221]
Zn₃-(RS/SR-3p)₂	0	100	1.8	122.0	
	RS/SR-3p	-	80	0.7	118
	RS/SR-3p + <i>1 экв. ТФК</i>	-	70	0.25	118
Zn₂-(RS/SR-3q)₂	0	70	1.1	124.0	
	RS/SR-3q	-	65	1.6	111
	RS/SR-3q + <i>1 экв. ТФК</i>	-	70	2.9	111

Среди прочих, стабилизация структуры алкоксиамина при образовании водородных связей и электронные эффекты (вызванные протонированием и комплексообразованием) являются важными факторами, влияющими на реакционную способность связи С–ОН. Действительно, образование комплекса должно оказывать аналогичное влияние на реакцию гомолиза по

сравнению с обоими факторами: протонированием (потому что оно оказывает электронные эффекты) и образованием внутримолекулярной водородной связи (потому что они образуют внутримолекулярную связь). Аналогично, протонирование алкильного фрагмента обычно вызывает увеличение k_d , в то время как протонирование нитроксильной части замедляет гомолиз, как описано в разделе 3.1.

Образование комплекса оказывает как электронный эффект, так и эффект стабилизации структуры. Следовательно, в случае комплексообразования можно ожидать либо совместного эффекта или преобладания одного из них.

Как мы наблюдали в экспериментальных данных, протонирование алкоксиаминов RS/SR-**3n**, RR/SS-**3o**, RS/SR-**4m** приводит к увеличению скорости гомолиза. Для алкоксиамина RS/SR-**3n** образование водородной связи происходит внутри алкильного фрагмента из-за близости амино- и пиридиновых функциональных групп. Структура комплекса RS/SR-**3n** с $Zn(hfac)_2$ такова, что образует внутримолекулярную связь внутри алкильного фрагмента. Следовательно, она не должна влиять на гомолиз комплексной формы алкоксиамина. Таким образом, преобладающее влияние оказывает электронный эффект увеличения скорости гомолиза (на 8 кДж/моль), что мы и наблюдаем в эксперименте.

Структура комплекса Zn-RR/SS-**3o** такова, что образуется внутримолекулярная связь между нитроксильной и алкильной частью. Такой тип внутримолекулярной связи стабилизирует молекулу. Для КС наблюдается небольшое уменьшение энергии активации гомолиза по сравнению с некомплексной формой алкоксиамина, что согласуется со стабилизацией за счет структуры внутрикмплексной связи и малым влиянием протонирования.

Согласно литературным данным, алкоксиамин RS/SR-**4m** не образует внутримолекулярную водородную связь вследствие силирования гидроксильной группы. Тем не менее, структура Zn-RS/SR-**4m** относится к типу внутрикмплексной связи между частями молекулы. Это предполагает уменьшение скорости гомолиза. Ожидания полностью согласуются с экспериментальными данными: E_a гомолиза для комплекса на 3 кДж/моль выше, чем для чистого алкоксиамина.

Стабилизация структуры также наблюдается в случае КС $Zn_3-(RS/SR-3p)_2$ и $Zn_2-(RS/SR-3q)_2$, это приводит к уменьшению энергии активации гомолиза.

3.2.2 Комплексные соединения алкоксиаминов на основе SG1 и гексофторацетилацетонатов цинка и тербия как переключаемые инициаторы радикальной контролируемой полимеризации.

Глава посвящена новому классу инициаторов РКП НР, которые представляют собой алкоксиамины, содержащие пиридилные заместители, вступающие быстро и количественно в реакцию комплексообразования с гексафторацетилацетонатами цинка $Zn(hfac)_2$. В главе исследовано применение комплексов алкоксиаминов с $Zn(hfac)_2$, синтезированных заранее, а также комплексов, полученных *in situ*, в качестве инициаторов РКП стирола и бутилакрилата. В обоих случаях наблюдается контролируемый режим полимеризации, что свидетельствует об эффективности подхода.

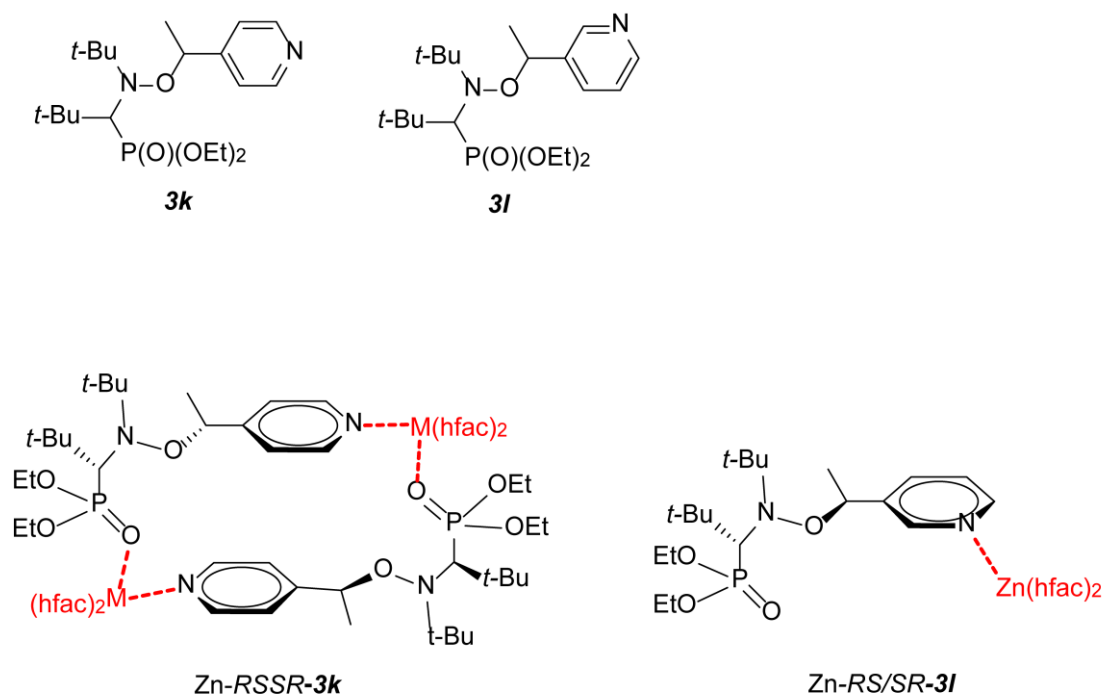


Рисунок 3.50. – Исследуемые алкоксиамины и комплексы.

КС гексофторацетилацетонатов цинка как инициаторы РКП НР.

Нами исследована эффективность КС алкоксиаминов в качестве инициаторов РКП НР. Исследовались КС, синтезированные заранее, а также полученные *in situ*.

Для первой серии экспериментов исследовалось применение КС алкоксиамина *RS/SR-3k* в качестве инициаторов РКП НР стирола при 110°C с соотношением мономер/инициатор 800/1. Во всех случаях (чистый алкоксиамин *RS/SR-3k*, КС *Zn-RS/SR-3k*, и КС *Zn-RS/SR-3k* в присутствии 1 экв. пиридина, частично изменяющее структуру КС) наблюдался линейный рост молекулярной массы полимера и линейный характер кинетики полимеризации (Рисунок 3.51).

Индекс дисперсности оставался низким, что говорит о контролируемом характере полимеризации. Для чистого алкоксиамина полимеризация протекала с меньшей скоростью, так как его k_d ниже, чем для соответствующих КС.

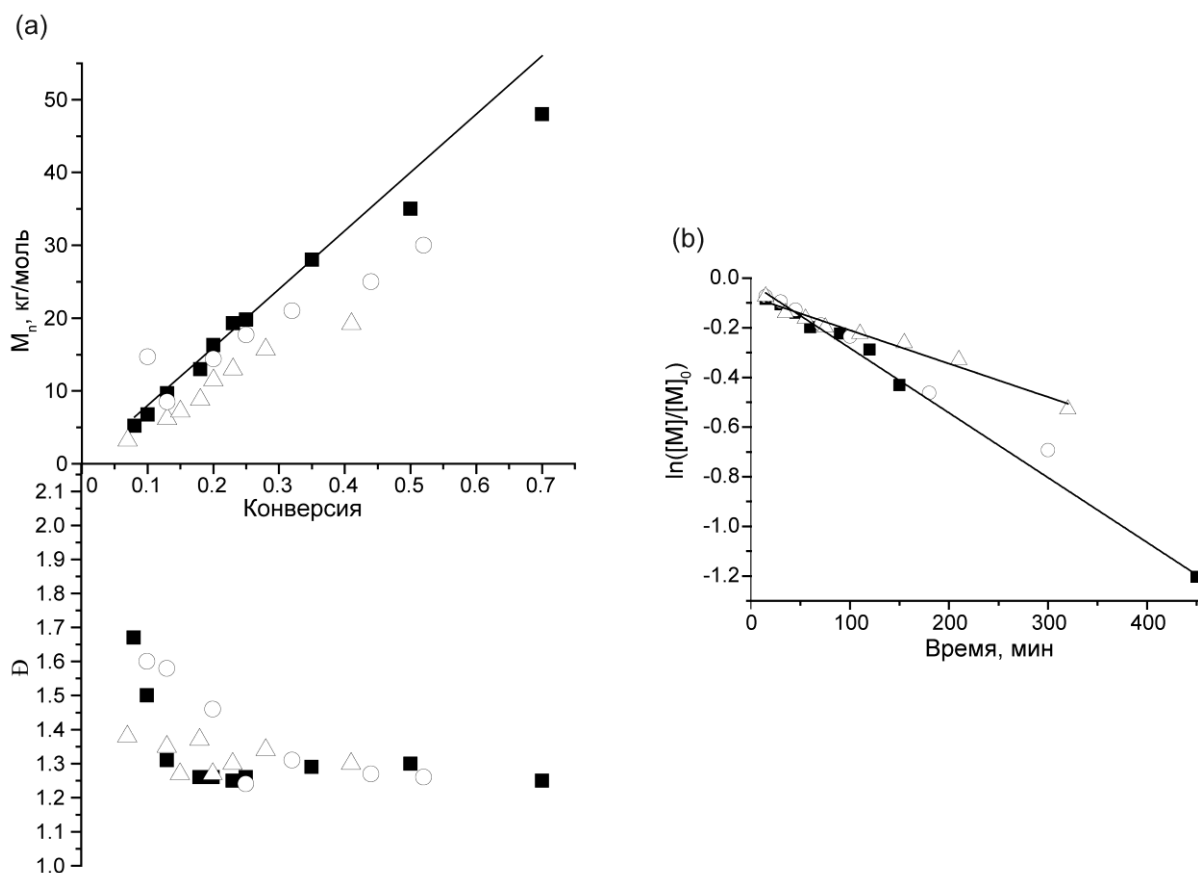


Рисунок 3.51. – (а) график зависимости M_n и \bar{D} от конверсии мономера и (б) $\ln([M]/[M]_0)$ от времени для РКП НР стирола при 110°C, инициированной $RS/SR-3k$ (Δ), $Zn-RS/SR-3k$ (\blacksquare), $Zn-RS/SR-3k + 1$ экв. пиридина (\circ). Соотношение мономер/инициатор 800/1.

Для РКП НР стирола при 90°C чистая форма алкоксиамина $RS/SR-3$ не является эффективным инициатором (Рисунок 3.52а), так как линейный рост M_n от конверсии мономера не наблюдается до конверсии мономера ниже 40%. Это обусловлено низкой скоростью разложения алкоксиамина $RS/SR-3k$ ($E_a = 123.0$ кДж / моль, $k_d = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$), такое поведение M_n от конверсии является типичным для медленного инициирования. Для КС $Zn-RS/SR-3k$ наблюдается значительное увеличение k_d по сравнению с чистым алкоксиамином. И, таким образом, наблюдается линейный рост молекулярной массы от конверсии в случае использования комплексной формы инициатора. При этом даже в случае использования 0.5 экв. соли цинка уже наблюдается значительно более линейный характер зависимости M_n от конверсии. Использование $RS/SR-3l$ дает аналогичные результаты (Рисунок 3.52б). В этом случае образование КС также повышает эффективность инициатора. Даже добавление

пиридина к КС *Zn-RS/SR-3I*, приводящее к перестроению структуры КС, не приводит к снижению эффективности. Для алкоксиамина *RR/SS-3I* и КС на его основе также изучили кинетику полимеризации стирола. Данные приведены в качестве Приложения 9.

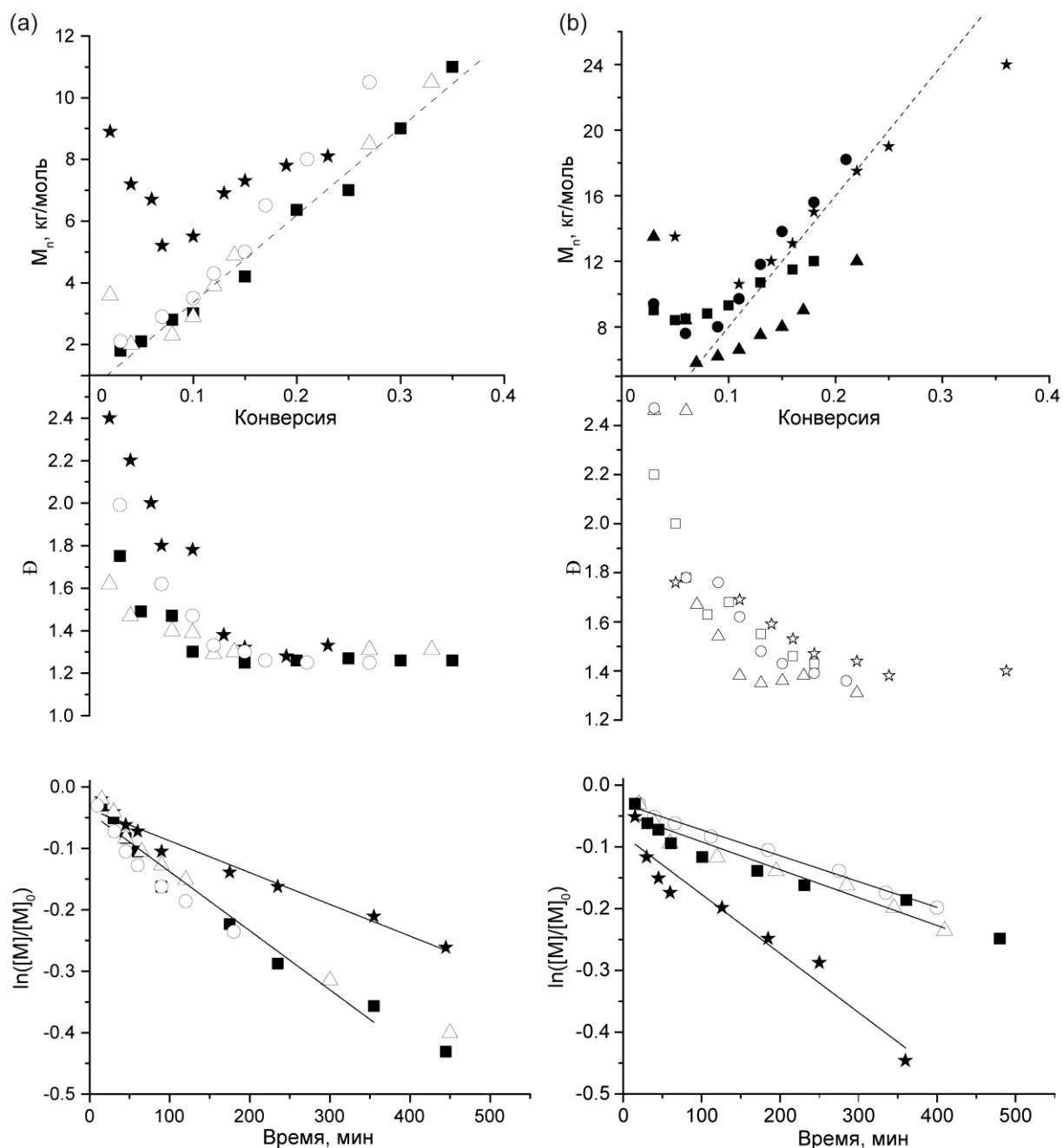


Рисунок 3.52. – а) График зависимости M_n и \bar{D} от конверсии мономера и (b) $\ln([M]/[M]_0)$ от времени для РКП НР стирола при 90°C инициированной *RS/SR-3k* (*), *Zn-RS/SR-3k* (Δ), (*RS/SR-3k* + 0.5 экв. *Zn(hfac)*₂) (\circ), *RS/SR-3k* + 10 экв. *Zn(hfac)*₂) (\blacksquare), соотношение мономер/инициатор 250/1, (b) *RS/SR-3I* (*), *Zn-RS/SR-3I* (Δ), *RS/SR-3I* + 1 экв. *Zn(hfac)*₂) (\circ), *RS/SR-3I* + 1 экв. TFA (\blacksquare), соотношение мономер/инициатор 800/1

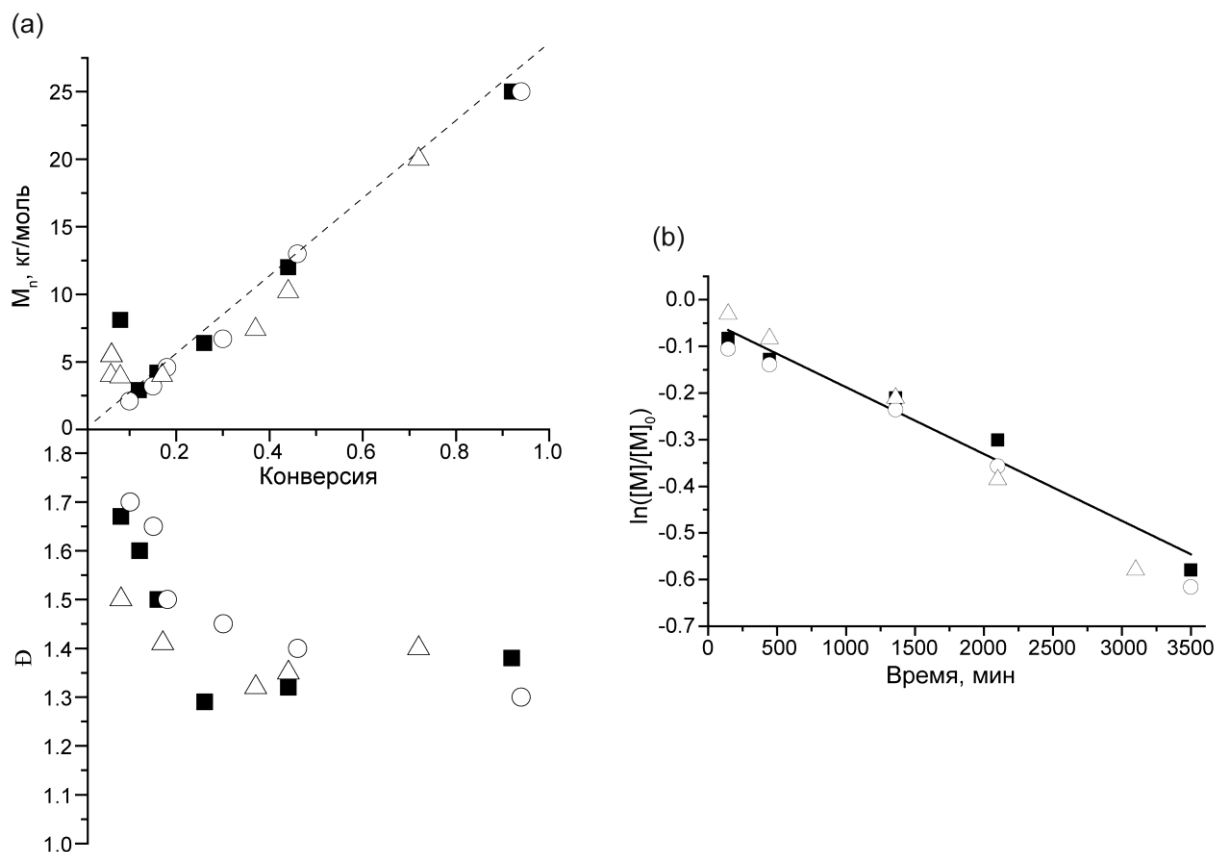


Рисунок 3.53. – (а) График зависимости M_n от конверсии мономера и \bar{D} дисперсности от конверсии мономера и (b) $\ln([M]/[M]_0)$ от времени для РКП НР бутил акрилата при 90°C , инициированной RS/SR-3k (Δ), Zn- RS/SR-3k (\blacksquare), RS/SR-3k + 1 eq. Zn(hfac) $_2$ (\circ). Соотношение мономер/инициатор 200/1.

Для бутил акрилата образование КС инициатора и соли цинка также повышало эффективность инициирования. (Рисунок 3.53.). Наблюдался линейный рост молекулярной массы от конверсии и линейный характер кинетики полимеризации.

Отметим, что для всех экспериментов количество «живых» цепей составляло более 80%. Таким образом, образование КС не оказывает влияния на функционализацию полимерных цепей.

Данные о параметрах полученных полимеров представлены в Таблице 3.11.

Таким образом, образование КС является инструментом повышения эффективности инициирования РКП НР.

Таблица 3.11. – Результаты экспериментов по РКП НР стирола (№ 1-13) и бутил акрилата (№ 14-16) с использованием различных алкоксиаминовых инициаторов, КС на основе алкоксиаминов, в том числе полученных *in situ*.

№	Инициатор	Добавки	T (°C)	Время проведения РКП НР (мин)	Конверсия мономера %	M _n (кг/моль) ^e	Đ	«живые» цепи, %
1	RS/SR-3k ^a	-		320	41	19	1.3	85
2	Zn-RS/SR-3k ^a	-		460	70	48	1.3	85
3	RS/SR-3k ^a	1 экв. Zn(hfac) ₂	110	300	52	36	1.4	85
4	RS/SR-3k ^a	4 + 1 экв. пиридина		330	53	30	1.3	80
5	RS/SR-3k ^b	-		445	23	8.1	1.3	85
6	Zn-RS/SR-3k ^b	-		450	35	11	1.3	90
7	RS/SR-3k ^b	0.5 экв. Zn(hfac) ₂		450	33	10.5	1.3	> 90
8	RS/SR-3k ^k	10 экв. Zn(hfac) ₂		360	27	10	1.3	> 90
9	RS/SR-3l ^a	-	90	400	18	12	1.4	90
10	Zn-RS/SR-3l ^a	-		395	36	24	1.4	90
11	RS/SR-3l ^a	1 экв. Zn(hfac) ₂		410	21	18	1.4	85
12	RR/SS-3l ^a	1 экв. Zn(hfac) ₂		410	34	24	1.4	90
13	RR/SS-3l ^a	1 экв. TFA		500	22	12	1.3	70
14	RS/SR-3m ^c	-		3360	92	25	1.4	80
15	Zn-RS/SR-3k ^c	-		3360	94	25	1.4	80
16	RS/SR-3k ^c	1 экв. Zn(hfac) ₂		3360	77	19	1.4	90

^a Соотношение мономер/инициатор 800/1

^b Соотношение мономер/инициатор 250/1

^c Соотношение мономер/инициатор 200/1

Влияние образования комплексного соединения с гексафторацетилацетонатом тербия на протекание РКП НР.

Как было показано выше, алкоксиамины на основе нитроксида **3** и сам нитроксильный радикал **3** образуют прочные комплексы. При этом изменяется константа скорости гомолиза алкоксиамина. Нами было дополнительно изучено влияние Tb(hfac)₃ на протекание РКП НР.

Для этого проводили сравнение молекулярно-массовых характеристик полистирола, полученного при иницировании полимеризации алкоксиамином **3d**, азобисизобутиронитрилом (АИБН) и алкоксиамином **3d** в присутствии Tb(hfac)₃. Результаты представлены в качестве приложения.

В случае РКП НР как метода получения полистирола образуется полимер, имеющий молекулярную массу 4 кг/моль и дисперсность 1.4, что характерно для контролируемого процесса. При использовании АИБН в качестве инициатора образуется полимер, характерный для РП-процесса ($M_n = 19$ кг/моль, $\bar{D} = 4.37$) с дисперсностью более 1.5. Интересно отметить, что в случае иницирования полимеризации алкоксиамином **3d** в присутствии Tb(hfac)₃ образуется полимер с дисперсностью 2.58, что нехарактерно для РКП НР. Кроме того, полученный таким образом полимер, не может выступать в качестве макромолекулярного инициатора полимеризации, то есть доля «живых» цепей мала.

Таким образом, Tb(hfac)₃, образуя комплекс с **3**, деактивирует его, не позволяя вступать в реакцию рекомбинации с полимерным С-центрированным радикалом. При этом меняется характер полимеризации: полимеризация перестает протекать как контролируемый процесс и происходит по механизму обычной радикальной полимеризации.

Заключение

В данном разделе представлены результаты по исследованию влияния комплексообразования на кинетику реакции гомолиза алкоксиаминов и, как следствие, на протекание радикальной полимеризации в присутствии нитроксилов. Был синтезирован ряд КС на основе гексафторацетилацетонатов меди (II), цинка и тербия (III). КС имели различное строение: циклические КС с соотношением соль металла – алкоксиамин один к одному и два к двум, цепочные КС. Основным фактором, оказывающим воздействие на структуру КС, являлась структура алкоксиаминового лиганда. Так для диастериоизомеров одного и того же алкоксиамина образовывались различные по строению КС. При этом наблюдались похожие структуры КС на основе солей цинка и меди. В зависимости от структуры КС нами наблюдалось увеличение или уменьшение скорости гомолиза алкоксиамина по сравнению с комплексной формой. При этом наибольший эффект составил 10 кДж/моль. Изучая влияние

структуры КС на скорость гомолиза, мы выявили, что эффект комплексообразования заключается в двух противоположных факторах: с одной стороны образование КС приводит к изменению полярности связи С-ОН и может ускорять гомолитический разрыв связи в том случае, когда эта связь становится менее полярной. С другой, при образовании КС между нитроксильной и алкильной частями алкоксиамина образуется внутримолекулярная связь, которая стабилизирует реагент и приводит к снижению скорости гомолиза алкоксиамина.

Мы также применили КС на основе алкоксиаминов для проведения РКП НР стирола и бутил акрилата. При этом за счет более высокой скорости гомолиза комплексной формы, КС оказывались более эффективными инициаторами. Для повышения технологичности процесса и элиминирования стадии синтеза КС, была исследована возможность *in situ* образования комплексной формы алкоксиамина при смещении реагентов в растворе. Мы показали, что полученное таким образом КС на основе алкоксиамина также является эффективным инициатором полимеризации.

Таким образом, в данном разделе предложен метод влияния на кинетические параметры РКП НР посредством образования КС с солями металлов, который позволяет увеличить эффективность инициатора.

3.3 Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения как метод активации гомолиза алкоксиаминов.

Введение

Типичные температуры для РКП НР выше 100°C. Для повышения энергоэффективности процесса полимеризации за счет уменьшения потребления тепла необходимо использовать быстро разлагающиеся алкоксиамины. Как указывалось ранее (Глава 1), высокая скорость инициирования позволяет достигать контролируемого режима полимеризации при малых конверсиях мономера. С другой стороны, термически нестабильные алкоксиамины трудно хранить и транспортировать, что приводит к повышению цены конечного продукта. «Идеальный» алкоксиамин был бы стабильным при хранении, но легко превращался в лабильный при введении в систему полимеризации.

Среди факторов, влияющих на скорость гомолиза, можно выделить электронные эффекты заместителей. Поскольку связь C-ON в алкоксиаминах является полярной с δ^- зарядом, расположенным на атоме кислорода, введение электроноакцепторной группы в алкильную часть и электронодонорной группы в нитроксильную часть уменьшит полярность алкоксиаминовой связи и, таким образом, усилит реакцию гомолиза. Таким образом, химическая модификация функциональных групп может быть использована для активации алкоксиамина. Виниловые мономеры, участвующие в РКП НР, обычно проявляют высокую реакционную способность в реакциях циклоприсоединения. Ниже представлен первый пример алкоксиамина, который можно активировать с помощью реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с мономерами. Действительно, алдонитронсодержащий алкоксиамин (алкоксиамин **26r**, Рисунок 3.54) сам по себе относительно стабилен из-за электроноакцепторного действия нитроновой группы, что делает алкоксиамины этого типа неэффективными в качестве инициаторов РКП НР. Но в условиях РКП НР при большом избытке мономера он легко реагирует со стиролом, акрилонитрилом или акрилатами с образованием трициклических аддуктов, которые демонстрируют гораздо более высокую склонность к гомолизу связей C-ON (Рисунок 2.53). Этот тип активации не требует добавления каких-либо других соединений в реакционную смесь. Кроме того, альдонитрон является спиновой ловушкой, поэтому он может действовать как стабилизатор мономера, предотвращая развитие свободнорадикальных процессов при температуре окружающей среды.

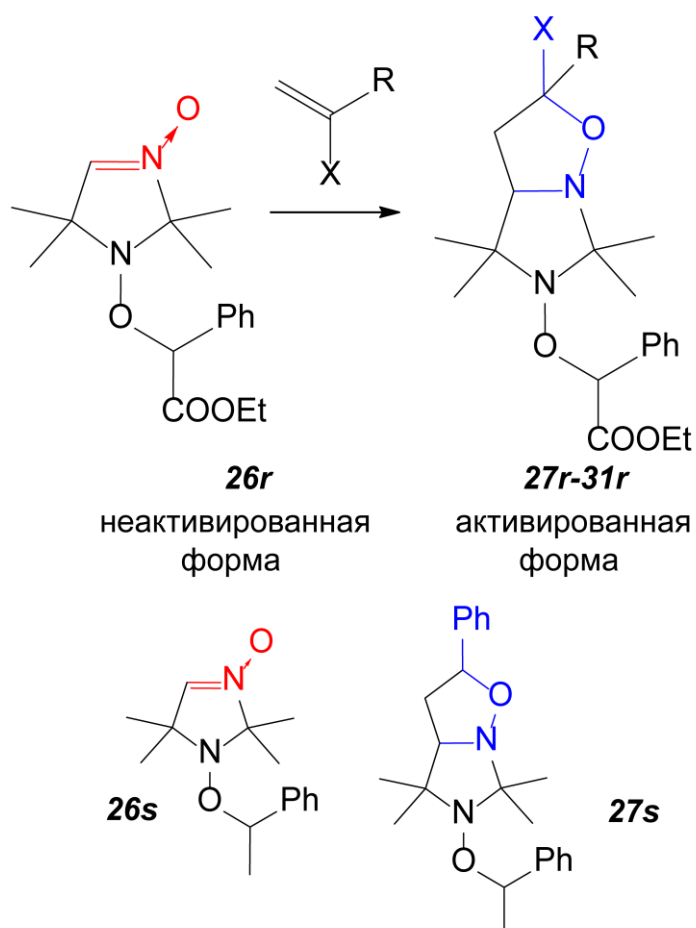
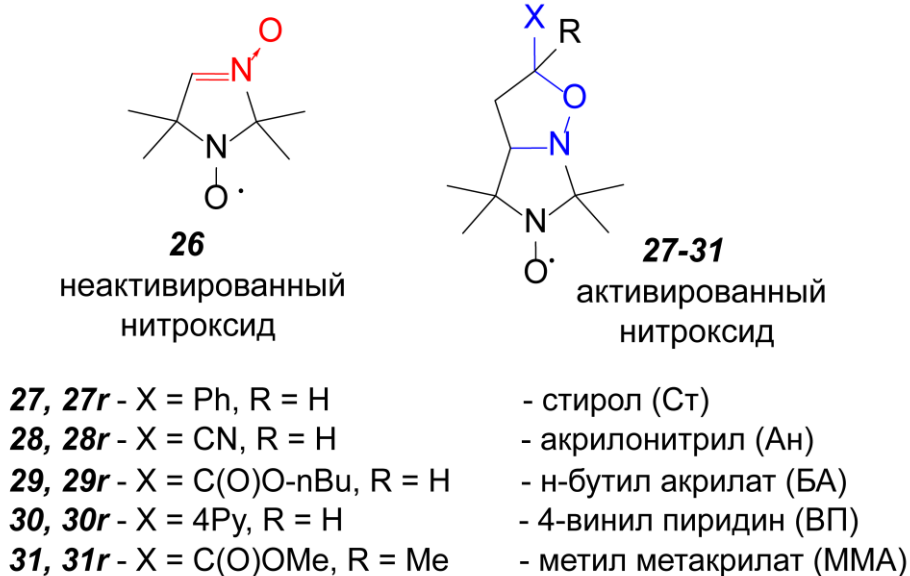


Рисунок 3.54. – Структуры неактивированного **26** и активированного нитроксида **27-31**, схема реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения, структуры изучаемых алкоксиаминов (**26r** – неактивированный, **27r-31r** – активированный соответствующим мономером, указанным слева), структуры этилфенил-замещенных алкоксиаминов (**26s** – неактивированный, **27s** – активированный стиролом).

В литературе описано применение алкоксиамина похожей структуры, имеющего фенильный заместитель в 4 положении кольца. [223] Авторы наблюдали медленную полимеризацию стирола при 125°C в течение 24 ч. При этом M_n полимера составила 12 кг/моль, индекс дисперсности 1.5. Наличие заместителя делает реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения невыгодной, что обуславливает низкую эффективность описанного инициатора.

Результаты и обсуждения

Неактивированный алкоксиамин **26r** был синтезирован из описанного в литературе нитроксида **26** в соответствии с процедурой Матяшевского. Кроме того, синтезирован аддукт 1,3-диполярного циклоприсоединения неактивированного алкоксиамина и стирола – пресинтезированный алкоксиамин **27r**. Полная процедура синтеза представлена в литературе. [224] Синтез выполнен в Лаборатории Азотистых Соединений НИОХ СО РАН.

Теоретические расчеты относительного изменения Δ_r^0G гомолиза алкоксиаминов.

Результаты расчетов теории функционала плотности (DFT) (M06-2X/6-311++(2df,p)//M06-2X/6-31+(d)) подтверждают идею о том, что образование аддукта циклоприсоединения будет повысить скорость гомолиза связи C-ON. Таблица 3.12 суммирует относительную разницу в свободной энергии Гиббса для реакции гомолиза алкоксиаминовой связи C-ON с образованием последующего нитроксидного и C-центрированного радикала, полученного из расчетов DFT. Геометрии соединений приведены в качестве Приложения 10. Для всех циклоаддуктов мы наблюдаем значительное снижение Δ_r^0G по сравнению с неактивированным алкоксиамином.

Для оптимизации геометрии и расчета частоты алкоксиаминов и радикальных продуктов использовался функционал плотности группы Трулара M06-2X и базисный набор 6-31+G(d).[189] Установлено, что все равновесные структуры являются точками минимума на поверхностях потенциальной энергии (ППЭ). Частоты были масштабированы по рекомендованному коэффициенту масштабирования 0.967. [225] Соответствующие тепловые поправки, рассчитанные с использованием предположения о гармоническом осцилляторе с жестким ротором (RRHO), были включены для получения значений энтальпии и свободной энергии Гиббса при 298K. Значения энергии были затем уточнены расчетом методом M06-2X/6-311++(2df,p)//M06-2X/6-31+(d). Все расчеты выполнены в программном комплексе Gaussian 09.[194]

Измерение констант скорости гомолиза

Результаты измерения констант скорости гомолиза k_d представлены на Рисунке 3.54 и в таблице 3.12. Для всех случаев мы измерили значение k_d при 100°C и рассчитали энергию

активации гомолиза с предэкспонентом $A_0 = 2.4 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Для неактивированного алкоксиамина **26r** наблюдался медленный гомолиз с энергией активации 128 кДж/моль. Для предварительно синтезированного **27r** наблюдалось значительное увеличение скорости гомолиза, то есть значение E_a составляло 120 кДж/моль. Когда для реакции активации *in situ* использовали 6 экв. Стирола, наблюдалось лишь небольшое увеличение константы скорости гомолиза. Однако при увеличении количества стирола до 35 экв. Мы наблюдали более высокую скорость разложения. Значение k_d в этом случае было равно значению для предварительно синтезированного алкоксиамина **27r** в пределах ошибки эксперимента. Подчеркнем, что в случае активации алкоксиамина *in situ* в ходе полимеризации в системе будет присутствовать большой избыток мономера, так что мы сможем обеспечить полную активацию. Аналогичные результаты были получены для других мономеров (Рисунки 3.55 и 3.56, Таблица 3.12). Наибольший эффект активации наблюдался для активации бутилакрилатом *in situ*, то есть энергия активации гомолиза составляла всего 115 кДж/моль. Отметим, что все экспериментальные результаты следуют той же тенденции, что и рассчитанные. (Рисунок 3.57)

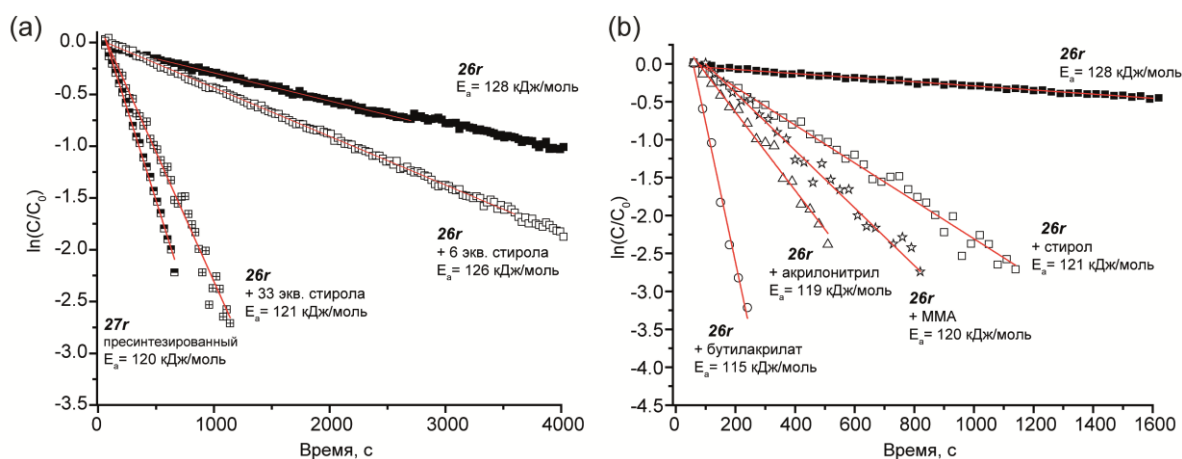


Рисунок 3.55. – Кинетика гомолиза алкоксиамина **26r** (раствор 20мМ) в присутствии различных мономеров: (а) (черные квадраты) – без добавок мономера, (белые квадраты) – 6 экв. стирола, (перечеркнутые квадраты) – 33 экв. стирола, (черно-белые квадраты) – пресинтезированный **27r**; (б) (черные квадраты) – без добавок мономера, (белые квадраты) – 33 экв. стирола, (звезды) – 30 экв MMA, (треугольники) – 30 экв акрилонитрила, (круги) – 35 экв. бутил акрилата. Сплошная линия – линейная аппроксимация. Температура экспериментов 373 К, растворитель $C_6D_4Cl_2$, ловушка алкильных радикалов, восстановитель нитроксидов – меркаптоэтанол (3 экв. по отношению к алкоксиамину). Значения k_d и E_a приведены в Таблице 3.12.

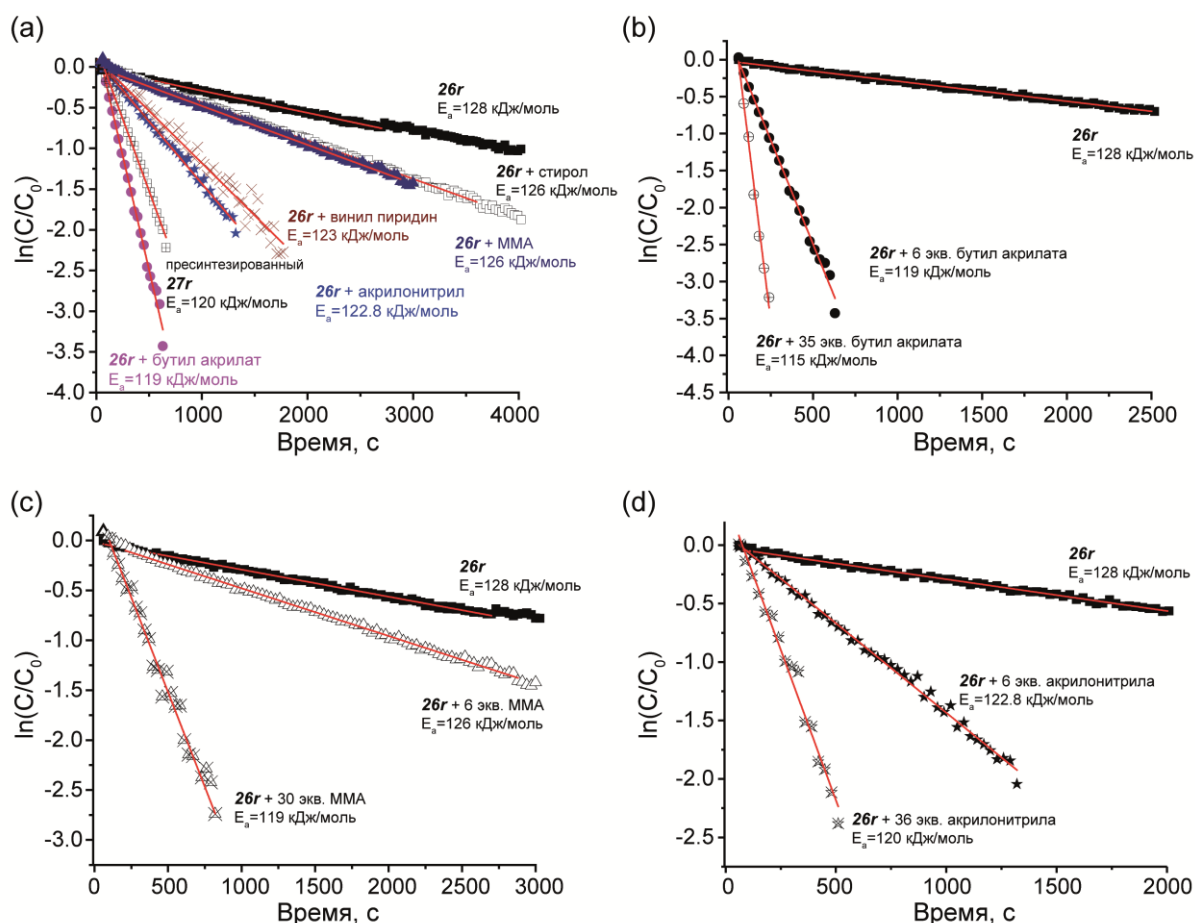


Рисунок 3.56. – Кинетика гомолиза неактивированного алкоксиамина **26r** (раствор 20мМ) в различных условиях. Температура экспериментов 100°C, растворитель $C_6D_4Cl_2$, ловушка алкильных радикалов, восстановитель нитроксидов – меркаптоэтанол (3 экв. по отношению к алкоксиамину). Сплошная линия – линейная аппроксимация. (a) Кинетика гомолиза **26r** в присутствии 6 экв. различных мономеров: (черные квадраты) – без добавок мономера, (белые квадраты) – стирол, (синие треугольники) – MMA, (кресты) – винил пиридин, (звезды) – акрилонитрил, (перечеркнутые квадраты) – пресинтезированный **27r**, (круги) – бутилакрилат. (b) различного количества бутилакрилата: (черные квадраты) – без добавок мономера, (черные круги) – 6 экв., (зачеркнутые круги) – 35 экв. (c) различного количества MMA: (черные квадраты) – без добавок мономера, (белые треугольники) – 6 экв. MMA, (перечеркнутые треугольники) – 30 экв. (d) различного количества акрилонитрила: (черные квадраты) – алкоксиамина **26r** без добавок мономера, (черные звезды) – 6 экв, (перечеркнутые звезды) – 36 экв. Значения k_d и E_a приведены в Таблице 3.12.

Отметим, что согласно расчетам, мы ожидали довольно высокие значение энергии активации гомолиза для алкоксиамина на основе фенил этильного фрагмента, порядка 140 кДж/моль (структура **26s** на Рисунке 3.54). Измерение настолько высоких значений энергий активации гомолиза сопряжено с определенными трудностями. Однако расчёты показали, что для него

будет наблюдаться аналогичный эффект активации при взаимодействии с мономерами. На Рисунке 3.58 показана оценка энергии активации гомолиза для фенил этил-замещенного алкоксиамина **27s**, сделанная на основании экспериментальных данных для **26r** и расчетных данных.

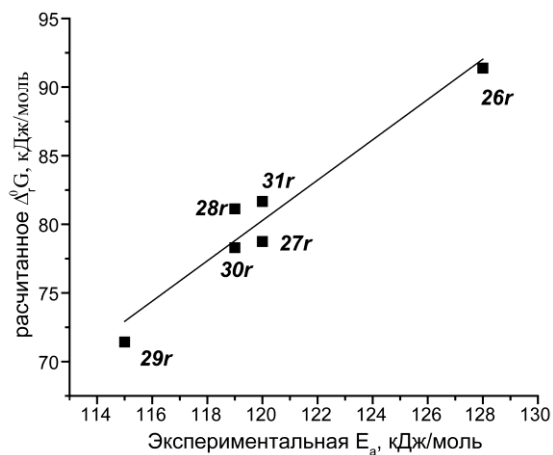


Рисунок 3.57. – Корреляция между измеренным значением E_a и рассчитанным ΔG_r гомолиза алкоксиаминов.

Таблица 3.12. – Результаты DFT расчетов и экспериментальные данные по измерению скорости гомолиза неактивированного алкоксиамина **26r** в присутствии 6 и 30-45 экв различных мономеров. Температура экспериментов 100°C, растворитель C₆D₄Cl₂, ловушка алкильных радикалов, восстановитель нитроксидов – меркаптоэтанол (3 экв. по отношению к алкоксиамину).

Активатор (конечный алкоксиамин)	$\Delta(\Delta G^\ddagger)^a$, кДж/моль	ΔG^\ddagger^b кДж/моль	Кол-во активатора, экв	k_d , 10 ⁻³ с ⁻¹	E_a , ^c кДж/моль	τ , 100, с	τ , RT, дни	ϕ ([B] _{tot})
- (26r)	0	91	-	0.25	128	4000	1350	-
Пресинтезирова нный 27r	-	-	-	3.6	120	278	53	-
Ст (27r)	-12	79	6 33	0.5 2.4	126 121	417		0.75
БА (29r)	-20	71	6 35	5.6 18.4	119 115	54		0.96
ММА (31r)	-9	82	6 30	0.5 4	126 120	200		0.77
Ан (28r)	-10	81	6 30	1.5 5	123 119	250		0.9
ВП (30r)	-13	78	6 45	1.3 5	123 119	250		
26s	13	104	-	-	-			
27s	-1	90	-	-	-			

^a Рассчитанное значение энергии Гиббса.

^b Разность рассчитанных энергий Гиббса для указанного алкоксиамина и **26r**.

^c Рассчитано по уравнению Аррениуса с предэкспоненциальным фактором $A_0 = 2.4 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$.

^d Характерное время жизни молекулы при 100°C, рассчитанное как $1/k_d$

^e Характерное время жизни молекулы при 25°C, рассчитанное как $1/k_d$, где k_d оценено и использованием энергии активации и предэкспоненциального фактора $A_0 = 2.4 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$.

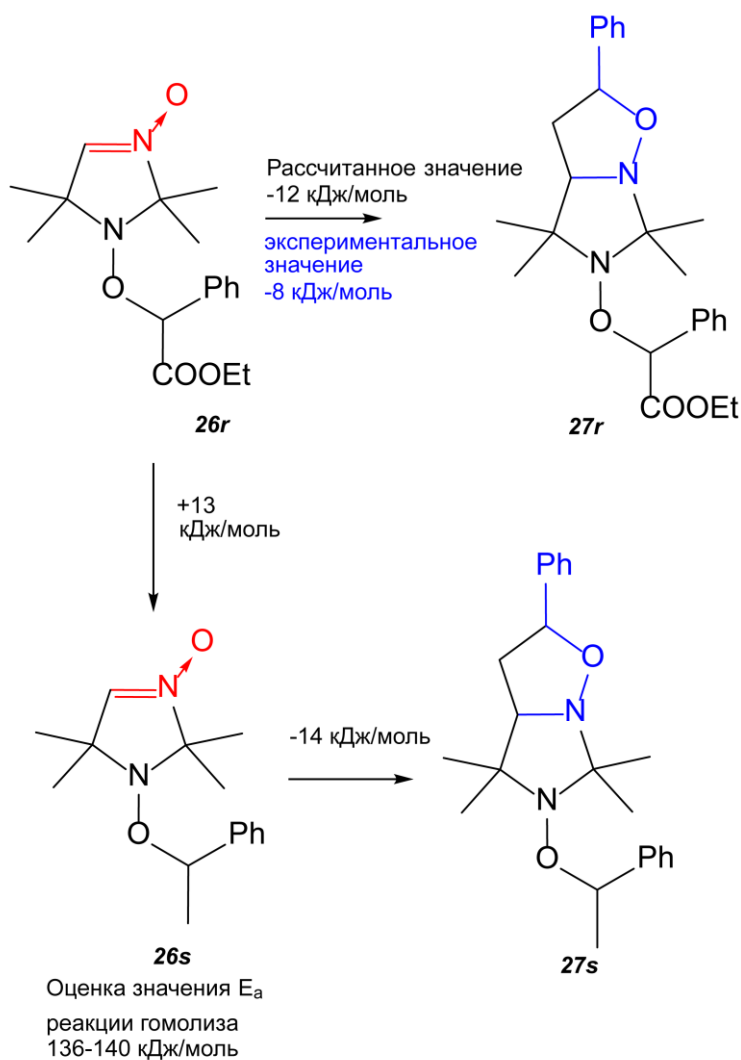


Рисунок 3.58. – Результаты расчетов Δ_r^0G реакции гомлиза C-ON связи в экспериментально изучаемых алкоксиамин **26r** и **27r** и алкоксиамин, содержащих фенил этильный алкильный фрагмент (**26s** и **27s**). Рассчитанные значения приведены черным, экспериментальные – синим.

Оценка скорости реакции присоединения мономера к альдонитру.

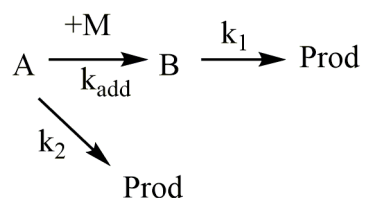


Рисунок 3.59. – Схема реакций, протекающих в системе неактивированный алкоксиамин (A), мономер (M), ловушка радикалов (не указана). Протекают реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения, гомолиза неактивированного алкоксиамин A с константой скорости реакции k_2 и активированного алкоксиамин B с константой скорости реакции k_1 .

Для оценки скорости реакции присоединения мономера к альдонитрон-замещенному алкоксиамину использовали данные кинетики гомлиза при различном содержании мономера. Кроме того, была решена кинетика следующей схемы реакций (Рисунок 3.59): (i) неактивный алкоксиамин А реагирует с мономером М посредством 1,3-диполярного циклоприсоединения с образованием активированного алкоксиамина В с константой скорости k_{add} , (ii) активированный алкоксиамин В подвергается гомолизу связи С-ОН с константа скорости k_1 , (iii) неактивный алкоксиамин А подвергается гомолизу связи С-ОН с константой скорости k_2 . В эксперименте по измерению k_d мы наблюдаем результирующее разложение активированных и неактивированных форм. Поэтому нас интересует кинетическое уравнение для (А + В) (t). Следующие дифференциальные уравнения описывают эту кинетическую схему:

$$\frac{dA}{dt} = -(k_{add} * M + k_2) * A$$

$$\frac{dB}{dt} = k_{add} * M * A - k_1 * B$$

При условии превышения М над А, поэтому изменение концентрации М в реакции с А можно было бы опустить, а зависимость А от времени можно описать как распад первого порядка с эффективной константой скорости $k_{add} * M + k_2$:

$$A(t) = A_0 * e^{-(k_{add}*M+k_2)*t}$$

$$B(t) = \frac{k_{add} * M * A_0}{k_1 - k_2 - k_{add} * M} * (e^{-(k_{add}*M+k_2)*t} - e^{-k_1*t})$$

$$(A + B)(t) = \frac{A_0}{k_1 - k_2 - k_{add} * M} * ((k_1 - k_2) * e^{-(k_{add}*M+k_2)*t} - k_1 * e^{-k_1*t}) \quad (3.8)$$

Рассчитывали фракцию алкоксиамина, вступившего в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения, по уравнению (3.9) и (3.10):

$$[B]_{tot} = [A]_0 \frac{k_{add} * [M]}{k_{add} * [M] + k_2} \quad (3.9)$$

$$\varphi([B]_{tot}) = \frac{k_{add} * [M]}{k_{add} * [M] + k_2} \quad (3.10)$$

Выражение (3.8) использовали для аппроксимации экспериментальной кинетики гомлиза алкоксиамина **26r** в присутствии различных количеств мономеров. В качестве k_2 мы использовали значение k_d для **26r**. Для стирола мы использовали значение k_d для предварительно синтезированного **27r** как k_1 . Значения k_1 для других мономеров принимались равными k_d , когда в качестве активаторов использовалось 30–45 экв. мономеров. На рисунках

ниже (Рисунок 3.60) представлены экспериментальные данные, аппроксимированные согласно уравнению. (3.8).

Согласно уравнению (3.10) фракция активированного алкоксиамина в случаях небольшого количества мономера рассчитана в Таблице 3.13.

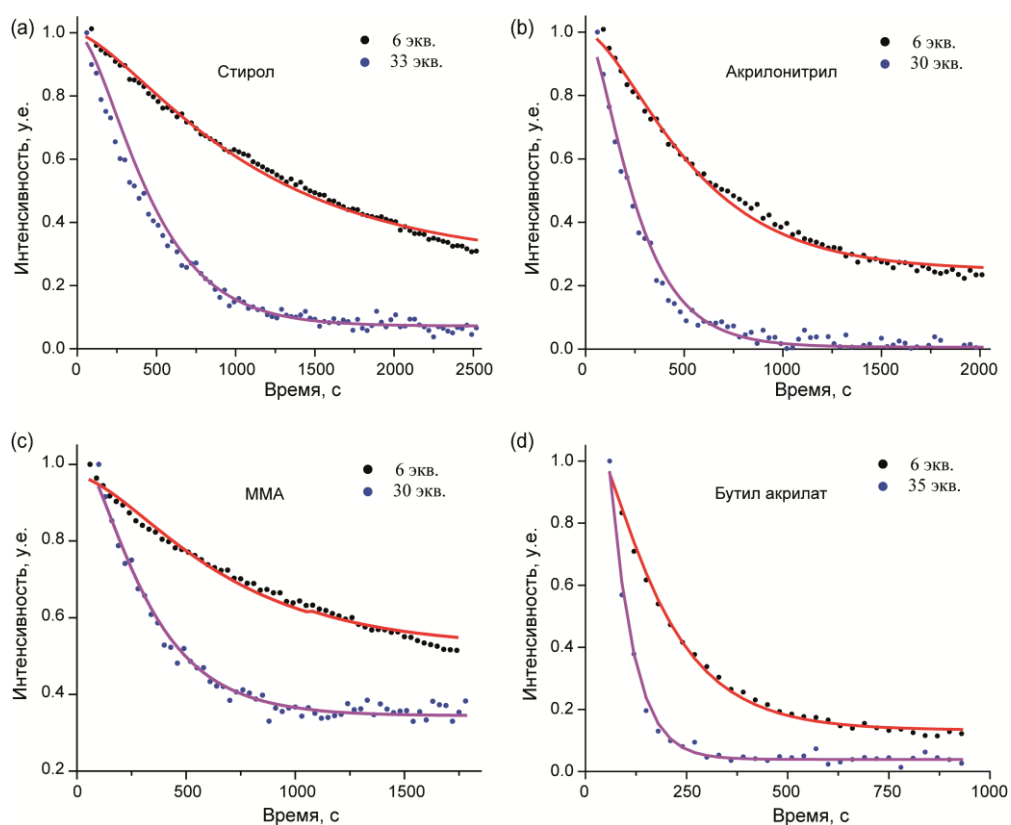


Рисунок 3.60. – Экспериментальные кинетические кривые гомолиза алкоксиамина в присутствии различного количества мономеров и аппроксимация, полученная по уравнению (3.3.1). Данные использованы для оценки константы скорости присоединения мономеров к альдонитрон-замещенному алкоксиамину.

Таблица 3.13. – Значения констант скорости присоединения мономера к альдонитрон-замещенному алкоксиамину.

Мономер	Образующийся in situ алкоксиамин	$k_{\text{add}} \cdot 10^{-3}, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$
Стирол	27r	6.3
н-Бутил акрилат	29r	56.1
Метил метакрилат	31r	6.5
Акрилонитрил	28r	18.5

РКП НР стирола, иницированная неактивированной формой алкоксиамина.

Мы проводили РКП НР стирола при 110°C с неактивированным алкоксиамином в качестве инициатора (Рисунок 3.61). Методика проведения эксперимента: рассчитанное количество инициатора помещали в колбу объемом 2 мл с 1 мл стирола. Реакционный сосуд закрывали септой, дегазировали продувкой аргона в течение 15 минут и помещали в предварительно нагретую масляную баню. Отбор проб проводили через различные промежутки времени и анализировали конверсию мономера и молекулярные массы полимера. Конверсию определяли с помощью ¹H ЯМР для образцов 20 мкл реакционной смеси, разбавленной до 0.5 мл в CDCl₃. Молекулярные массы определяли методом гель-проникающей хроматографии с рефрактометрическим детектором.

Мы наблюдали линейную эволюцию молекулярной массы по отношению к конверсии мономера и уменьшение дисперсности \bar{D} . (Рисунок 3.61a) Кинетика полимеризации была линейной в зависимости от времени. (Рисунок 3.61b) Доля «живых» цепей, определенная в эксперименте по реиницированию полимеризации. Она составила 85%. Согласно диаграмме Фишера (Рисунок 3.62), если активации не происходит, полимеризация будет проходить медленно. Однако для активированного алкоксиамина ожидается контролируемый характер РКП НР. Это хорошо согласуется с наблюдаемыми экспериментальными результатами. Таким образом, неактивированный алкоксиамин подвергается активации *in situ* во время полимеризации и действует как эффективный инициатор для РКП НР стирола.

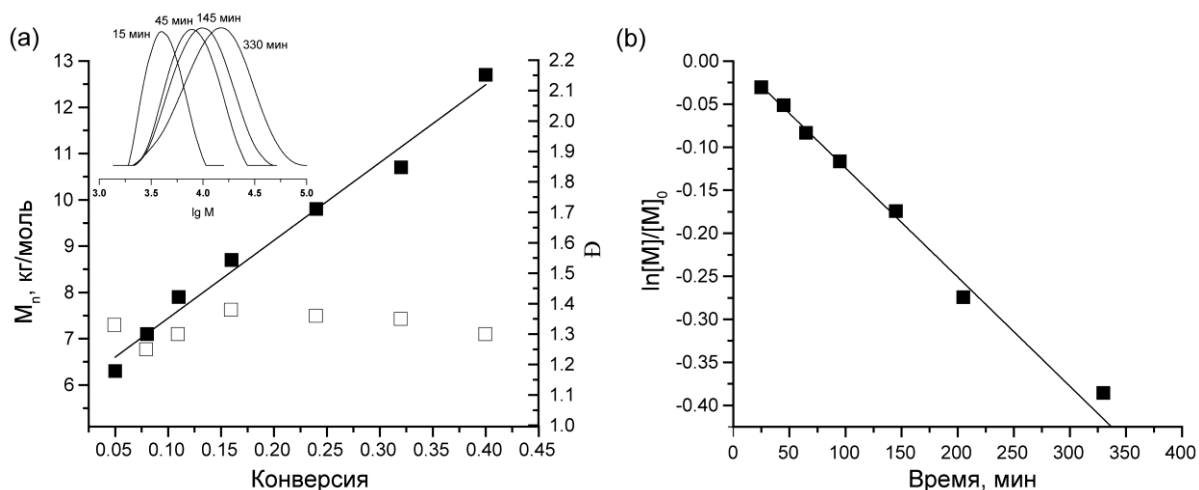


Рисунок 3.61. – (a) Зависимость M_n (черные символы) и \bar{D} (белые символы) от конверсии мономера и (b) $\ln[M]/[M]_0$ от времени для РКП НР стирола, иницированной неактивированной формой алкоксиамина **26r** при 110°C, соотношение мономер/ инициатор 300/1.

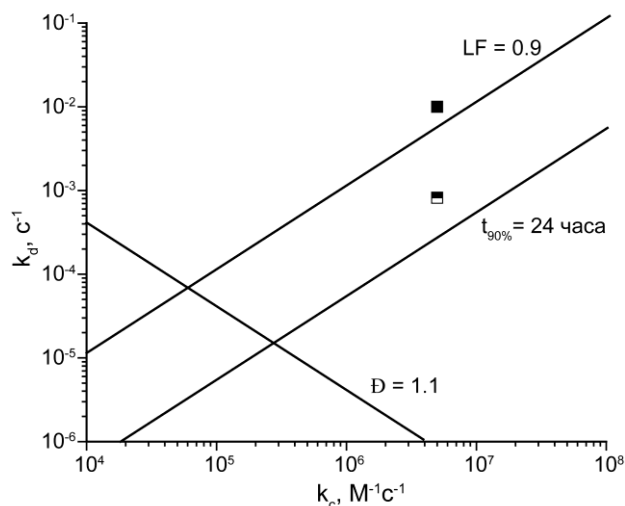


Рисунок 3.62. – Диаграмма Фишера для определения оптимальных условий РКП НР стирола при использовании **26r** в качестве инициатора.

«Живой» характер определялся как экспериментом по реиницированию полимеризации стиролом, так и анализом концевых групп. Для эксперимента по реиницированию 5 мг осажденного полимера ($M_n = 12.7$ кг/моль, $\bar{D} = 1.3$) растворяли в 0.5 мл стирола, дегазировали аргоном и нагревали при 110°C . После 2 ч нагревания мы наблюдали образование полимера с молекулярной массой 19.3 кг/моль и $\bar{D} = 1.27$, что подчеркивает «живой» характер цепей в эксперименте по полимеризации. Доля «живых» цепей оценивалась в 85%. (Рисунок 3.63)

Для анализа в концевых групп 1 мг осажденного полимера ($M_n = 12.7$ кг/моль, $\bar{D} = 1.3$) растворяли в 100 мкл толуола ($7 \cdot 10^{-4}$ М), насыщали кислородом и нагревали при 110°C в течение 1 часа. Мы наблюдали образование нитроксида **27** методом ЭПР, что доказано сравнением спектра полученного нитроксида и спектра пресинтезированного **27**. (Рисунок 3.64)

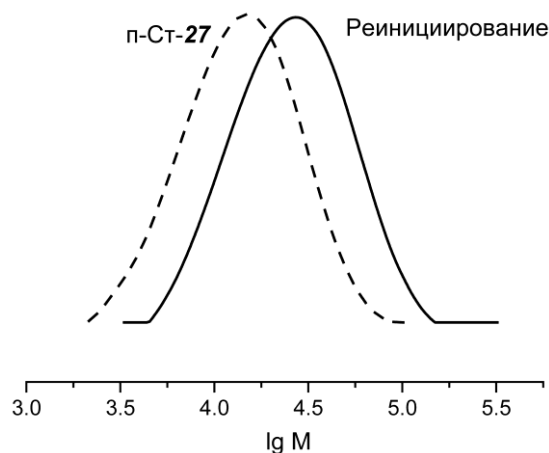


Рисунок 3.63. – Данные ГПХ для макроинициатора на основе полистирола, и полимера, полученного в результате эксперимента по реиницированию полимеризации.

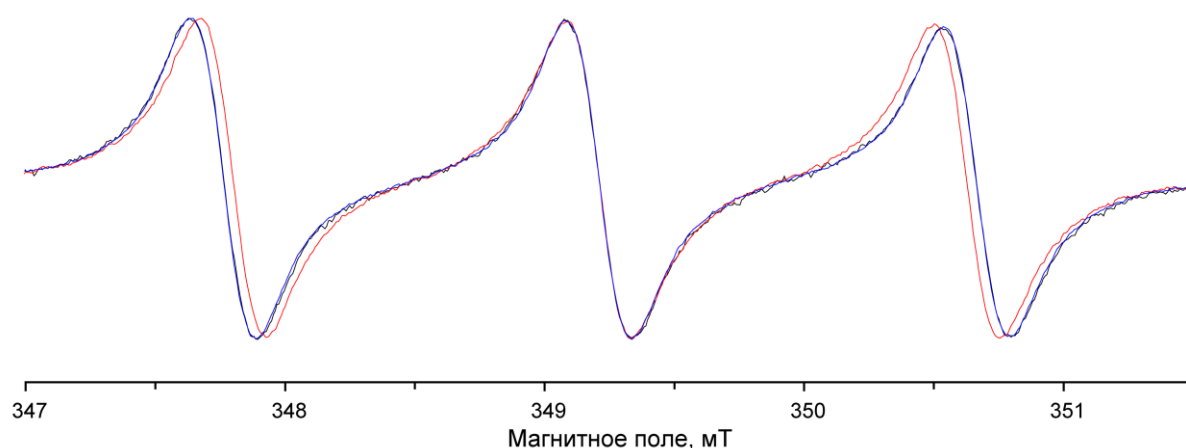


Рисунок 3.64. – ЭПР спектры неактивированного нитроксила (красный), активированного пресинтезированного нитроксида (черный) и нитроксида, образовавшегося при подтверждении «живого» характера полимеризации стирола (синий).

Заключение

Таким образом, представлена новая концепция активации *in situ* гомолиза алкоксиаминов реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения с олефинами. Этот тип активации обеспечивает как безопасное хранение и транспортировку, так и эффективное инициирование, и контроль. Например, время жизни неактивированного алкоксиамина при комнатной температуре составляет 1350 дней (Таблица 3.12), тогда как время жизни неактивированного алкоксиамина при температуре 100°C составляет всего 417 с, что обеспечивает эффективную полимеризацию. С типичными мономерами алкоксиамин проявляет достаточную степень активации, так что его можно применять для РКП НР различных мономеров. В качестве примера мы продемонстрировали эффективный РКП НР стирола с использованием неактивированного алкоксиамина в качестве инициатора.

ГЛАВА 4. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ МОНОМЕРОВ В ОПТИМИЗИРОВАННЫХ УСЛОВИЯХ.

Глава посвящена применению РКП НР для получения макромолекул различного состава и сложной архитектуры. В первой части главы рассматривается применение графт-полимеризации для получения блок-сополимеров с использованием алкоксиаминов, содержащих различные функциональные заместители. Наличие функциональных групп позволяет проводить различные модификации и получить блок-сополимеры, что было продемонстрировано при синтезе блок-сополимеров полистирола и полиэтиленгликоля.

Вторая часть посвящена синтезу полимеров, содержащих триарилметильные свободнорадикальные заместители. При этом для синтеза используется метод радикальной полимеризации и РКП НР, а в качестве мономеров – триарилметильные производные акриламида.

В третьей части представлено изучение кинетики полимеризации полифторированных мономеров. Известно, что сфера применения фторированных полимером чрезвычайно широка. Поэтому синтез сложных полимерных молекул, содержащих полифторированные звенья, востребован. В работе представлено изучение кинетики полимеризации двух новых мономеров и показана возможность синтеза блок-сополимеров, содержащих полифторированный блок.

На Рисунке 4.1 представлены структуры мономеров и макроинициаторов, обсуждаемых в главе.

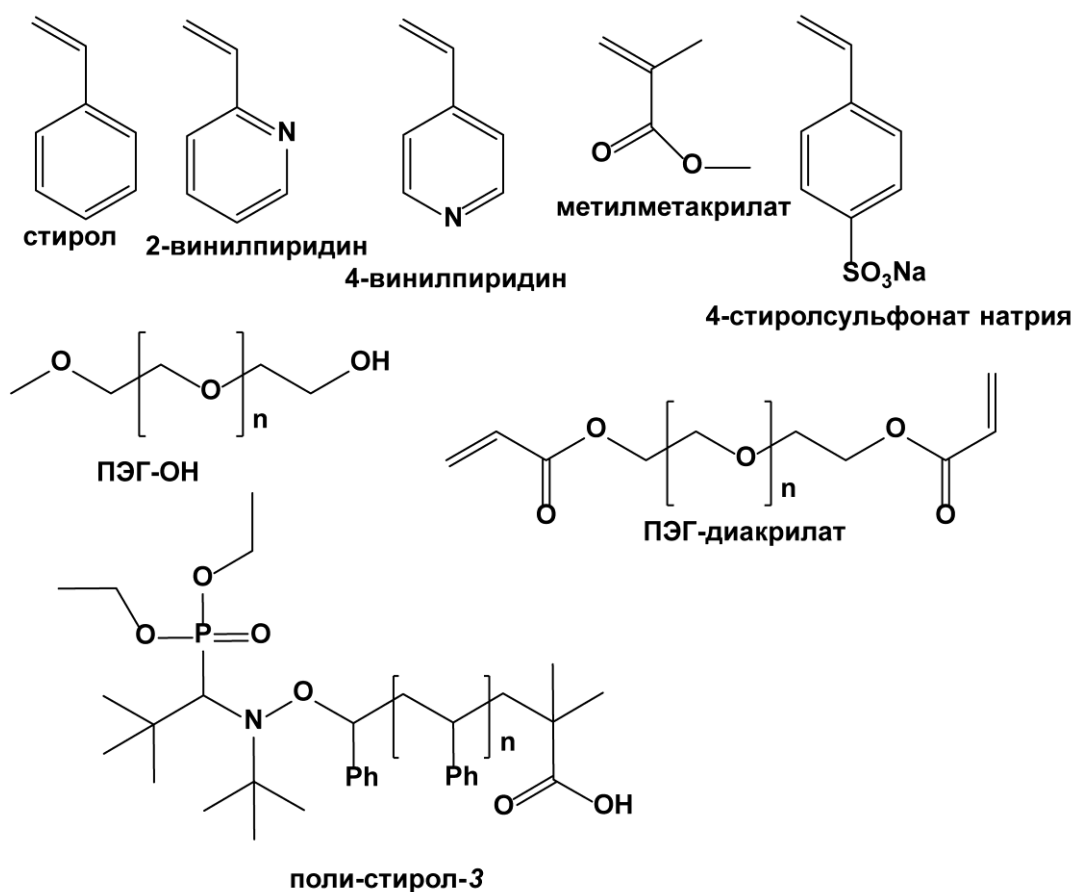


Рисунок 4.1. – структуры мономеров, макромономеров и макроинициаторов, обсуждаемые в данном разделе.

4.1 Инициаторы, содержащие функциональные заместители, для получения блок-сополимеров методом графт-полимеризации

Введение

Инициаторы для РКП НР, содержащие функциональные заместители, представляют собой интерес, так как позволяют синтезировать гибридные молекулы с использованием различных механизмов полимеризации. Ниже представлено исследование алкоксиаминов на основе нитроксильного радикала N-трет-бутил-N-(диэтилфосфоно-2,2-диметилпропил)-нитроксид (SG1), содержащих различные заместители, в качестве инициаторов РКП НР стирола, стиролсульфоната, 2-винил пиридина и метилметакрилата. Помимо эффективного контроля РП, данные алкоксиамины легко функционализировать с получением блок-сополимеров методом «графт-от» и «графт-на».

Блок-сополимеры имеют ряд важных применений в таких областях, как например, материаловедение, медицина и нанесение покрытий. Блок-сополимеры могут быть использованы для различных целей, например, в качестве полимерных поверхностно-активных

веществ, антибактериальных агентов и термопластичных эластомеров. Контроль размера блоков и природы мономеров, составляющих сополимер, играет решающую роль в свойствах таких материалов.

Существует два основных подхода получения блок-сополимеров, содержащих блоки различной природы: (подход 1, Рисунок 4.2) последовательная полимеризация двух мономеров с использованием одной молекулы инициатора и одного метода, (подход 2, Рисунок 4.2) полимеризация на основе би-функционального инициатора, содержащего иницирующие функциональные группы различной природы. Такие инициаторы также можно назвать «ортогональными».

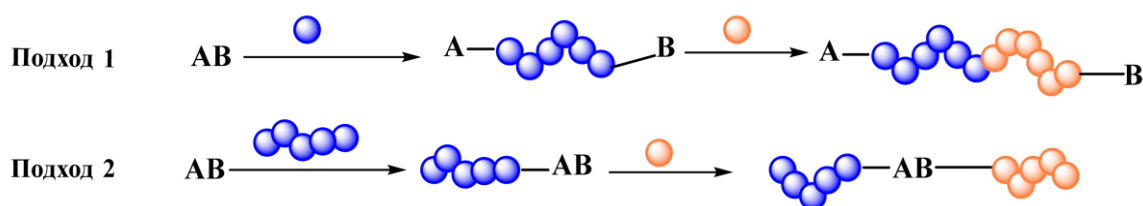


Рисунок 4.2. – Два подхода синтеза блок-сополимеров: (1) последовательная полимеризация мономеров в «живом» режиме; (2) полимеризация, инициированная би-функциональным инициатором.

Действительно, получение блок-сополимера с помощью подхода 2 выполняется либо путем последовательной полимеризации двух мономеров (или путем ортогональной полимеризации с подходящими инициаторами и мономерами), как показано на Рисунок 4.2, либо с помощью предварительной или пост-функционализации (Рисунок 4.3). В случае предварительной функционализации на би-функциональный инициатор прививают полимерную цепь, а затем проводят полимеризацию второго мономера. Для пост-функционализации первый мономер полимеризуют вначале с использованием двойного инициатора, а затем полимер второго мономера прививают на активированный α - ω -конец полимера.

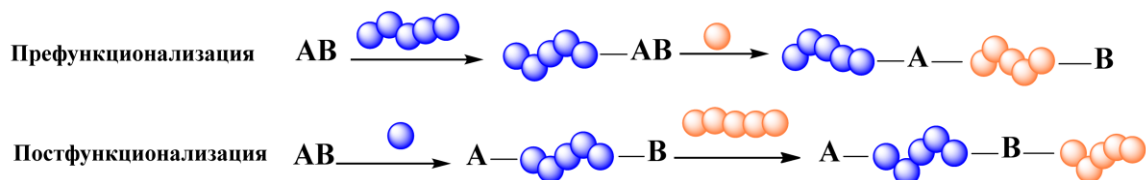


Рисунок 4.3. – Синтез блок-сополимеров по методам префункционализации и пост-функционализации.

В последние десятилетия прецизионный синтез блок-сополимеров с высокой степенью контроля состава и длины блоков достигался методом ионной полимеризации. Тем не менее,

реакции ионной полимеризации, как уже отмечалось выше, требуют жестких условий, которые существенно увеличивают стоимость полимеров, что препятствует их практическому использованию. В настоящее время методы радикальной контролируемой полимеризации начинают все шире применяться для синтеза блок-сополимеров. При этом природные полимеры также могут выступать в качестве субстрата для графт-полимеризации. Например, недавно нами был синтезирован крахмал, модифицированный акриловой кислотой, которая выступает в качестве пластификатора.

Подход, основанный на двойном инициаторе, способном контролировать как радикальную полимеризацию, так и ионную полимеризацию (или ионную реакционную способность α - ω -конца), в основном изучался для RAFT и ATRP. Применение двойных алкоксиаминов также было описано в литературе в течение последних трех десятилетий.

Алкоксиамин **3v** (Рисунок 4.4), имеющий карбоксильную функцию по своей алкильной части и являющийся одним из наиболее эффективных инициаторов РКП НР за счет высокой скорости гомолиза связи C-ON, не используется напрямую в качестве би-функционального инициатора, так как неопентильная карбокси-функция не позволяет иницировать ионную полимеризацию. Этот недостаток был преодолен либо активацией карбоксильной функции для прививки полимерной цепи, либо посредством использования алкоксиаминов на основе SG1 в реакции 1,2-радикального присоединения к алкену. Насколько нам известно, существует только одно сообщение об этерификации алкоксиаминов на основе TEMPO с использованием карбоксилатной функции.

Ранее уже упоминалось, что алкоксиамин **3l** может быть использован в качестве переключаемого инициатора РКП НР. Алкоксиамины, содержащие аналогичный алкильный фрагмент как **3v**, описаны в литературе. В работе Гигме и колл.[226] подобный инициатор на основе нитроксила TEMPO – **1v** – использовали в качестве би-функционального инициатора для радикальной и ионной полимеризации. В то же время в работах Бремон и колл. [227] показано, что алкоксиамины **3t-z** (Рисунок 4.4) изменяют константы скорости гомолиза в зависимости от протонирования/депротонирования и растворителя.

Алкоксиамины **3t-z** обладают различными функциональными группами в алкильной части, которые иногда оказывают значительное влияние на РКП НР. Ниже приведены результаты изучения применения алкоксиаминов **3t-z** в качестве моно-функциональных инициаторов РКП НР, а алкоксиамины **3t-z**, имеющие карбоксильную функцию, были протестированы в качестве двойного агента для инициации РКП НР и в графт-полимеризации для получения блок-сополимеров. Было показано, что алкоксиамины **3t-z** обеспечивают практически тот же уровень

контроля над процессом РКП НР, что и **3v**, и, в отличие от **3v**, функциональные возможности алкоксиаминов **3t-z** можно легко использовать для прививки на молекулы полимера в мягких условиях. Мы показали, что алкоксиамины **3t-z** могут быть использованы для получения блок-сополимеров, основанных на подходах блок-сополимеризации или пре- и пост-функционализации, изображенных на Рисунках 4.2 и 4.3.

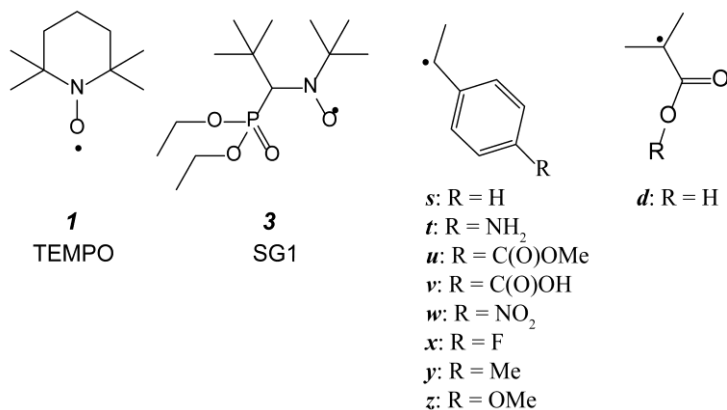


Рисунок 4.4. – Исследуемые алкоксиамины.

Методы и материалы

Общие замечания

Мономеры очищались от стабилизатора путем перегонки. Растворители и полиэтиленгликоль (Aldrich) использовались без дополнительной очистки.

Синтез алкоксиаминов **3s-z** описан в литературе.[227] Они были синтезированы в лаборатории радикальных процессов, Университет Экс-Марсель, Франция.

Проведение полимеризации.

Мономер и алкоксиамин в заданных соотношениях загружались в реактор, состоящий из двугорлой круглодонной колбы, снабженной обратным холодильником. Реактор закрывали резиновой септой, дегазировали продуванием аргона и помещали в предварительно нагретую масляную баню. Пробы реакционной смеси отбирали шприцем через определенные промежутки времени. Обычно эксперимент по РКП НР проводили в течение 4–6 часов.

Соли алкоксиамина **3e** и натрия и цинка готовили путем добавления 1.05 экв NaOH или ZnCl₂ к раствору алкоксиамина в метаноле. Раствор перемешивали в течение часа, растворитель испаряли, полученное вещество использовали для проведения полимеризации.

Анализ образцов

Конверсию образцов определяли методом ¹H ЯМР спектроскопии на стандартном спектрометре с рабочей частотой 300 МГц. Молекулярную массу полимера и индекс

дисперсности определяли методом гель-фильтрующей хроматографии на хроматографе Agilent 1200 с изократическим насосом, колонкой PL-gel Mixed C GPC, УФ и рефрактометрическими детекторами. ТГФ использовался в качестве элюэнта, поток 1 мл/мин. Использовали универсальную калибровку по стандартам полистирола в области 2 МДа – 500 г/моль.

Определение содержания «живых» цепей

«Живой» характер полимеризации определяли анализом концевых групп методом ЭПР. Полимер пересаживали из реакционной смеси в метаноле, сушили в вакууме. 0.1 мМ раствор полимера в толуоле, насыщенный кислородом, нагревали при 80°C в течение 2 часов. Полученный раствор анализировали методом ЭПР (Bruker EMX X-band) и количественно определяли содержание нитроксида относительно раствора ТЕМРО с известной концентрацией.

Титрование алкоксиамина 3v

Титрование алкоксиамина **3v** осуществляли методом ¹H ЯМР в дейтерированном растворителе и методом УФ-спектроскопии в протонном растворителе.

Для эксперимента ЯМР готовили 0.02 М раствор в смеси D₂O и метанол-D₄ (2:3 об. долей) с 0.01 М трет-бутиловым спиртом в качестве стандарта. Потенциометрию использовали для измерения pH (стеклянный электрод [Aldrich], калиброванный при pH 1.68, 7.62 и 9.05). Растворы DCl и NaOD в D₂O использовали для установки pH. Был записан ряд спектров ¹H ЯМР, и для построения кривой титрования было использовано изменение химического сдвига протонов в орто-положении пара-замещенной бензойной кислоты. Спектры ¹H ЯМР получали на ЯМР спектрометре Bruker Avance 200 МГц.

Титрование с УФ детектированием проводили для раствора алкоксиамина **3v** (20 мМ) в смеси воды и этанола (1:1 об. долей). pH регулировали растворами HCl и NaOH в смеси вода-этанол. УФ спектры регистрировали на спектрометре Agilent. Кривая титрования была построена с использованием данных оптической плотности при $\lambda = 238$ нм.

Графт алкоксиамина 3v и полимерного алкоксиамина на полиэтиленгликоль.

Для эксперимента пост-функционализации полиэтиленгликоль ($M_n = 2$ кг/моль, Aldrich) тозилервали путем добавления 1.1 экв. тозилхлорида (TsCl) в пиридине. Реакционную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Продукт экстрагировали из реакционной смеси хлороформом после промывки раствором кислоты и щелочи. Алкоксиамин **3v** и полистирол, полученные после полимеризации стирола, инициированной **3v** ($M_n = 2.4$ кг/моль), превращали в калиевую соль. Один эквивалент тозилированного полиэтиленгликоля добавляли в диметилформамид, затем добавляли **3e** и полистирол. Реакционную смесь нагревали при 80°C в течение 80 часов. Конверсию в реакции контролировали гель-

проникающей хроматографией (ГПХ) с хлороформом в качестве элюента при скорости потока 1 мл/мин и с универсальной калибровкой (Agilent).

Пре-функционализация.

Взвешенное количество **3v** (5 мг в 0.5 мл хлороформа) вводили в реакцию с 30 мкл SOCl_2 и 50 мкл пиридина. Реакцию проводили на ледяной бане для предотвращения разложения алкоксиамина. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут. Затем добавляли полиэтиленгликоль (11 мг) в 0.5 мл хлороформа и реакционную смесь перемешивали в течение ночи. После этого смесь промывали 0.01% -ным раствором HCl и растворитель выпаривали. Полученный продукт вводили в реакцию полимеризации без дальнейшей обработки. Полимеризацию проводили, как описано выше.

Результаты и обсуждения

Следует отметить, что в зависимости от заместителя в фенильном кольце энергия активации гомолиза **3t-z** варьируется в пределах ~ 8 кДж/моль. Разница в энергиях активации после протонирования (разница в 5 кДж/моль в энергии активации после протонирования/депротонирования для **3v/3v-H⁺**) и последующее различие в k_d могут оказывать существенное влияние на кинетическое поведение различных мономеров в РКП НР. Таким образом, алкоксиамины **3t-z**, несущие различные заместители в алкильной части являются перспективными в качестве многофункциональных инициаторов. Ниже мы показываем потенциальное применение алкоксиаминов **3t-z** для получения блок-сополимеров на основе последовательной полимеризации или предварительной и постфункционализации, описанных на Рисунках 4.2 и 4.3.

РКП НР стирола. Поскольку константа скорости (k_d) гомолиза связи $\text{C}-\text{ON}$ является ключевым параметром процесса РКП НР, и поскольку быстрое иницирование в общем случае необходимо для обеспечения контроля в первые моменты полимеризации, алкоксиамины **3u**, **3v** и **3w** были выбраны потому, что они имеют самые большие значения k_d : $k_d(\mathbf{3u}, 110^\circ\text{C}) = 7 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $k_d(\mathbf{3v}, 110^\circ\text{C}) = 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ и $k_d(\mathbf{3w}, 110^\circ\text{C}) = 1.9 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ соответственно. Следует отметить, что алкоксиамины **3u**, **3v** и **3w** отличаются только заместителем в пара-положении ароматического кольца алкильной части.

Линейная зависимость M_n от конверсии, близкая к теоретической, конверсия до 40–75%, индекс дисперсности менее 1.4 указывают на контролируемый характер полимеризации, что и ожидалось для алкоксиаминов на основе SG1 (Рисункок 4.5). Линейность M_n при малых конверсиях означает, что гомолиз связей $\text{C}-\text{ON}$ выбранных алкоксиаминов происходит достаточно быстро. Время проведения экспериментов для всех алкоксиаминов было примерно

одинаковым (400 мин для **3v**, 420 мин для **3u** и 440 мин для **3w**). Явно более высокая конверсия (около 75%) для **3v**, чем для **3d** и **3g** (около 40%) связана, по-видимому, с наличием карбоксильного заместителя. В кислых условиях НР SG1 менее стабилен. Таким образом, в системе образуется меньший избыток нитрооксида по сравнению с **3u** и **3w**. Это приводит к более высокой скорости полимеризации.

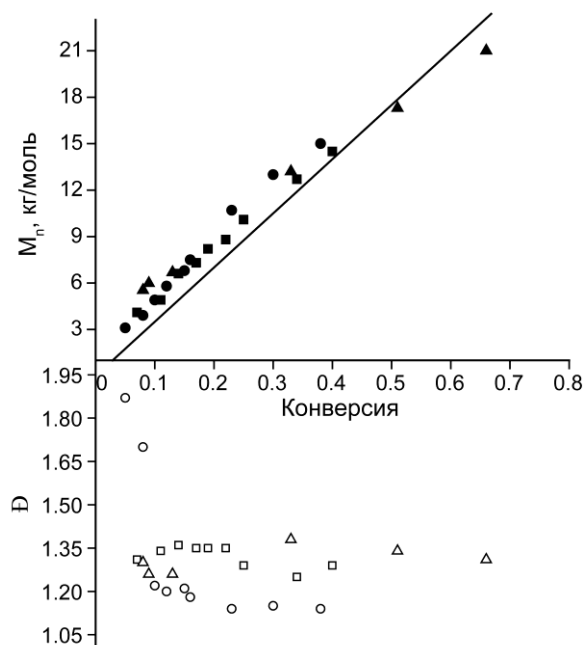


Рисунок 4.5. — График зависимости M_n (закрашенные символы) и D (пустые символы) полимера от конверсии мономера для РКП НР стирола при 110°C , инициированной **3u** (квадраты), **3v** (треугольники) и **3w** (окружности). Соотношение мономер/инициатор для всех экспериментов 350:1.

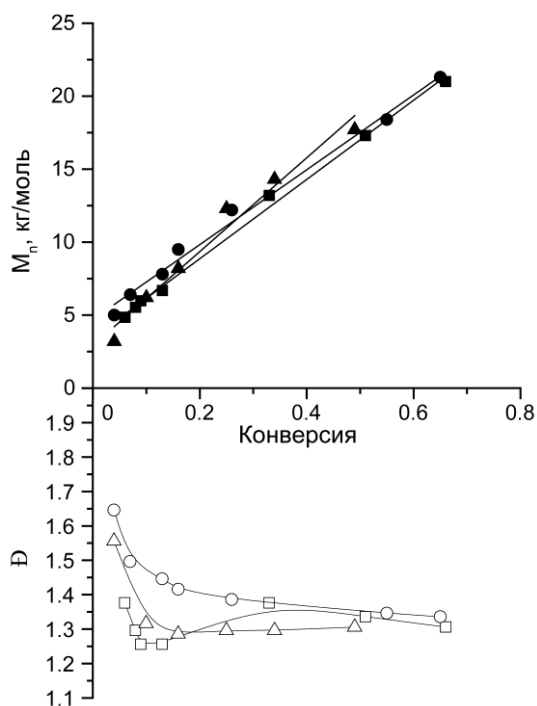


Рисунок 4.6. – График зависимости M_n (закрашенные символы) и \bar{D} (пустые символы) полимера от конверсии мономера для РКП НР стирола при 110°C , инициированной $\mathbf{3v}$ (■, □), $\mathbf{K3v}$ (●, ○) и $\mathbf{Zn(3v)_2}$ (▲, △).

Кроме того, была также оценена эффективность калиевой ($\mathbf{K3v}$) и цинковой соли карбоксилатного алкоксиамина $\mathbf{Zn(3v)_2}$. Оба привели к линейному увеличению M_n по сравнению с конверсией и уменьшению \bar{D} . Эти данные указывают на контролируемый режим полимеризации (Рисунок 4.6). Различия не были значительными.

Соли $\mathbf{3v}$ дают мономодальное распределение молярных масс, тогда как бимодальное распределение наблюдается, когда полимеризация инициируется $\mathbf{3v}$ (Рисунок 4.7). Это, несомненно, связано с присутствием карбоксильной функции в $\mathbf{3v}$, которая может инициировать разложение SG1 в новые инициирующие виды, что приводит к более высокому значению \bar{D} .

Поскольку доля низкомолекулярной фракции составляла менее 10% (Рисунок 4.7), она игнорировалась при оценке значений M_n . Соли $\mathbf{3v}$ могут считаться более эффективными, чем $\mathbf{3v}$, для РКП НР стирола, поскольку молекулярно-массовое распределение является мономодальным, а карбоновая функция легко восстанавливается для дальнейших превращений.

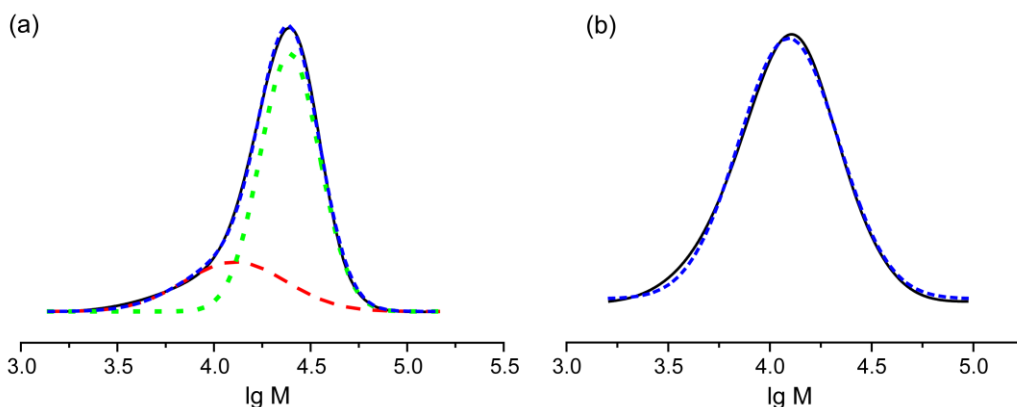


Рисунок 4.7 – (а) Данные ГПХ для образца полистирола, синтезированного с использованием \mathbf{Zn} . Точка конверсии мономера – 51%, $M_n = 1.7 \cdot 10^4$ г/моль, $\bar{D} = 1.36$. Аппроксимация кривой Гаусса показывает наличие высокомолекулярной фракции (зеленая кривая) и низкомолекулярной фракции (красная кривая), 25% и 75% соответственно. Синяя пунктирная кривая показывает суммарную аппроксимирующую кривую. (б) Данные ГПХ для образца полистирола, синтезированного с использованием \mathbf{Zn} (натриевая соль). Точка конверсии мономера – 51%, $M_n = 1.7 \cdot 10^4$ г/моль, $\bar{D} = 1.36$. Аппроксимация кривой Гаусса (синяя кривая)

РКП НР 2-винилпиридина. Этот эксперимент проводили в массе при 110°C с \mathbf{Zn} или с калиевой солью \mathbf{KZn} в качестве инициаторов. В обоих случаях линейный рост молекулярной массы полимера в процессе конверсии и $\bar{D} < 1.5$ обозначают контролируемый режим полимеризации (Рисунок 4.8). РКП НР с калиевой солью \mathbf{KZn} , в которой подавляется любой эффект, вызванный присутствием кислого протона, протекает быстрее, чем полимеризация стирола в нейтральных условиях. Скорость полимеризации пропорциональна $k_d^{1/3}$. [228] Следовательно, увеличение k_d происходит из-за увеличения полярности концевой звена с пиридиновым фрагментом [209] и из-за вероятного увеличения полярности с увеличением длины полимерной цепи. Это и объясняет более быструю полимеризацию 2-винилпиридина по сравнению со стиролом, при использовании \mathbf{KZn} и \mathbf{Zn} в качестве инициаторов. (Рисунок 4.9)

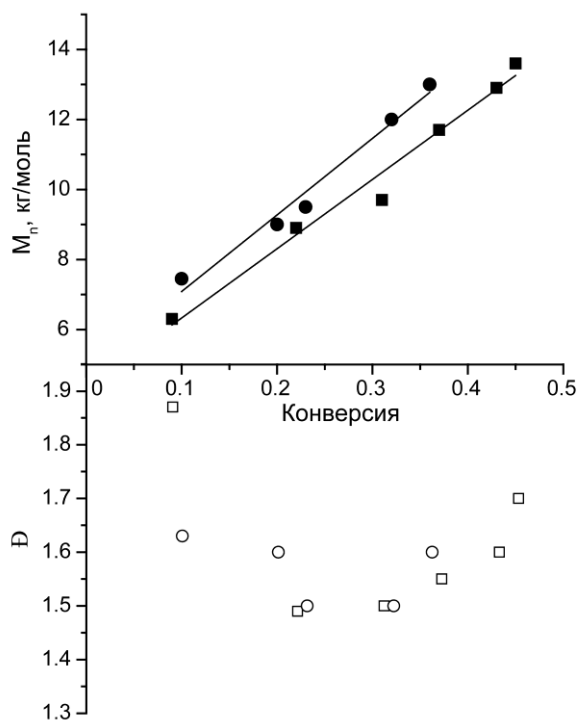


Рисунок 4.8. – График зависимости M_n (закрашенные символы) и D (пустые символы) полимера от конверсии мономера для РКП НР 2-винилпиридина при 110°C, инициированной кислотной (квадраты) и основной (окружности) формами алкоксиамина **3v**. Соотношение мономер/инициатор 400/1.

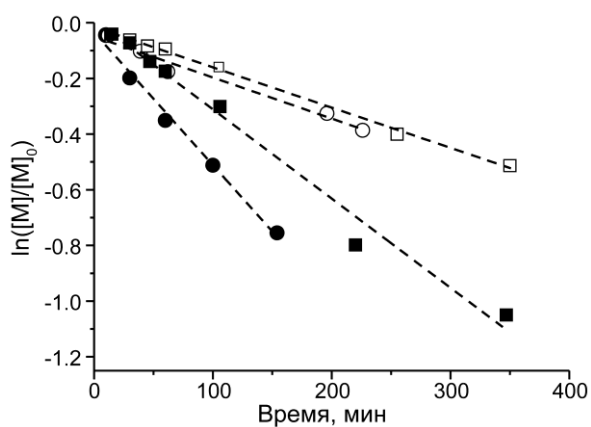


Рисунок 4.9. – Сравнение кинетики РКП НР стирола (квадраты) и 2-винилпиридина (окружности) при 110°C, инициированной алкоксиамином **3v** (закрашенные символы) или **К3v** (пустые символы). Прямые линии показывают линейную аппроксимацию экспериментальных данных.

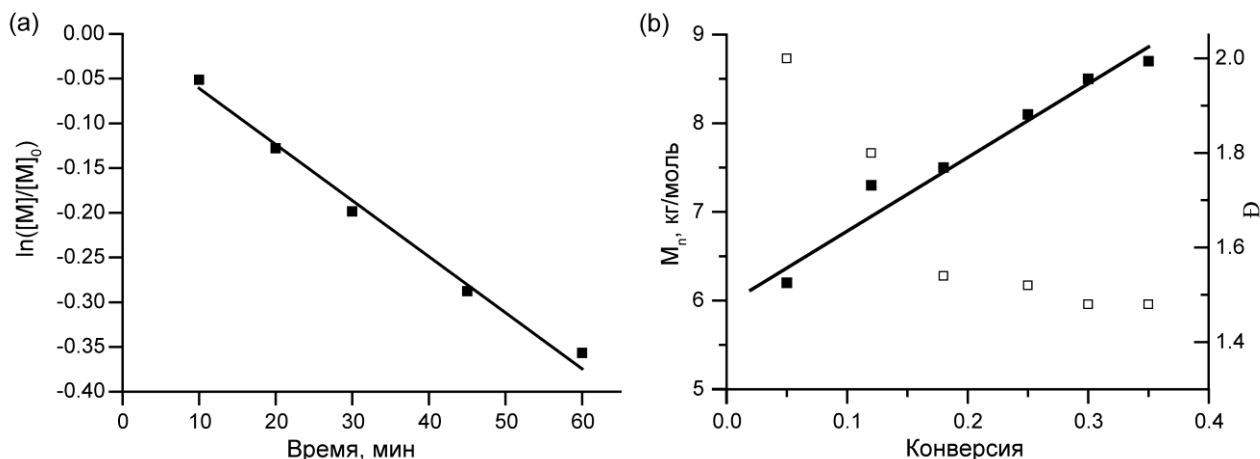


Рисунок 4.10. – (а) Кинетика РКП НР (зависимость $\ln([M]/[M]_0)$ от времени) и (б) график зависимости M_n (закрашенные символы) и \bar{D} (пустые символы) полимера от конверсии мономера для РКП НР ММА и 2-винилпиридина (2 %) в массе, инициированной алкоксиамином **3v** при 80°C. Соотношение мономер/инициатор = 350/1.

РКП НР метилметакрилата (ММА) в присутствии 2-винилпиридина и стирола. Одной из проблем для РКП НР является полимеризация метакриловых эфиров. Алкоксиамины на основе SG1 эффективны в качестве медиаторов для метакрилата, только когда небольшой процент стирола или акрилонитрила служит сомономером, тогда как другие типы нитроксидов могут обеспечить контролируемый режим полимеризации ММА без добавления сомономера. Подробное обсуждение этого приведено в Главе 2.

Учитывая, что стирол нежелателен для некоторых приложений, стоит проверить другие типы мономеров. Мы исследовали применимость 2-винилпиридина в качестве сомономера для РКП НР ММА, инициированной **3v**.

Линейная зависимость M_n от конверсии и снижение индекса дисперсности ниже 1.5 при конверсии означают контролируемую полимеризацию ММА в присутствии 2% 2-винилпиридина (Рисунок 4.10) с **3v** в качестве инициатора (аналогичные результаты были получены со стиролом в качестве сомономера).

Следует отметить, что наши результаты аналогичны тем, которые описаны в литературе, когда стирол использовали в качестве сомономера, а **3d** – в качестве инициатора. Когда добавляли 9% стирола, полимеризация протекала до 43.5% конверсии мономера с образованием поли-ММА с $M_n = 14$ кг/моль и $\bar{D} = 1.2$. [61]

Гидрофильный мономер стиролсульфоната натрия. Титрование **3v** в дейтерированных растворителях $D_2O:MeOH-D_4$ (2:3 об./об.) и в протонном растворителе $H_2O:C_2H_5OH$ (1:1 об./об.) позволяет определить значения pK_a для этого алкоксиамина 5.26 и 4.95 соответственно

(Рисунок 4.11). Это характерные значения для карбоновых кислот. Эти данные следует учитывать в случае полимеризации в водном растворе, так как присутствие той или иной формы алкоксиамины будет определять кинетику иницирования.

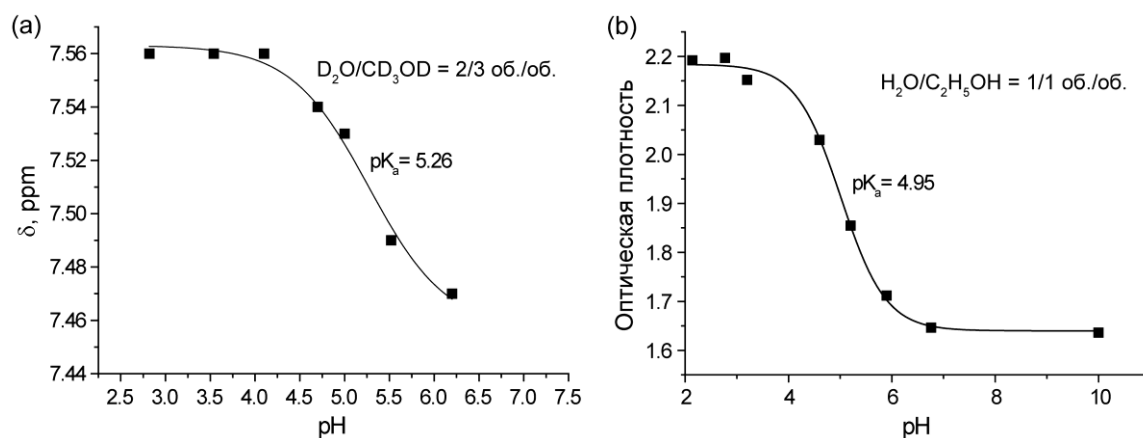


Рисунок 4.11. – Кривые титрования алкоксиамины **3v** в D_2O : $MeOH-d_4$ (2:3 об./об.) (a) и H_2O : C_2H_5OH (1:1 об./об.) (b). Значения pK_a приведены на рисунках.

3v был использован в качестве инициатора РКП НР 4-стиролсульфоната натрия в воде. На Рисунке 4.12 приведены кинетики полимеризации 4-стиролсульфоната натрия в воде при pH 9.5 и 3 и зависимости молекулярной массы и дисперсности полимера от конверсии мономера соответственно. Нелинейное изменение M_n от конверсии при конверсиях мономера меньше 20% говорит о низкой скорости иницирования полимеризации в обоих случаях. При этом выход на контролируемый режим происходит примерно при одинаковой конверсии. При конверсии больше 20% изменение M_n происходит линейно, дисперсность образующегося полимера составляет менее 1.4. Отметим, что в кислой среде при pH = 3 (0.48 М 4-стиролсульфоната натрия в воде, титрованной раствором HCl), полимеризация протекает быстрее. Это связано в первую очередь с нестабильностью НР в кислой среде.[229] Еще одним фактором, возникающим под влиянием разложения НР SG1 в кислой среде, является отклонение значений M_n от теоретических. Отклонения не наблюдается в случае полимеризации при pH = 9.5.

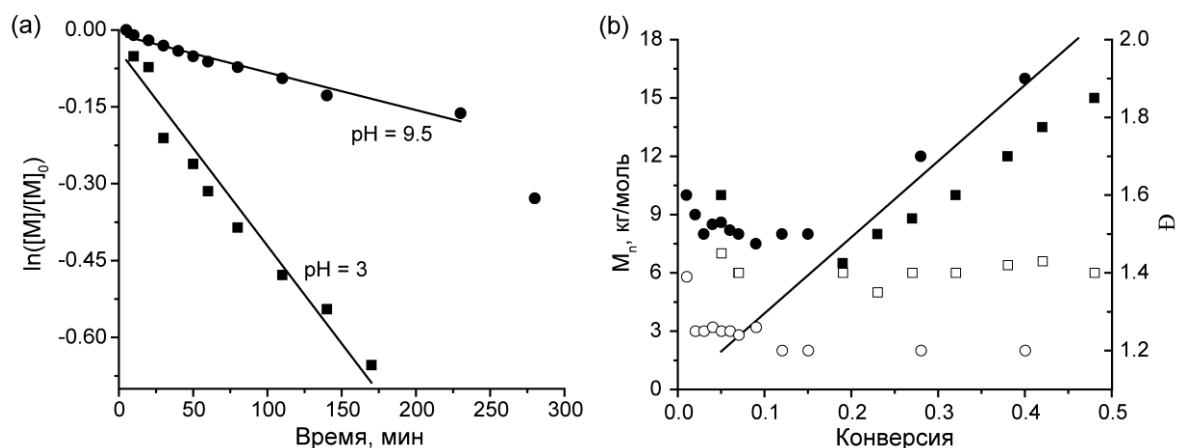


Рисунок 4.12. – (а) Кинетика полимеризации и (б) график зависимости M_n (закрашенные символы, левая ось ординат) и \bar{D} (пустые символы, правая ось ординат) полимера от конверсии мономера для РКП НР стиролсульфоната в воде при 90°C и $\text{pH} = 3$ (окружности), и $\text{pH} = 9.5$ (квадраты), иницированной 3ν . Мономер/инициатор = 192/1.

«Живой» характер РКП НР и реакция реиницирования.

Количественную оценку «живого» характера полимеризации проводили методом ЭПР. Для полимеризации стирола фракция «живых» цепей составила более 90%. В случае винил пиридина – 75%. При РКП НР ММА в присутствии стирола и винил пиридина 80% полимера составляли «живые» цепи. В случае стиролсульфоната – 75%.

Следовательно, независимо от мономера или инициатора, обычно процент «живых» цепей составляет более 75%. Это означает, что такие алкоксиамины пригодны для получения блок-сополимеров.

Чтобы проиллюстрировать получение блок-сополимеров, были проведены эксперименты по реиницированию полимеризации стиролом и ММА. В обоих случаях наблюдалось увеличение молекулярной массы при нагревании в течение 0.5 или 3 ч (Рисунок 4.13), что подтверждает «живой» характер полимеризации стирола.

На хроматограмме реакционной смеси, полученной в ходе эксперимента по реиницированию, через 30 мин наблюдается бимодальное распределение. Таким образом, к этому моменту не все макроалкоксиамины успели прореагировать. Однако пик ГПХ полностью смещается в область большей M_n через 3 часа, что говорит о том, что большинство полимерных цепей в системе являются «живыми». Это хорошо согласуется с 90% жизнеспособности, о которой сообщалось выше. Реиницирование с помощью ММА также протекало эффективно, как показано на Рисунке 4.13б, за исключением того, что рост полимера, вероятно, не контролируется, и полимер, вероятно, не является «живым».

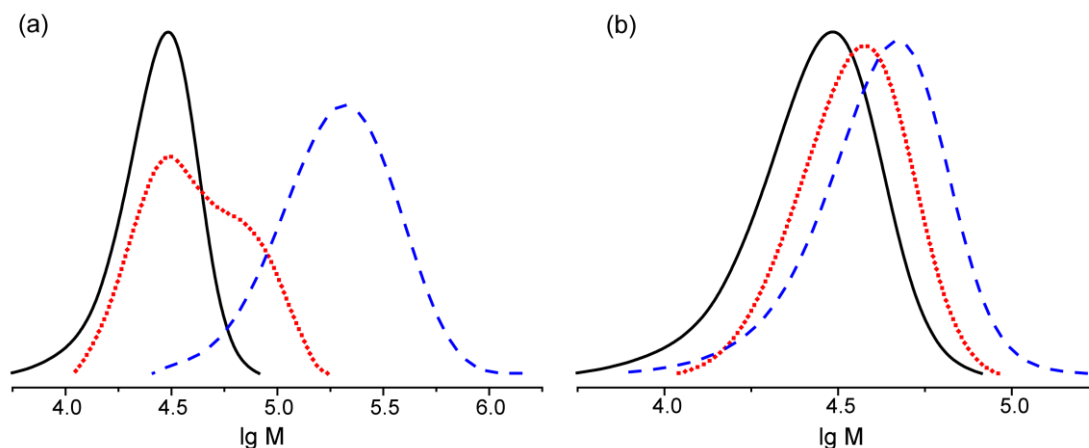


Рисунок 4.13. – Данные ГПХ для эксперимента реиницирования РКП НР. Макроинициатор – полистирол, синтезированные с использованием $3v$ в качестве инициатора. (а) Реиницирование проведено с использованием стирола, соотношение мономер/макроинициатор – 0.5г/10мг. $T = 110^{\circ}\text{C}$. Образцы отобраны через 30 мин (красная кривая), 3 часа (синяя кривая). (б) Реиницирование с использованием ММА, соотношение мономер/макроинициатор – 0.5г/10мг. $T = 80^{\circ}\text{C}$. Образцы отобраны через 30 мин (красная кривая), 1 час (синяя кривая).

Приготовление блок-сополимеров с помощью пре- и постфункционализационных подходов.

Алкоксиамин $3v$, который эффективен при полимеризации нескольких мономеров, как показано выше, был выбран в качестве модели для тестирования процедур до и после функционализации.

Общая стратегия пре- и пост-функционализации, реализованная ниже, показана на Рисунках 4.14 и 4.16. Она включает два пути: (а) пост-функционализация посредством реакции тозилрованного ПЭГ с полистиролом, полученным в результате полимеризации, инициированной $3v$ (Рисунок 4.14) и (б) подход к префункционализации, основанный на реакции алкоксиаминов с ПЭГ и последующей РКП НР стирола (Рисунок 4.16).

Блок-сополимеры полистирол-блок-ПЭГ, синтезированные по методу пост-функционализации.

На первом этапе готовили тозилат ПЭГ-ОН ($M_n = 2$ кг/моль), а на втором этапе (Рисунок 4.14) прививали на полистирол ($M_n = 20$ кг/моль). Исходная смесь ПЭГ-ОТs и полистирола имела два сигнала на кривой ГПХ (Рисунок 4.14). После 80 ч реакции при 80°C и пересадения наблюдался один сигнал полимера, имеющий большую молекулярную массу, чем исходный полистирол на 2 кг/моль. Этот эксперимент подтвердил образование блок-сополимера полистирол-блок-ПЭГ методом постфункционализации.

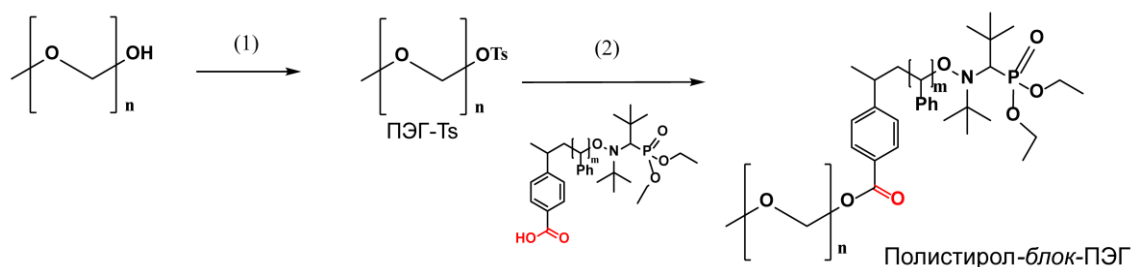


Рисунок 4.14. – Схема получение блок-сополимера методом пост-функционализации. (1) Реакция тозилрования монометилованного ПЭГ (раствор ПЭГ в пиридине с последующим добавлением $TsCl$ при комнатной температуре). (2) Взаимодействие с полистиролом, синтезированным в присутствии **3v** и содержащим концевую карбоксильную группу (к раствору KOH в метаноле добавляли полистирол, выпаривали, добавляли ПЭГ-Ts в ДМФА, нагревание до $80^{\circ}C$ в течение 80 ч).

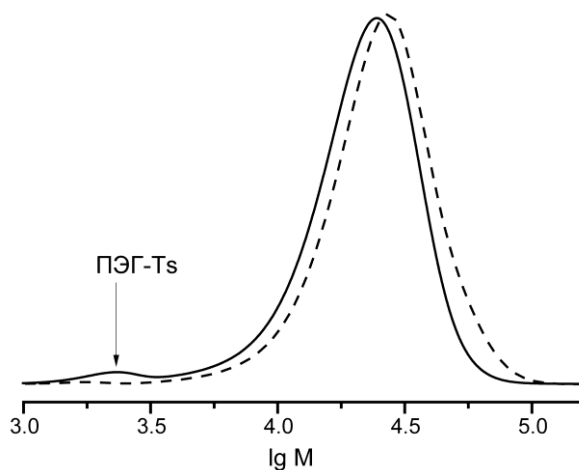


Рисунок 4.15. – Данные ГПХ для смеси ПЭГ-Ts и полистирола (сплошная кривая) и конечного блок-сополимера ПЭГ-полистирол (штрих), полученного после реакции.

Полистирол-блок-ПЭГ блок-сополимеры, полученные с помощью процедуры предварительной функционализации.

Ацилхлорид алкоксиамины **3v** был приготовлен и использован для взаимодействия с ПЭГ-ОН и получения функционализированного инициатора, который был успешно применен для РКП НР стирола (схема на Рисунке 4.16). Прививкой ПЭГ на **3v** была подтверждена его способность инициировать полимеризацию, о чем свидетельствует смещение вправо кривой ГПХ со времени (Рисунок 4.17). Таким образом, этот эксперимент подтвердил возможность использования алкоксиамины **3v** для получения блок-сополимеров методом предварительной функционализации инициатора полимерным заместителем.

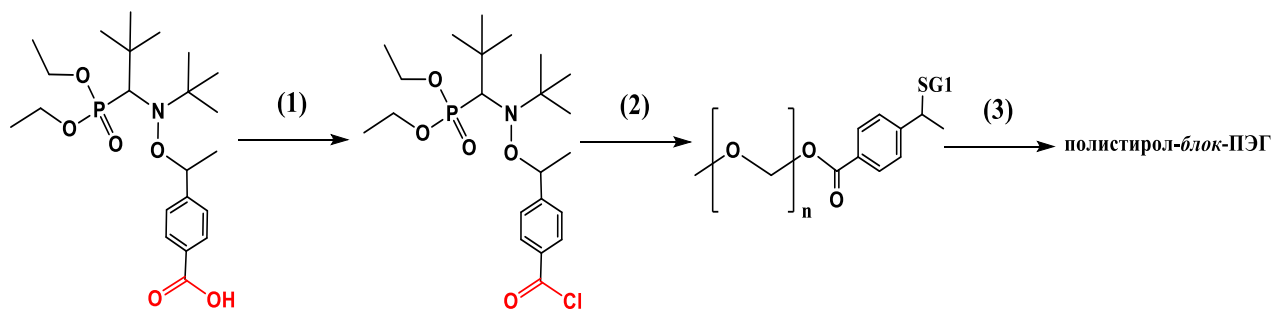


Рисунок 4.16. – Схема получения блок-сополимера методом пре-функционализации. (1) образование хлорангидрида (раствор алкоксиамина был обработан $SOCl_2$ в пиридине при $0^\circ C$) (2) функционализация ПЭГ алкоксиамином (раствор ПЭГ в $CHCl_3$ при $0^\circ C$). (3) РКП НР стирола с использованием модифицированного инициатора ($110^\circ C$, мономер/инициатор = $0.5 \text{ г}/10 \text{ мг}$).

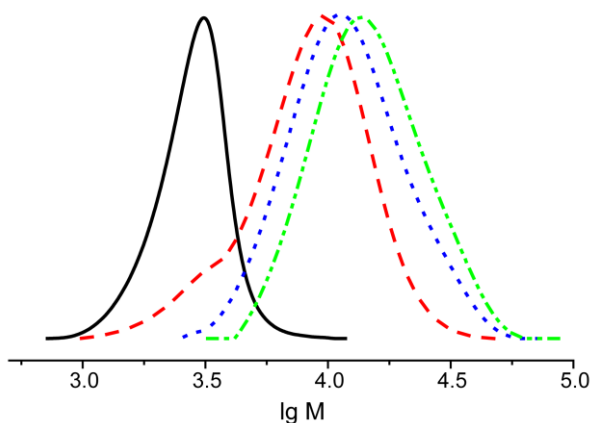


Рисунок 4.17. – Данные ГПХ для ПЭГ-SG1 макроинициатора (сплошная кривая) и образцов ПЭГ-б-полистирола, полученных в ходе графт-РКП НР через различные промежутки времени. Красный – 20 мин, Синий – 40 мин, зеленый – 1 час. Температура - $110^\circ C$, мономер/инициатор = $0.5 \text{ г}/10 \text{ мг}$.

Заключение

В настоящем разделе было показано, что алкоксиамины на основе нитроксильного радикала SG1 (3), содержащие функциональные заместители, способны выступать в качестве эффективных инициаторов РКП НР стирола, 2-винилпиридина, 4-винилбензолсульфонат. Наличие функциональных групп делает их потенциально пригодными для инициирования полимеризации по другим механизмам. Кроме того, в отличие от алкоксиаминов на основе TEMPO, **3v** подходит для сополимеризации MMA методом РКП НР с различными сомономерами, такими как стирол и 2-винилпиридин. Для алкоксиамина **3v** за счет высокой реакционной способности карбоксильной группы удалось получить блок-сополимеры с ПЭГ методами «графт-от» и «графт-на» полимеризации.

4.2 Свободно-радикальные заместители на основе триарилметильных радикалов в полимерах, полученных методом РКП НР

Введение

Полимеры, содержащие стабильные органические радикалы, имеют основной полимерный каркас, несущий боковые парамагнитные группы, такие как нитроксиды, тритильные радикалы (ТАМ) и вердазилы. Они вызывают большой интерес благодаря нескольким применениям, таким как катализаторы, электрохимически активные материалы, органические магнитные материалы, визуализирующие агенты, заменители полимеров, легированных тяжелыми металлами, суперконденсаторы и батареи. [230-232] Как отмечено в литературе, [233] «методики свободнорадикальной полимеризации нельзя использовать для получения полимеров со свободнорадикальными заместителями». Следовательно, такие полимеры получают несколькими способами: i) прямым путем, который включает полимеризацию мономеров, несущих стабильные органические радикалы, нерадикальными методами, [140, 234] ii) превращением предшественников радикалов в стабильные органические радикалы с помощью различных подходов, таких как окисление аминов или C–ON гомолиз алкоксиаминов; iii) пост-модификации полимера, несущего активированную группу. Преимущества и недостатки каждого подхода описаны в Главе 1. Проведение радикальной полимеризации в присутствии стабильных органических радикалов, например ТАМ, сегодня, на первый взгляд, кажется невозможным. Недавно было обнаружено, что нитроксид-тритильные радикалы обладают ценными свойствами в качестве агентов Динамической Поляризации Ядер. [235] Отметим, что ТАМ-радикалы могут выступать в качестве агентов биовизуализации, наряду с кластерными комплексами, которые также могут быть введены в полимер.

В настоящем разделе описано применение ТАМ-меченных алкоксиаминов *TAM-1s*, *TAM-1b*, *TAM-3s*, *3t-TAM*, *TAM-3m* в качестве контролирующих агентов РКП НР стирола. Алкоксиамины можно разделить на два типа: содержащие ТАМ-заместитель в нитроксильной и в алкильной части (Рисунок 4.18). При гомолизе первых образуется бирадикал ТАМ-нитроксил. Были измерены константы скорости гомолиза этих алкоксиаминов. Оказалось, что ТАМ-заместитель не оказывает заметного влияния на значение k_d . При РКП НР мы отмечали, что ТАМ остается стабильным в течение полимеризации и по окончании эксперимента образуется полимер, содержащий ТАМ в качестве концевой функциональной группы. Кроме того, нами было исследовано применение мономеров, содержащих ТАМ, для синтеза полимеров в различных процессах РП. Исследовался трифункциональный мономер *M1* и монофункциональный мономер *M2*. Мы провели как РП таких мономеров, так и РКП НР. Кроме того, нам удалось получить макромолекулы сложной структуры, содержащие ТАМ. Все

ТАМ-замещенные молекулы были синтезированы в Группе Металлокомплексного катализа НИОХ СО РАН.

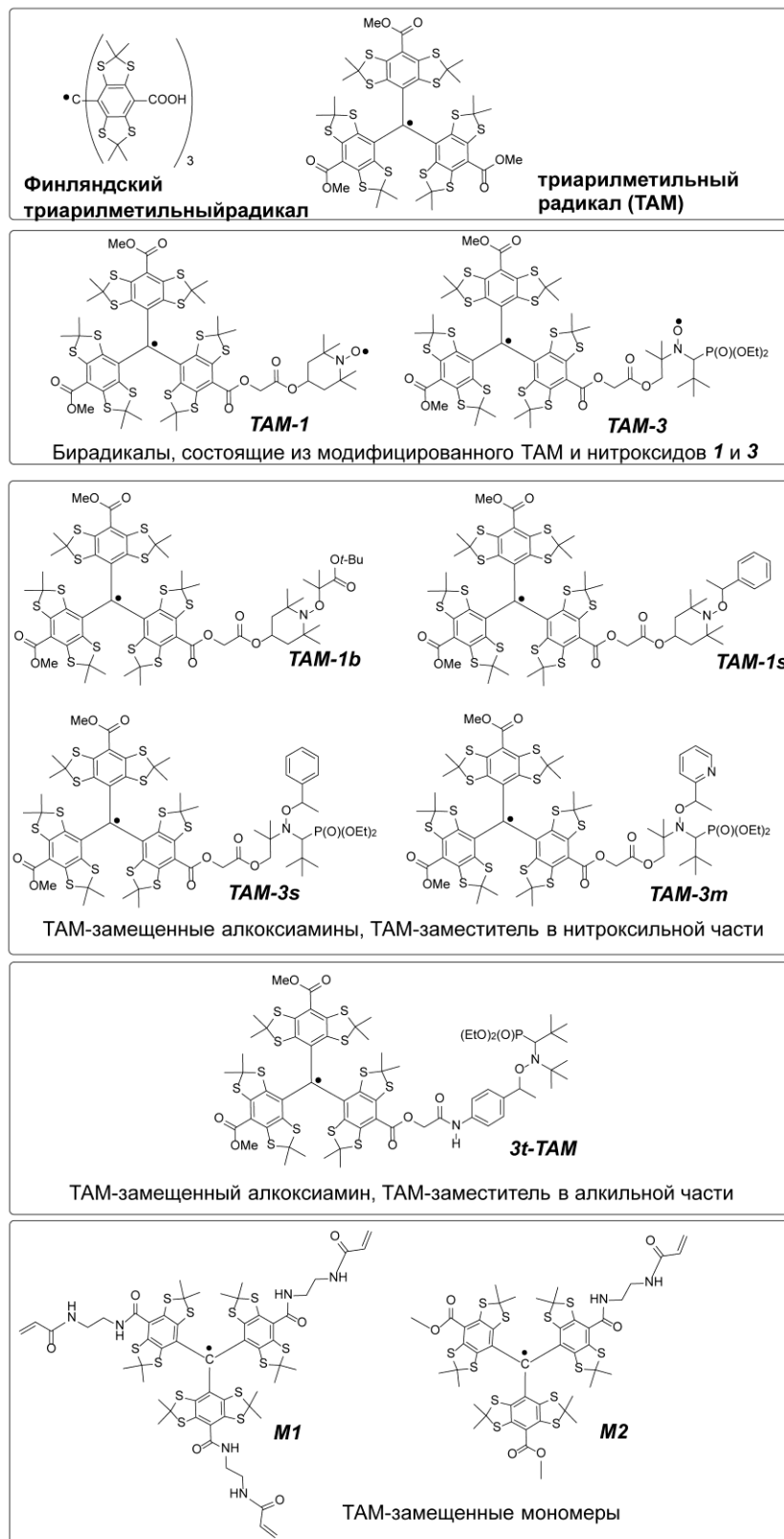


Рисунок 4.18. – Структуры триарилметильных радикалов, бирадикалов тритил-нитроксидов, тритил-замещенных алкоксиаминов, ТАМ-замещенных мономеров **M1** и **M2**.

Материалы и методы

ТАМ-замещенные алкоксиамины и полимеры синтезированы в Группе металлокомплексного катализа НИОХ СО РАН. Полная процедура синтеза описана в литературе. [236, 237]

Коммерчески доступные мономеры очищали перегонкой перед использованием. АИБН очищали перекристаллизацией. Алкоксиамин **3d**, полиэтиленгликоль-диакрилат (ПЭГ-диакрилат, Aldrich), растворители использовали без дополнительной очистки.

РП и РКП НР гомо- и сополимеризация тритил-замещенных мономеров.

Взвешенное количество ТАМ-мономера 1 или 2 (обычно от 1 до 5 мг) растворяли в аликвотном количестве инициатора ([азобисизобутиронитрил (AIBN) или N- (2-метилпропил) – N- (1-диэтилфосфоно-2, Раствор 2-диметилпропил) –O- (2-карбоксилпроп-2-ил) гидроксилamina (BlockBuilder TM, BB) в i-PrOH (5-20 мкл). Когда проводили гомополимеризацию, добавляли толуол до объема 0.5 мл. Для экспериментов по сополимеризации добавляли стирол для достижения целевого отношения мономера к инициатору. Затем 100 мкл реакционной смеси отбирали, помещали в обычную ЯМР-пробирку, дегазировали и герметизировали в инертной атмосфере, образец использовали для контроля стабильности сигнала ТАМ во время эксперимента по полимеризации, поскольку он может разлагаться при высокой температуре и высокой концентрации С-центрированных радикалов. Остальная часть полимерной смеси помещалась в колбу, дегазировалась и герметизировалась резиновой септой. Колбу и герметичную ампулу нагревали на масляной бане. Образцы полимерной смеси отбирали через определенные промежутки времени. Наряду с отобранными образцами, спектры ЭПР регистрировали для образца, содержащегося в герметизированной ампуле. Для записи использовался спектрометр ЭПР Adani SpinScan в X-диапазоне. Образцы полимерной смеси остужали на ледяной бане, разбавляли ТГФ и анализировали гель-фильтрационной хроматографией (ГПХ).

Анализ образцов методом ГПХ.

Молекулярную массу (M_n) и дисперсность (\mathcal{D}) полимера определяли с помощью ГПХ на приборе Agilent LC 1200, оборудованном изократическим насосом, колонкой ГПХ с PL-gel Mixed C, спектрофотометрическим детектором ($\lambda = 450$ нм) и детектором показателя преломления. (РД). Сигнал РД использовался для определения M_n и \mathcal{D} , тогда как данные спектрофотометрического детектора служил для обнаружения сигнала ТАМ. Стирол и полистирол прозрачны при 450 нм; поэтому на этой длине волны мы должны обнаруживать только полимерные цепи, которые содержат заместитель ТАМ и исходный ТАМ – мономер.

ТГФ служил элюентом при скорости потока 1 мл/мин. Колонка была откалибрована с помощью полистирольных стандартов с узкими (с РД в качестве аналитического сигнала).

Определение конверсии ТАМ-мономеров.

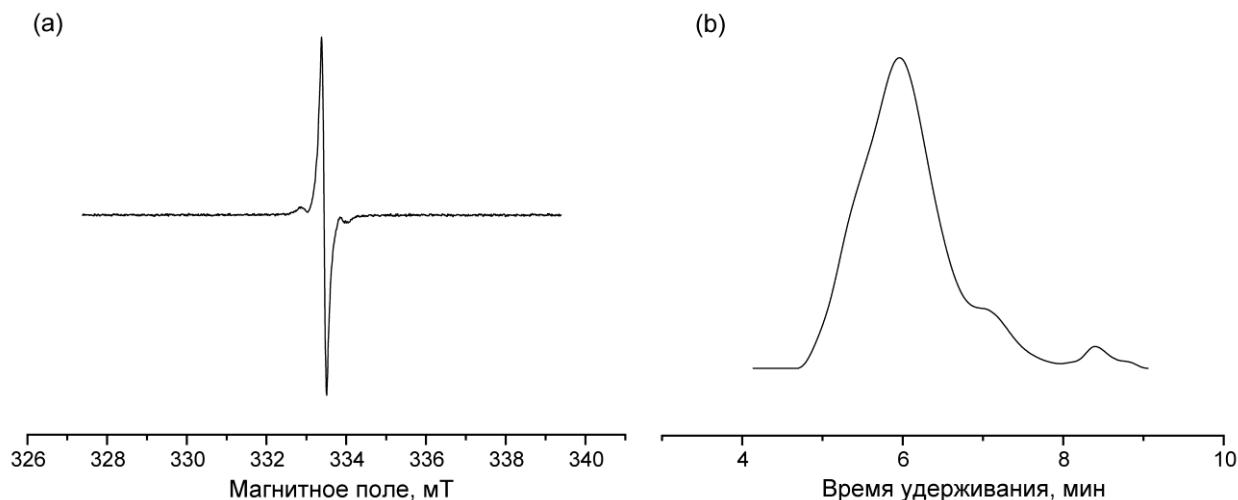


Рисунок 4.19. – (а) Спектр ЭПР навески 2,4 мг. Поли-(стирол-ран-М2)- 3 (Таблица 4.2, эксп. 9) в 100 мкл толуола, использованный для определения содержания ТАМ в полимере. (b) ГПХ (РД-детектирование), используемое для определения молекулярной массы полимера.

Содержание ТАМ оценивали следующим образом: полимер дважды осаждали в *i*-PrOH для удаления непрореагировавших мономеров, высушивали в вакууме до постоянного веса. Отсутствие непрореагировавшего ТАМ-мономера проверяли с помощью ГПХ с УФ-детектированием (Рисунок 4.19b), и молекулярный вес полимера использовали в дальнейших расчетах. Типичное отклонение M_n по сравнению с полученным из реакционной смеси составило 5%. Взвешенное количество сухого полимера (2–2.5 мг) помещали в ампулу с 100 мкл толуола для записи спектра ЭПР (Рисунок 4.19a). Интегральная интенсивность сигнала ТАМ сравнивалась с интенсивностью сигнала стандартного ТАМ для расчета количества спинов в образце, которое было разделено на число молей полимерных цепей в образце для получения количества ТАМ на цепь.

Сигнал ГПХ, зарегистрированный спектрофотометрическим детектором, был выбран для оценки конверсии ТАМ-мономеров. Конверсию рассчитывали по следующей формуле: $\text{Конверсия} = I(\text{мономер}) / [I(\text{мономер}) + I(\text{полимер})]$, где I является интегралом от соответствующего сигнала. Следует отметить, что традиционные способы оценки конверсии, например, ЯМР-спектроскопия неприменима в случае парамагнитных мономеров вследствие искажения сигналов ЯМР. Таким образом, определение конверсии мономера в этом случае является проблематичным.

Синтез полимеров сложной структуры.

Общие замечания. Поли (этиленгликоль) (ПЭГ) –диакрилат (Aldrich) использовали в том виде, в котором он был получен. Алкоксиамин **3d** и нитроксид **3** (SG1) были предоставлены Arkema и использовались без очистки. Мономеры и растворители были перегнаны перед использованием.

Синтез ПЭГ-диалкоксиамина методом 1,2-радикального присоединения **3d к ПЭГ-диакрилату с последующей полимеризацией.** Подход, описанный в литературе, был использован для получения соответствующего аддукта. А именно, 0.01 г **3d** и 0.047 г ПЭГ-диакрилата растворяли в tBuOH, вводили в сосуд Шленка, дегазировали путем барботирования Ar и нагревали при 100°C в течение 1 часа. Затем растворитель выпаривали и неочищенный продукт повторно осаждали из гексана с получением 0.053 г желтоватых кристаллов. ¹H ЯМР (CDCl₃): ¹³C ЯМР (CDCl₃): ³¹P ЯМР (CDCl₃): 24.5 (с). Элементный анализ: найдено С 0.55, Н 0.1, О 0.35, рассчитано С 0.53, Н 0.12, О 0.33, N 0.0066, P 0.014. Массовый анализ ГПХ M_p = 4200 г/моль. Затем к продукту добавили 1 мл стирола; реакцию смесь дегазировали, герметизировали и нагревали при 110°C для проведения полимеризации. Образцы отбирали с помощью шприца для анализа M_n и Đ (см. выше).

Синтез АБА триблок-сополимера. 1 мг мономера А растворяли в минимальном количестве iPrOH (около 10 мкл), добавляли 10 мг ПЭГ-диалкоксиамина вместе с 0.5 мл стирола. Затем 100 мкл реакционной смеси герметично закрывали в инертной атмосфере в ЯМР-пробирке для контроля стабильности радикала ТАМ посредством ЭПР. Реакционный сосуд дегазировали и нагревали на масляной бане вместе с трубкой. Образцы полимерной смеси отбирали через шприц через определенные промежутки времени. Наряду с отбором образцов спектры ЭПР регистрировали в герметичной трубке на спектрометре ЭПР Adani SpinScan X-диапазона. Образцы полимерной смеси гасили на ледяной бане, разбавляли ТГФ и анализировали гель-фильтрационной хроматографией.

Результаты и обсуждения

4.2.1 Алкоксиамины, содержащие свободнорадикальные заместители

Измерение константы скорости гомолиза k_d. Анализ спектров ЭПР продуктов гомолиза.

Константы скорости гомолиза были измерены для данных алкоксиаминов методом ЭПР. Значения приведены в Таблице 4.1. При гомолизе алкоксиаминов **TAM-1s**, **TAM-1b**, **TAM-3s**, **TAM-3m** образуется бирадикал тритил-нитроксил, для которого в спектре ЭПР наблюдается спин-спиновый обмен между электронами, локализованными на нитроксильном и тритильном

фрагментах. Не смотря на сложность спектров ЭПР, удается измерить значение k_d в экспериментах.

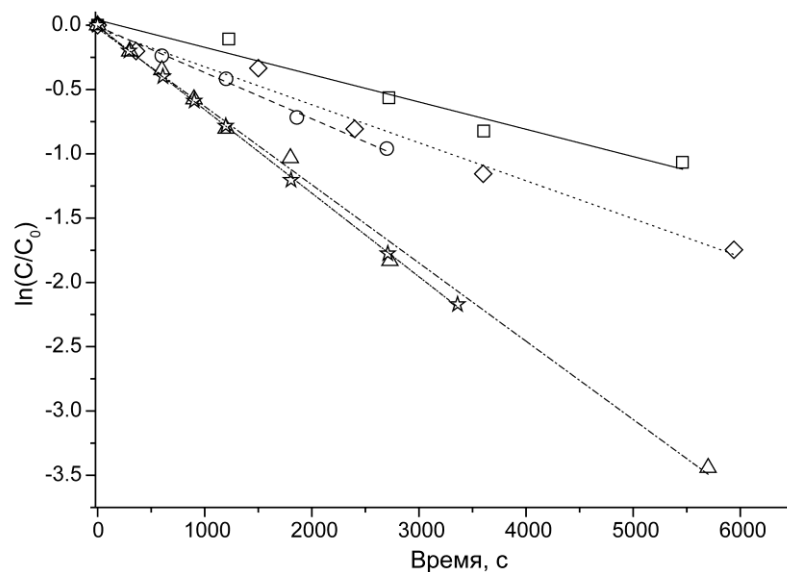


Рисунок 4.20 – Кинетики гомолиза алкоксиаминов, содержащих ТАМ-заместитель: \diamond – *TAM-1s* при 125°C; \square – *TAM-1b* при 80K; \circ – *TAM-3s* при 100°C; Δ – *3t-TAM* при 100°C, звезда – *TAM-3m* при 100°C

Таблица 4.1. – Значения констант скорости гомолиза алкоксиаминов, содержащих ТАМ-заместитель.

Алкоксиамин	растворитель	T (°C)	$k_{d,exp}$ (10^{-4} c^{-1})	E_a (кДж/моль)
<i>TAM-1s</i>	<i>m</i> -Бу-бензол	125	3.6	135.8
<i>TAM-1b</i>	толуол	80	2.1	122.0
<i>TAM-3s</i>	толуол	100	3.0	127.8
<i>3t-TAM</i>	толуол	100	6.0	125.7
<i>TAM-3m</i>	толуол	100	6.7	125.3

Перед нагреванием до эксперимента по измерению k_d , в ЭПР спектре растворов алкоксиаминов, содержащих ТАМ, ожидается только сигнал тритильного радикала. После нагревания растворов *TAM-1b* и *TAM-3s* в кислород-насыщенном растворе в толуоле наблюдался спектр, представляющий собой суперпозицию трех сигналов: бирадикал *TAM-1* или *TAM-3*, свободного тритильного радикала, оставшегося в качестве примеси при синтезе, а также свободного нитроксида *1* (TEMPO) или *3* (SG1). (Рисунок 4.21)

За счет подвижности линкера в бирадикалах *TAM-1* и *TAM-3* наблюдается спин-спиновое взаимодействие неспаренных электронов. Значение константы спин-спинового обмена J было выбрано в качестве одного из параметров аппроксимации. Было найдено, что значение J равно 6.3 мТ и 17.0 мТ для *TAM-1* и *TAM-3* соответственно. При расчётах спектров ЭПР J , возникающие за счет движения радикальных центров в *TAM-1* и *TAM-3*, учитывали следующим образом: было предположено, что существует нормально распределённый набор значений J со стандартным отклонением ΔJ . Отметим, что при повышении температуры, спин-спиновый обмен для *TAM-1* и *TAM-3* увеличивался за счет большей мобильности линкера (данные приведены в качестве Приложения 11). В данном предположении нам удалось достигнуть хорошего согласия расчётных и экспериментальных спектров. Значения J (5-10 мТ) лежат в пределах, описанных в литературе. [238]

На Рисунке 4.21b приведен спектр бирадикала *TAM-3*, состоящего из тритильного радикала и нитроксильного радикала SG1. Согласно данным расчёта экспериментальных спектров, в растворе, полученном после термолиза *TAM-1b*, содержалось 14% TEMPO, 6% свободного тритильного радикала, 80% бирадикала *TAM-1*. Для раствора *TAM-3s*: 8% SG1, 4% тритила, 88% бирадикала *TAM-3*. Образование свободные нитроксидов и тритила говорит о протекании побочных процессов при термолизе алкоксаминнов.

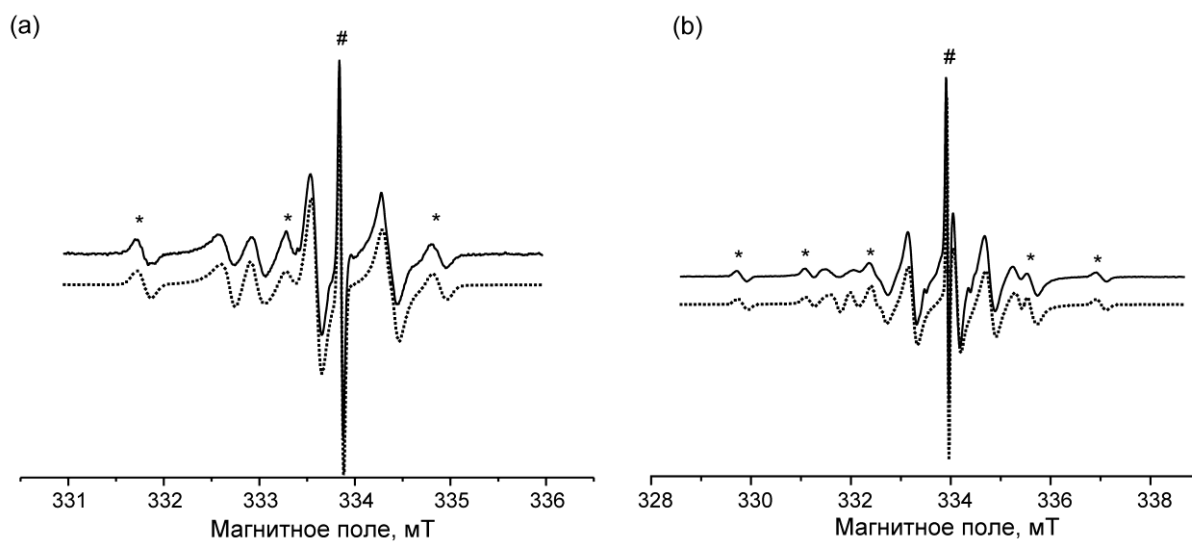


Рисунок 4.21. – ЭПР спектры (а) *TAM-1* и (б) *TAM-3*, полученные после 6 часов нагревания 0.1 мМ раствора 2 и 3 при 100 °С в толуоле в присутствии кислорода. (*) Свободный нитроксид, (#) свободный тритильный радикал, сплошная линия – экспериментальные данные, штрих-линия – симулированный спектр. Параметры симуляции: а) $J = 6.3$ мТ, $\Delta J = 3.0$ мТ для *TAM-1*, и TEMPO: $a_N = 1.54$ мТ, $g = 2.00595$; б) $J = 17$ мТ, $\Delta J = 13$ мТ для *TAM-3*, и SG1: $a_N = 1.36$ мТ, $a_P = 4.49$ мТ и $g = 2.00595$. Для *TAM*: $g = 2.00281$.

РКП НР стирола, инициированная TAM-1s.

Алкоксиамин *TAM-1s* был использован в качестве инициатора РКП НР стирола (Рисунок 4.22). Соотношение стирол/1 составляло 5000:1 и 1350:1. Полимеризация протекала в контролируемом режиме, так как происходило линейное увеличение M_n с конверсией мономера. Дисперсность уменьшалась в ходе полимеризации. При соотношении мономер/инициатор = 5000/1 \bar{D} не достигло значения 1.5. Однако при меньшем соотношении мономер/инициатор индекс дисперсности конечного полимера составил 1.4.

Чтобы проверить «живой» характер проведенной полимеризации, мы провели анализ концевых групп. Полимер осаждали из реакционной смеси, промывали и высушивали. После этого полимер растворяли в толуоле (10^{-4} М раствор в расчете на молекулярную массу). Записывали ЭПР для подтверждения концентрации тритильных радикалов в исходном растворе, наблюдаемая концентрация составила $9 \cdot 10^{-5}$ М. Раствор, насыщенный кислородом, нагревали при 120°C в течение 5 часов. Последующая запись ЭПР показала образование бирадикала *TAM-1*, двойное интегрирование сигнала показало увеличение концентрации радикальных частиц в два раза. Это означает полное разложение полимерного алкоксиамина и доказывает наличие нитроксильной концевой группы в полимере. Доля «живых» цепей оценивалась в 90%. Спектры ЭПР образца полимера до и после нагрева показаны на Рисунке 4.23. Реиницирование радикальной полимеризации стиролом (Рисунок 4.24) с использованием полистирольного макроинициатора на основе *TAM-1* подтвердило «живой» характер полимеризации.

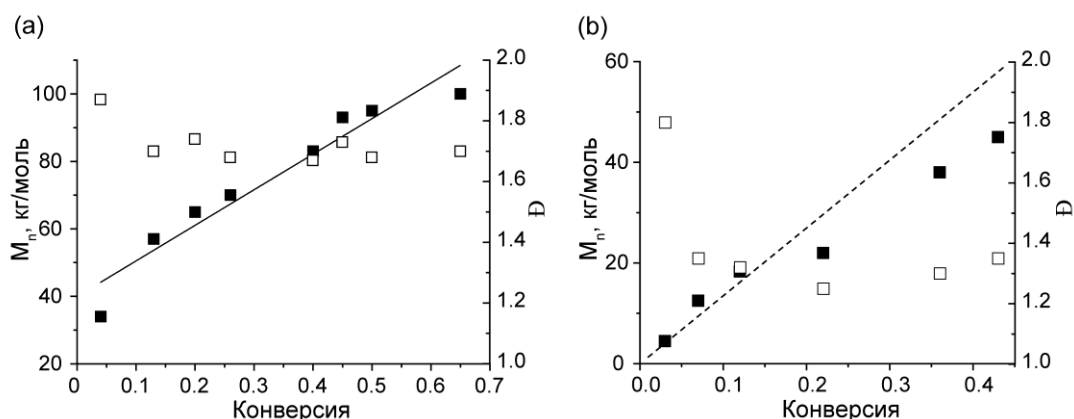


Рисунок 4.22. – График зависимости M_n (закрашенные символы, левая ось ординат) и \bar{D} (пустые символы, правая ось ординат) полимера от конверсии мономера для РКП НР стирола в массе при 130°C (a) и 125°C (b), инициированной *TAM-1s*. Мономер/инициатор: (a) 5000/1, (b) 1350/1. Пунктир соответствует теоретическому изменению M_n .

Принимая во внимание полученные данные для алкоксиамина *TAM-1s*, остальные алкоксиамины, содержащие TAM-заместители, должны обеспечивать контролируемый характер РКП НР с значительной долей «живых» цепей.[25, 33, 52]

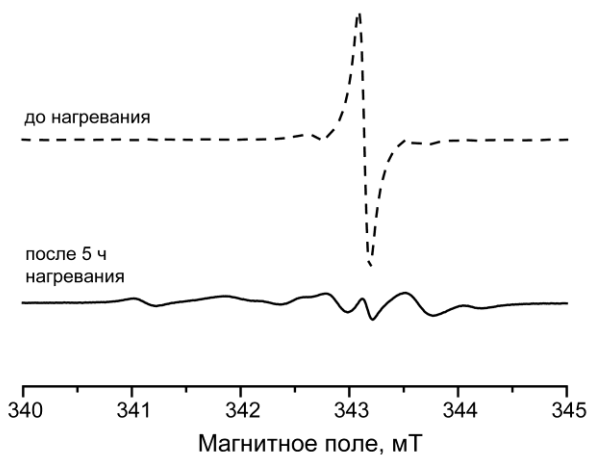


Рисунок 4.23. – ЭПР спектры в растворе 10^{-4} М полистирола, полученного РКП НР с использованием алкоксиамина *TAM-1s* до нагревания и после 5 часов нагревания в растворе.

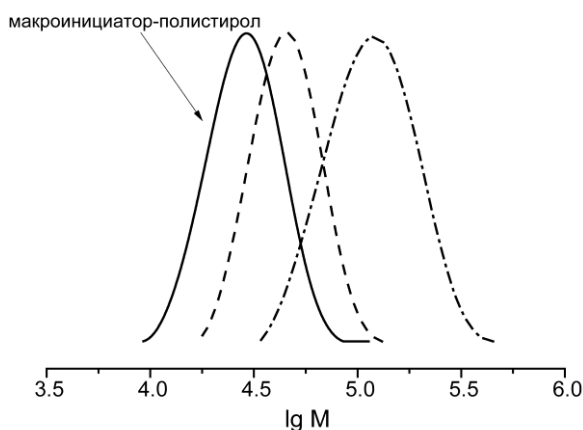


Рисунок 4.24. – Кривые ГПХ для эксперимента по реиницированию полимеризации стирола при 125°C с использованием макроинициатора полистирола ($M_n = 43000$ г/моль), синтезированного с использованием *TAM-1s*, соотношение мономер/инициатор 2000/1. Отбор образцов через 1.5 ч и 4 ч.

4.2.2 Мономеры на основе триарилметильных стабильных радикалов

Общие замечания по проведению экспериментов по полимеризации

Были проведены эксперименты по полимеризации и сополимеризации мономеров *M1* и *M2* методами РП и РКП НР. В качестве инициаторов использовали АИБН (РП) и *3d* (РКП НР).

Кроме того, были синтезированы макромолекулы сложной структуры. Результаты экспериментов по полимеризации суммированы в Таблице 4.2.

Учитывая, что температура и высокие концентрации С-центрированных радикалов в процессе полимеризации могут вызывать дополнительный распад **TAM**, их стабильность контролировалась методом ЭПР-спектроскопии. Из-за парамагнитной природы **M1** и **M2** определить конверсию мономеров во время полимеризации методом ЯМР не представляется возможным, так как присутствие большой концентрации парамагнитной частицы приводит к парамагнитному уширению сигналов. Кроме того, релаксационные эффекты искажают значения относительных интегралов. В качестве примера на Рисунке 4.25 приведен ^1H ЯМР спектр мономера **M1** и представлено относительное интегрирование сигналов.

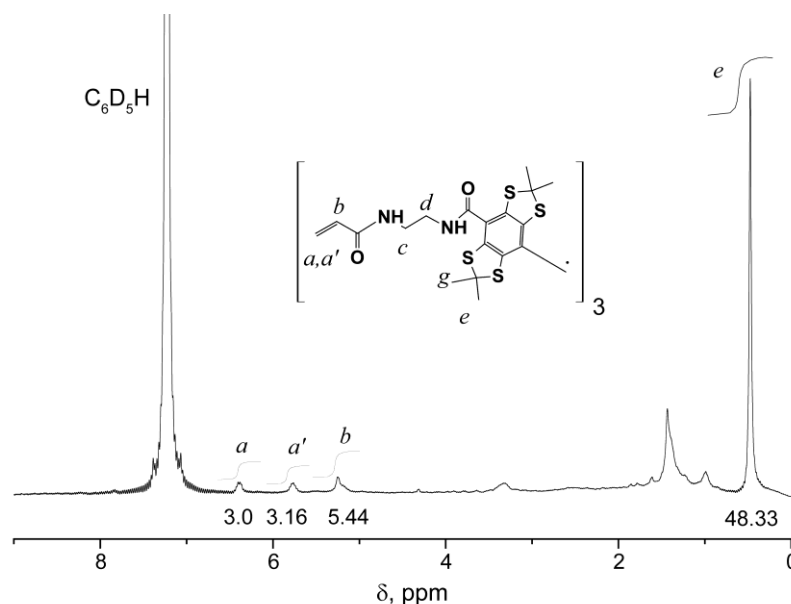


Рисунок 4.25. – ^1H ЯМР спектр 0.01 М раствора мономера **M1** в C_6D_6 . Буквами обозначены соответствующие сигналы протонов **M1**. Красным обозначены относительные интегралы сигналов ЯМР. За стандарт интегрирования принят сигнал $\delta = 6.32$ ppm, соответствующий винильной группе мономера (интегральная интенсивность принята за 3).

Молекулярные массы M_n полученных полимеров были проанализированы с помощью ГПХ с спектрофотометрическим ($\lambda = 450$ нм) и рефрактометрическим детекторами. Последний использовался для анализа M_n образцов, тогда как сигнал спектрофотометра служил для определения присутствия заместителей TAM, поскольку они имеют интенсивное поглощение при 450 нм [239], тогда как стирол и полистирол не поглощают в данной области. Конверсия мономера TAM была получена путем интегрирования сигналов мономера и полимера в хроматограммах с использованием спектрофотометрического детектора. Термическая стабильность TAM была проверена в условиях, типичных для РКП НР. Раствор тритила TAM (2

мл, концентрация 1 мМ) в свежеперегнанном толуоле и ТГФ помещали в стеклянные пробирки Рухе объемом 5 мл. После того как пробирки герметизировали в атмосфере аргона, растворы нагревали в автоклаве при 120°C в течение 4 часов, при 160°C в течение 4 часов и при 240°C в течение 1 часа. После охлаждения до комнатной температуры и распечатывания пробирок все растворы сохранили свой характерный темно-зеленый цвет, типичный для исходных тритилов. ТСХ (силикагелевые пластины, дихлорметан в качестве элюента) и МС подтвердили, что исходные тритилы оставались неизменными в ходе нагревания. Тот же эффект был получен при нагревании тритильных растворов в контакте с кислородом воздуха. Эти эксперименты ясно показали, что нагревание растворов тритильных радикалов в толуоле или ТГФ при 120–240°C в течение 1–4 ч. не вызывало побочных реакций, которые может включать в себя потребление начальных тритилов.

Таблица 4.2. – Экспериментальные условия проведения экспериментов по РП и РКП НР ТАМ-замещенных мономеров и параметры полученных полимеров.

№	ТАМ мономер	Сономер	Инициатор	Соотношение М/Со- М/инициатор	Время, мин	% ТАМ после эксперимента ^a	M _n , кДа	Đ	LF ^b	Содержание ТАМ ^c
1		-	АИБН	40/-/1	60	10	-	-	-	-
2			АИБН	75/-/1	60	60	-	-	-	-
3		-	3d	146/-/1	180	80	-	-	-	-
4	M1	Ст	АИБН	17/19000/1	120	30	32	2.46	-	<0.01
5		Ст	АИБН ^d	17/19000/1	120	80	97	2.02	-	0.01
6		Ст	АИБН	17/1100/1	60	60	25	4.6	-	0.8
7		Ст	3d	42/19000/1	180	90	97	2.55	30	2.7
8	M2	Ст	АИБН	1/1100/2.6	60	60	21	3	-	0.8
9		Ст	3d	70/19000/1	270	90	158	1.75	40	0.9
10	M2	Ст	3-ПЭГ-3		240	90	9.3	1.3	-	2.3
11	стирол		Продукт 1,2- радикального присоединения		90	80	25	1.65	85	1

^a Количество ТАМ в реакционной смеси после эксперимента по полимеризации по данным ЭПР.

^b Содержание «живых» цепей. ^c Содержание ТАМ в конечном полимере после очистки, молекул на полимерную цепь. ^d Раствор инициатора в толуоле вводился тремя порциями

Гомо- и со-РП ТАМ-замещенных мономеров.

РП **М1** (Таблица 4.2, № 1) в толуоле была инициирована АИБН. Образование осадка после эксперимента ясно показывает, что полимеризация прошла и мономер преобразован в сшитый полимер. Молекулярную массу такого полимера определить не удалось, поскольку осадок был нерастворим в растворителях. По данным ЭПР, количество **ТАМ** в материале не превышает 10%. Этот результат, вероятно, обусловлен реакцией **ТАМ** с инициирующими радикалами, образующимися при разложении АИБН. Когда отношение мономера к инициатору было увеличено, и реакцию проводили в герметичной пробирке, содержание **ТАМ** в конечном продукте составляло 60% от начального (№ 2, Таблица 4.2 и Рисунок 4.26.). Молекулярно-массовые характеристики в данном эксперимента также не определяли из-за нерастворимости продукта.

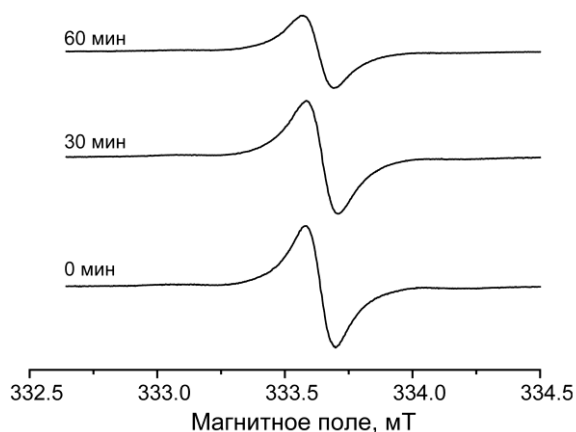


Рисунок 4.26. – ЭПР сигнал **ТАМ**-замещенного мономера **М1** в течение РП, инициированной АИБН (Таблица 4.2, эксперимент 1). Согласно данным ЭПР, 60% **ТАМ** присутствует в конечной реакционной смеси.

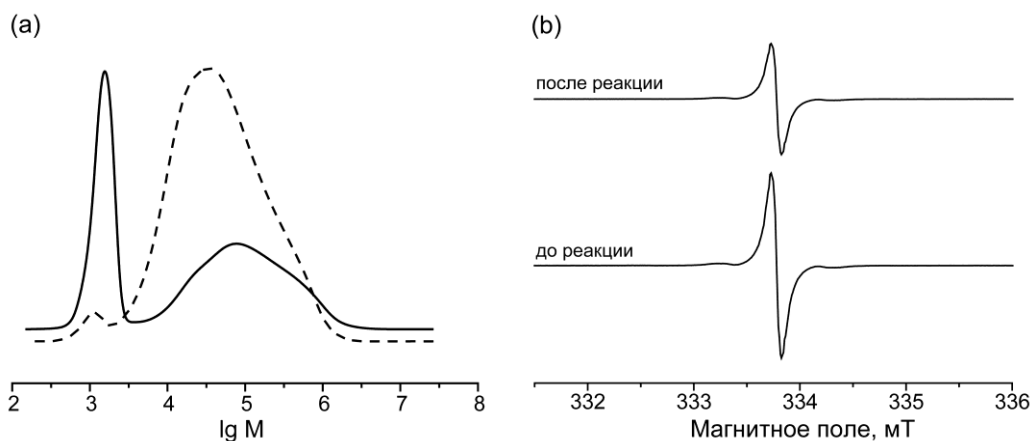


Рисунок 4.27. – (а) Сигнал РД (штрих) и спектрофотометра (сплошная) ГПХ полимера, полученного методом со-РП мономера **М1** со стиролом, иницированная АИБН при 110 °С после 1 ч реакции (Таблица 4.2.2, эксперимент 6). (б) Сигнал ЭПР реакционной смеси до начала эксперимента (нижний спектр) и после 1 ч. реакции (верхний спектр). Согласно данным ЭПР, 60% ТАМ присутствует в конечной реакционной смеси.

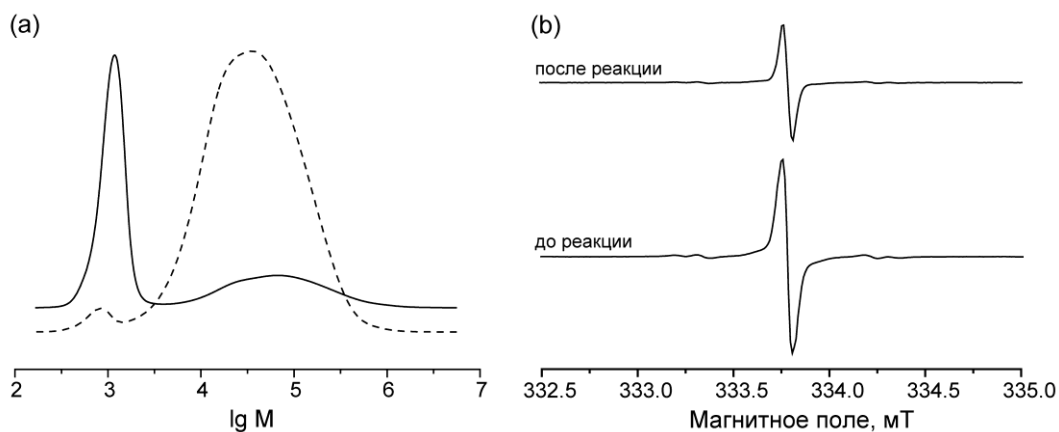


Рисунок 4.28. – (а) Сигнал рефрактометра (штрих) и УФ детектора (сплошная) ГПХ полимера, полученного методом со-РП мономера **М2** со стиролом, иницированная АИБН при 110 °С после 1 ч реакции (Таблица 4.2, эксперимент 8). (б) Сигнал ЭПР реакционной смеси до начала эксперимента (нижний спектр) и после 1 ч реакции (верхний спектр). Согласно данным ЭПР, 60% ТАМ присутствует в конечной реакционной смеси.

Для уменьшения степени сшивания проводили радикальную сополимеризацию 1 со стиролом. Когда используется высокая концентрация инициатора, только 30% ТАМ остается после полимеризации (Таблица 4.2, № 4).

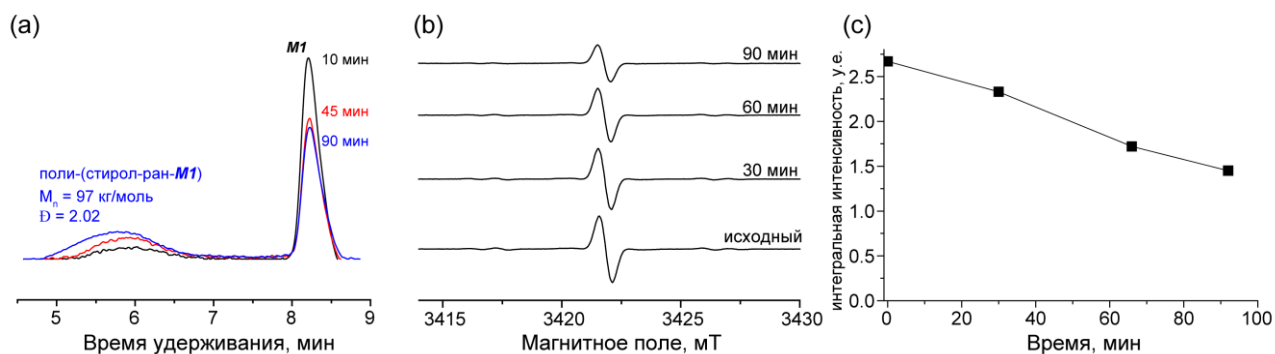


Рисунок 4.29. – (а) Кривая ГПХ (УФ детектирование на длине волны 450 нм) образцов реакционной смеси при полимеризации мономера **1** и стирола, инициированной АИБН при 110°C , параметры образующегося полимера определены по данным рефрактометрического детектора и приведены на рисунке. (б) Спектры ЭПР проб реакционной смеси, отобранных с различной временной задержкой (снизу вверх: 0, 30 мин, 60 мин, 90 мин). (с) Интегральная интенсивность сигнала ЭПР (второй интеграл) реакционной смеси в зависимости от времени.

Гомо- и со-полимеризация по механизму РКП НР

Благодаря успешному использованию **M1** и **M2** в качестве мономера в РП, была исследована кинетика полимеризации этих мономеров методом РКП НР.

РКП НР **M1**, инициированный **3d**, дает сшитый полимер, который не может быть проанализирован, так как не растворяется в органических растворителях. Тем не менее, наблюдается хорошая стабильность ТАМ в течение РКП НР **M1** (Таблица 4.2, эксперимент 3 и Рисунок 4.30).

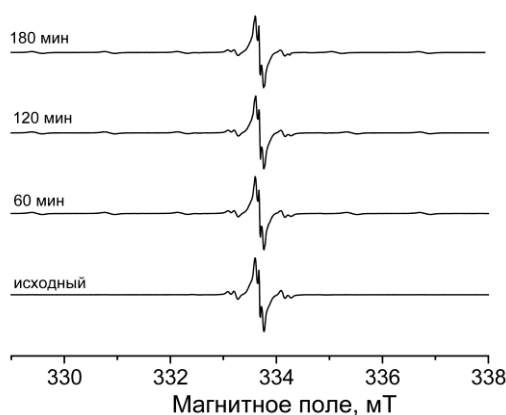


Рисунок 4.30. – Сигнал ЭПР реакционной смеси до начала эксперимента (нижний спектр) и после различных временных задержек после начала реакции РКП НР **M1** и стирола, инициированного **3d** (Таблица 4.2, эксперимент 3). Согласно данным ЭПР 80% ТАМ присутствует в конечной реакционной смеси.

Как и в случае с РП, при проведении контролируемой полимеризации был использован сомономер стирол для уменьшения степени сшивания полимера на основе **M1** (Таблица 4.2, № 7, Рисунок 4.31). В этом случае наблюдался рост M_n полимера со временем, а также уменьшение \bar{D} (см. Таблицу 4.3), что характерно для процесса РКП НР. Тем не менее, из-за высокого отношения мономера к инициатору, \bar{D} превышает 1.5. Несмотря на это, 90% ТАМ оставалось непрореагировавшим в течение эксперимента, а полученный полимер содержал 2.7 ТАМ звеньев на молекулу. Нагревание полимера в насыщенном кислородом растворе показало, что 30% полимерных цепей являются «живыми». Небольшое количество «живых» цепей может быть связано с высоким отношением мономера к инициатору, что делает условия РКП НР неоптимальными (Рисунок 4.31).

Сополимеризация стирола и мономера **M2** является идеальной моделью синтеза радикал замещенных полимеров с помощью РКП НР (запись 9, Таблица 4.2). Несмотря на умеренное количество «живых» цепей – 40% (Рисунок 4.32), наблюдается контролируемый характер РКП НР, то есть увеличение M_n со временем. Дисперсность полимера \bar{D} составляет всего 1.39 после 1 ч. полимеризации, и более 90% сигнала ТАМ сохраняется в течение процесса полимеризации (Рисунок 4.32, Таблица 4.4). До молекулярной массы менее 100 кг/моль, мы наблюдали образование полимера с дисперсностью ниже 1.5. Это еще раз подтверждает контролируемый характер полимеризации. В конце эксперимента была достигнута конверсия **M2** на 14% (Рисунок 4.32), что означает, что конечный полимер содержал одну тритильную единицу на цепь.

*Таблица 4.3. – M_n и \bar{D} от времени со-полимеризации стирола и **M1**, инициированной **3d** (Таблица 4.2, эксперимент 7). Значения M_n определены по данным рефрактометрического детектора.*

Время полимеризации, мин	M_n , кг/моль	\bar{D}
20	17.7	1.6
50	32	1.78
75	37.6	1.88
100	54.4	1.79
120	60	2
150	79	2.2
180	97	2.55

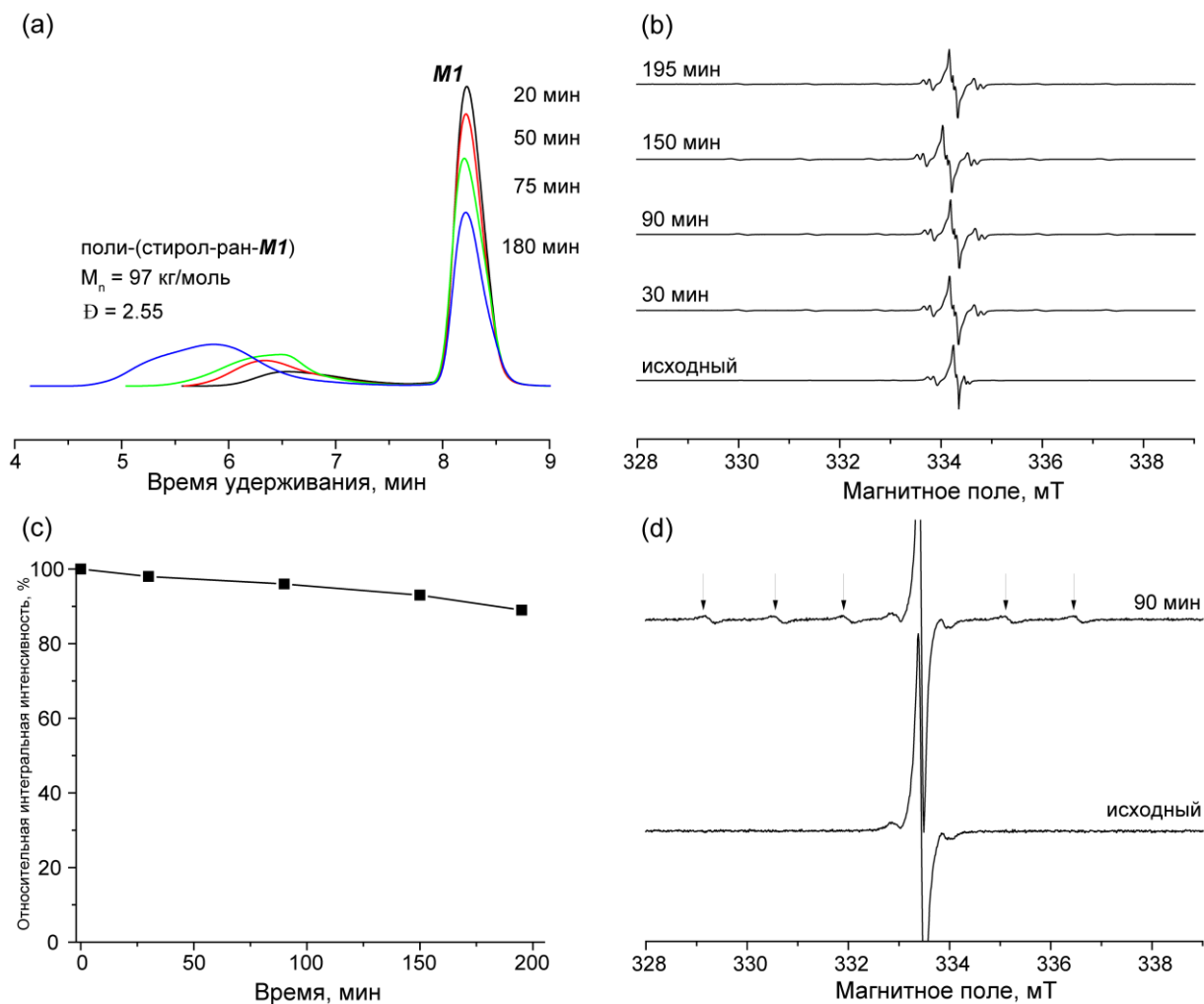


Рисунок 4.31. – (a) Данные ГПХ (УФ детектирование $\lambda = 450$ нм) и (b) ЭПР для образцов реакционной смеси РКП НР стирола и **M1**, инициированной **3d** при 110°C (Таблица 4.3, эксперимент 7). (c) относительная интегральная интенсивность (второй интеграл) ТАМ. (d) ЭПР сигнал 2.4 мг сухого полимера, растворенного в 100 мкл толуола до (нижний спектр) и после (верхний спектр) нагревания при 120°C в течение 90 мин, стрелками показаны сигналы SG1, образование которого показывает «живой» характер полимеризации (30%).

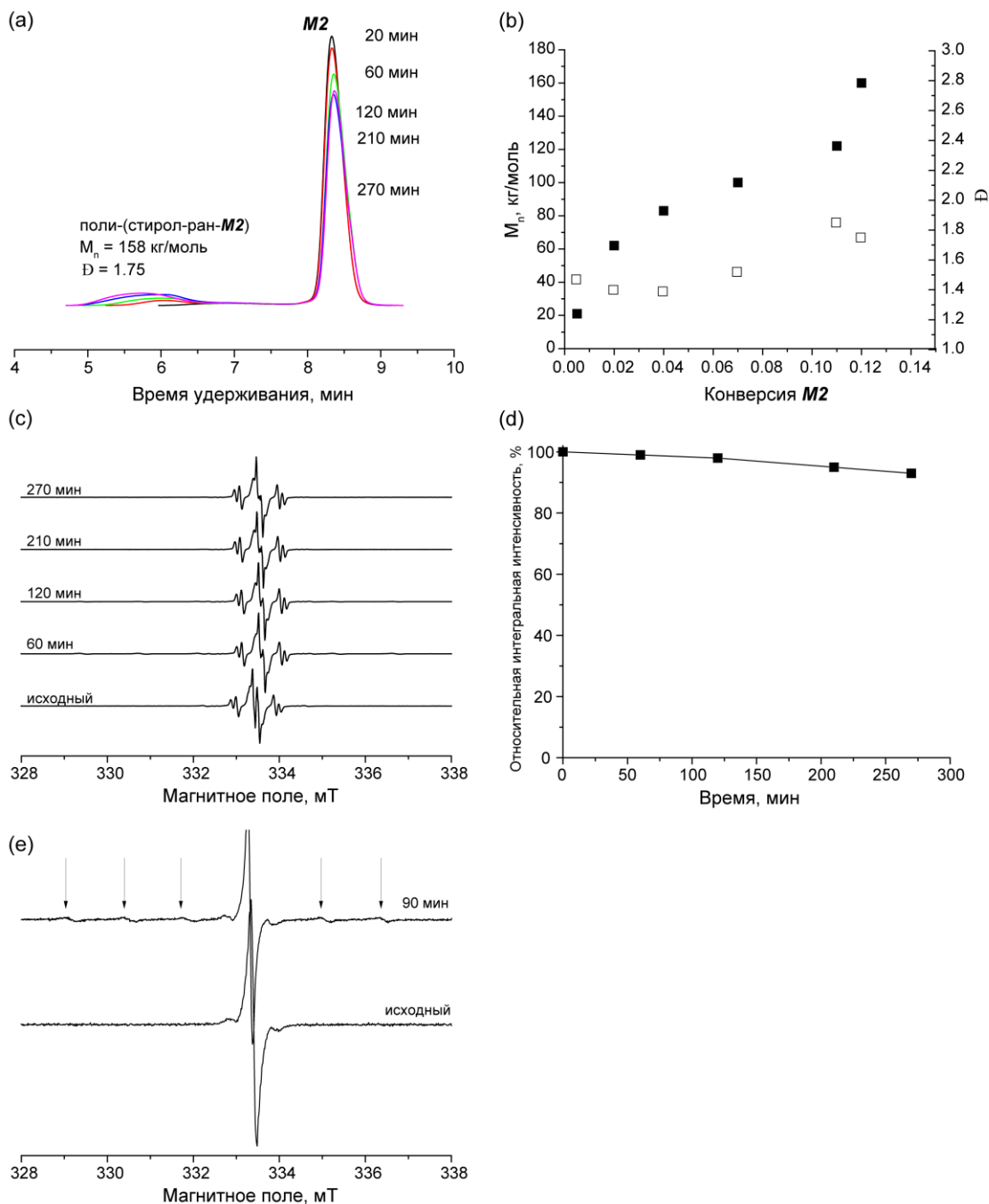


Рисунок 4.32. – (а) Данные ГПХ (УФ детектирование $\lambda = 450$ нм) и (с) ЭПР для образцов реакционной смеси РКП НР стирола и *M2*, инициированной *3d* при 110°C (Таблица 4.2, эксперимент 9). (b) График зависимости M_n (закрашенные символы, левая ось ординат) и индекса дисперсности \bar{D} (пустые символы, правая ось ординат) полимера от конверсии мономера для РКП НР для эксперимента 9 Таблицы 4.2. (d) относительная интегральная интенсивность (второй интеграл) ТАМ из (с). (d) ЭПР сигнал 2 мг сухого полимера, растворенного в 100 мкл толуола до (нижний спектр) и после (верхний спектр) нагревания при 120°C в течение 90 мин, стрелками показаны сигналы SGI, образование которого показывает «живой» характер полимеризации (40%).

Таблица 4.4. – M_n и \bar{D} от времени со-полимеризации стирола и M_2 , иницированной $3d$ (Таблица 4.2, эксперимент 9)

Время отбора пробы, мин	M_n , кг/моль	\bar{D}
20	21	1.47
40	62	1.4
60	82.8	1.39
120	100	1.52
210	122	1.85
270	158	1.75

Синтез три-блоксополимеров

Модифицированные квантовыми точками полимеры [94] и мицеллы имеют множество приложений. Первым этапом синтеза таких материалов является получение амфифильных триблок-сополимеров сополимеров. Нами был получен спин-меченый триблок-сополимер поли-стирол-ПЭГ-поли-стирол с использованием мономера M_2 . Схема синтеза приведена на Рисунок 4.34а. На первой стадии бис-алкоксиамин на основе ПЭГ-диакрилата получают реакцией 1,2-радикального присоединения $3d$ к ПЭГ-диакрилату. Этот бисалкоксиамин служил макромолекулярным инициатором для сополимеризации стирола и M_2 . Как показали с помощью ГПХ, полимеризация протекала в контролируемом режиме (Рисунок 4.33) с образованием триблок-сополимера с $M_n = 9.3$ кг/моль и $\bar{D} = 1.3$. 90% ТАМ сохранилось в течение полимеризации. В конечном продукте содержалось 2.3 единицы ТАМ на полимерную цепь (№ 10, Таблица 4.2, Таблица 4.5).

Таблица 4.5. M_n и \bar{D} от времени со-полимеризации стирола и ТАМ-замещенного мономера 2, иницированной 3-ПЭГ-3 (Таблица 4.2, № 10).

Время отбора пробы смеси, мин	M_n , кг/моль	\bar{D}
0	4.4	1.07
20	5.3	1.12
40	6.2	1.15
60	6.6	1.17
90	7.6	1.17
120	8.3	1.26
270	9.3	1.30

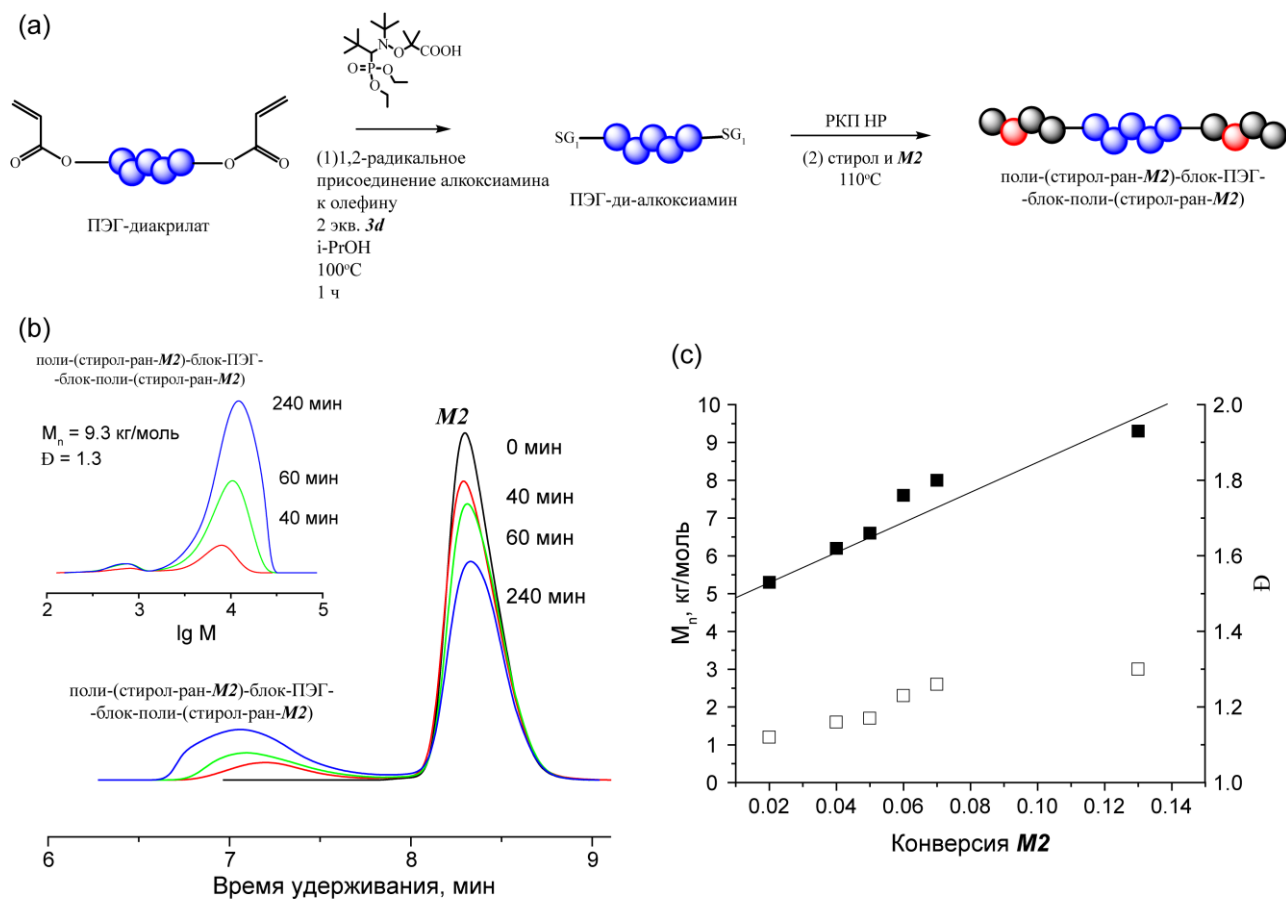


Рисунок 4.33. – (а) Схема синтеза АБА блок-сополимера поли-(стирол-ран-*M2*)-блок-ПЭГ-блок-поли-(стирол-ран-*M2*). (б) Кривые ГПХ (УФ детектирование на длине волны 450 нм), вставка – ГПХ по рефрактометрическому детектору. (с) Зависимости молекулярной массы (■) и индекса полидисперсности (□) от конверсии мономера *M2* для сополимеризации стирола и *M2* иницированной алкоксиаминовым инициатором на основе ПЭГ при 110°C.

Результаты исследования образцов поли-(стирол-ран-*M2*)-блок-ПЭГ-блок-поли-(стирол-ран-*M2*) сополимера в водном растворе и в растворе ТГФ.

Эксперименты по динамическому рассеянию света проводились на анализаторе частиц Beckman Coulter Delsa Nano C для растворов 1 мг/мл триблок-сополимера поли-(стирол-ран-*M2*)-блок-ПЭГ-блок-поли-(стирол-ран-*M2*) в ТГФ и воде. Раствор в воде обрабатывали ультразвуком на ультразвуковом гомогенизаторе Bandelin Sonoplus HD 2017 в течение 25 минут при 10% мощности. Для водного раствора мы наблюдали образование сферических мицелл со средним диаметром 300 нм (Рисунок 4.34).

В растворе ТГФ образование частиц не обнаружено (Рисунок 4.35).

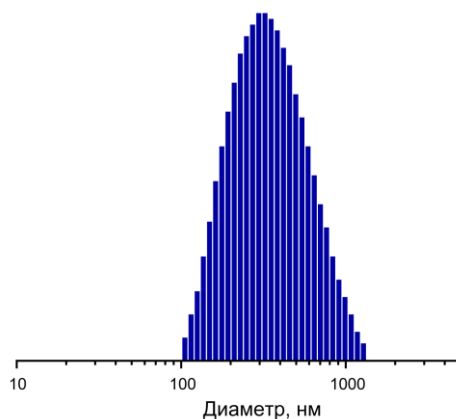


Рисунок 4.34. – Результаты измерения размера мицелл, полученных из АБА блок-сополимера поли-(стирол-ран-М2)-блок-ПЭГ-блок-поли-(стирол-ран-М2) в воде методом динамического светорассеяния. Средний диаметр 299 нм.

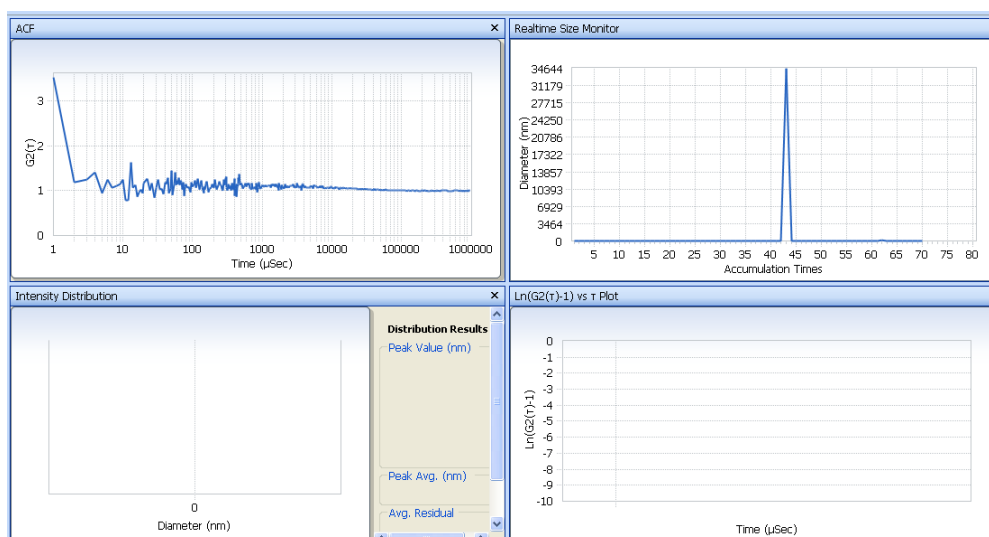


Рисунок 4.35. – Результаты измерения размера мицелл, полученных из АБА блок-сополимера поли-(стирол-ран-М2)-блок-ПЭГ-блок-поли-(стирол-ран-М2) в ТГФ методом динамического светорассеяния.

Попытка синтеза звездообразной макромолекулы на основе M1

На основе мономера **M1** можно создать звездообразный полимер, имеющий радикальный центр. Для синтеза такой структуры синтезировали тризамещенный алкоксиамин на основе мономера **M1** и алкоксиамина **3d** по реакции 1,2-радикального присоединения.

Согласно данным ^{31}P ЯМР, мы наблюдали образование моно- и дизамещенного аддукта 1,2-радикального присоединения. (Рисунок 4.36b) Спектр ^1H ЯМР проанализировать не удастся за счет сильного парамагнитного уширения сигналов, вызванного присутствием радикал-

замещенного мономера *M1*. (Рисунок 4.36а) Данные ЯМР хорошо согласуются с данными масс-спектроскопического изучения состава реакционной смеси.

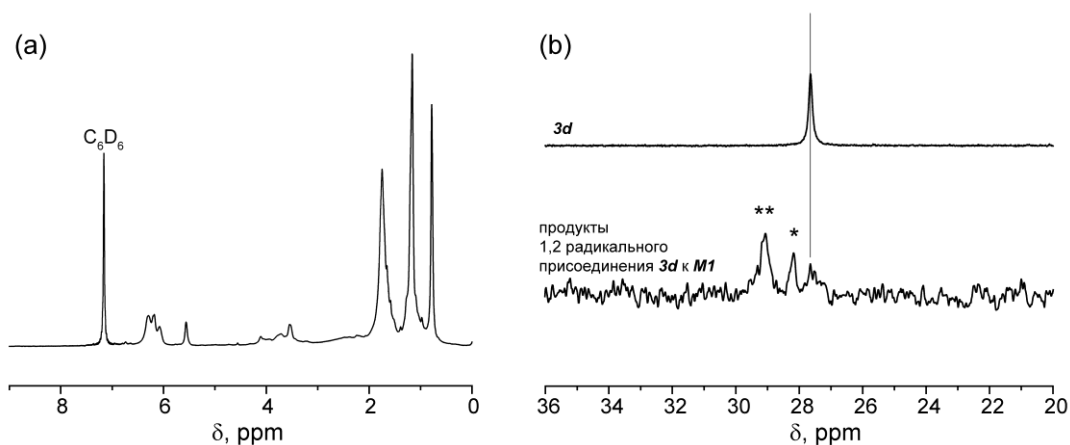


Рисунок 4.36. – (а) ^1H ЯМР продуктов реакции 1,2-радикального присоединения *3d* к *M1*. (б) ^{31}P ЯМР чистого *3d* (верхний спектр) и реакционной смеси (нижний спектр) 1,2-радикального присоединения *3d* к *M1*. (*) и (**) отмечены сигналы моно- и ди-аддукта. Пунктир – сигнал *3d*.

Масс-спектрометрический анализ проводили на масс-спектрометре SYNAPT G2 HDMS (Waters), оборудованном источником ионизации при атмосферном давлении (API) с пневматическим приводом. Образец ионизировали в режиме положительного электрораспыления при следующих условиях: напряжение электрораспыления: 2.8 кВ; напряжение диафрагмы: 20 В; поток распыляющего газа (азот): 100 л/час. Масс-спектр (МС) получали с помощью анализатора времени пролета (TOF). Образец растворяли в 300 мкл метанола и затем разбавляли 1/10 в метанольном растворе 3 мМ ацетата аммония. Раствор экстракта вводили в инфузионный источник ионизации со скоростью потока 10 мкл/мин. Анализ выполнен в Лаборатории структурных исследований Университета Экс-Марсель, Франция.

Масс-спектр, полученный после электрораспылительной ионизации образца (в положительном режиме), представлен на Рисунке 4.37. Этот спектр имеет большое количество сигналов, самые интенсивные из которых относятся к трем соединениям, обозначенным как ①, ② и ③.

Таблица 4.6. – Результаты масс-спектрометрического анализа.

Соединение ①	Соединение ②	Соединение ③
Ион [①+NH ₄] ⁺ @ m/z 1305.2	Ион [②+NH ₄] ⁺ @ m/z 1686.4	-
Ион [①+2H] ²⁺ @ m/z 644.6	Ион [②+2H] ²⁺ @ m/z 835.2	Ион [③+2H] ²⁺ @ m/z 1026.8 (max. iso.)
Ион [①+H+NH ₄] ²⁺ @ m/z 653.1	Ион [②+H+NH ₄] ²⁺ @ m/z 843.7	Ион [③+H+NH ₄] ²⁺ @ m/z 1035.3 (max. iso.)
ММ: 1287.2 Да	ММ: 1668.4 Да	Max. Iso.: 2051.6 Да

Ион, который, вероятно, соответствует иону $[M+H+NH_4]^{2+}$ ожидаемой молекулы, хорошо обнаруживается при m/z 1226,0, но его низкая интенсивность делает невозможным точное измерение массы. Сигнал этого иона не может быть оптимизирован, потому что на него влияет присутствие всех других ионов.

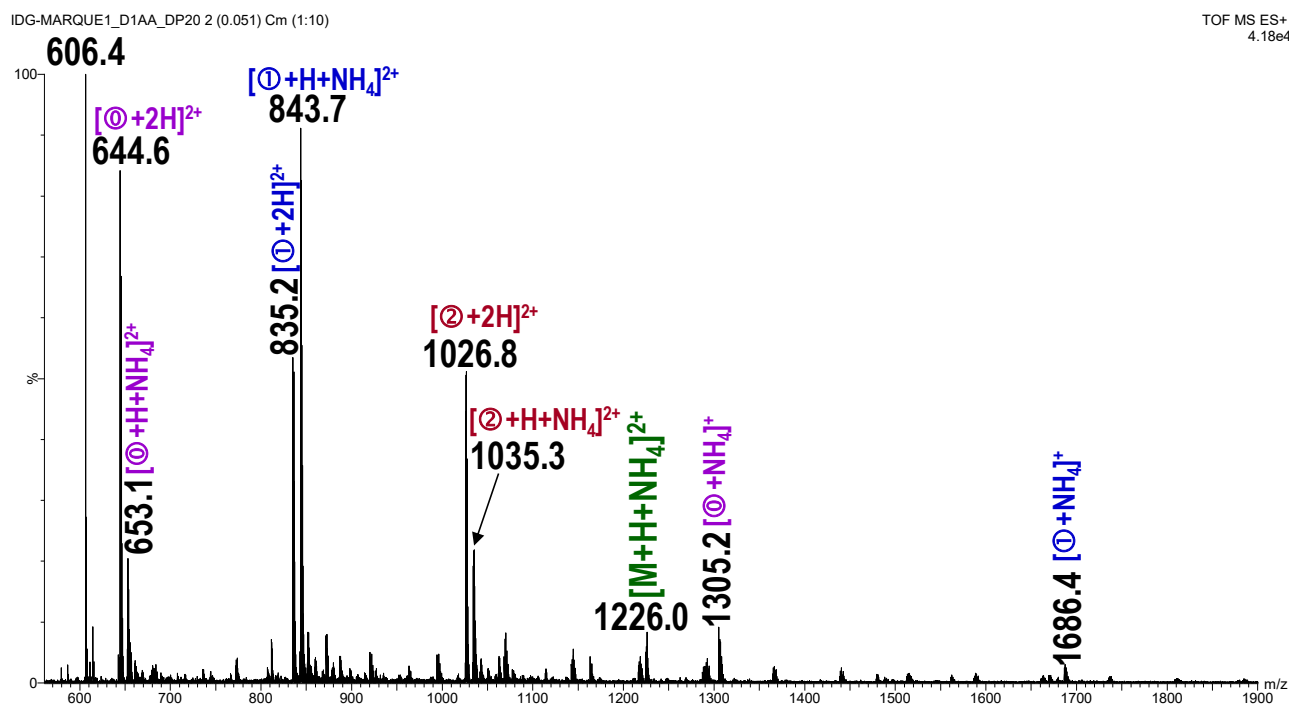


Рисунок 4.37. – МС-спектр образца.

Насколько нам известно, получение звездообразного полимера с радикальным ядром с помощью радикальной полимеризации ранее не описано в литературе. В реакции 1,2-радикального присоединения *M1* с *3d* ожидалось получить тризамещенный алкоксиамин. Тем не менее, согласно ³¹P ЯМР (Рисунок 4.36) и масс-спектрометрическим данным (Рисунок 4.37), образуются только моно- и диаддукты. Этот результат, вероятно, обусловлен высоким стерическим затруднением *M1*. Смесь моно- и диаддуктов использовалась для инициации РКП НР стирола (№ 11, Таблица 4.2). Как и ожидалось, увеличение M_n и уменьшение сигнала

инициатора на основе **MI** наблюдается с помощью ГПХ с УФ-детектированием (Рисунок 4.38). Тритильная функция стабильна в ходе полимеризации (90%), и конечный полимер содержал одну молекулу тритила на цепь, что подтверждается данными ЭПР (Рисунок 4.38с). Полимер содержал 85% «живых» цепей, как показано методом ЭПР (Рисунок 4.38с).

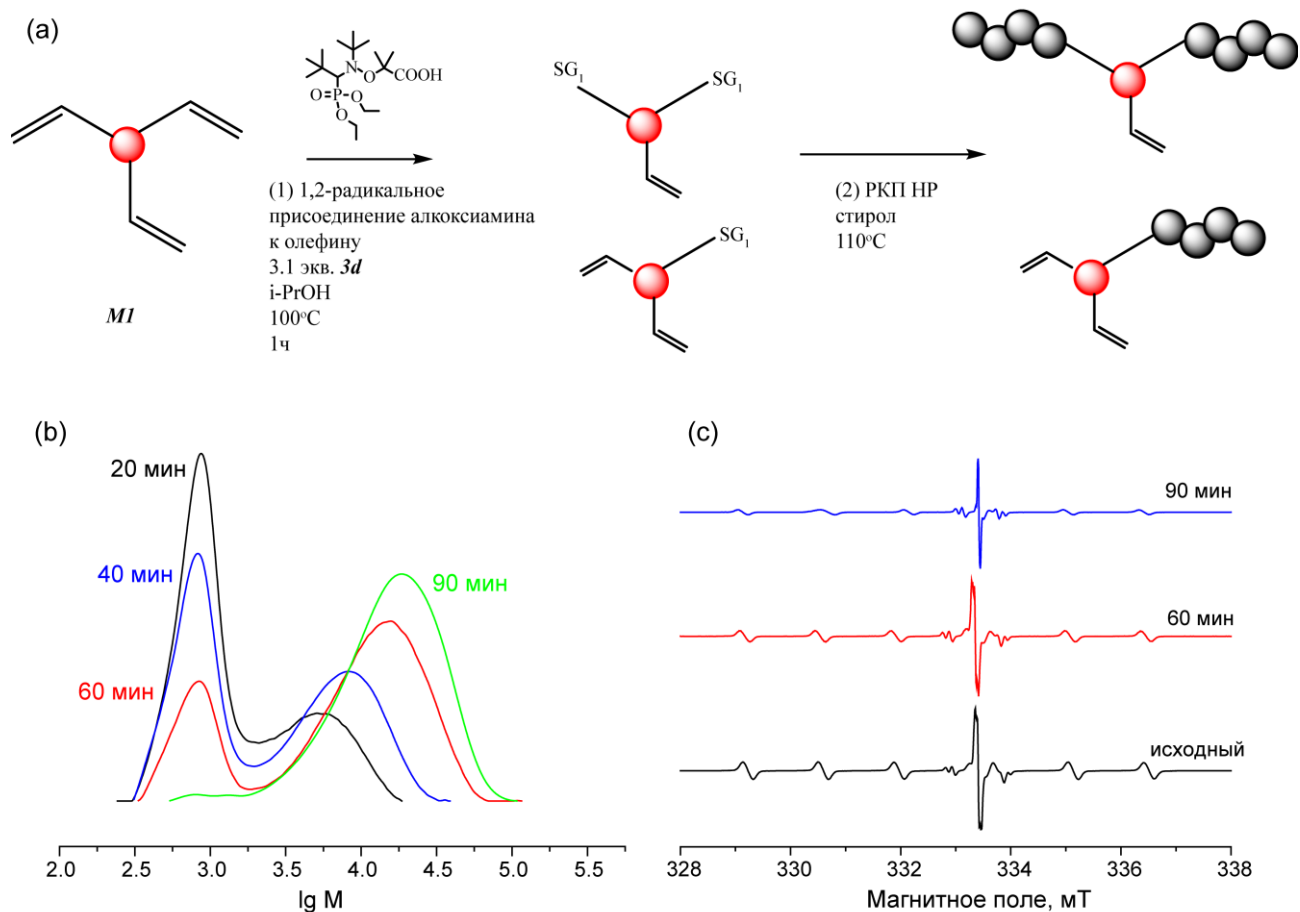


Рисунок 4.38. – (а) схема получения ТАМ-замещенного полистирола по методу графт-от полимеризации с использованием мономера **MI** в качестве субстрата в реакции 1,2-радикального присоединения. (б) ГПХ (рефрактометрическое детектирование) для образцов полимера, полученных при иницировании полимеризации стирола инициатором на основе **MI**. (с) Изменение сигнала ЭПР реакционной смеси при полимеризации стирола, иницированной алкоксиаминовым инициатором на основе **MI** при 110°C, от времени (Таблица 4.2, № 11).

Заключение

В данном разделе предложены методы синтеза полимеров, содержащих свободно-радикальные триарилметильные заместители, методами радикальной полимеризации и полимеризации, контролируемой нитроксильными радикалами. Оказывается, что ТАМ радикалы достаточно стабильны в условиях радикальной полимеризации при высокой температуре и при образовании большой концентрации С-центрированных радикалов. Это

позволяет легко вводить их в структуру полимеров. При этом нами было исследовано два подхода: первый основан на применении ТАМ-замещенного алкоксиамина для инициирования РКП НР. Второй заключается в использовании ТАМ-замещенных мономеров. В первом случае полимеры имеют концевую ТАМ группу. Во втором – ТАМ-заместители распределены в основной цепи макромолекулы. С использованием РКП НР нам, в том числе, удалось получить амфифильные блок-сополимеры, содержащие ТАМ заместитель, которые могут быть использованы для создания спин-меченых мицелл.

4.3 Получение полимеров и сополимеров полифторированных мономеров

Введение

Фторированные полимеры имеют уникальное сочетание высокой термостойкости, химической инертности (к кислотам, основаниям, растворителям и нефти), низкие диэлектрические постоянные и факторы рассеяния, высокой гидрофобности, низких показателей преломления, отличной атмосферостойкой, хорошей устойчивости к окислению и старению, низкой воспламеняемостью. [240, 241]

Разнообразие доступных методов полимеризации позволяет использовать ряд стратегий для включения фтора в полимеры. Получающиеся в результате фторсодержащие цепи, как правило, являются боковыми от основной полимерной цепи. В других случаях сама полимерная основная цепь может быть фторированной. [242-246]. Микроархитектура полимера сильно влияет на все поверхностно-активные свойства. Таким образом, интерес представляет контроль распределения атомов фтора в полимере. Было показано, что влияние фтора на поверхностную энергию может быть максимизировано, когда фторированные мономеры полимеризуются методом радикальной полимеризации с образованием полифторированных блок-сополимеров. Кроме того, интерес представляют полимеры, имеющие концевые фторированные группы. Синтез таких объектов описан в литературе. [247-250]

Фторированные мономеры, особенно производные стирола и (мет) акрилата, могут быть легко полимеризованы радикальной полимеризацией. [251, 252] Некоторые фторированные блоксополимеры ранее были получены методом живой радикальной полимеризации. [253] Радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP), которая позволяет полимеры с низкой дисперсностью, также была использована для получения довольно широкого диапазона фторированных блок-сополимеров. [254, 255]

Одним из преимуществ РКП НР над полимеризацией с переносом атома является отсутствие металлоорганических комплексов в качестве катализаторов, которые чувствительны к воздействию растворителей. Это имеет особое значение, поскольку диапазон подходящих растворителей в случае полимеризации фтор-замещенных мономеров обычно очень ограничен.

В данной главе мы синтезировали гомо- и блок-сополимеры новых фторированных мономеров методами радикальной полимеризации и радикальной полимеризации контролируемой нитроксилами. Для синтеза блок-сополимеров был использован полистирол, полученный РКП НР, инициированной алкоксиамином **3d**, и содержащий 90% «живых» цепей, способных реинициировать полимеризацию. Структуры фторированных мономеров приведены на Рисунке 4.39. В качестве инициатора – контролирующего агента РКП НР использован

алкоксиамин **3d**. Он же был использован для синтеза макроинициатора на основе полистирола ($M_n = 12.5$ кг/моль, дисперсность 1.3).

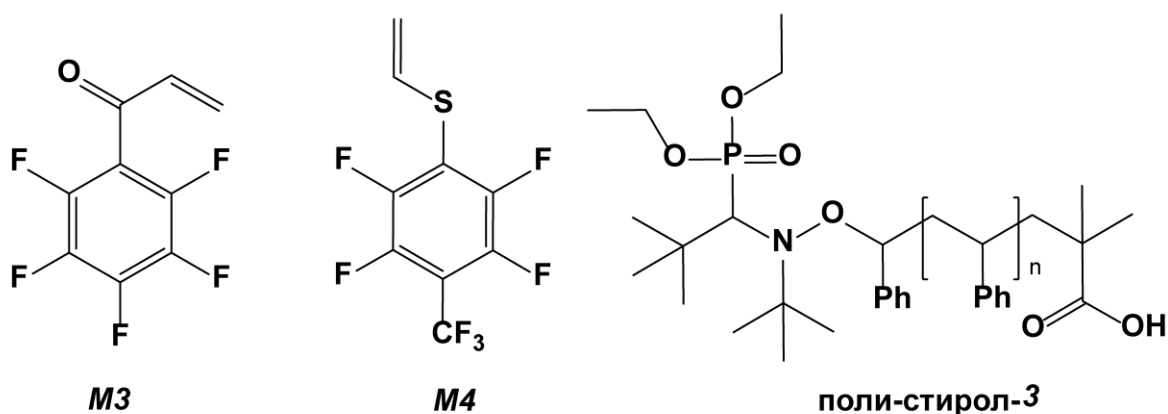


Рисунок 4.39. – Структуры исследованных полифторированных мономеров (**M3**, **M4**), макроинициатора поли-стирол-3, использованного для синтеза блок-сополимеров.

Экспериментальная часть

Материалы и методы

Мономеры **M3** и **M4** были синтезированы в Лаборатории Галоидных соединений НИОХ СО РАН.

АИБН (Aldrich) и перекристаллизован из этилового спирта. Алкоксиамин **3d** 2-метиламинопропионо-(N-третбутил-N-(1-диэтилфосфоно-2,2-диметилпропил) нитроксид) (Arkema) использовался без предварительной очистки. Высокомолекулярный алкоксиамин МА был синтезирован по стандартной методике РКП НР: соотношение мономер стирол/инициатор = 800/1, температура - 110°C, реакция проводилась в течение 1 часа, полученный полимер дважды переосажден из третбутанола.

Проведение РП и РКП НР.

Рассчитанное количество инициатора АИБН в случае РП или алкоксиамина **3d** в случае РКП НР растворяли в 1 мл мономера **M3** или **M4**. Реакционная смесь барбатировалась аргоном в течение 5 мин для удаления растворенного кислорода и помещалась в нагретую масляную баню. Температуру контролировали с точностью до $\pm 1^\circ\text{C}$. Реакционную смесь выдерживали определенное время. Через определенные временные промежутки отбирали пробы и проводили анализ содержания смеси.

Анализ образцов.

Молекулярный вес и индекс дисперсности определялись методом ГПХ на хроматографе Agilent-LC 1200 с рефрактометрическим детектированием. Применялась колонка PL-gel Mixed C (Polymer Laboratories), калиброванная стандартными образцами полистирола (Polymer Laboratories). ТГФ использовался в качестве элюэнта с потоком 1 мл/мин.

Результаты и обсуждения

В ходе проекта нами получены гомо- и блок-сополимеры новых фторированных мономеров методами радикальной полимеризации и радикальной полимеризации (РП) с обратимым ингибированием цепи нитроксильным радикалом (РКП). Для синтеза блок-сополимеров был использован полистирол, полученный методом РКП и содержащий 90% «живых» цепей, способных реинициировать полимеризацию. Структуры фторированных мономеров приведены на схеме 2. В качестве инициатора и контролирующего агента РКП, использован алкоксиамин **3d** и НР 3. Он же был использован для синтеза макроинициатора на основе полистирола ($M_n = 12.5$ кг/моль, $D = 1.3$).

При РП мономеров **M3** и **M4**, инициированной АИБН, образуются полимеры, молекулярно-массовые характеристики которых приведены на Рисунке 4.40. Отметим, что при РП мономера **M4** при 120°C образуется узкодисперсный полимер с коэффициентом дисперсности порядка 1.5.

Чтобы определить возможность получения блок-сополимеров из полифторированных мономеров **M3** и **M4**, была проведена РКП для этих мономеров. В качестве инициатора был выбран коммерчески доступный алкоксиамин **3d**. Кроме того, для мономера **M4** было исследовано инициирование макроинициатором на основе «живой» цепи полистирола, полученной при полимеризации стирола, инициированной алкоксиамином **3d** при 110°C. Подход аналогичен примененному нами ранее в ходе синтеза блок-сополимеров на основе полиэтилена.

Для мономера **M3** наблюдается контролируемый режим полимеризации при 80°C (Рисунок 4.41) с образованием узкодисперсного полимера.

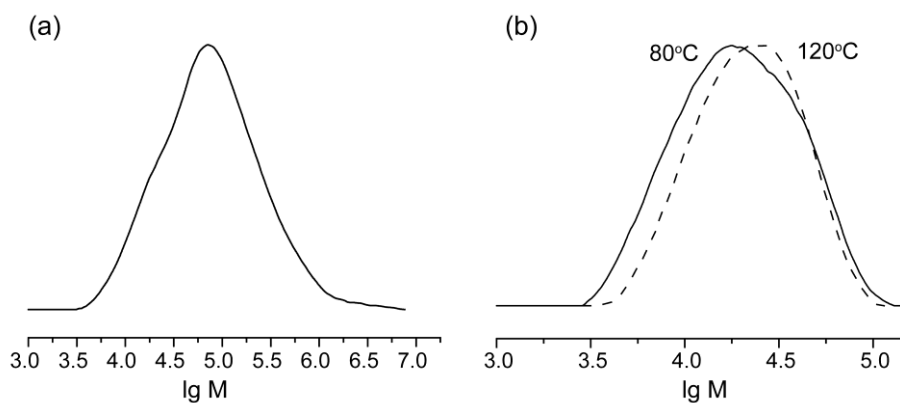


Рисунок 4.40. – Молекулярно-массовое распределение полимера, полученного при РП, иницированной АИБН: (а) M_3 при 80°C , $M_n = 40.0$ кг/моль, $\bar{D} = 3.7$; (б) M_4 при 80°C ($M_n = 15.0$ кг/моль, $\bar{D} = 1.65$) и 120°C ($M_n = 17.8$ кг/моль, $\bar{D} = 1.46$)

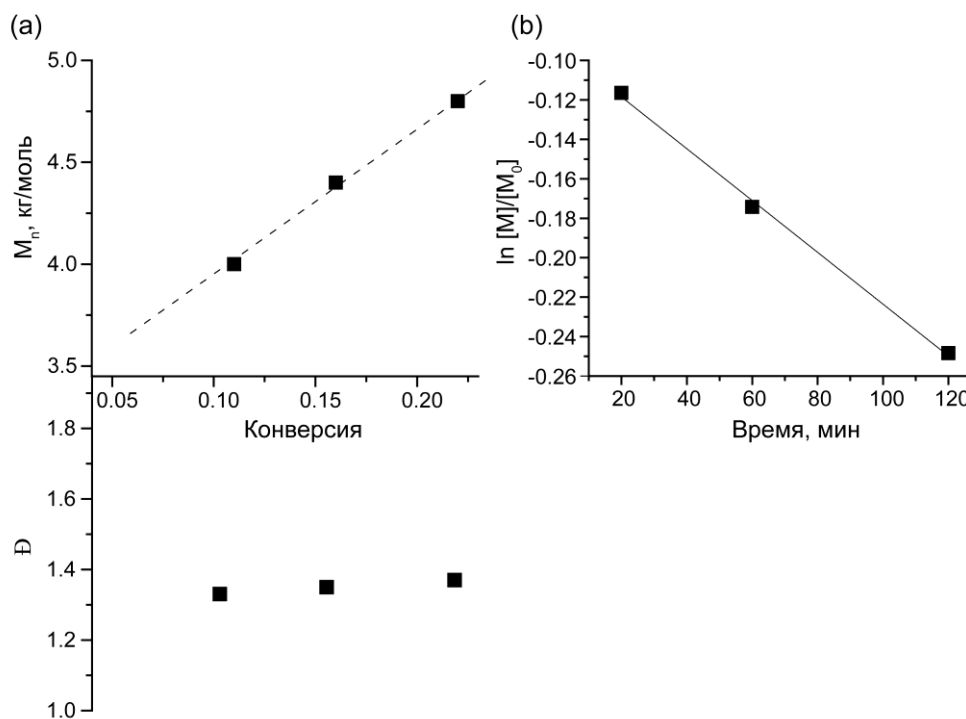


Рисунок 4.41. – (а) Зависимость молекулярной массы и индекса дисперсности от конверсии мономера, (б) кинетика изменения концентрации мономера при полимеризации M_3 , иницированной алкоксиамином $3d$, при 80°C

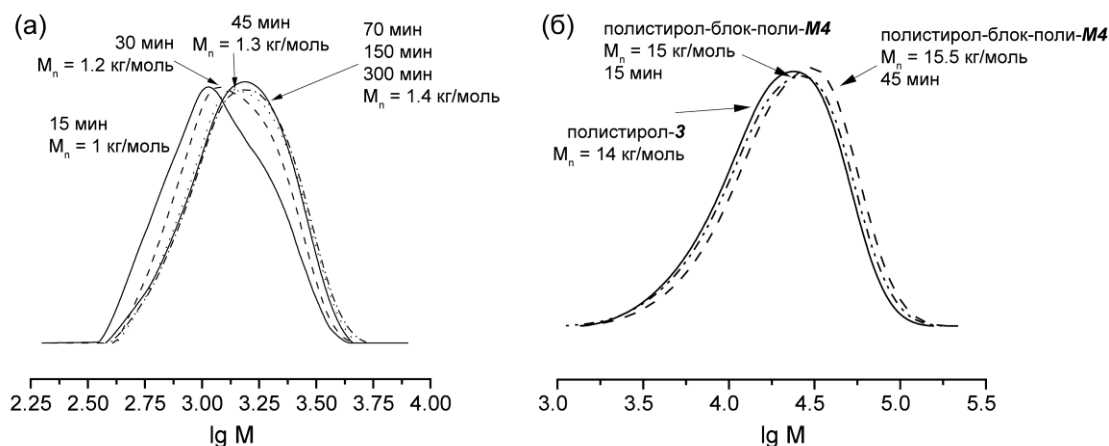


Рисунок 4.42. – Изменение молекулярно-массового распределения полимера при РКП НР (а) мономера **M4** инициированной **3d**, (б) мономера **M4** инициированной макроинициатором при 120°C.

На Рисунке 4.42а приведены кривые молекулярно-массового распределения полимера **M4**, полученного при РКП. Рост молекулярной массы полимера наблюдается до значения примерно 1.5кДа. При дальнейшем нагревании рост полимерной цепи не происходит. Отметим, что нагревание реакционной смеси до более высоких температур 130–140°C также не приводит к увеличению молекулярной массы полимера. Аналогично при инициировании полимеризации макроинициатором на основе полистирола, молекулярная масса которого составляет 14кДа, прирост массы при конверсии мономера **M4** составляет 1.5 кг/моль максимум. Таким образом, в случае макроинициатора полимеризация мономера **M4** в присутствии нитроксила также останавливается.

Остановка полимеризации мономера **M4** может происходить за счет протекания двух типов побочных реакций: (1) превращений, включающих в себя изменение структуры нитроксила, его разрушение, или (2) реакции присоединения мономера типа «голова-хвост». В последнем случае при последующем присоединении нитроксила образуются первичные алкоксиамины, для которых характерны высокие значения энергий активации гомолиза порядка 150–160 кДж/моль. Таким образом, полимеризация останавливается за счет того, что аддукт с нитроксильным радикалом не вступает в реакцию обратимого гомолиза связи С-ОН. Для определения типа побочной реакции были изучены концевые группы полимеров, полученных при полимеризации **M4**, методом ^{31}P ЯМР спектроскопии (Рисунок 4.43). Химический сдвиг сигнала для полимера близок к таковому для чистого алкоксиамина **3d**. Таким образом, нитроксильный радикал сохраняется в процессе полимеризации, а побочной реакцией является присоединение мономера типа «голова-хвост».

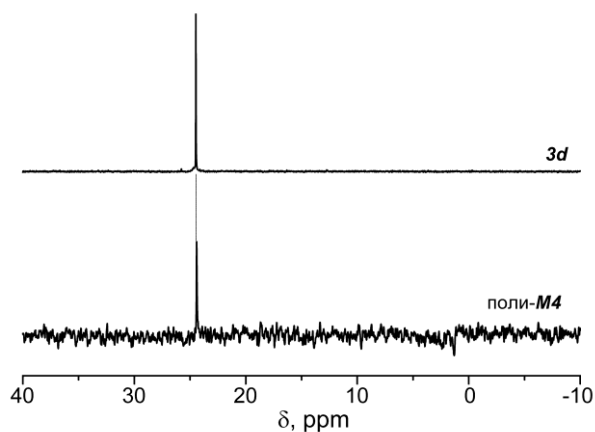


Рисунок. 4.43. – ^{31}P ЯМР спектр полимера, полученного в процессе РКП НР мономера **M4**, иницированного инициатором **3d**.

Заключение

Изучены процессы полимеризации по радикальному механизму и РКП НР для двух новых фторированных мономеров. Оба мономера могут образовывать полимер в процессе радикальной полимеризации. Мономер **M3** успешно вступает в РКП НР с образованием узкодисперсного полимера. Мономер **M4** в процессе РКП НР подвержен побочной реакции присоединения типа «голова-хвост», что приводит к образованию первичного алкоксиамина, не подвергающегося реакции гомолиза С-ОН связи при температурах 110–140°C. За счет использования макроинициатора на основе полистирола удается получить блок-сополимер поли-стирол-блок-поли-**M4** с M_n фторированного блока 1.5 кг/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы.

- Предложен подход к определению механизма и кинетики побочной реакции Н-переноса, протекающей при термическом разложении алкоксиаминов, имеющих изопропионатный алкильный фрагмент. Подход основан на изучении продуктов разложения алкоксиамина в присутствии и отсутствие ловушки алкильных радикалов/ донора атомов водорода методами ЯМР и масс-спектрометрии. С помощью предложенного метода изучена побочная реакция Н-переноса для наиболее широко используемых нитроксидов: TEMPO, DPAIO, SG1. Для алкоксиаминов на основе DPAIO показан малый вклад реакции переноса атома водорода, основным побочным процессом при гомолизе алкоксиаминов на его основе является разрыв связи NO. Для алкоксиаминов на основе SG1 продемонстрирован малый вклад реакции переноса атома водорода. Константа скорости оценена как $2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Однако мы наблюдали, что присутствие даже малого количества кислорода приводит к образованию побочного продукта.
- При изучении побочной реакции Н-переноса для ряда алкоксиаминов на основе имидазолиновых нитроксидов найдены общие закономерности протекания данной реакции, показано, что основным параметром, снижающим вклад реакции Н-переноса, является стерическая затрудненность нитроксильного фрагмента.
- Исследован нитроксильный радикал, позволяющий проводить радикальную контролируруемую полимеризацию в присутствии нитроксидов метакриловых мономеров без введения добавок и сомономеров. Нитроксильный радикал относится к ряду 2N-имидазола. Его исследование предложенным нами методом показало, что вклад реакции Н-переноса при гомолизе составляет порядка 1%. Продемонстрирована применимость данного нитроксида для РКП метилметакрилата, в оптимизированных условиях полимеризация протекала в контролируемом режиме с образованием узкодисперсного полимера. Особым преимуществом предложенного нитроксида является то, что он также позволяет проводить РКП стирола и получать блок-сополимеры стирола и метилметакрилата.
- Предложено три подхода, позволяющих изменять реакционную способность алкоксиаминов: (1) протонирование/депротонирование функциональных заместителей, (2) образование комплексных соединений функционально-замещенных алкоксиаминов и солей меди, цинка, тербия, (3) реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения олефинов к альдонитрон-замещенным алкоксиаминам.

- Экспериментально было показано, что протонирование функциональных групп алкоксиаминов в нитроксильной части приводит к замедлению скорости реакции гомолиза, тогда как протонирование алкильного фрагмента увеличивает скорость гомолиза. Теоретическое исследование влияния протонирования на гомолиз алкоксиаминов, проведенное с помощью расчетов по теории функционала плотности, показало, что основными факторами, оказывающими влияние на гомолиз, являются изменение полярности связи С-О и стабилизация радикальных продуктов реакции гомолиза. Влияние протонирования было также продемонстрировано на примере полимеризации стирола, 4-стиролсульфоната натрия, акриламида и акриловой кислоты. Было показано, что протонирование позволяет достигать контролируемого режима полимеризации изученных мономеров при одинаковой температуре.
- Образование комплексных соединений с гексафторацетилацетонатом меди, цинка и тербия в зависимости от структуры комплексного соединения может как увеличивать скорость гомолиза алкоксиаминов, так и замедлять ее. Добавление конкурирующего лиганда, например, пиридина, оказывает влияние на величину активационного эффекта. Образование комплексного соединения позволяет повышать эффективность инициирования при РКП стирола и бутил акрилата и достигать контролируемого режима полимеризации при более низкой температуре. Образование комплексных соединений алкоксиаминов и гексафторацетилацетоната тербия приводит к деактивации нитроксида и протеканию полимеризации по обычному радикальному механизму.
- Альдонитрон-замещенные алкоксиамины являются активируемыми инициаторами, так как они способны вступать в реакцию 1,3-диполярного циклопирсоединения с мономерами и образовывать алкоксиамины, содержащие донорную функциональную группу в нитроксильном фрагменте. После активации такие алкоксиамины вступают в реакцию гомолиза связи С-ОН с высокой скоростью и являются, таким образом, эффективными инициаторами РКП НР. Их использование в качестве инициаторов было продемонстрировано в полимеризации стирола, показан контролируемый характер полимеризации. Таким образом, альдонитрон-замещенные алкоксиамины являются идеальными инициаторами, так как в неактивированном состоянии довольно стабильны (время жизни составляет более 1000 дней при комнатной температуре). Однако,

попадая в реакцию полимеризации, эти алкоксиамины активируются и становятся эффективными инициаторами.

- Представлены алкоксиамины, содержащие функциональные заместители в алкильной части. Данные вещества представляют интерес в качестве би-функциональных инициаторов. Исследована применимость данных алкоксиаминов для РКП НР стирола, 2-винилпиридина, метил метакрилата, 4-стиролсульфоната и показана их высокая эффективность. С использованием подхода графт-от и графт-на и функционально замещенных алкоксиаминов были синтезированы блок-сополимеры поли-(стирол)-блок-ПЭГ.
- Впервые получены радикал-замещенные полимеры методами радикальной и радикальной контролируемой полимеризация без дополнительной модификации свободно-радикальных заместителей. Такие полимеры получены двумя методами: (1) РКП с использованием триарилметил-радикал-замещенных алкоксиаминов, (2) полимеризация мономеров, содержащих триарилметильный радикальный заместитель.
 - При использовании алкоксиаминов, содержащих тритильный заместитель, в качестве инициаторов радикальной контролируемой полимеризации в присутствии нитроксидов удастся получить полистирол, содержащий концевую триарилметил-радикальную группу. За счет малого влияния ТАМ-заместителя на кинетику гомолиза алкоксиаминов удастся провести РКП стирола в контролируемом режиме с образованием узкодисперсного полимера. Триарилметильный заместитель остается стабильным в течение полимеризации. Таким образом, был синтезирован радикал-замещенный полистирол методом РКП.
- проведена радикальная и радикальная контролируемая полимеризация мономеров, содержащих свободнорадикальный ТАМ-заместитель без дополнительной модификации и получены полимеры, содержащие спиновую метку. В оптимизированных условиях удастся добиться высокой стабильности свободнорадикального заместителя в условиях радикальной полимеризации: порядка 90% ТАМ сохраняется в процессе и не вступает в побочные реакции. В частности, удастся получить полистирол, содержащий до 3-х ТАМ-заместителей на полимерную цепь. Синтезированы в том числе амфифильные блок-сополимеры поли-(стирол-ран-ТАМ)-блок-ПЭГ-блок-поли-(стирол-ран-ТАМ), содержащие свободнорадикальный заместитель. Такие полимеры способны образовывать спи-меченные мицеллы

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Ан – акрилонитрил

АИБН - азо- (2,2'-фзобисизобутиронитрил

Ам – акриламид

АК – акриловая кислота

БА – н-бутил акрилат

БПО – бензоилпероксид

ВТПС - вариационная теория переходного состояния

ВП – 4-винил пиридин

ВЭЖХ/МС – высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектроскопическим детектированием.

ГПХ - гель-проникающая хроматография

ДМФА – диметилформаид

КС – комплексное соединение

ММР – молекулярно-массовое распределение

ММА – метил метакрилат

НР – нитроксильный радикал

ППЭ - поверхность потенциальной энергии

ПМДЭТА - *N,N,N',N',N''*-пентаметилдиэтиленстриамин

ПЭГ – полиэтиленгликоль

РСА – рентгеноструктурный анализ

РД – рефрактометрический детектор

РКП – радикальная контролируемая полимеризация

РП – радикальная полимеризация

Ст – стирол

СС - 4-стирол-сульфонат натрия

СТВ – сверхтонкое взаимодействие

ТПС - теория переходного состояния

ТГФ – тетрагидрофуран

ТАМ – триарилметильный (триметильный) радикал

ТМЕДА – тетраметилэтилендиамин

ТТМСС - трис-триметилсилилсилана

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ATRP - Atom Transfer Radical Polymerization

BDE – энергия разрыва связи

DBNO – дитретбутилнитроксид

Đ – индекс дисперсности

DFT - Density Functional Theory, теория функционала плотности

DPAIO - 2,2-дифенил-3-фенилимино-2,3-дигидроиндол-1-илоксил

EDG - электрон-донорная группа

EWG - электрон-акцепторная группа

M_n – среднечисленная молекулярная масса полимера

M_w – средневзвешенная молекулярная масса полимера

NMP - Nitroxide Mediated Polymerization

NBO - Natural Bond Orbital

PCM - Polarized continuum model, модель поляризованного континуума

RAFT - Reversible Addition-Fragmentation Transfer Polymerization

RSE - Radical Stabilization Energy, энергия стабилизации радикалов

SFRP – Stable Free-Radical Mediated Polymerization

SG1 - N-трет-бутил-N-[1-диэтилфосфоно- (2,2-диметилпропил)]нитроксид

SG1-MAMA - N-(2-метилпропил)-N-(1-диэтилфосфоно-2,2-диметилпропил)-O-(2-карбоксилпроп-2-ил) гидроксилламин

TEMPO - 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксид

TIPNO - 2,2,5-триметил-4-фенил-3-азагексан-3-нитроксид

TFA - трифторуксусная кислота

TsCl – тозилхлорид

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Matyjaszewski K. Handbook of radical polymerization. / Matyjaszewski K., Davis T. P.: Wiley Online Library, 2002.
- [2] Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. / Flory P. J. – Ithaca: Cornell University Press, 1953. – 688 с.
- [3] The kinetics of vinyl polymerization by radical mechanisms. / Bamford C. H., Barb W., Jenkins A. et al. : Academic Press, 1958.
- [4] BeMiller J. Polymeric Materials Encyclopedia. / BeMiller J., Salamone J. – Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1996.
- [5] Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. для ВУЗов. / Семчиков Ю. Д. – М.: Издательский центр “Академия”, 2003.
- [6] Szwarc M. ‘Living’ polymers / Szwarc M. // *Nature*. – 1956. – Т. 178, № 4543. – С. 1168.
- [7] Szwarc M. Living polymers. Their discovery, characterization, and properties / Szwarc M. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1998. – Т. 36, № 1. – С. IX.
- [8] Otsu T. Iniferter concept and living radical polymerization / Otsu T. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2000. – Т. 38, № 12. – С. 2121.
- [9] Otsu T. Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations: Polymer design by organic disulfides as iniferters / Otsu T., Yoshida M. // *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*. – 1982. – Т. 3, № 2. – С. 127.
- [10] Otsu T. A model for living radical polymerization / Otsu T., Yoshida M., Tazaki T. // *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*. – 1982. – Т. 3, № 2. – С. 133.
- [11] USPatent 135280. Polymerization process and polymers produced thereby / Solomon D. H., Rizzardo E., Cacioli P. – 1986
- [12] Solomon D. H. Genesis of the CSIRO polymer group and the discovery and significance of nitroxide-mediated living radical polymerization / Solomon D. H. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2005. – Т. 43, № 23. – С. 5748.
- [13] Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process / Georges M. K., Veregin R. P., Kazmaier P. M. et al. // *Macromolecules*. – 1993. – Т. 26, № 11. – С. 2987.
- [14] Matyjaszewski K. Controlled and living polymerizations: from mechanisms to applications. / Matyjaszewski K., Müller A. H.: John Wiley & Sons, 2009.
- [15] Заремский М. Кинетические особенности псевдоживой радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибирования нитроксильными радикалами / Заремский М. // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. – 2015. – Т. 57, № 1. – С. 75.

- [16] Matyjaszewski K. Controlled radical polymerization / Matyjaszewski K. // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 1996. – T. 1, № 6. – C. 769.
- [17] Matyjaszewski K. Radical nature of Cu-catalyzed controlled radical polymerizations (atom transfer radical polymerization) / Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. – 1998. – T. 31, № 15. – C. 4710.
- [18] Living free-radical polymerization by reversible addition– fragmentation chain transfer: the RAFT process / Chiefari J., Chong Y., Ercole F. et al. // *Macromolecules*. – 1998. – T. 31, № 16. – C. 5559.
- [19] Quirk R. P. Experimental criteria for living polymerizations / Quirk R. P., Lee B. // *Polymer International*. – 1992. – T. 27, № 4. – C. 359.
- [20] Bertin D. Trialkylhydroxylamines (alkoxyamines) in radical chemistry: preparation, stability and applications / Bertin D., Gignes D., Marque S. // *Recent Res. Devel. Org. Chem*. – 2006. – T. 10. – C. 63.
- [21] Grishin I. D. From regulation of elementary stages of radical processes to controlled synthesis of macromolecules / Grishin I. D., Grishin D. F. // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – Nov. – T. 52, № 11. – C. 1541.
- [22] Grubbs R. B. Nitroxide-mediated radical polymerization: limitations and versatility / Grubbs R. B. // *Polymer Reviews*. – 2011. – T. 51, № 2. – C. 104.
- [23] Hawker C. J. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations / Hawker C. J., Bosman A. W., Harth E. // *Chemical reviews*. – 2001. – T. 101, № 12. – C. 3661.
- [24] Matyjaszewski K. Overview: Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization / Matyjaszewski K. // *Controlled Radical Polymerization* American Chemical Society, 1998. – C. 2.
- [25] Nitroxide-mediated polymerization / Nicolas J., Guillaenuef Y., Lefay C. et al. // *Progress in Polymer Science*. – 2013. – Jan. – T. 38, № 1. – C. 63.
- [26] Studer A. Nitroxide-mediated radical processes / Studer A., Schulte T. // *Chemical Record*. – 2005. – T. 5, № 1. – C. 27.
- [27] A concept for quasiliving nitroxide-mediated radical copolymerization / Zaremski M. Y., Plutalova A. V., Lachinov M. B. et al. // *Macromolecules*. – 2000. – Jun. – T. 33, № 12. – C. 4365.
- [28] Zaremski M. Y. Kinetic features of pseudoliving radical polymerization under conditions of reversible inhibition by nitroxide radicals / Zaremski M. Y. // *Polymer Science Series C*. – 2015. – Sep. – T. 57, № 1. – C. 65.
- [29] Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization. Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization. / Под ред. Tsarevsky N. V., Sumerlin B. S. – Cambridge:

Royal Soc Chemistry, 2013. – T. 4: Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization. – 364 c.

[30] Fischer H. The persistent radical effect in controlled radical polymerizations / Fischer H. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1999. – T. 37, № 13. – C. 1885.

[31] Fischer H. The persistent radical effect: a principle for selective radical reactions and living radical polymerizations / Fischer H. // *Chemical reviews*. – 2001. – T. 101, № 12. – C. 3581.

[32] Goto A. Kinetics of living radical polymerization / Goto A., Fukuda T. // *Progress in Polymer Science*. – 2004. – T. 29, № 4. – C. 329.

[33] Kinetic subtleties of nitroxide mediated polymerization / Bertin D., Gimes D., Marque S. R. et al. // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – T. 40, № 5. – C. 2189.

[34] Bagryanskaya E. G. Chapter 2 Kinetic Aspects of Nitroxide Mediated Polymerization / Bagryanskaya E. G., Marque S. R. A. // *Nitroxide Mediated Polymerization: From Fundamentals to Applications in Materials Science* The Royal Society of Chemistry, 2016. – C. 45.

[35] Destarac M. Controlled radical polymerization: industrial stakes, obstacles and achievements / Destarac M. // *Macromolecular Reaction Engineering*. – 2010. – T. 4, № 3-4. – C. 165.

[36] Matyjaszewski K. Macromolecular engineering: From rational design through precise macromolecular synthesis and processing to targeted macroscopic material properties / Matyjaszewski K. // *Progress in Polymer Science*. – 2005. – T. 30, № 8-9. – C. 858.

[37] Nicolas J. Multistep and semibatch nitroxide-mediated controlled free-radical emulsion polymerization: A significant step toward conceivable industrial processes / Nicolas J., Charleux B., Magnet S. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2006. – T. 44, № 13. – C. 4142.

[38] *The Chemistry of Radical Polymerization* / Под ред. Moad, G. Solomon, D.H. : Elsevier Science, 2006.

[39] Hawker C. J. Molecular weight control by a "living" free-radical polymerization process / Hawker C. J. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – T. 116, № 24. – C. 11185.

[40] Initiating systems for nitroxide-mediated "living" free radical polymerizations: synthesis and evaluation / Hawker C. J., Barclay G. G., Orellana A. et al. // *Macromolecules*. – 1996. – T. 29, № 16. – C. 5245.

[41] Daikh B. E. The persistent radical effect: a prototype example of extreme, 10⁵ to 1, product selectivity in a free-radical reaction involving persistent. CoII [macrocyclic] and alkyl free radicals / Daikh B. E., Finke R. G. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1992. – T. 114, № 8. – C. 2938.

- [42] Fischer H. Unusual selectivities of radical reactions by internal suppression of fast modes / Fischer H. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1986. – Т. 108, № 14. – С. 3925.
- [43] Radical reaction kinetics during homolysis of N-alkoxyamines: verification of the persistent radical effect / Kothe T., Marque S., Martschke R. et al. // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. – 1998. № 7. – С. 1553.
- [44] Fischer H. Rate constants for some prototype radical reactions in liquids by kinetic electron spin resonance / Fischer H., Paul H. // *Accounts of chemical research*. – 1987. – Т. 20, № 5. – С. 200.
- [45] US Patent 4,581,429 / Solomon D., Rizzardo E., Cacioli P. – 1985. – С. 102.
- [46] Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine) ruthenium (II)/methylaluminum bis (2, 6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization / Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M. et al. // *Macromolecules*. – 1995. – Т. 28, № 5. – С. 1721.
- [47] Wang J.-S. Controlled/" living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes / Wang J.-S., Matyjaszewski K. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1995. – Т. 117, № 20. – С. 5614.
- [48] Living polymerization: Rationale for uniform terminology / Darling T. R., Davis T. P., Fryd M. et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2000. – Т. 38, № 10. – С. 1706.
- [49] Stenzel M. H. The living dead—common misconceptions about reversible deactivation radical polymerization / Stenzel M. H., Barner-Kowollik C. // *Materials Horizons*. – 2016. – Т. 3, № 6. – С. 471.
- [50] Заремский М. Ю. Обратимое ингибирование в радикальной полимеризации / Заремский М. Ю., Голубев В. Б. // *Высокомолекулярные соединения*. – 2001. – Т. 43, № 9. – С. 1689.
- [51] Controlled-Growth Free-Radical Polymerization of Methacrylate Esters: Reversible Chain Transfer versus Reversible Termination / Moad G., Anderson A. G., Ercole F. et al. // *Controlled Radical Polymerization* American Chemical Society, 1998. – С. 332.
- [52] Gliges D. Nitroxide-Mediated Polymerization and its Applications / Gliges D., Marque S. // *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology, and Materials* / Chatgililoglu C., Studer A. – Chichester, UK: Wiley, 2012.
- [53] Knühl B. Absolute Rate Constants for the Addition of the 1-(tert-Butoxy) carbonyl ethyl Radical to Alkenes in Solution / Knühl B., Marque S., Fischer H. // *Helvetica Chimica Acta*. – 2001. – Т. 84, № 8. – С. 2290.
- [54] Kinetic Modeling of Nitroxide-Mediated Polymerization: Conditions for Living and Controlled Polymerization / Gliges D., Bertin D., Lefay C. et al. // *Macromolecular Theory and Simulations*. – 2009. – Т. 18, № 7-8. – С. 402.

- [55] Tang W. Reevaluation of persistent radical effect in NMP / Tang W., Fukuda T., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. – 2006. – T. 39, № 13. – C. 4332.
- [56] Lack of chain length effect on the rate of homolysis of polystyryl-SG1 alkoxyamines / Bertin D., Chauvin F., Marque S. et al. // *Macromolecules*. – 2002. – T. 35, № 10. – C. 3790.
- [57] Diastereomeric Effect on the Homolysis of the C–ON Bond in Alkoxyamines: A DFT Investigation of 1, 3-Diphenylbutyl-TEMPO / Blachon A., Marque S. R., Roubaud V. et al. // *Polymers*. – 2010. – T. 2, № 3. – C. 353.
- [58] Influence of Solvent and Polymer Chain Length on the Hemolysis of SG1-Based Alkoxyamines / Guerret O., Couturier J.-L., Chauvin F. et al. // *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization* American Chemical Society, 2003. – C. 412.
- [59] Li L. A quantitative ¹H NMR method for the determination of alkoxyamine dissociation rate constants in stable free radical polymerization. Application to styrene dimer alkoxyamines / Li L., Hamer G. K., Georges M. K. // *Macromolecules*. – 2006. – T. 39, № 26. – C. 9201.
- [60] Influence of media polarity on the rate of activation of “dormant” chains in nitroxide-mediated radical polymerization / Zaremski M., Borisova O., Xin C. et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2012. – T. 50, № 16. – C. 3437.
- [61] Living character of polymer chains prepared via nitroxide-mediated controlled free-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of a small amount of styrene at low temperature / Nicolas J., Dire C., Mueller L. et al. // *Macromolecules*. – 2006. – T. 39, № 24. – C. 8274.
- [62] Kinetics and mechanism of controlled free-radical polymerization of styrene and n-butyl acrylate in the presence of an acyclic β-phosphonylated nitroxide / Benoit D., Grimaldi S., Robin S. et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – T. 122, № 25. – C. 5929.
- [63] Factors Influencing the C–O Bond Homolysis of Alkoxyamines: Effects of H– Bonding and Polar Substituents / Marque S., Fischer H., Baier E. et al. // *The Journal of organic chemistry*. – 2001. – T. 66, № 4. – C. 1146.
- [64] Role of the adducted cation in the release of nitroxide end group of controlled polymer in mass spectrometry / Mazarin M., Girod M., Viel S. et al. // *Macromolecules*. – 2009. – T. 42, № 6. – C. 1849.
- [65] Polystyrene-block-poly (vinyl acetate) through the Use of a Switchable RAFT Agent / Benaglia M., Chen M., Chong Y. K. et al. // *Macromolecules*. – 2009. – T. 42, № 24. – C. 9384.
- [66] Universal (switchable) RAFT agents / Benaglia M., Chiefari J., Chong Y. K. et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – T. 131, № 20. – C. 6914.

- [67] Buback M. Chain-length dependence of free-radical termination rate deduced from laser single-pulse experiments / Buback M., Busch M., Kowollik C. // *Macromolecular theory and simulations*. – 2000. – T. 9, № 8. – C. 442.
- [68] Critically evaluated termination rate coefficients for free-radical polymerization: Experimental methods / Barner-Kowollik C., Buback M., Egorov M. et al. // *Progress in polymer science*. – 2005. – T. 30, № 6. – C. 605.
- [69] Warren J. J. Thermochemistry of proton-coupled electron transfer reagents and its implications / Warren J. J., Tronic T. A., Mayer J. M. // *Chemical reviews*. – 2010. – T. 110, № 12. – C. 6961.
- [70] Ananchenko G. S. Decomposition of model alkoxyamines in simple and polymerizing systems. I. 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidinylnitroxide-based compounds / Ananchenko G. S., Fischer H. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2001. – T. 39, № 20. – C. 3604.
- [71] Hydrogen-transfer reaction in nitroxide mediated polymerization of methyl methacrylate: 2, 2-Diphenyl-3-phenylimino-2, 3-dihydroindol-1-yl-oxyl nitroxide (DPAIO) vs. TEMPO / Edeleva M., Marque S. R., Bertin D. et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2008. – T. 46, № 20. – C. 6828.
- [72] Souaille M. Living free radical polymerizations mediated by the reversible combination of transient propagating and persistent nitroxide radicals. The role of hydroxylamine and alkene formation / Souaille M., Fischer H. // *Macromolecules*. – 2001. – T. 34, № 9. – C. 2830.
- [73] Decomposition of model alkoxyamines in simple and polymerizing systems. II. Diastereomeric N-(2-methylpropyl)-N-(1-diethyl-phosphono-2, 2-dimethyl-propyl)-aminoxyl-based compounds / Ananchenko G. S., Souaille M., Fischer H. et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2002. – T. 40, № 19. – C. 3264.
- [74] Synthesis and Characterization of ω -Unsaturated Poly (styrene-*b*-*n*-butyl methacrylate) Block Copolymers Using TEMPO-Mediated Controlled Radical Polymerization / Burguière C., Dourges M.-A., Charleux B. et al. // *Macromolecules*. – 1999. – T. 32, № 12. – C. 3883.
- [75] β -Hydrogen transfer from poly (methyl methacrylate) propagating radicals to the nitroxide SG1: Analysis of the chain-end and determination of the rate constant / Dire C., Bellenev J., Nicolas J. et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2008. – T. 46, № 18. – C. 6333.
- [76] Nitroxide-mediated radical polymerization of styrene: Experimental evidence of chain transfer to monomer / Zetterlund P. B., Saka Y., McHale R. et al. // *Polymer*. – 2006. – T. 47, № 23. – C. 7900.
- [77] Alkoxyamines of Stable Aromatic Nitroxides: N-O vs. C-O Bond Homolysis / Gigmes D., Gaudel-Siri A., Marque S. R. et al. // *Helvetica chimica acta*. – 2006. – T. 89, № 10. – C. 2312.
- [78] Riess G. Micellization of block copolymers / Riess G. // *Progress in polymer science*. – 2003. – T. 28, № 7. – C. 1107.

- [79] Alexandridis P. Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications. / Alexandridis P., Lindman B.: Elsevier Science, 2000.
- [80] Bates F. S. Polymer-polymer phase behavior / Bates F. S. // *Science*. – 1991. – T. 251, № 4996. – C. 898.
- [81] Bates F. S. Block copolymers - Designer soft materials / Bates F. S., Fredrickson G. H. // *Physics Today*. – 1999. – Feb. – T. 52, № 2. – C. 32.
- [82] Periodic area-minimizing surfaces in block copolymers / Thomas E. L., Anderson D. M., Henke C. S. et al. // *Nature*. – 1988. – T. 334, № 6183. – C. 598.
- [83] Polystyrene-dendrimer amphiphilic block copolymers with a generation-dependent aggregation / Van Hest J., Delnoye D., Baars M. et al. // *Science*. – 1995. – T. 268, № 5217. – C. 1592.
- [84] Zhang L. Multiple morphologies of "crew-cut" aggregates of polystyrene-b-poly (acrylic acid) block copolymers / Zhang L., Eisenberg A. // *Science*. – 1995. – T. 268, № 5218. – C. 1728.
- [85] Zhang L. Ion-induced morphological changes in "crew-cut" aggregates of amphiphilic block copolymers / Zhang L., Yu K., Eisenberg A. // *Science*. – 1996. – T. 272, № 5269. – C. 1777.
- [86] Förster S. From self-organizing polymers to nanohybrid and biomaterials / Förster S., Plantenberg T. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. – T. 41, № 5. – C. 688.
- [87] Functional nanomaterials based on block copolymer self-assembly / Kim J. K., Yang S. Y., Lee Y. et al. // *Progress in Polymer Science*. – 2010. – T. 35, № 11. – C. 1325.
- [88] Orilall M. C. Block copolymer based composition and morphology control in nanostructured hybrid materials for energy conversion and storage: solar cells, batteries, and fuel cells / Orilall M. C., Wiesner U. // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – T. 40, № 2. – C. 520.
- [89] Cameron N. S. 1998 EWR Steacie Award Lecture Asymmetric amphiphilic block copolymers in solution: a morphological wonderland / Cameron N. S., Corbierre M. K., Eisenberg A. // *Canadian journal of chemistry*. – 1999. – T. 77, № 8. – C. 1311.
- [90] Zhang L. Multiple morphologies and characteristics of "crew-cut" micelle-like aggregates of polystyrene-b-poly (acrylic acid) diblock copolymers in aqueous solutions / Zhang L., Eisenberg A. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1996. – T. 118, № 13. – C. 3168.
- [91] Zhang L. Formation of crew-cut aggregates of various morphologies from amphiphilic block copolymers in solution / Zhang L., Eisenberg A. // *Polymers for Advanced Technologies*. – 1998. – T. 9, № 10-11. – C. 677.
- [92] Harada A. Supramolecular assemblies of block copolymers in aqueous media as nanocontainers relevant to biological applications / Harada A., Kataoka K. // *Progress in polymer science*. – 2006. – T. 31, № 11. – C. 949.

- [93] Kabanov A. V. Pluronic® block copolymers as novel polymer therapeutics for drug and gene delivery / Kabanov A. V., Batrakova E. V., Alakhov V. Y. // *Journal of controlled release*. – 2002. – T. 82, № 2-3. – C. 189.
- [94] Fate of micelles and quantum dots in cells / Maysinger D., Lovrić J., Eisenberg A. et al. // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 2007. – T. 65, № 3. – C. 270.
- [95] Liu S. Synthesis and aqueous solution behavior of a pH-responsive schizophrenic diblock copolymer / Liu S., Armes S. P. // *Langmuir*. – 2003. – T. 19, № 10. – C. 4432.
- [96] Walther A. Janus particles / Walther A., Müller A. H. // *Soft Matter*. – 2008. – T. 4, № 4. – C. 663.
- [97] Moughton A. O. Multicompartment block polymer micelles / Moughton A. O., Hillmyer M. A., Lodge T. P. // *Macromolecules*. – 2011. – T. 45, № 1. – C. 2.
- [98] Li Z. Control of structure in multicompartment micelles by blending μ -ABC star terpolymers with AB diblock copolymers / Li Z., Hillmyer M. A., Lodge T. P. // *Macromolecules*. – 2006. – T. 39, № 2. – C. 765.
- [99] Block copolymer assembly via kinetic control / Cui H., Chen Z., Zhong S. et al. // *Science*. – 2007. – T. 317, № 5838. – C. 647.
- [100] Helix self-assembly through the coiling of cylindrical micelles / Zhong S., Cui H., Chen Z. et al. // *Soft Matter*. – 2008. – T. 4, № 1. – C. 90.
- [101] Zhang L. Morphogenic effect of added ions on crew-cut aggregates of polystyrene-*b*-poly (acrylic acid) block copolymers in solutions / Zhang L., Eisenberg A. // *Macromolecules*. – 1996. – T. 29, № 27. – C. 8805.
- [102] Shen H. Control of architecture in block-copolymer vesicles / Shen H., Eisenberg A. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2000. – T. 39, № 18. – C. 3310.
- [103] Meller G. Organic electronics. / Meller G., Grasser T.: Springer, 2009.
- [104] Skotheim T. A. Handbook of Conducting Polymers, 2 Volume Set. / Skotheim T. A., Reynolds J.: CRC press, 2007.
- [105] Søndergaard R. R. Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials / Søndergaard R. R., Hösel M., Krebs F. C. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2013. – T. 51, № 1. – C. 16.
- [106] Boudouris B. W. Engineering optoelectronically active macromolecules for polymer-based photovoltaic and thermoelectric devices / Boudouris B. W. // *Current Opinion in Chemical Engineering*. – 2013. – T. 2, № 3. – C. 294.

- [107] Holliday S. Advances in charge carrier mobilities of semiconducting polymers used in organic transistors / Holliday S., Donaghey J. E., McCulloch I. // *Chemistry of Materials*. – 2013. – T. 26, № 1. – C. 647.
- [108] Guo X. Designing π -conjugated polymers for organic electronics / Guo X., Baumgarten M., Müllen K. // *Progress in Polymer Science*. – 2013. – T. 38, № 12. – C. 1832.
- [109] Głowacki E. D. 25th anniversary article: progress in chemistry and applications of functional indigos for organic electronics / Głowacki E. D., Voss G., Sariciftci N. S. // *Advanced Materials*. – 2013. – T. 25, № 47. – C. 6783.
- [110] Redox-responsive polymers for drug delivery: from molecular design to applications / Huo M., Yuan J., Tao L. et al. // *Polymer Chemistry*. – 2014. – T. 5, № 5. – C. 1519.
- [111] Polymers for electronics and spintronics / Bujak P., Kulszewicz-Bajer I., Zagorska M. et al. // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – T. 42, № 23. – C. 8895.
- [112] Redox active gels: synthesis, structures and applications / Sui X., Feng X., Hempenius M. A. et al. // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2013. – T. 1, № 12. – C. 1658.
- [113] Aerobic oxidation catalysis with stable radicals / Cao Q., Dornan L. M., Rogan L. et al. // *Chemical Communications*. – 2014. – T. 50, № 35. – C. 4524.
- [114] Nishide H. Toward flexible batteries / Nishide H., Oyaizu K. // *Science*. – 2008. – T. 319, № 5864. – C. 737.
- [115] Suga T. Rechargeable Batteries Using Robust but Redox Active Organic Radicals / Suga T., Nishide H. // *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds* / Hicks R. G. John Wiley & Sons, 2010. – C. 507.
- [116] Rajca A. From high-spin organic molecules to organic polymers with magnetic ordering / Rajca A. // *Chemistry—A European Journal*. – 2002. – T. 8, № 21. – C. 4834.
- [117] Rajca A. Magnetic ordering in an organic polymer / Rajca A., Wongsriratanakul J., Rajca S. // *Science*. – 2001. – T. 294, № 5546. – C. 1503.
- [118] Redox-responsive branched-bottlebrush polymers for in vivo MRI and fluorescence imaging / Sowers M. A., McCombs J. R., Wang Y. et al. // *Nature communications*. – 2014. – T. 5. – C. 5460.
- [119] Janoschka T. Powering up the future: radical polymers for battery applications / Janoschka T., Hager M. D., Schubert U. S. // *Advanced Materials*. – 2012. – T. 24, № 48. – C. 6397.
- [120] Oyaizu K. Radical polymers for organic electronic devices: a radical departure from conjugated polymers? / Oyaizu K., Nishide H. // *Advanced Materials*. – 2009. – T. 21, № 22. – C. 2339.
- [121] Preparation and magnetic resonance of nitroxide polymers / Griffith O. H., Keana J. F. W., Rottschaefer S. et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1967. – 1967/09/01. – T. 89, № 19. – C. 5072.

- [122] Fast redox of composite electrode of nitroxide radical polymer and carbon with polyacrylate binder / Komaba S., Tanaka T., Ozeki T. et al. // *Journal of Power Sources*. – 2010. – T. 195, № 18. – C. 6212.
- [123] Anionic polymerization of 4-methacryloyloxy-TEMPO using an MMA-capped initiator / Sukegawa T., Omata H., Masuko I. et al. // *ACS Macro Letters*. – 2014. – T. 3, № 3. – C. 240.
- [124] Efficient charge transport of a radical polyether/SWCNT composite electrode for an organic radical battery with high charge-storage density / Sukegawa T., Sato K., Oyaizu K. et al. // *RSC Advances*. – 2015. – T. 5, № 20. – C. 15448.
- [125] Polymers based on stable phenoxyl radicals for the use in organic radical batteries / Jähnert T., Häupler B., Janoschka T. et al. // *Macromolecular rapid communications*. – 2014. – T. 35, № 9. – C. 882.
- [126] Synthesis, characterization, and charge/discharge properties of polynorbornenes carrying 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxy radicals at high density / Katsumata T., Qu J., Shiotsuki M. et al. // *Macromolecules*. – 2008. – T. 41, № 4. – C. 1175.
- [127] Polyacetylene and polynorbornene derivatives carrying TEMPO. Synthesis and properties as organic radical battery materials / Katsumata T., Satoh M., Wada J. et al. // *Macromolecular rapid communications*. – 2006. – T. 27, № 15. – C. 1206.
- [128] Synthesis, characterization, and thin-film properties of 6-oxoverdazyl polymers prepared by ring-opening metathesis polymerization / Paquette J. A., Ezugwu S., Yadav V. et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2016. – T. 54, № 12. – C. 1803.
- [129] Synthesis and properties of polyacetylene and polynorbornene derivatives carrying 2, 2, 5, 5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy moieties / Qu J., Katsumata T., Satoh M. et al. // *Macromolecules*. – 2007. – T. 40, № 9. – C. 3136.
- [130] Poly (7-oxanorbornenes) carrying 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxy (TEMPO) radicals: synthesis and charge/discharge properties / Qu J., Katsumata T., Satoh M. et al. // *Polymer*. – 2009. – T. 50, № 2. – C. 391.
- [131] Syntheses and magnetic properties of poly (phenylacetylenes) carrying a (1-oxido-3-oxy-4, 4, 5, 5-tetramethyl-2-imidazolin-2-yl) group at the meta or para position of the phenyl ring / Fujii A., Ishida T., Koga N. et al. // *Macromolecules*. – 1991. – T. 24, № 5. – C. 1077.
- [132] Synthesis of a novel spirobisnitroxide polymer and its evaluation in an organic radical battery / Nesvadba P., Bugnon L., Maire P. et al. // *Chemistry of Materials*. – 2009. – T. 22, № 3. – C. 783.
- [133] Helical polyacetylenes carrying 2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy and 2, 2, 5, 5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy moieties: Their synthesis, properties, and function / Qu J., Fujii T.,

- Katsumata T. et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2007. – T. 45, № 23. – C. 5431.
- [134] Synthesis and Charge/Discharge Properties of Polyacetylenes Carrying 2, 2, 6, 6-Tetramethyl-1-piperidinoxy Radicals / Qu J., Katsumata T., Satoh M. et al. // *Chemistry–A European Journal*. – 2007. – T. 13, № 28. – C. 7965.
- [135] p-and n-Type Bipolar Redox-Active Radical Polymer: Toward Totally Organic Polymer-Based Rechargeable Devices with Variable Configuration / Suga T., Sugita S., Ohshiro H. et al. // *Advanced Materials*. – 2011. – T. 23, № 6. – C. 751.
- [136] Almubayedh S. Electrosynthesis and characterization of stable radical-functionalized oligo/polythiophenes / Almubayedh S., Chahma M. H. // *New Journal of Chemistry*. – 2015. – T. 39, № 10. – C. 7738.
- [137] A polythiophene derivative bearing TEMPO as a cathode material for rechargeable batteries / Aydın M., Esat B., Kılıç Ç. et al. // *European Polymer Journal*. – 2011. – T. 47, № 12. – C. 2283.
- [138] Synthesis of poly (4-methacryloyloxy-TEMPO) via group-transfer polymerization and its evaluation in organic radical battery / Bugnon L., Morton C. J., Novak P. et al. // *Chemistry of materials*. – 2007. – T. 19, № 11. – C. 2910.
- [139] Nitroxide polymer networks formed by Michael addition: on site-cured electrode-active organic coating / Ibe T., Frings R. B., Lachowicz A. et al. // *Chemical Communications*. – 2010. – T. 46, № 20. – C. 3475.
- [140] Electropolymerized Polythiophenes Bearing Pendant Nitroxide Radicals / Li F., Zhang Y., Kwon S. R. et al. // *ACS Macro Letters*. – 2016. – 2016/03/15. – T. 5, № 3. – C. 337.
- [141] Magnetic and electrical properties of poly (3-radical-substituted thiophene) s / Miyasaka M., Yamazaki T., Tsuchida E. et al. // *Polyhedron*. – 2001. – T. 20, № 11-14. – C. 1157.
- [142] Polymerization of free secondary amine bearing monomers by RAFT polymerization and other controlled radical techniques / Janoschka T., Teichler A., Krieg A. et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2012. – T. 50, № 7. – C. 1394.
- [143] A TEMPO-substituted polyacrylamide as a new cathode material: an organic rechargeable device composed of polymer electrodes and aqueous electrolyte / Koshika K., Chikushi N., Sano N. et al. // *Green Chemistry*. – 2010. – T. 12, № 9. – C. 1573.
- [144] Kurosaki T. Polymers having stable radicals. I. Synthesis of nitroxyl polymers from 4-methacryloyl derivatives of 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine / Kurosaki T., Lee K. W., Okawara M. // *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. – 1972. – T. 10, № 11. – C. 3295.

- [145] Miyazawa T. Synthesis and polymerization of 4-o-vinylbenzyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine / Miyazawa T., Endo T., Okawara M. // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1985. – T. 23, № 5. – C. 1527.
- [146] 6-Oxoverdazyl radical polymers with tunable electrochemical properties / Price J. T., Paquette J. A., Harrison C. S. et al. // *Polymer Chemistry*. – 2014. – T. 5, № 18. – C. 5223.
- [147] Cathode-and anode-active poly (nitroxylstyrene) s for rechargeable batteries: p-and n-type redox switching via substituent effects / Suga T., Pu Y.-J., Kasatori S. et al. // *Macromolecules*. – 2007. – T. 40, № 9. – C. 3167.
- [148] Polyallene with pendant nitroxyl radicals / Zhang X., Li H., Li L. et al. // *Polymer*. – 2008. – T. 49, № 16. – C. 3393.
- [149] Polynitroxides from alkoxyamine monomers: structural and kinetic investigations by solid state NMR / Behrends F., Wagner H., Studer A. et al. // *Macromolecules*. – 2013. – T. 46, № 7. – C. 2553.
- [150] Redox-controlled ‘smart’polyacrylamide solubility / Fu H., Policarpio D. M., Batteas J. D. et al. // *Polymer Chemistry*. – 2010. – T. 1, № 5. – C. 631.
- [151] Schattling P. Multi-responsive copolymers: using thermo-, light-and redox stimuli as three independent inputs towards polymeric information processing / Schattling P., Jochum F. D., Theato P. // *Chemical Communications*. – 2011. – T. 47, № 31. – C. 8859.
- [152] Kunz T. K. Electrodeposition and properties of TEMPO functionalized polythiophene thin films / Kunz T. K., Wolf M. O. // *Polymer Chemistry*. – 2011. – T. 2, № 3. – C. 640.
- [153] Nesvadba P. Radical polymerization in industry / Nesvadba P. // *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*. – 2012.
- [154] Pirrung F. O. Wetting and dispersing agents / Pirrung F. O., Quednau P. H., Auschra C. // *CHIMIA International Journal for Chemistry*. – 2002. – T. 56, № 5. – C. 170.
- [155] Rutsch W. Effects to improve the quality of life: color, performance and protection from ciba Specialty Chemicals / Rutsch W., Cech M. A. // *CHIMIA International Journal for Chemistry*. – 2007. – T. 61, № 1-2. – C. 33.
- [156] Industrial development of reversible-deactivation radical polymerization: is the induction period over? / Destarac M. // *Polymer Chemistry*. – 2018. – T. 9, № 40. – C. 4947.
- [157] Grishin D. F. Controlled radical polymerization: Prospects for application for industrial synthesis of polymers (Review) / Grishin D. F., Grishin I. D. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2011. – December 01. – T. 84, № 12. – C. 2021.
- [158] Holmes P. F. Exploration of polymethacrylate structure–property correlations: Advances towards combinatorial and high-throughput methods for biomaterials discovery / Holmes P. F., Bohrer M., Kohn J. // *Progress in polymer science*. – 2008. – T. 33, № 8. – C. 787.

- [159] Franz J. A. Absolute rate expressions for the abstraction of hydrogen by primary, secondary, and tertiary alkyl radicals from thiophenol / Franz J. A., Bushaw B. A., Alnajjar M. S. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1989. – Т. 111, № 1. – С. 268.
- [160] Doba T. Kinetic applications of electron paramagnetic resonance spectroscopy. 42. Some reactions of the bis (trifluoromethyl) aminoxy radical / Doba T., Ingold K. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1984. – Т. 106, № 14. – С. 3958.
- [161] Nitroxide-Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate Using an SG1-Based Alkoxyamine: How the Penultimate Effect Could Lead to Uncontrolled and Unliving Polymerization / Guillaneuf Y., Gigmes D., Marque S. R. et al. // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2006. – Т. 207, № 14. – С. 1278.
- [162] Simple and efficient synthesis of various alkoxyamines for stable free radical polymerization / Matyjaszewski K., Woodworth B. E., Zhang X. et al. // *Macromolecules*. – 1998. – Т. 31, № 17. – С. 5955.
- [163] Зубенко Д. П. Изучение ключевых реакций в псевдоживой полимеризации для ряда имидазолиновых и имидазолидиновых нитроксильных радикалов: дисс... канд. хим. наук: 01.04.17 / Д. П. Зубенко – Новосибирск, 2008. – 119 с.
- [164] Ito O. Evaluation of addition rates of the thiyl radicals to vinyl monomers by flash photolysis. 2. Substituent effect on addition of substituted benzenethiyl radicals to methyl methacrylate or styrene / Ito O., Matsuda M. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1979. – Т. 101, № 19. – С. 5732.
- [165] Reversible reactions of thiols and thiyl radicals with nitron spin traps / Potapenko D. I., Bagryanskaya E. G., Tsentalovich Y. P. et al. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Т. 108, № 26. – С. 9315.
- [166] Komaromi I. Quantum chemical reaction path and transition state for a model cope (and reverse cope) elimination / Komaromi I., Tronchet J. M. // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1997. – Т. 101, № 19. – С. 3554.
- [167] Intramolecular proton transfer (IPT) in alkoxyamine: a theoretical investigation / Parkhomenko D., Bagryanskaya E. G., Marque S. R. A. et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Т. 15, № 33. – С. 13862.
- [168] 2, 5-Dihydro-1H-imidazole-Based Nitroxides as Prospective Mediators in Living Radical Polymerization / Zubenko D., Kirilyuk I., Roshchupkina G. et al. // *Helvetica chimica acta*. – 2006. – Т. 89, № 10. – С. 2341.
- [169] Laser flash photolysis and CIDNP studies of steric effects on coupling rate constants of imidazolidine nitroxide with carbon-centered radicals, methyl isobutyrate-2-yl and tert-butyl

- propionate-2-yl / Zubenko D., Tsentelovich Y., Lebedeva N. et al. // *The Journal of organic chemistry*. – 2006. – T. 71, № 16. – C. 6044.
- [170] Beuermann S. Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments / Beuermann S., Buback M. // *Progress in Polymer Science*. – 2002. – T. 27, № 2. – C. 191.
- [171] First effective nitroxide-mediated polymerization of methyl methacrylate / Guillaneuf Y., Gigmes D., Marque S. R. et al. // *Macromolecules*. – 2007. – T. 40, № 9. – C. 3108.
- [172] Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 2.. Propagation rate coefficients for methyl methacrylate / Beuermann S., Buback M., Davis T. P. et al. // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1997. – T. 198, № 5. – C. 1545.
- [173] Kinetics and molecular weight evolution during controlled radical polymerization / Chauvin F., Alb A. M., Bertin D. et al. // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2002. – T. 203, № 14. – C. 2029.
- [174] Nitroxide-mediated polymerization: the pivotal role of the k_d value of the initiating alkoxyamine and the importance of the experimental conditions / Chauvin F., Dufils P.-E., Gigmes D. et al. // *Macromolecules*. – 2006. – T. 39, № 16. – C. 5238.
- [175] Solubility of polymethyl methacrylate in organic solvents / Evchuk I. Y., Musii R., Makitra R. et al. // *Russian journal of applied chemistry*. – 2005. – T. 78, № 10. – C. 1576.
- [176] Alkoxyamine C–ON Bond Homolysis: Stereoelectronic Effects / Beaudoin E., Bertin D., Gigmes D. et al. // *European journal of organic chemistry*. – 2006. – T. 2006, № 7. – C. 1755.
- [177] Harrisson S. SG1 nitroxide-mediated polymerization of isoprene: alkoxyamine structure/control relationship and α , ω -chain-end functionalization / Harrisson S., Couvreur P., Nicolas J. // *Macromolecules*. – 2011. – T. 44, № 23. – C. 9230.
- [178] Use of Solvent Effects to Improve Control Over Nitroxide-Mediated Polymerization of Isoprene / Harrisson S., Couvreur P., Nicolas J. // *Macromolecular rapid communications*. – 2012. – T. 33, № 9. – C. 805.
- [179] Bennett J. E. Kinetic electron paramagnetic resonance study of the reactions of t-butylperoxyl radicals in aqueous solution / Bennett J. E. // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1990. – T. 86, № 19. – C. 3247.
- [180] Howard J. Self-reaction of sec-butylperoxy radicals. Confirmation of the Russell mechanism / Howard J., Ingold K. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1968. – T. 90, № 4. – C. 1056.
- [181] Accelerated controlled radical polymerization of methacrylates / Ansong O. E., Jansen S., Wei Y. et al. // *Polymer International*. – 2009. – T. 58, № 1. – C. 54.

- [182] Nitroxides with two pK values—useful spin probes for pH monitoring within a broad range / Kirilyuk I. A., Bobko A. A., Khramtsov V. V. et al. // *Organic & biomolecular chemistry*. – 2005. – Т. 3, № 7. – С. 1269.
- [183] Polar, steric, and stabilization effects in alkoxyamines C–ON bond homolysis: a multiparameter analysis / Bertin D., Gigmes D., Marque S. R. et al. // *Macromolecules*. – 2005. – Т. 38, № 7. – С. 2638.
- [184] Marx L. Synthesis and evaluation of a new polar, TIPNO type nitroxide for “living” free radical polymerization / Marx L., Hemery P. // *Polymer*. – 2009. – Т. 50, № 13. – С. 2752.
- [185] Synthesis of a series of SG1 2-[N-tert-butyl-N-(1-diethoxyphosphoryl-2, 2-dimethylpropyl) aminoxy] based alkoxyamines, SG1-CH(Me)CO₂R, and measurement of the homolysis rate constants of the C-ON bond / Bertin D., Gigmes D., Marque S. et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2004. – Т. 42, № 14. – С. 3504.
- [186] Development of a universal alkoxyamine for “living” free radical polymerizations / Benoit D., Chaplinski V., Braslau R. et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – Т. 121, № 16. – С. 3904.
- [187] Schuler R. H. Oxidation of ascorbate anion by electron transfer to phenoxyl radicals / Schuler R. H. // *Radiation research*. – 1977. – Т. 69, № 3. – С. 417.
- [188] Chatgililoglu C. Rate constants and Arrhenius parameters for the reactions of some carbon-centered radicals with tris (trimethylsilyl) silane / Chatgililoglu C., Dickhaut J., Giese B. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1991. – Т. 56, № 22. – С. 6399.
- [189] Zhao Y. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals / Zhao Y., Truhlar D. G. // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2008. – Т. 120, № 1-3. – С. 215.
- [190] Side reactions of nitroxide-mediated polymerization: N–O versus O–C cleavage of alkoxyamines / Hodgson J. L., Roskop L. B., Gordon M. S. et al. // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – Т. 114, № 38. – С. 10458.
- [191] Ландау Л. Статистическая физика. Часть 1. Изд. 3-е, доп. Теоретическая физика. / Ландау Л., Лифшиц Е.: М.: Наука, 1976. Теоретическая физика.
- [192] Tomasi J Quantum mechanical continuum solvation models / Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // *Chemical reviews*. – 2005. – Т. 105, № 8. – С. 2999.
- [193] Improta R. Quantum mechanical prediction of the magnetic titration curve of a nitroxidespin probe' / Improta R., Scalmani G., Barone V. // *Chemical physics letters*. – 2001. – Т. 336, № 3-4. – С. 349.

- [194] Gaussian 09 Revision A. 1 Gaussian Inc; 2009 / Frisch M., Trucks G., Schlegel H. et al. // *Wallingford CT*.
- [195] Khramtsov V. V. Use of imidazoline nitroxides in studies of chemical reactions ESR measurements of the concentration and reactivity of protons, thiols, and nitric oxide / Khramtsov V. V., Volodarsky L. B. // *Biological magnetic resonance* Springer, 2002. – C. 109.
- [196] Polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of 2, 2-diethyl-4, 5, 5-trimethyl-2, 5-dihydroimidazol-1-oxyl / Pavlovskaya M., Kirilyuk I., Shchepalov A. et al. // *Polymer Science Series B*. – 2008. – T. 50, № 11-12. – C. 356.
- [197] Polymerization of styrene in the presence of nitroxide radicals of the dihydroimidazole series / Lazarev M., Kirilyuk I., Grigor'ev I. et al. // *Polymer Science Series B*. – 2007. – T. 49, № 9-10. – C. 224.
- [198] Li N. C. Deuterium isotope effects on dissociation constants and formation constants / Li N. C., Tang P., Mathur R. // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1961. – T. 65, № 6. – C. 1074.
- [199] Bond dissociation energies and radical stabilization energies: An assessment of contemporary theoretical procedures / Menon A. S., Wood G. P., Moran D. et al. // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2007. – T. 111, № 51. – C. 13638.
- [200] Williams R. pKa data compiled by R Williams. / Williams R., Jencks W., Westheimer F. // URL: https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/pKa_compilation-1-Williams.pdf. – 2004. (дата обращения 28.06.2019)
- [201] Steric and Polar Effects of the Cyclic Nitroxyl Fragment on the C–ON Bond Homolysis Rate Constant / Fischer H., Kramer A., Marque S. R. et al. // *Macromolecules*. – 2005. – T. 38, № 24. – C. 9974.
- [202] Fischer H. Re-formation Reaction of Cyclic Nitroxide-Based Alkoxyamines: Steric and Polar/Stabilization Effects / Fischer H., Marque S. R., Nesvadba P. // *Helvetica chimica acta*. – 2006. – T. 89, № 10. – C. 2330.
- [203] Marque S. Influence of the nitroxide structure on the homolysis rate constant of alkoxyamines: A Taft–Ingold analysis / Marque S. // *The Journal of organic chemistry*. – 2003. – T. 68, № 20. – C. 7582.
- [204] New experimental procedure to determine the recombination rate constants between nitroxides and macroradicals / Guillaneuf Y., Bertin D., Castignolles P. et al. // *Macromolecules*. – 2005. – T. 38, № 11. – C. 4638.
- [205] Sobek J. Entropy control of the cross-reaction between carbon-centered and nitroxide radicals / Sobek J., Martschke R., Fischer H. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – T. 123, № 12. – C. 2849.

- [206] Long-range polar and steric effects in propionate-SG1-type alkoxyamines (SG1-CHMeCOOX): a multiparameter analysis / Ananchenko G., Beaudoin E., Bertin D. et al. // *Journal of physical organic chemistry*. – 2006. – Т. 19, № 4. – С. 269.
- [207] Nitroxide-mediated radical polymerization/increase of steric demand in nitroxides. How much is too much? / Siegenthaler K. O., Studer A. // *Macromolecules*. – 2006. – Т. 39, № 4. – С. 1347.
- [208] Effect of the Carboxylate Salt on the C-ON Bond Homolysis of SG1-Based Alkoxyamines / Bertin D., Gigmes D., Marque S. R. et al. // *ChemPhysChem*. – 2008. – Т. 9, № 2. – С. 272.
- [209] Bremond P. First proton triggered C-ON bond homolysis in alkoxyamines / Bremond P., Marque S. R. A. // *Chemical Communications*. – 2011. – Т. 47, № 14. – С. 4291.
- [210] Bond dissociation energies and radical stabilization energies associated with substituted methyl radicals / Henry D. J., Parkinson C. J., Mayer P. M. et al. // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2001. – Т. 105, № 27. – С. 6750.
- [211] NBO 5.0 / Glendening E., Badenhoop J., Reed A. et al. // *Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI*. – 2001. – Режим доступа: <http://www.chem.eisc.edu/~nbo5>.
- [212] Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. / Pauling L.: Cornell university press Ithaca, NY, 1960.
- [213] Linear free-energy relationships for the alkyl radical affinities of nitroxides: A theoretical study / Hodgson J. L., Yeh Lin C., Coote M. L. et al. // *Macromolecules*. – 2010. – Т. 43, № 8. – С. 3728.
- [214] Polymer Handbook. Под ред. Brandrup J. и др. – 4 изд.: Wiley, 2003. – 2336 с.
- [215] Constants of chain growth and stopping reaction-rates in radical polymerization of acrylamides in solvent mixtures / Osmanov T. O., Gromov V. F., Khomikovskii P. M. et al. // *Doklady Akademii Nauk Sssr*. – 1978. – Т. 240, № 4. – С. 910.
- [216] Goto A. Kinetic study on nitroxide-mediated free radical polymerization of tert-butyl acrylate / Goto A., Fukuda T. // *Macromolecules*. – 1999. – Т. 32, № 3. – С. 618.
- [217] Synthesis and evaluation of a functional, water-and organo-soluble nitroxide for “living” free radical polymerization / Nicolaÿ R., Marx L., Hémerly P. et al. // *Macromolecules*. – 2007. – Т. 40, № 17. – С. 6067.
- [218] Phan T. N. Synthesis of water-soluble homopolymers and block copolymers in homogeneous aqueous solution via nitroxide-mediated polymerization / Phan T. N., Bertin D. // *Macromolecules*. – 2008. – Т. 41, № 5. – С. 1886.
- [219] Hydrogen-Bonding Effects for the C-ON Bond Homolysis and Reformation Reactions of Alkoxyamines / Bagryanskaya E. G., Brémond P., Butscher T. et al. // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2015. – Т. 216, № 5. – С. 475.

- [220] How intramolecular hydrogen bonding (IHB) controls the C-ON bond homolysis in alkoxyamines / Audran G., Bikanga R., Bremond P. et al. // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2017. – Oct. – T. 15, № 39. – C. 8425.
- [221] How intramolecular hydrogen bonding (IHB) controls the C-ON bond homolysis in alkoxyamines / Audran G., Bikanga R., Brémond P. et al. // *Organic & biomolecular chemistry*. – 2017. – T. 15, № 39. – C. 8425.
- [222] Nkolo P. Synthèse et étude physico-chimique de nouvelles alkoxyamines activables pour la lutte contre le paludisme / Supervisor Audran P. G.; Aix-Marseille University. – Marseille, 2017.
- [223] Imidazoline nitroxide-mediated radical polymerization of styrene / Li J. A., Zhu X. L., Zhu J. et al. // *Journal of Macromolecular Science Part a-Pure and Applied Chemistry*. – 2007. – Jan. – T. 44, № 1. – C. 41.
- [224] Versatile approach to activation of alkoxyamine homolysis by 1,3-dipolar cycloaddition for efficient and safe nitroxide mediated polymerization / Edeleva M., Morozov D., Parkhomenko D. et al. // *Chemical Communications*. – 2019. – Jan. – T. 55, № 2. – C. 190.
- [225] Computational thermochemistry: scale factor databases and scale factors for vibrational frequencies obtained from electronic model chemistries / Alecu I., Zheng J., Zhao Y. et al. // *Journal of chemical theory and computation*. – 2010. – T. 6, № 9. – C. 2872.
- [226] A well-defined block copolymer synthesis via living cationic polymerization and nitroxide-mediated polymerization using carboxylic acid-based alkoxyamines as a dual initiator / Le D., Phan T. N., Autissier L. et al. // *Polymer Chemistry*. – 2016. – T. 7, № 8. – C. 1659.
- [227] C-ON bond homolysis in alkoxyamines. Part 12: the effect of the para-substituent in the 1-phenylethyl fragment / Audran G., Brémond P., Joly J.-P. et al. // *Organic & biomolecular chemistry*. – 2016. – T. 14, № 14. – C. 3574.
- [228] Souaille M. Kinetic conditions for living and controlled free radical polymerizations mediated by reversible combination of transient propagating and persistent radicals: The ideal mechanism / Souaille M., Fischer H. // *Macromolecules*. – 2000. – T. 33, № 20. – C. 7378.
- [229] H-transfer reaction during decomposition of N-(2-methylpropyl)-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl)-N-oxyl (SG1)-based alkoxyamines / Edeleva M., Marque S. R., Kabaytaev K. et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2013. – T. 51, № 6. – C. 1323.
- [230] Nitroxide radical polymer/carbon-nanotube-array electrodes with improved C-rate performance in organic radical batteries / Lin C.-H., Lee J.-T., Yang D.-R. et al. // *RSC Advances*. – 2015. – T. 5, № 42. – C. 33044.
- [231] High-rate capable organic radical cathodes for lithium rechargeable batteries / Nakahara K., Iriyama J., Iwasa S. et al. // *Journal of Power Sources*. – 2007. – 2007/03/20/. – T. 165, № 2. – C. 870.

- [232] Emerging N-Type Redox-Active Radical Polymer for a Totally Organic Polymer-Based Rechargeable Battery / Suga T., Ohshiro H., Sugita S. et al. // *Advanced Materials*. – 2009. – T. 21, № 16. – C. 1627.
- [233] Zhang K. Stable organic radical polymers: synthesis and applications / Zhang K., Monteiro M. J., Jia Z. // *Polymer Chemistry*. – 2016. – T. 7, № 36. – C. 5589.
- [234] Direct access to biocompatible nitroxide containing polymers / Lang C., Barner L., Blinco J. P. et al. // *Polymer Chemistry*. – 2018. – T. 9, № 11. – C. 1348.
- [235] Efficient dynamic nuclear polarization at 800 MHz/527 GHz with trityl-nitroxide biradicals / Mathies G., Caporini M. A., Michaelis V. K. et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – T. 54, № 40. – C. 11770.
- [236] Trityl-based alkoxyamines as NMP controllers and spin-labels / Audran G., Bagryanskaya E. G., Brémond P. et al. // *Polymer chemistry*. – 2016. – T. 7, № 42. – C. 6490.
- [237] Radical polymerization of radical-labeled monomers: The triarylmethyl-based radical monomer as an example / Edeleva M. V., Marque S. R., Rogozhnikova O. Y. et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2018. – T. 56, № 23. – C. 2656.
- [238] Structural Factors Controlling the Spin–Spin Exchange Coupling: EPR Spectroscopic Studies of Highly Asymmetric Trityl–Nitroxide Biradicals / Liu Y., Villamena F. A., Rockenbauer A. et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – 2013/02/13. – T. 135, № 6. – C. 2350.
- [239] Generation of Trityl Radicals by Nucleophilic Quenching of Tris(2,3,5,6-tetrathiaaryl)methyl Cations and Practical and Convenient Large-Scale Synthesis of Persistent Tris(4-carboxy-2,3,5,6-tetrathiaaryl)methyl Radical / Rogozhnikova O. Y., Vasiliev V. G., Troitskaya T. I. et al. // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – T. 2013, № 16. – C. 3347.
- [240] Scheirs J. Modern fluoropolymers: high performance polymers for diverse applications. / Scheirs J.: Wiley, 1997.
- [241] Fluoropolymers 1: Synthesis and 2: Properties / Hougham G., Cassidy P., Johns K. et al. // New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. – 1999.
- [242] Yuan Y. Surface Enrichment of Poly(trifluorovinyl ether)s in Polystyrene Blends / Yuan Y., Shoichet M. S. // *Macromolecules*. – 2000. – 2000/06/01. – T. 33, № 13. – C. 4926.
- [243] Feiring A. E. Synthesis of Soluble Fluorinated Vinyl Ether Copolymers by Ionic Addition of Fluoroolefins to Poly(vinyl alcohol) / Feiring A. E., Wonchoba E. R. // *Macromolecules*. – 1998. – 1998/10/01. – T. 31, № 20. – C. 7103.
- [244] Jariwala C. P. Syntheses, polymerization, and characterization of novel semifluorinated methacrylates, including novel liquid-crystalline materials / Jariwala C. P., Mathias L. J. // *Macromolecules*. – 1993. – 1993/09/01. – T. 26, № 19. – C. 5129.

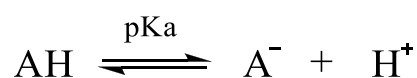
- [245] Preparation and Surface Properties of Acrylic Polymers Containing Fluorinated Monomers / Thomas R. R., Anton D. R., Graham W. F. et al. // *Macromolecules*. – 1997. – 1997/05/01. – T. 30, № 10. – C. 2883.
- [246] Films Containing Reactive Mixtures of Perfluoroalkylethyl Methacrylate Copolymers and Fluorinated Isocyanates: Synthesis and Surface Properties / Thomas R. R., Anton D. R., Graham W. F. et al. // *Macromolecules*. – 1998. – 1998/07/01. – T. 31, № 14. – C. 4595.
- [247] Ameduri B. Use of telechelic fluorinated diiodides to obtain well-defined fluoropolymers / Ameduri B., Boutevin B. // *Journal of fluorine chemistry*. – 1999. – T. 100, № 1-2. – C. 97.
- [248] New functionalization method for radiation curable polyurethanes containing pendant acrylate groups / Couvret D., Brosse J.-C., Chevalier S. et al. // *European polymer journal*. – 1991. – T. 27, № 2. – C. 193.
- [249] Boutevin B. Synthesis and properties of fluorinated diols / Boutevin B., Robin J. J. // *Polymer Synthesis Oxidation Processes*. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1992. – C. 105.
- [250] Améduri B. Synthesis and applications of fluorinated telechelic monodispersed compounds / Améduri B., Boutevin B. // *Polymer Synthesis Oxidation Processes*. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1992. – C. 133.
- [251] Hopken J. Low-surface-energy polystyrene / Hopken J., Moller M. // *Macromolecules*. – 1992. – 1992/03/01. – T. 25, № 5. – C. 1461.
- [252] Shimizu T. Modern fluoropolymers / Shimizu T. // *by, John Wiley & Sons, New York*. – 1997. – C. 507.
- [253] Améduri B. Use of fluorinated organic compounds in living radical polymerizations / Lacroix-Desmazes P., Améduri B., Boutevin B. // *Collection of Czechoslovak chemical communications*. – 2002. – T. 67, № 10. – C. 1383.
- [254] Atom Transfer Radical Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide / Xia J., Johnson T., Gaynor S. G. et al. // *Macromolecules*. – 1999. – 1999/07/27. – T. 32, № 15. – C. 4802.
- [255] Gaynor S. G. Step-Growth Polymers as Macroinitiators for “Living” Radical Polymerization: Synthesis of ABA Block Copolymers / Gaynor S. G., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. – 1997. – 1997/07/01. – T. 30, № 14. – C. 4241.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Равновесия в растворах алкоксиаминов, содержащих протонируемые функциональные группы.

Определение констант pK_a функциональных групп

Рассмотрим реакцию протонирования:



Константа кислотности K_a определяется следующим выражением:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad (1)$$

Выражение (1) совместно с определением величин pK_a и pH (2) позволяет получить выражение (3), связывающее концентрации протонированной [AH] и депротонированной [A⁻] форм при разных значениях pH среды.

$$pK_a = -\log K_a \quad \text{и} \quad pH = -\log[H^+] \quad (2)$$

$$[AH] = [A^-] \cdot 10^{pK_a - pH} \quad (3)$$

Соединения с 2 протонируемыми группами

Здесь и далее будем считать, что протонирование исследуемого соединения происходит ступенчатым образом, и значение константы pK_a одной функциональной группы не зависит от протонированного состояния других функциональных групп исследуемого соединения. Если молекула A^2 имеет в своём составе 2 протонируемых центра, всего в растворе при разных значениях pH могут присутствовать до 4 разных протонированных формы (Рисунок П1).

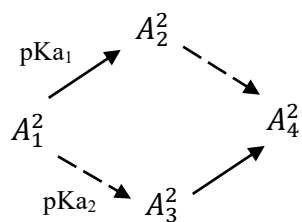


Рисунок III

Используя выражение (3), получим выражения связывающие концентрации протонированной формы A_i^2 и полностью депротонированной формы A_1^2 :

$$[A_2^2] = [A_1^2] \cdot 10^{pK_{a1} - pH}$$

$$[A_3^2] = [A_1^2] \cdot 10^{pK_{a2} - pH}$$

$$[A_4^2] = [A_2^2] \cdot 10^{pK_{a2} - pH} = [A_1^2] \cdot 10^{pK_{a1} - pH} \cdot 10^{pK_{a2} - pH}$$

Эти выражения в совокупности с уравнением материального баланса $\sum_{i=1}^4 A_i^2 = A^2$ позволяют найти набор уравнений (4), определяющий концентрационную зависимость протонированных форм A_i^2 от pH.

$$\begin{aligned}
 A_1^2 &= A^2 \frac{1}{(1 + 10^{pK_{a1} - pH}) \cdot (1 + 10^{pK_{a2} - pH})} \\
 A_2^2 &= A^2 \frac{10^{pK_{a1} - pH}}{(1 + 10^{pK_{a1} - pH}) \cdot (1 + 10^{pK_{a2} - pH})} \\
 A_3^2 &= A^2 \frac{10^{pK_{a2} - pH}}{(1 + 10^{pK_{a1} - pH}) \cdot (1 + 10^{pK_{a2} - pH})} \\
 A_4^2 &= A^2 \frac{10^{pK_{a1} - pH} \cdot 10^{pK_{a2} - pH}}{(1 + 10^{pK_{a1} - pH}) \cdot (1 + 10^{pK_{a2} - pH})}
 \end{aligned} \tag{4}$$

Соединения с 3 протонируемыми группами

В случае, когда соединение A^3 имеет в своём составе 3 функциональные группы, способные к протонированию, до 8 разных протонированных форм может существовать в растворе в зависимости от pH (Рисунок П2).

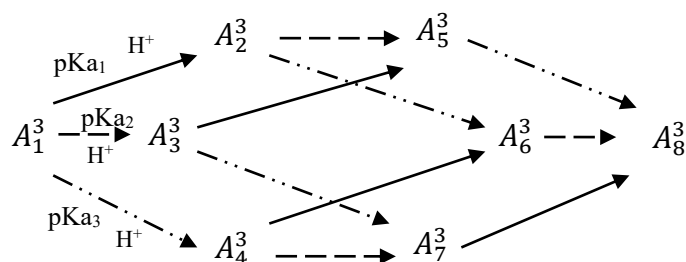


Рисунок П2

Аналогично рассмотренному выше случаю, получим набор уравнений (5), определяющий концентрационную зависимость протонированных форм A_i^3 от рН:

$$\begin{aligned}
 A_1^3 &= A^3 \frac{1}{(1+10^{pKa_1-pH}) \cdot (1+10^{pKa_2-pH}) \cdot (1+10^{pKa_3-pH})} \\
 A_2^3 &= A^3 \frac{10^{pKa_1-pH}}{(1+10^{pKa_1-pH}) \cdot (1+10^{pKa_2-pH}) \cdot (1+10^{pKa_3-pH})} \\
 A_3^3 &= A^3 \frac{10^{pKa_2-pH}}{(1+10^{pKa_1-pH}) \cdot (1+10^{pKa_2-pH}) \cdot (1+10^{pKa_3-pH})} \\
 A_4^3 &= A^3 \frac{10^{pKa_3-pH}}{(1+10^{pKa_1-pH}) \cdot (1+10^{pKa_2-pH}) \cdot (1+10^{pKa_3-pH})} \\
 A_5^3 &= A^3 \frac{10^{pKa_1-pH} \cdot 10^{pKa_2-pH}}{(1+10^{pKa_1-pH}) \cdot (1+10^{pKa_2-pH}) \cdot (1+10^{pKa_3-pH})} \\
 A_6^3 &= A^3 \frac{10^{pKa_1-pH} \cdot 10^{pKa_3-pH}}{(1+10^{pKa_1-pH}) \cdot (1+10^{pKa_2-pH}) \cdot (1+10^{pKa_3-pH})} \\
 A_7^3 &= A^3 \frac{10^{pKa_2-pH} \cdot 10^{pKa_3-pH}}{(1+10^{pKa_1-pH}) \cdot (1+10^{pKa_2-pH}) \cdot (1+10^{pKa_3-pH})} \\
 A_8^3 &= A^3 \frac{10^{pKa_1-pH} \cdot 10^{pKa_2-pH} \cdot 10^{pKa_3-pH}}{(1+10^{pKa_1-pH}) \cdot (1+10^{pKa_2-pH}) \cdot (1+10^{pKa_3-pH})} \quad (5)
 \end{aligned}$$

Когда известны выражения для концентрации отдельных форм, можно получить зависимость химического сдвига от рН, если известны химические сдвиги сигналов отдельных форм – (6).

$$\delta = \sum_i A_i \delta_i \quad (6)$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

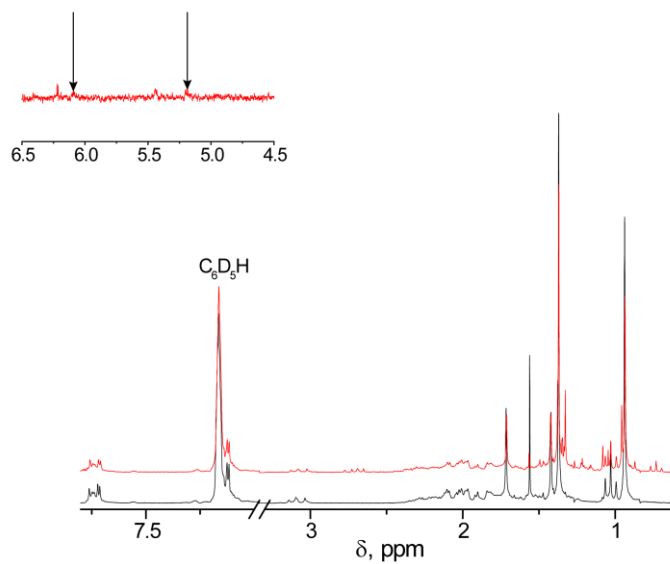
Механизм и кинетика разложения 15b.

Рисунок ПЗ. – ¹H ЯМР спектры, зарегистрированные до и после термолиза раствора алкоксиамина **15b** при 78°C в отсутствие тиофенола. Стрелками показано отсутствие сигналов алкена **b(-H)**.

Теоретическое исследование влияния рН на скорости гомолиза алкоксиаминов

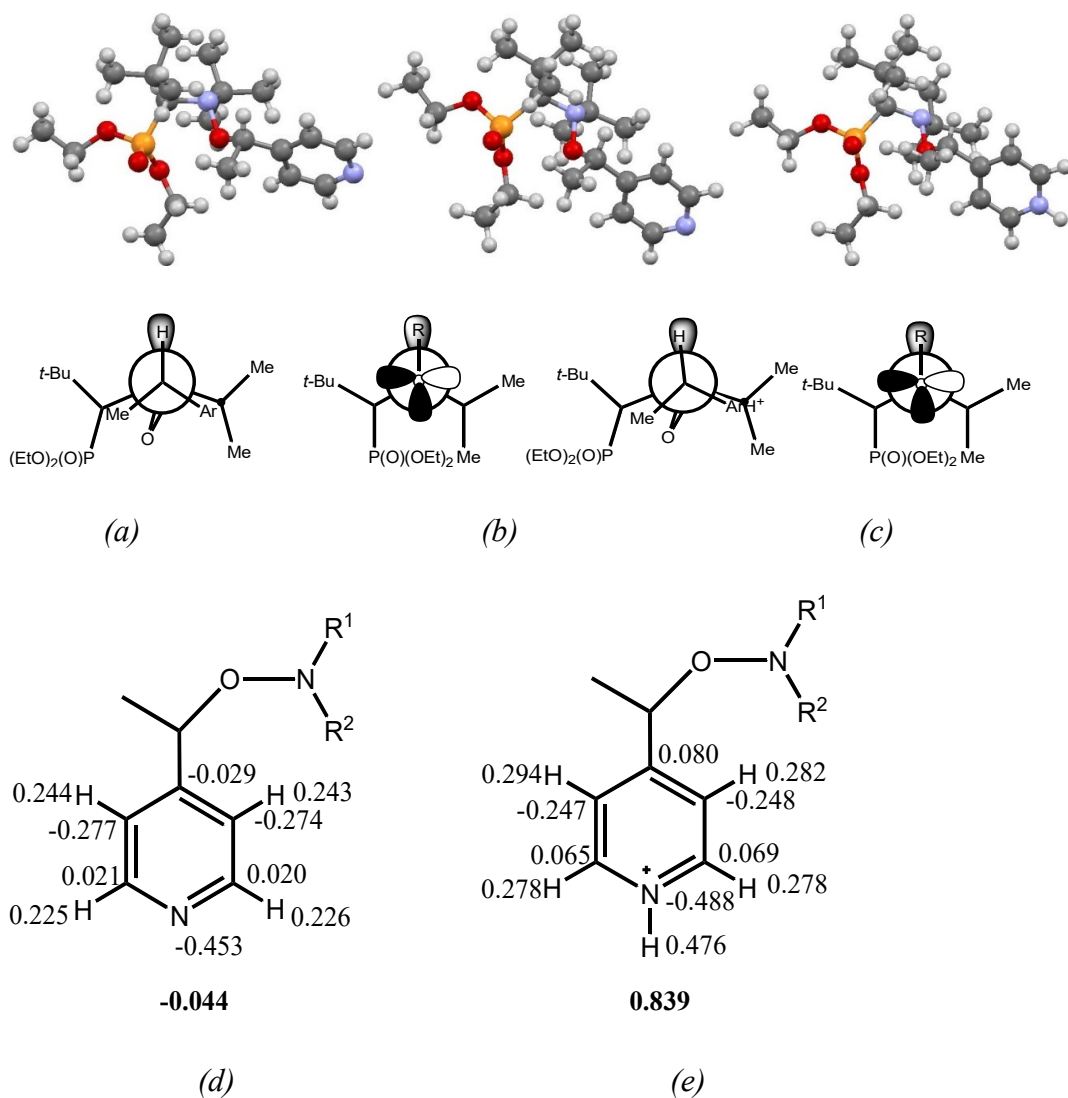


Рисунок 14. – (a) структура *RR/SS* диастереоизомера **3I** по данным рентгеноструктурного анализа. *B3LYP/6-31+G(d,p)* оптимизированные структуры и Ньюмановские проекции депротонированной (b) и протонированной (c) форм *RR/SS* диастереоизомера **3I**. атомные заряды ароматической группы для депротонированной (d) и протонированной (e) форм **3I**, рассчитанные методом NBO анализа

Таблица III – Геометрические параметры реакционного центра реакции гомолиза (длина связи l , межатомное расстояние d , валентный угол α и торсионный угол θ), а также энергия Гиббса реакции гомолиза для протонированной и депротонированной форм **3I**, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d,p)

	RSA ^b	I	II
Длина связи l (Å)			
C3—O2	1.446	1.452	1.431
N1—O2	1.461	1.454	1.467
Межатомное расстояние d (Å)			
C3••••N1	2.428	2.431	2.407
Валентный угол α (°)			
<NOC>	113.3	113.5	112.3
Торсионный угол θ (°)			
<NOCH>	10.5	10.9	6.8
< $n(sp^2)$ NOC> ^a	2.0	6.6	-9.6

^a $\langle nNOC \rangle = \langle C12NOC \rangle - 120^\circ$

^b данные рентгеноструктурного анализа

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Данные ^1H и ^{31}P ЯМР для КС на основе ионов меди и алкоксиаминов *3k*, *3m*

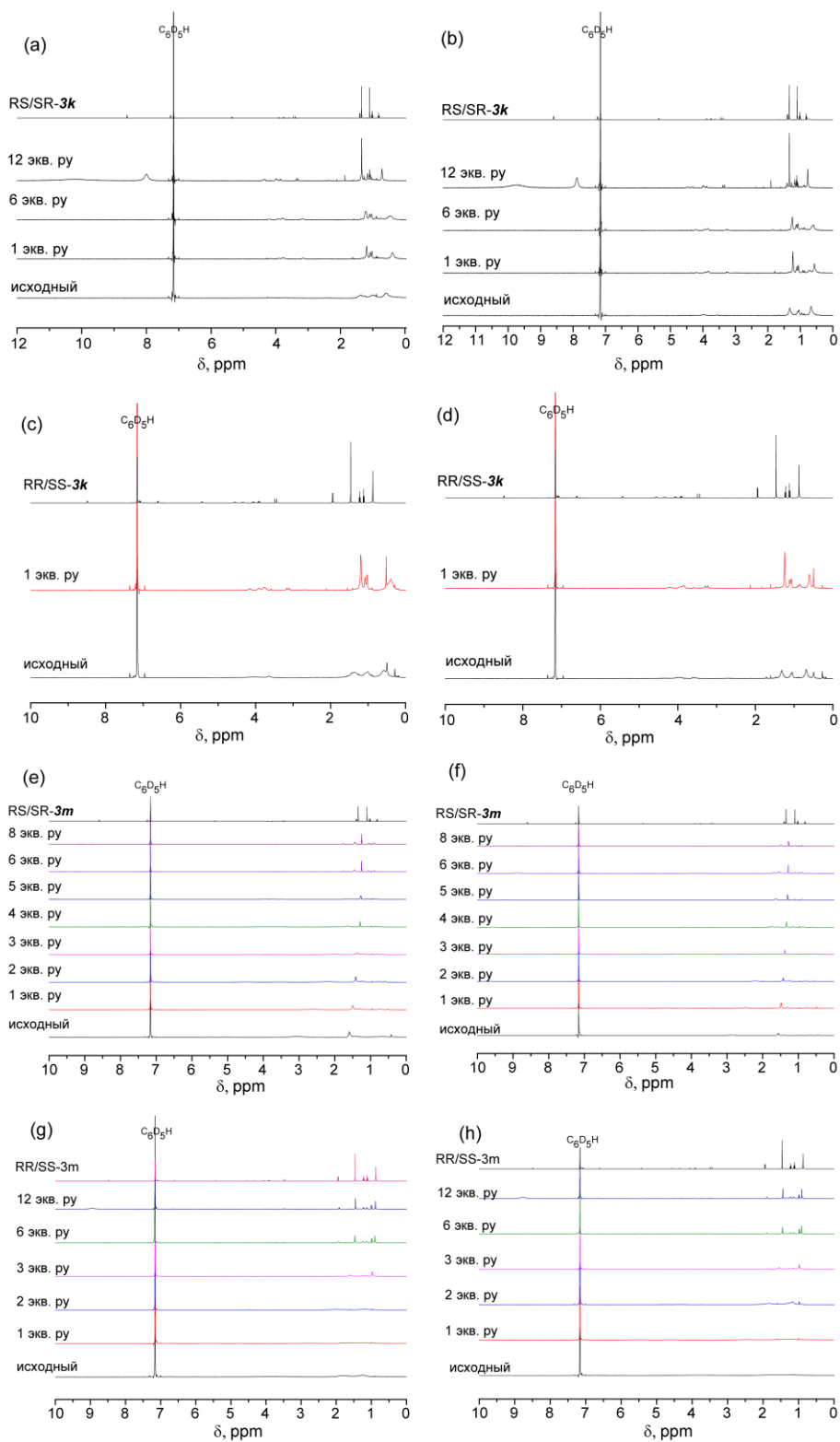


Рисунок П5 – ^1H ЯМР Cu-RSSR-3k (a и b), Cu-RR/SS-3k (c и d), Cu-RS/SR-3m (e и f) и Cu-(RR/SS)-3m (g и h) при комнатной температуре (слева) и при 60°C (справа).

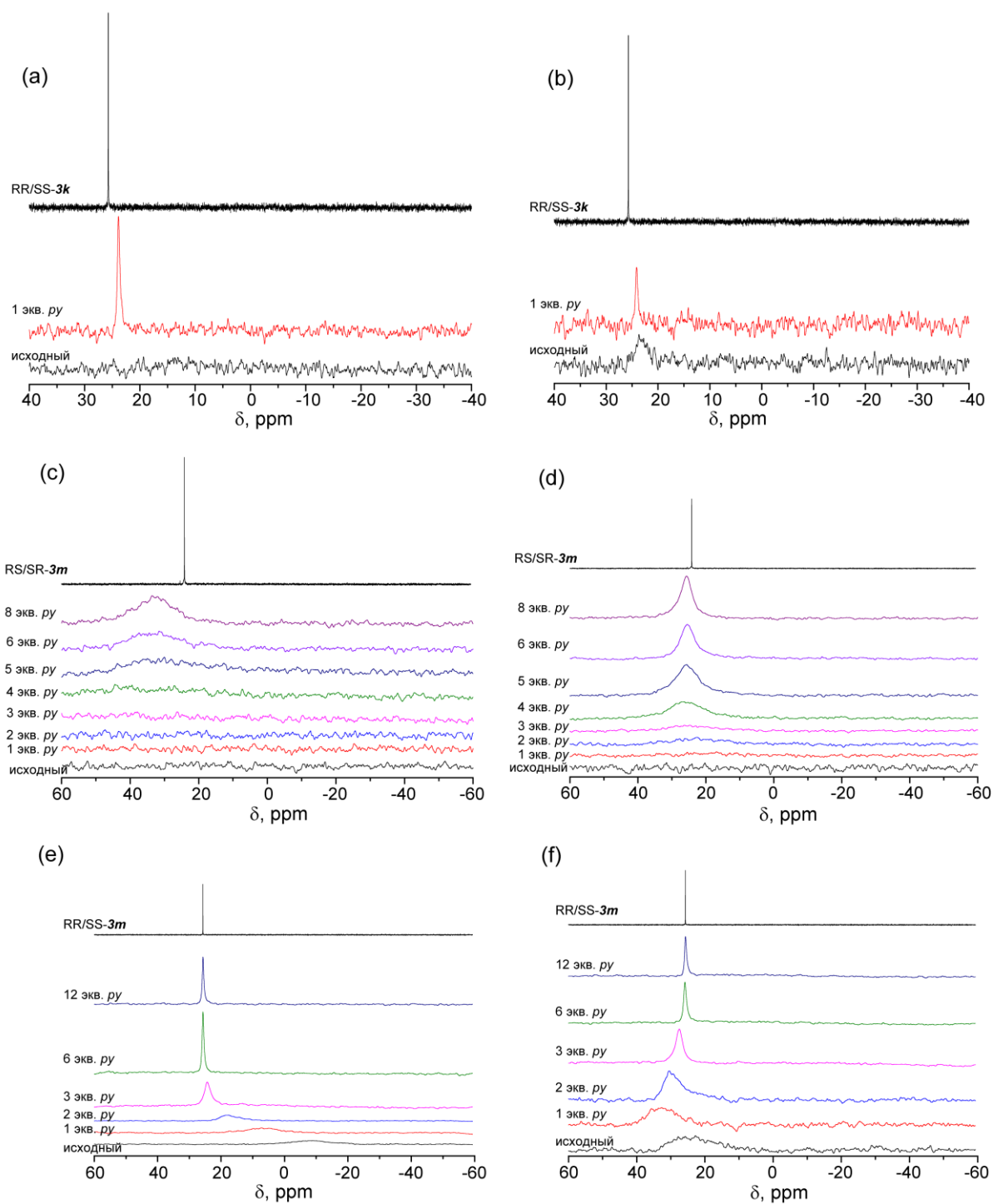


Рисунок П6 – ^{31}P ЯМР Cu-RR/SS-3k (a и b), Cu-RS/SR-3m (c и d), и Cu-(RR/SS)-3m (e и f) при комнатной температуре (слева) и при 60°C (справа).

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Данные ^1H и ^{31}P ЯМР для КС на основе ионов цинка и алкоксиаминов *3l*, *3m*

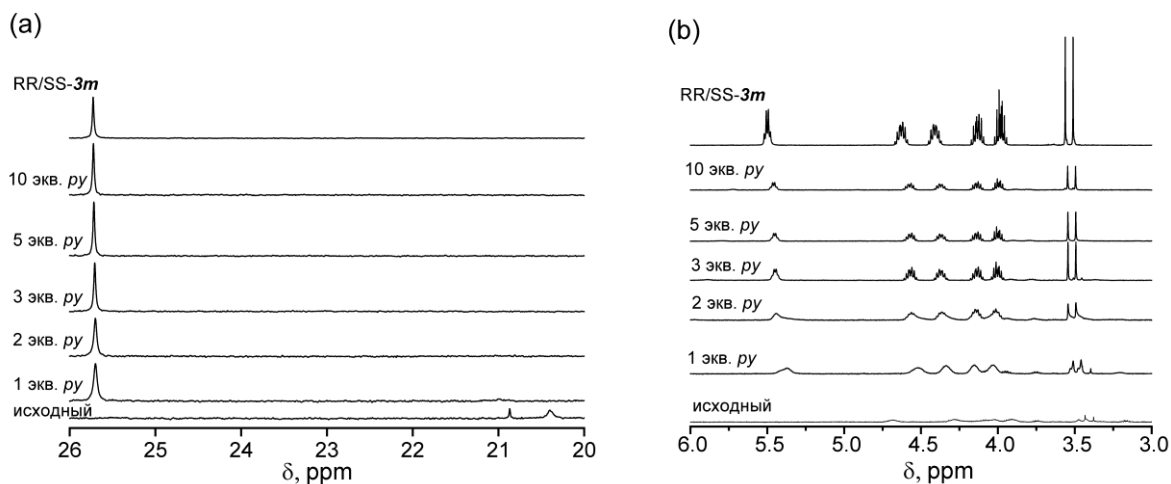


Рисунок П7. – ^{31}P ЯМР (a) и ^1H ЯМР, область 5.75-3 ppm (b) $(\text{Zn-RR/SS-3m}-(\text{H}_2\text{O})_2)_2$ КС, КС в присутствии различных количеств пиридина и для *3m*.

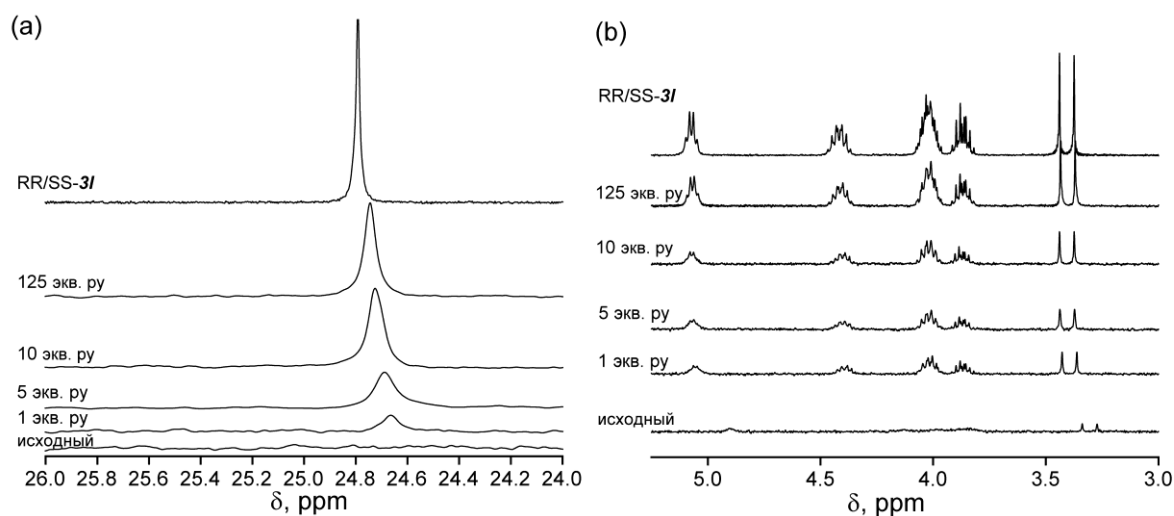


Рисунок П8. – ^{31}P ЯМР (a) и ^1H ЯМР, область 5.25-3 ppm (b) Zn-RR/SS-3l , КС в присутствии различного количества пиридина и чистого RR/SS-3l.

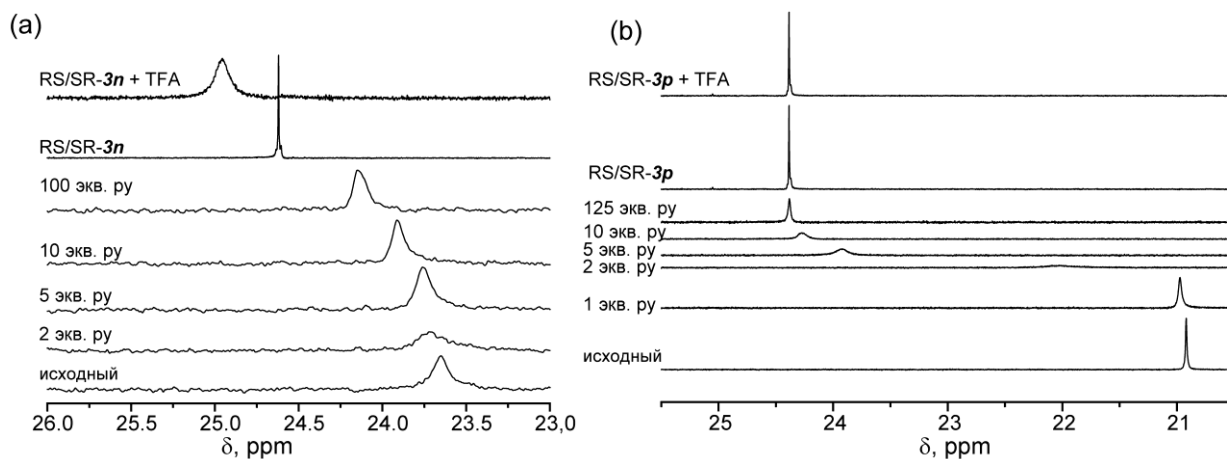


Рисунок П9. — ^{31}P ЯМР КС $[\text{Zn}-(\text{RS}/\text{SR}-\mathbf{3n})]$ (a) и $[(\text{Zn})_3(\text{RS}/\text{SR}-\mathbf{3p})_2]$ (b) в растворе C_6D_6 (0.02 M) с различным количеством пиридина в качестве конкурентного комплексообразователя, растворов чистых $\mathbf{3n}$ (a) и $\mathbf{3p}$ (b) и алкоксиаминов в присутствии 1 экв трифторуксусной кислоты.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

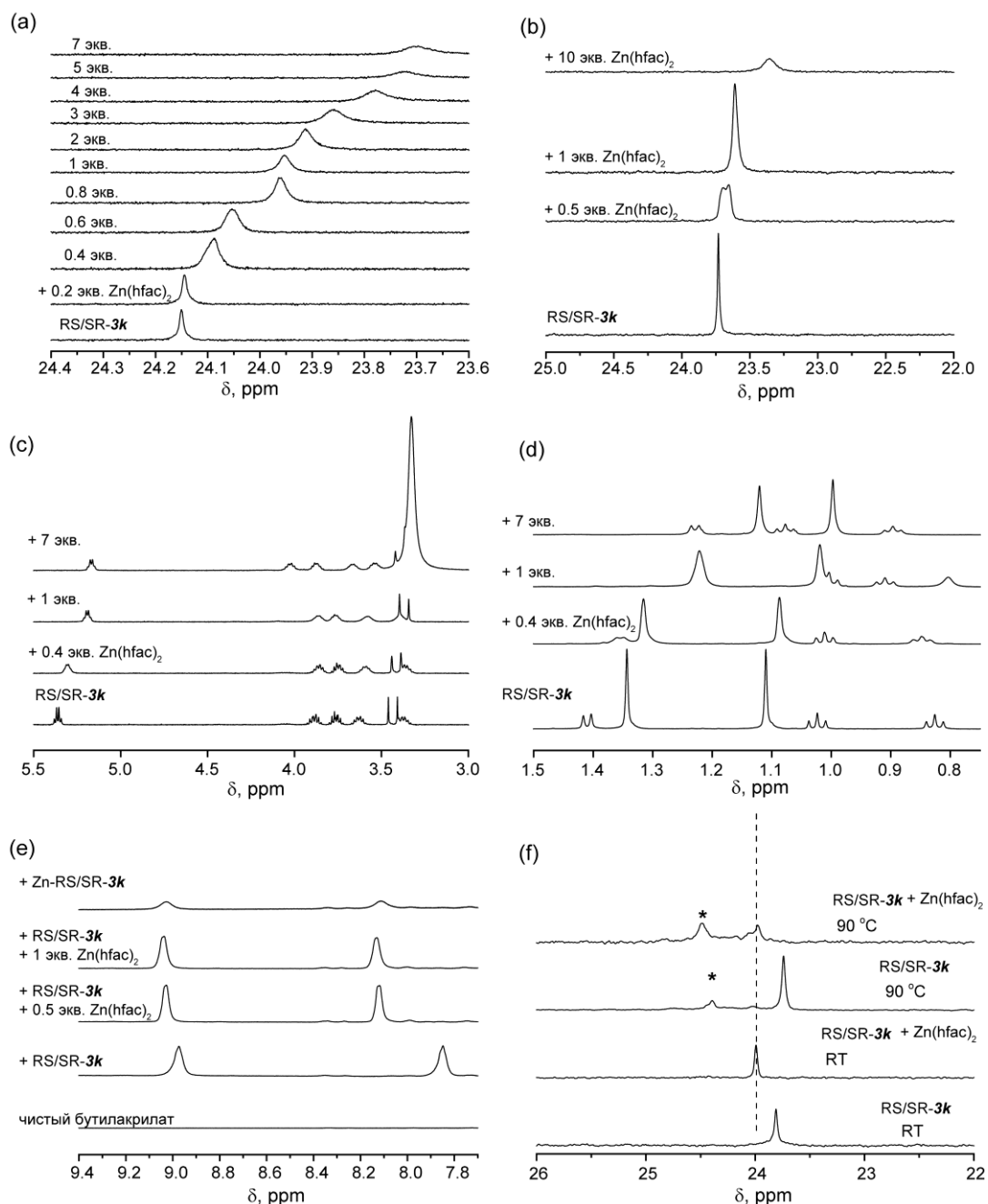
In situ образование КС гексафторацетилацетоната цинка и алкоксиаминов 3k

Рисунок III.0. — ³¹P ЯМР алкоксиамина RS/SR-3k при добавлении of Zn(hfac)₂: (a) в C₆D₆, (b) в стироле до проведения эксперимента ПКНР. ¹H ЯМР: (c) зона 1.5–0.75 ppm, (d) 5.5–3.0 ppm алкоксиамина RS/SR-3k при добавлении of Zn(hfac)₂ в C₆D₆. (e) ¹H ЯМР, зона 9.9–7.7 ppm алкоксиамина RS/SR-3k при добавлении of Zn(hfac)₂ в бутил акрилате. (f) ³¹P ЯМР алкоксиамина RS/SR-3k при добавлении of Zn(hfac)₂ в бутил акрилате при различной температуре. (*) отмечены продукты термического разложения алкоксиамина.

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Измерение кинетики гомолиза комплексных форм алкоксиаминов. Влияние структуры КС на константы скорости гомолиза. Управление скоростью гомолиза КС алкоксиаминов посредством конкурентного комплексообразования.

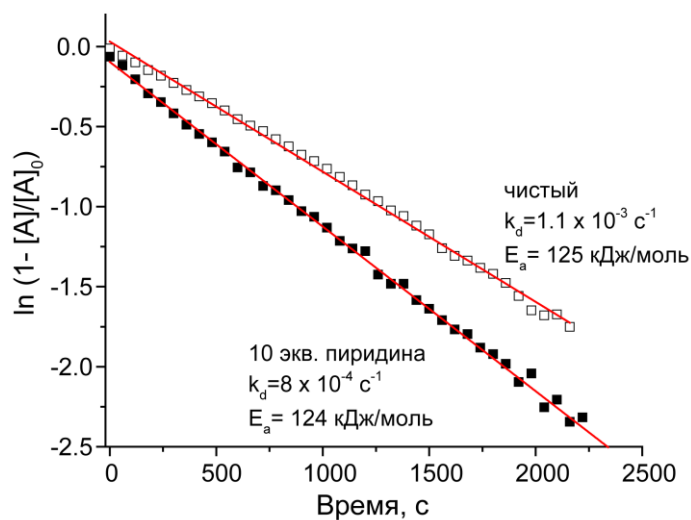


Рисунок III – Экспериментальные кинетики гомолиза Zn-RSSR-3k для чистого КС и в присутствии 10 экв пиридина.

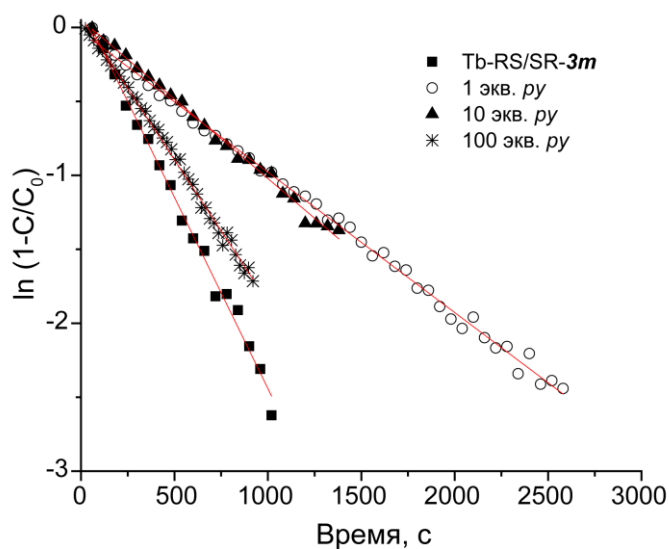


Рисунок III2. – Экспериментальные кинетики гомолиза Tb-RSSR-3m в присутствии различного количества пиридина.

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

Влияние In situ образование КС на кинетику гомолиза алкоксиаминов.

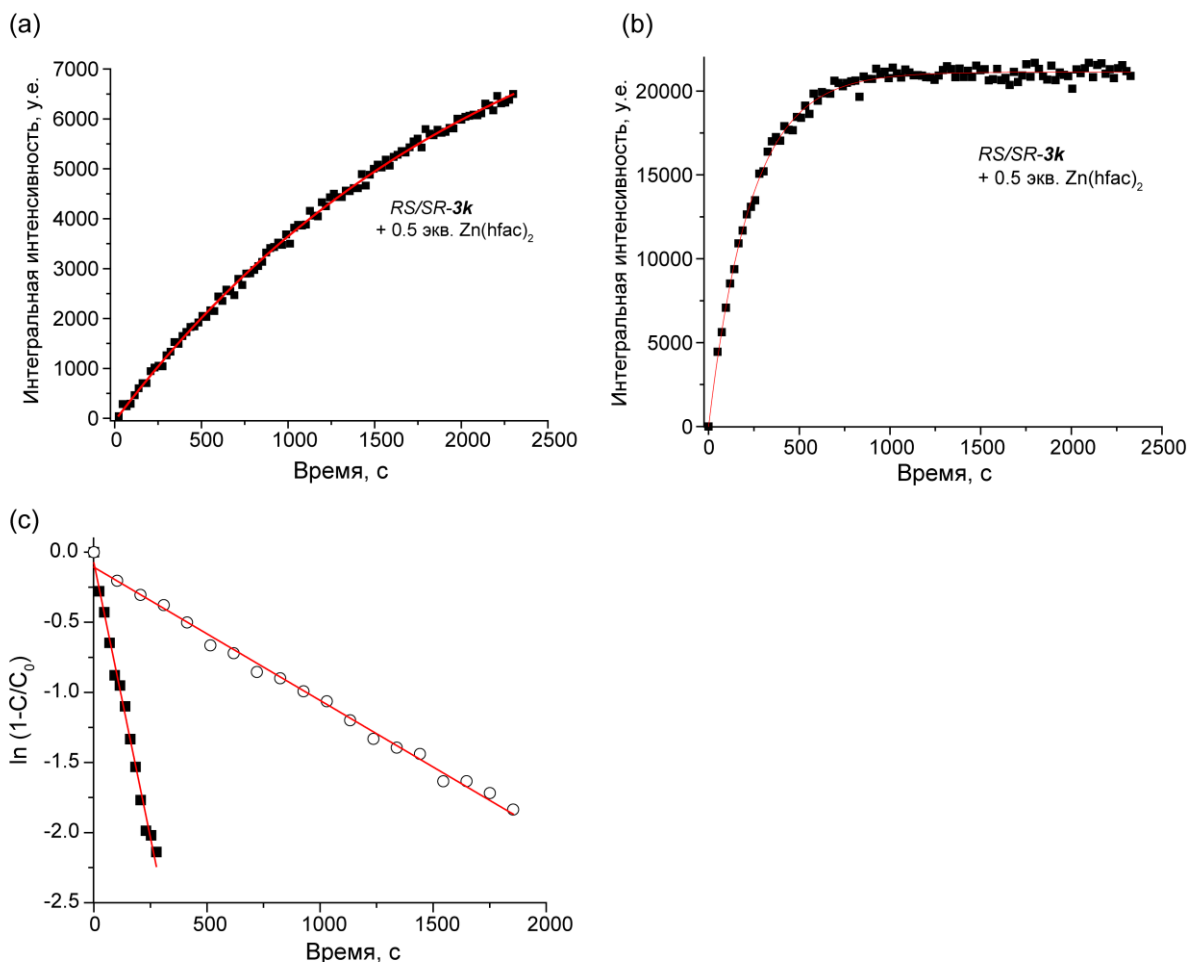


Рисунок П13 – (а) Кинетика гомолиза алкоксиамина RS/SR-3k при 80°C при добавлении Zn(hfac)₂: (■) – 0.5 экв., (●) – 1 экв., (Δ) – 10 экв., линейная аппроксимация - (сплошная линия). Кинетика гомолиза алкоксиамина RS/SR-3k при добавлении 0.5 экв. Zn(hfac)₂ при 80°C (b) и 100°C (c). Кинетика гомолиза алкоксиамина RS/SR-3k при добавлении 1 экв. Zn(hfac)₂ (■) и без добавления соли цинка (○) при 100°C в бутил акрилате.

ПРИЛОЖЕНИЕ 8

Влияние структуры КС на константу скорости гомолиза алкоксиаминов. Эффекты стабилизации структуры и электронные эффекты заместителей при комплексообразовании. Сравнение влияний комплексообразования в внутримолекулярных водородных связях.

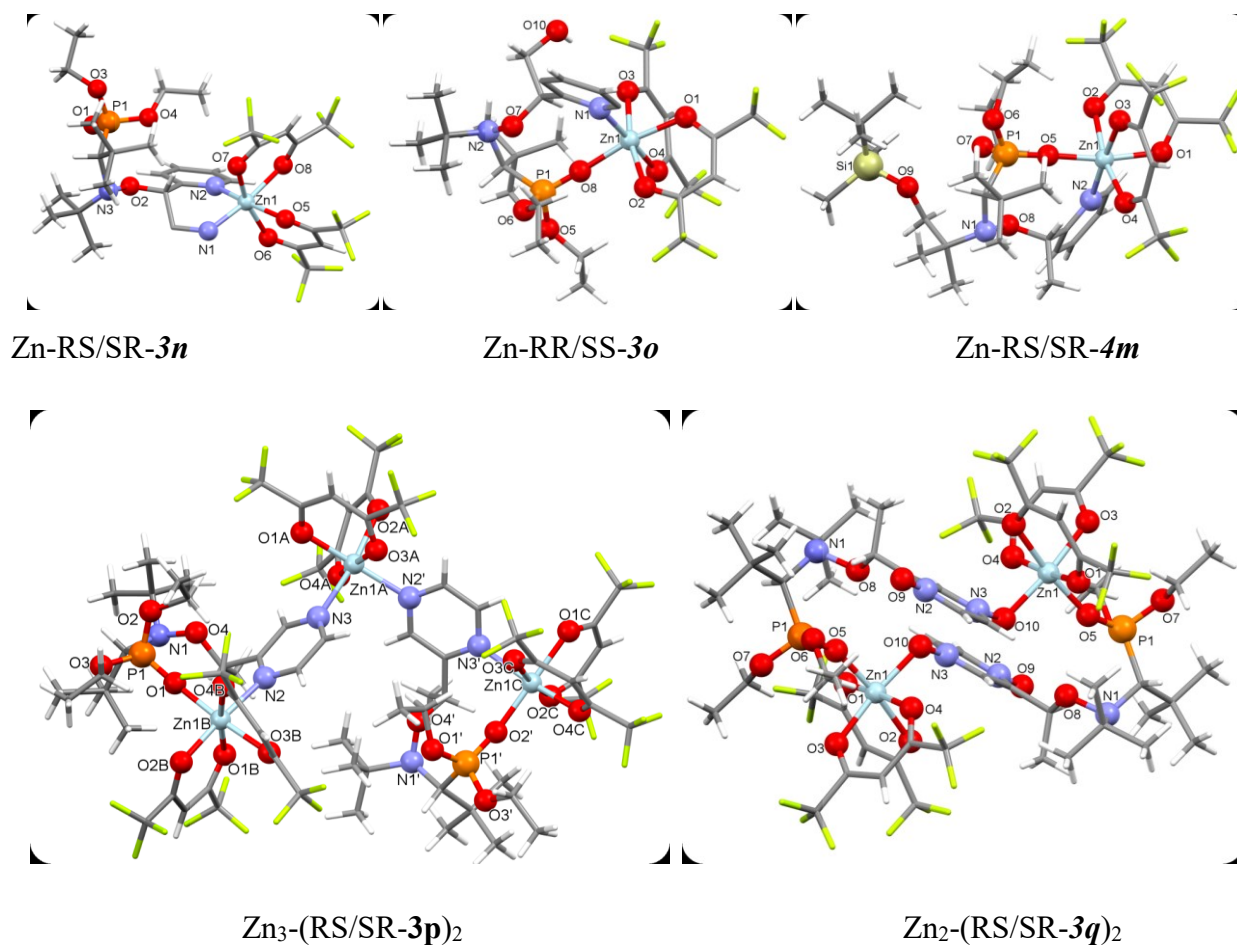


Рисунок III4 – Данные PCA для КС Zn-RS/SR-3n, Zn-RR/SS-3o, Zn-RS/SR-4m, Zn₃-(RS/SR-3p)₂, Zn₂-(RS/SR-3q)₂ согласно данным PCA.

ПРИЛОЖЕНИЕ 9

Комплексные соединения алкоксиаминов на основе SG1 и гексофторацетилацетонатов цинка и тербия как переключаемые инициаторы радикальной контролируемой полимеризации.

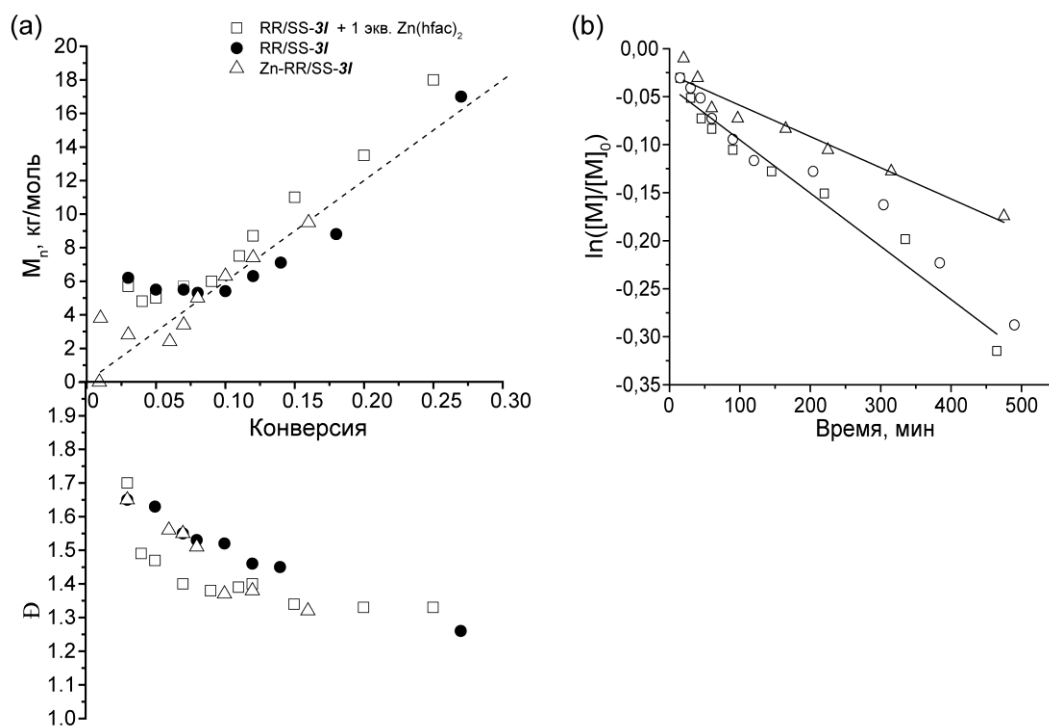
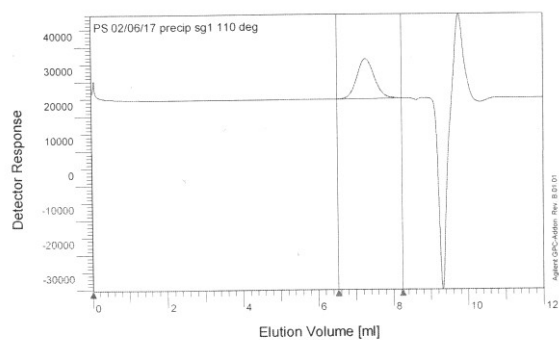
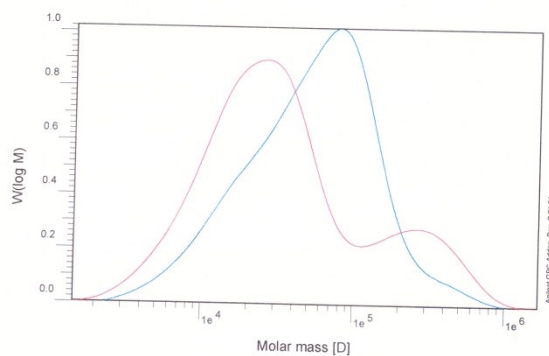


Рисунок П15 – График зависимости M_n от конверсии мономера и \bar{D} от конверсии мономера и (b) $\ln([M]/[M]_0)$ от времени для ПКНР стирола при 90°C инициированной RR/SS-3I (○), Zn-RR/SS-3I (□) RR/SS-3I + 1 экв. Zn(hfac)₂ (Δ), соотношение мономер/инициатор 800/1



(a)



(b)

Рисунок П16. – (a) Элюэграмма для полистирола, полученного при полимеризации, инициированной алкоксиамином **3d** ($M_n = 6.9$ кг/моль, $D = 1.25$), (b) молекулярно-массовые распределения для полистирола, полученного при полимеризации, инициированной АИБН ($M_n = 19$ кг/моль, $D = 4.37$, красная кривая) и алкоксиамином **3d** в присутствии $Tb(hfac)_3$ ($M_n = 30$ кг/моль, $D = 2.58$, синяя кривая) по данным гель-проникающей хроматографии.

ПРИЛОЖЕНИЕ 10

Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения как метод активации гомолиза алкоксаминнов.

Таблица П2. – Рассчитанные значения энергии нулевых колебаний (ZPE), электронной энергии (E), энтальпии (H) и энергии Гиббса (G) для изучаемых соединений.

Соединение	ZPE, ед. Хартри	E, ед. Хартри	H, ед. Хартри	G, ед. Хартри
26r	0.386118	-1072.454321	-1072.043561	-1072.122946
27r	0.523359	-1382.098573	-1381.544367	-1381.638179
28r	0.443006	-1243.308498	-1242.837602	-1242.924174
29r	0.569826	-1496.858376	-1496.254721	-1496.35473
30r	0.512088	-1398.140038	-1397.597271	-1397.690632
31r	0.513332	-1418.251024	-1417.70552	-1417.802361
26	0.196749	-534.337820	-534.127842	-534.179126
27	0.334401	-843.987424	-843.633903	-843.69917
28	0.253882	-705.196306	-704.926227	-704.984258
29	0.381266	-958.747279	-958.343067	-958.418512
30	0.322966	-860.028547	-859.686569	-859.751794
31	0.324159	-880.139134	-879.794456	-879.862241
26s	0.343191	-844.58333	-844.219785	-844.28789
27s	0.480639	-1154.226216	-1153.719197	-1153.802493
r	0.18344	-538.053446	-537.857692	-537.909015
s	0.139561	-310.176340	-310.028315	-310.069115

ПРИЛОЖЕНИЕ 11

Алкоксиамины, содержащие свободнорадикальные заместители

Таблица ПЗ. – Параметры симулирования ЭПР спектров на рисунках П17, П18.

Бирадикал	T, К	J, мТ	ΔJ , мТ	Бирадикал шл ^{a,b} , мТ	ТАМ шл ^{a,c} , мТ	Свободный НР шл ^{a,c} , мТ	a_n , мТ	a_p , мТ
ТАМ-1	273	5.5	3.0	0.15	0.045	0.15	1.54	-
	283	6.1	2.4	0.12				
	293	6.2	2.55	0.12				
	303	6.3	3.0	0.12				
	313	6.7	3.0	0.1				
	323	7.0	3.0	0.1				
	333	7.0	4.0	0.08				
	343	7.5	4.0	0.08				
	353	7.5	4.0	0.08				
ТАМ-3	283	16.0	13.0	0.1	0.045	0.2	1.36	4.49
	293	16.0	13.0	0.1				
	303	17.0	13.0	0.1				
	313	18.0	15.0	0.1				
	323	20.0	15.0	0.1				
	333	22.0	15.0	0.1				

^a шл – ширина линии от пика до пика; ^b Лоренцева форма линии; ^c Гауссова форма линии

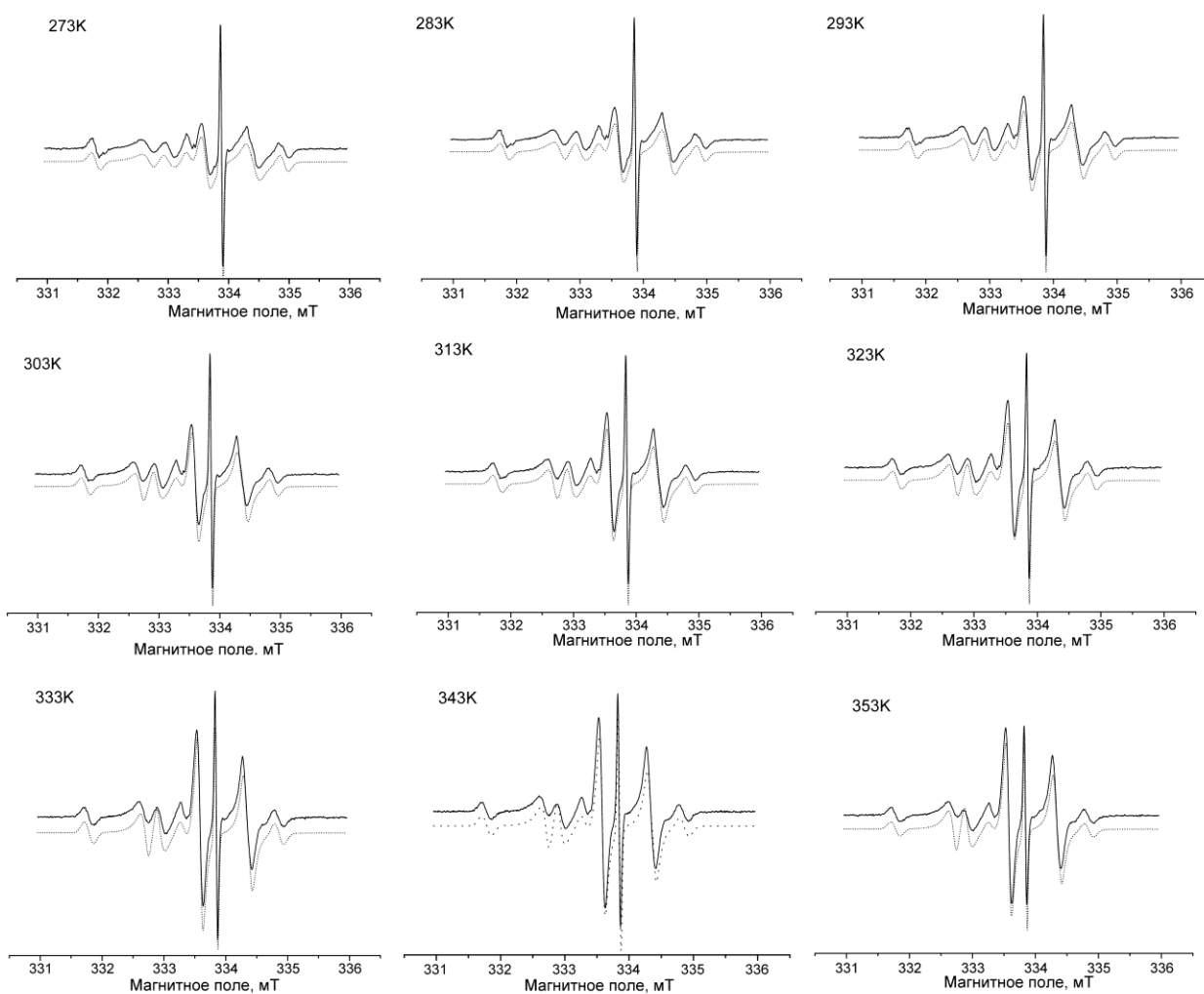


Рисунок 117. – Температурная зависимость сигнала ЭПР реакционной смеси, полученной после термоллиза *TAM-1b* при 100°C в течение 5 часов. Сплошная линия – экспериментальные данные, прерывистая линия – смоделированный спектр.

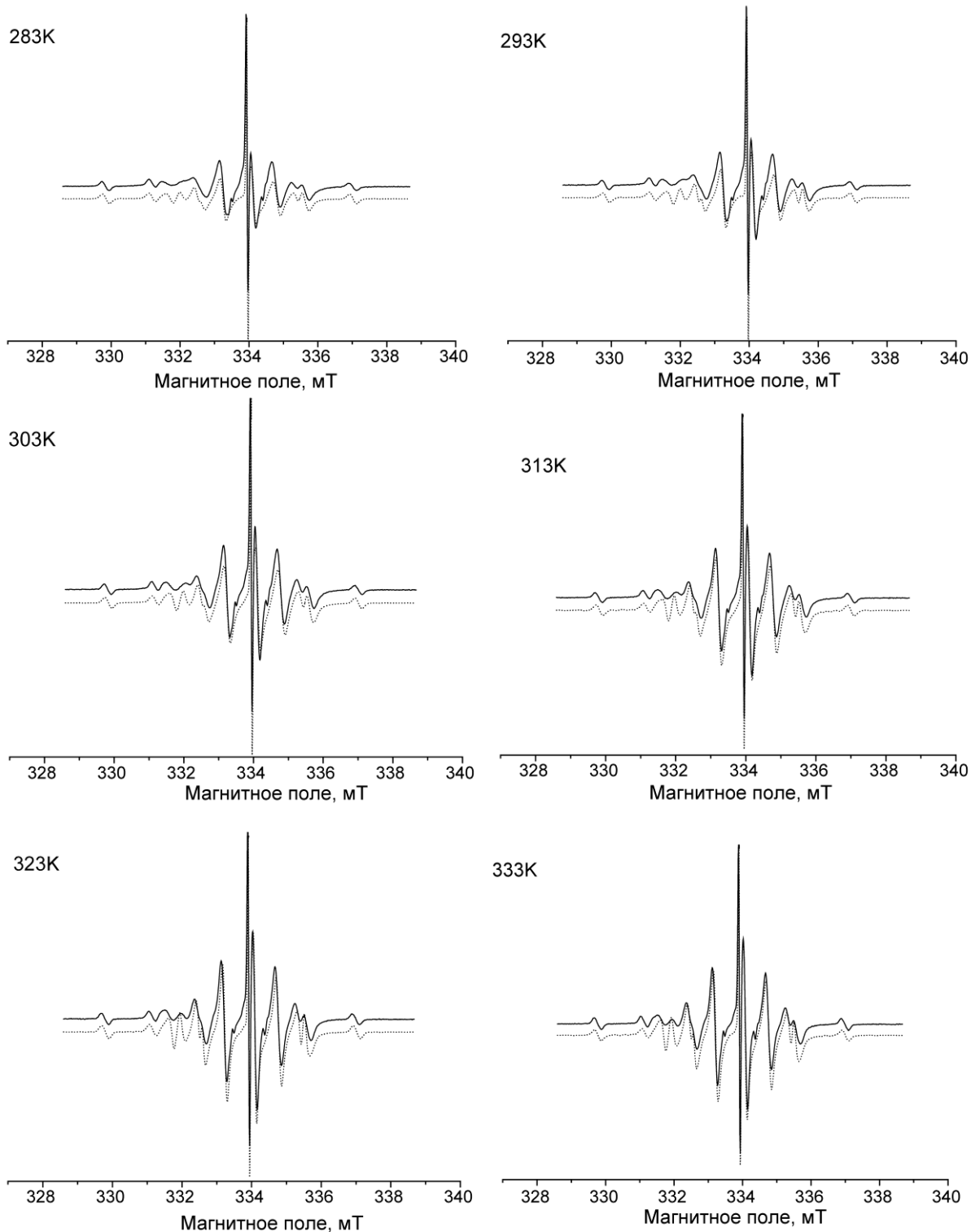


Рисунок П18. – Температурная зависимость сигнала ЭПР реакционной смеси, полученной после термоллиза *TAM-3s* при 100°C в течение 5 часов. Сплошная линия – экспериментальные данные, прерывистая линия – симулированный спектр.

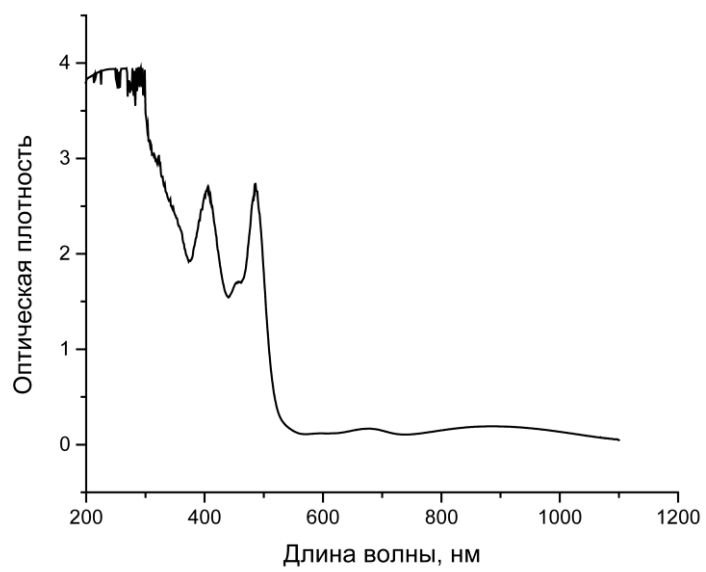


Рисунок П19. – УФ-спектр финляндского радикала в ацетонитриле.