

На правах рукописи

ЩЕПАЛОВ АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МАКРОМОЛЕКУЛ В ПРИСУТСТВИИ
НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И
СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ**

02.00.03 – органическая химия
02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород - 2006

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования “Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского” и в Институте металлоорганической химии им Г.А. Разуваева Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Гришин Дмитрий Федорович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Билибин Александр Юрьевич
доктор химических наук,
профессор Гушин Алексей Владимирович

Ведущая организация: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Нижегородский государственный технический университет”

Защита состоится «18» мая 2006 года в 15³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «14» апреля 2006 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Л.П. Степовик

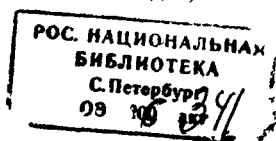
2006A
8506

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальной задачей современной синтетической химии полимеров является поиск новых путей регулирования кинетических параметров радикальной полимеризации, а также строения и свойств образующихся макромолекул, в том числе их молекулярно-массовых характеристик.

Один из путей решения данной проблемы - проведение полимеризации в присутствии стабильных нитроксильных радикалов или металлоорганических соединений, которые в определенных условиях способны к обратимому взаимодействию с радикалами роста. В настоящее время для управления ростом полимерной цепи в условиях радикального инициирования предложено использовать широкий спектр нитроксильных радикалов и металлоорганических соединений. Разработаны рецептуры синтеза конкретных полимеров с относительно низкой полидисперсностью, блок-сополимеров определенного состава и т.д. В то же время практически отсутствуют данные о фундаментальных закономерностях подобных процессов, в ряде случаев исследование элементарных стадий контролируемой полимеризации носит фрагментарный характер. В целом необходимо заметить, что изучение особенностей подобного рода процессов способствует углублению представлений о таких классических и, казалось бы, хорошо изученных областях, какими являются радикальная полимеризация и органическая химия свободнорадикальных процессов.

В этой связи представляется целесообразным проведение комплексных исследований по изучению реакционной способности радикалов роста по отношению к активным добавкам, в том числе - спиновым ловушкам, нитроксильным радикалам, металлоорганическим соединениям и хинонам различного строения. Следует отметить, что имеющиеся в литературе сведения о процессах подобного рода весьма немногочисленны, а нередко противоречивы, и нуждаются в более детальном изучении и анализе с использованием современных экспериментальных методов, а также квантово-химического моделирования.



Кроме того, по-прежнему продолжает оставаться актуальной проблема разработки эффективных регуляторов радикальной полимеризации виниловых мономеров в условиях фотохимического инициирования, а также изучение влияния стерически затрудненных хинонов на кинетику полимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров. На решение этих и других связанных с ними задач направлена данная диссертация.

Основная цель диссертационной работы состояла в направленном изучении влияния металлоорганических соединений и стабильных органических радикалов на реакционную способность радикалов роста при полимеризации виниловых мономеров.

В соответствии с поставленной целью представлялось целесообразным решить следующие задачи:

- изучить влияние дихлоридов бисциклопентадиенильных соединений переходных металлов IV-VI групп на реакционную способность радикалов роста при полимеризации виниловых мономеров, а также на молекулярно-массовые характеристики макромолекул, синтезируемых в их присутствии;
- исследовать реакционную способность радикалов роста виниловых мономеров в присутствии стерически затрудненных феноксильных радикалов, образующихся *in situ*;
- оценить влияние структуры и стабильности нитроксильных радикалов на термодинамические параметры реакции обратимого ингибирования ими процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров;
- на примере синтеза полиметилметакрилата провести сравнительный анализ особенностей термической и фотохимической полимеризации в присутствии *S*-фенил-*N*-трет.бутилнитрона как источника стабильных нитроксильных радикалов.

Объект исследования

В качестве объектов исследования были выбраны металлоорганические соединения переходных металлов IV-VI групп общей формулы: Cr_2MCl_2 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Hf}, \text{Ta}, \text{W}$), нитроны и нитрозосоединения, являющиеся

источниками стабильных нитроксильных радикалов, а также пространственно-затрудненные хиноны - источники стабильных радикалов феноксильного типа. Исследования проводились на примере виниловых мономеров: метилметакрилата (ММА), бутилметакрилата (БМА), бутилакрилата (БА), стирола (СТ), винилацетата (ВА) и винилхлорида (ВХ). В качестве инициатора радикальной полимеризации виниловых мономеров использовался динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК).

Методы исследования

При выполнении работы использовался комплексный подход к решению поставленных задач. В частности в сочетании с классическими методами синтетической химии полимеров, а также органическим анализом активно использовались физико-химические методы, в том числе ЭПР, ИК- и УФ-спектроскопия, а также гель-проникающая хроматография. Для изучения строения интермедиатов, образующихся на стадии роста полимерной цепи, были применены современные методы квантово-химического моделирования.

Научная новизна и практическая значимость работы:

- Проведено квантово-химическое моделирование полимеризации виниловых мономеров в присутствии нитроксильных радикалов различного строения и показано, что образующиеся *in situ* высокомолекулярные нитроксильные радикалы являются более эффективными регуляторами роста цепи, чем их низкомолекулярные аналоги.
- Установлено, что С-фенил-N-трет.бутилнитрон, как источник стабильных радикалов, способен выступать в качестве эффективного регулятора роста цепи при осуществлении процесса фотополимеризации в мягких температурных условиях (20-30°C).
- Предложены оригинальные регуляторы роста цепи на основе пространственно-затрудненных хинонов, позволяющие проводить полимеризацию ММА в безгелевом режиме до глубокой конверсии.
- Установлено, что регулирующее действие циклопентадиенилтитан дихлорида на полимеризацию виниловых мономеров связано с

восстановлением Cr_2TiCl_2 до Cr_2TiCl , который способен осуществлять контроль роста полимерной цепи по механизму обратимого ингибирования.

Апробация работы и публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в российских и международных журналах и 7 тезисов докладов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований и Министерства образования и науки Российской Федерации. За исследования, выполненные в рамках диссертации, автору была присуждена стипендия им. академика Г. А. Разуваева (2002 и 2003 г.г.), а также получен персональный грант ФЦП «Интеграция».

Объем и структура работы

Диссертационная работа имеет классическое строение и состоит из введения, трех глав и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 130 страницах машинописного текста, включая 16 таблиц, 14 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 217 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре обобщены и критически проанализированы основные методы регулирования реакционной способности радикалов роста при проведении радикальной полимеризации виниловых мономеров: комплексно-радикальная полимеризация, координационно-радикальная полимеризация, псевдоживая радикальная полимеризация в присутствии металлоорганических соединений и стабильных нитроксильных радикалов. Кроме того, приводятся данные о влиянии пространственно-затрудненных хинонов на кинетические параметры радикальной полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезируемых в их присутствии.

Отмечено, что в плане развития теоретических основ и практических приложений контролируемого синтеза макромолекул в условиях радикального инициирования представляется исключительно актуальным поиск новых эффективных регуляторов роста цепи на основе металлоорганических

соединений и стабильных радикалов, а также детальное изучение их влияния на элементарные стадии процесса полимеризации, в том числе методами квантово-химического моделирования.

Квантово-химическое моделирование элементарных стадий контролируемой радикальной полимеризации в присутствии дихлоридов бисциклопентаденильных производных металлов IV-VI групп

В последнее время органические соединения переходных металлов находят широкое применение не только как катализаторы координационной полимеризации олефинов и диенов, но и как регуляторы радикальной полимеризации виниловых мономеров. Одна из причин повышенного интереса к использованию металлоорганических соединений в синтезе полимеров связана с развитием концепции «радикальной полимеризации с переносом атома» (Atom Transfer Radical Polymerization - ATRP), как наиболее перспективного направления контролируемой полимеризации. Для управления ростом полимерной цепи, как правило, используют соединения меди, кобальта, железа и некоторых других металлов.

Нами была изучена возможность применения дихлоридов бисциклопентаденильных производных переходных металлов IV-VI групп в контролируемом синтезе полимеров на основе виниловых мономеров. Для изучения элементарных стадий синтеза макромолекул в присутствии металлоорганических соединений, а также оценки влияния атома металла проведено квантово-химическое моделирование процесса полимеризации стирола и ММА в присутствии вышеуказанных металлокомплексов. Взаимодействие растущего макрорадикала с Cr_2MCl_2 с учетом его строения и реакционной способности может протекать по нескольким направлениям: взаимодействие органического радикала с образованием связи металл-углерод (1), восстановление металлоорганического соединения через отрыв атома галогена (2), либо присоединение растущего радикала по циклопентаденильному кольцу (3) с последующим его отрывом (4).

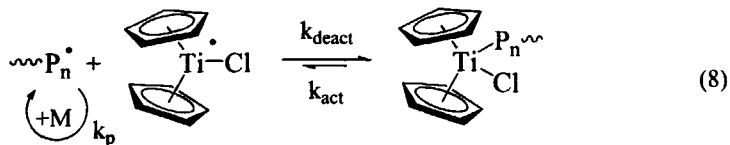
представленных в Табл.1, протекание реакций, соответствующих образованию соединений трехвалентного титана, является весьма вероятным, несмотря на их незначительную эндотермичность (29–36 кДж/моль). Однако, именно благодаря указанной эндотермичности, равновесие в данных реакциях должно быть смещено в обратную сторону. В этой связи, маловероятно, чтобы это направление реакции было ответственно за контроль роста полимерной цепи по "классическому" механизму ATRP.

Таблица 1. Изменение энергии в реакциях (1)–(7) (взаимодействие радикалов с молекулой Cp_2TiCl_2) (Метод расчета - BP86/6-31G(d))

Реакция	Изменение энергии в реакции ΔE для различных R, кДж/моль		
	$\cdot\text{CH}_3$ (I)	$\cdot\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}$ (II)	$\cdot\text{C}(\text{Me})_2\text{COOMe}$ (III)
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + \text{R}\cdot \rightarrow \text{Cp}_2\text{Cl}_2\text{Ti}\dots\text{R}$ (1)	–		
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + \text{R}\cdot \rightarrow \text{Cp}_2\text{TiCl}\cdot + \text{R-Cl}$ (2)	-46	29	36
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + \text{R}\cdot \rightarrow \text{CpTiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\cdot$ (3)	-99	-4.2	-2.9
$\text{CpTiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\cdot \rightarrow \text{CpTiCl}_2 + \text{Cp-R}$ (4)	38	35.2	37.9
$\text{Cp}_2\text{TiCl}\cdot + \text{R}\cdot \rightarrow \text{Cp}_2\text{TiClR}$ (5)	-174	-16.7	-69
$\text{CpTiCl}_2\cdot + \text{R}\cdot \rightarrow \text{CpTiCl}_2\text{R}$ (6)	-225	-139	-128
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 \rightarrow \text{Cp}_2\text{TiCl}\cdot + \text{Cl}\cdot$ (7)	337 (343±6) *		

* экспериментальная величина $\Delta H^0(0)$ для реакции $\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{TiCl}_3\cdot + \text{Cl}\cdot$

Таким образом, сам по себе Cp_2TiCl_2 не способен регулировать рост полимерной цепи по механизму "живых" цепей. Однако, образующиеся по реакциям (2) и (4) производные Ti(III) являются координационно-ненасыщенными соединениями и могут временно связывать растущие макрорадикалы в результате протекания реакций (5) и (6). Реакция (5) по своим энергетическим параметрам (Табл. 1) вполне может быть ответственна за контроль роста полимерной цепи в условиях радикального иницирования:



Нами оценены активационные барьеры для реакций (2) и (3). Полученные величины E_a составили 43 и 48 кДж/моль соответственно. Таким образом, реакция (2), т.е. восстановление Cr_2TiCl_2 до $\text{Cr}_2\text{Ti}^+\text{Cl}$, протекает несколько быстрее реакции (3).

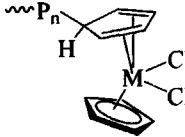
С целью экспериментального доказательства образования соединений трехвалентного титана при взаимодействии Cr_2TiCl_2 с радикалом роста ($-\text{P}_n^*$) была изучена полимеризация стирола в присутствии Cr_2TiCl_2 и ДАК в блоке и в растворе ТГФ при 70°C методом ЭПР. В исследуемой системе был зафиксирован сигнал ЭПР – синглет с g -фактором 1.974, который в соответствии с имеющимися литературными данными может быть отнесен к парамагнитному соединению $\text{Cr}_2\text{Ti}^+\text{Cl}$.

Таким образом, результаты квантово-химического моделирования и исследования методом ЭПР в совокупности с экспериментальными данными по кинетике полимеризации ММА и стирола в присутствии Cr_2TiCl_2 и молекулярно-массовому распределению (ММР) синтезированных макромолекул свидетельствуют о том, что регулирующее действие циклопентаденильных комплексов титана связано с восстановлением Cr_2TiCl_2 в $\text{Cr}_2\text{Ti}^+\text{Cl}$. Образовавшееся непосредственно в полимеризационной системе соединение титана (III) – металлоцентрированный радикал $\text{Cr}_2\text{Ti}^+\text{Cl}$, в дальнейшем способен осуществлять контроль роста полимерной цепи.

Следует отметить, что дихлориды бисциклопентаденильных соединений переходных металлов IV и VI групп имеют соответственно по 16 и 18 электронов на внешней оболочке. В первом случае у атома металла в МОС есть незаполненная орбиталь, во втором – не связывающая пара электронов. В обоих случаях не удалось получить устойчивый комплекс, соответствующий взаимодействию радикала с металлоорганическим соединением с образованием связи металл-углерод. В отличие от соединений металлов IV и VI групп, соединения переходных металлов V группы имеют 17 электронов на внешней оболочке, в том числе один неспаренный электрон. Соединения этой группы, взаимодействуя с радикалом, способны образовывать новую связь металл-

углерод, достраивая свою оболочку таким образом до 18 электронов. Согласно результатам квантово-химических расчетов (Табл. 2), в данном случае образование связи металл-углерод возможно, но энергетически невыгодно. Вероятно, это обусловлено большим объемом рассматриваемых радикалов и стерическими затруднениями в координационной сфере металлов.

Таблица 2. Изменение энергии в реакциях (1)-(3) $\sim P_n^* + Cr_2MCl_2 \rightarrow \dots$, ΔE , кДж/моль (Метод расчета – B3LYP/LANL2DZ)

Металл	$\sim P_n - MCr_2Cl_2$		$\sim P_n - Cl + Cr_2MCl$			
	Реакция (1)		Реакция (2)		Реакция (3)	
	II *	III **	II	III	II	III
Ti ***	-	-	28.9	36.4	-4.2	-2.9
Zr	-	-	123.8	137.7	33.7	36.8
Hf	-	-	154.4	168.2	39.3	42.3
V	-	-	6.3	20.1	-3.0	-2.1
Nb	72.4	106.3	50.6	64.4	-47.7	-47.7
Ta	47.2	78.3	79.9	93.7	-73.3	-73.7
Cr	-	-	-128.4	-114.6	-136.2	-135.4
Mo	-	-	-10.9	2.9	-96.2	-94.6
W	-	-	29.7	43.5	-92.5	-91.2

* II - $-CH(Me)Ph$, ** III - $-C(Me)_2COOMe$, *** Для расчета реакций с титаноорганическим соединением использовался метод BP86/6-31G(d)

Вторая реакция – отрыв атома хлора от Cr_2MCl_2 облегчается при переходе от Ti к V и Cr, т.е. в периодах с увеличением атомного номера элемента. Для металлов одной группы с увеличением атомного номера металла отрыв атома хлора от Cr_2MCl_2 затрудняется. Данная тенденция согласуется с изменением электроотрицательности металлов и энергии связи металл-хлор. Следовательно, увеличение электроотрицательности металлов приводит к

ослаблению связи металл-хлор. Следует заметить, что соединение Cr_2CrCl_2 является сравнительно неустойчивым. Если равновесие в реакции (2) смещено влево, то металлоорганическое соединение может быть использовано для контроля роста полимерной цепи по механизму ATRP или Reversible ATRP.

Таким образом, на основании результатов проведенных расчетов можно заключить, что из рассмотренных соединений для осуществления контролируемой радикальной полимеризации по механизму ATRP или Reversible ATRP целесообразно использовать Cr_2CrCl_2 и, в меньшей степени, Cr_2MoCl_2 .

С другой стороны, небольшой положительный энергетический эффект данной реакции не препятствует возможности восстановления металлоорганического соединения радикалами роста до металлокомплексов Cr_2MCl . Подобные предпосылки имеются для соединений всех рассмотренных металлов, кроме циркония и гафния.

Реакция (3) – присоединение растущих радикалов по циклопентадиенильному кольцу, энергетически более выгодна, чем отрыв атома хлора (реакция 2). В данном случае «легкость» присоединения возрастает при увеличении атомного номера металла в периоде. Для диамагнитных соединений IV и VI групп «легкость» присоединения уменьшается при переходе от Ti к Hf и от Cr к W. В то время как для парамагнитных соединений пятой группы наблюдается обратная зависимость – энергетический эффект реакции присоединения радикалов по циклопентадиенильному кольцу увеличивается при переходе от V к Nb и Ta.

Соединения переходных металлов первого ряда Ti, V и Cr имеют примерно одинаковые энергетические эффекты для реакций (2) и (3). Как уже было показано выше на примере соединения титана, энергия активации реакции (2) несколько меньше, чем реакции (3), поэтому, отрыв атома галогена и восстановление МОС до Cr_2MCl для данных металлов протекает быстрее, чем присоединение органического радикала к циклопентадиенильному кольцу и дальнейшее восстановление МОС до Cr_2MCl_2 .

Как следует из полученных данных, при взаимодействии циклопентаденильных производных переходных металлов второго и третьего ряда IV – VI групп с радикалами роста более вероятным является присоединение по кольцу с образованием $\text{Cr}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5\text{R})\text{MCl}_2$, чем отрыв атома хлора. Как показано на примере титанорганического соединения, образующаяся в этом случае связь η^4 является сравнительно слабой (35-38 кДж/моль), и в условиях эксперимента может легко распадаться. Следовательно, соединения данных металлов могут быть восстановлены органическими радикалами до CrMCl_2 . Образующиеся при этом координационно-ненасыщенные соединения в свою очередь способны выступать в качестве регуляторов роста полимерной цепи при радикальной полимеризации виниловых мономеров.

Пространственно-затрудненные хиноны как источники стабильных кислородцентрированных радикалов и их влияние на радикальную полимеризацию метилметакрилата

Радикальная полимеризация (мет)акриловых мономеров в присутствии некоторых элементарорганических соединений и хинонов, содержащих в своем составе объемные трет.бутильные группы – 3,5-ди-трет.бутилбензохинон-1,2 (35Q) и 3,6-ди-трет.бутилбензохинон-1,2 (36Q), характеризуется рядом особенностей, свидетельствующих о непосредственном влиянии пространственно затрудненных хинонов на кинетику полимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых макромолекул. Вместе с тем, необходимо отметить, что элементарные стадии этих интересных и практически значимых процессов фактически не изучены. В частности, в литературе отсутствуют сведения о константах взаимодействия радикалов роста с указанными хинонами, без знания которых невозможна разработка эффективных методов управления стадией роста цепи и целенаправленного регулирования свойств синтезируемых полимеров.

В этой связи на примере 35Q и 36Q был проведен подробный анализ особенностей радикальной полимеризации в присутствии хинонов. На основании результатов кинетических исследований нами определены

начальные скорости полимеризации ММА при 50-70°C для различных концентраций 36Q и 35Q. Из полученных данных с использованием уравнения:

$$\frac{2\varphi^2[Z]}{1-\varphi^2} = \frac{k_0 v}{k_p k_z [M]} + \frac{k_{\pi} k_0 [M]}{k'_z k_z},$$

где v – скорость полимеризации в присутствии ингибитора, $[Z]$ – концентрация ингибитора (моль/л), $[M]$ – концентрация мономера, $\varphi = v/v_0$; v_0 – скорость полимеризации в отсутствие ингибитора, k_z – константа реакции акцептирования радикалов роста молекулой ингибитора, k'_z – константа реакции акцептирования ингибитором второго радикала роста, k_{π} – константа скорости реакции продолжения роста цепи (встраивание молекулы ингибитора в полимерную цепь).

определены константы ингибирования k_z и k_{π} / k'_z (Табл. 3).

Таблица 3. Константы ингибирования полимеризации ММА 35Q и 36Q

Добавка	Температура, °C	k_z , л/мольс	$k_{\pi} / k'_z \times 10^{10}$
35Q	70	6340	0,24
	70	290	43
36Q	60	36	6,2
	50	3,8	20

Как следует из полученных данных, константа скорости акцептирования макрорадикалов 35Q более чем в 20 раз превышает аналогичную величину для 36Q (табл. 3).

На примере 36Q было изучено влияние температуры на кинетические параметры ингибирования полимеризации ММА. Были рассчитаны эффективные порядки скорости полимеризации ММА по добавке 36Q при различных температурах. Эффективный порядок по добавке определялся по тангенсу наклона прямой из графика зависимости $\lg v - \lg[Z]$. Получены следующие значения для температур 50°, 60° и 70°C: -0.73, -0.49 и -0.45. Данные величины показывают, что при температурах 60°C и выше на молекуле хинона происходит обрыв двух растущих ММА-радикалов. Снижение температуры всего на десять градусов (до 50°C) приводит к тому, что эффективный порядок по хинону существенно увеличивается. Такое сильное влияние температуры на порядок реакции по хинону свидетельствует о сложности процессов, протекающих в системе, а также о большом энергетическом барьере

присоединения второго растущего радикала к молекуле пространственно затрудненного хинона 36Q.

Полученные данные позволяют определить энергию активации присоединения радикала роста MMA к хинону 36Q. Рассчитанная величина энергии активации E_a для k_2 составила 47.7 ккал/моль.

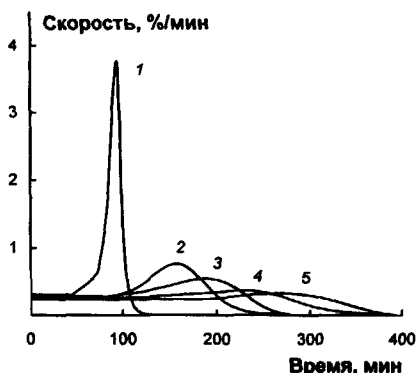


Рис. 1. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации MMA в присутствии 36Q при 70°C. [36Q] = 0.0 (1), 0.05 (2), 0.07 (3), 0.1 (4) и 0.13 мол.% (5). [ДАК] = 0.1 мол.%.

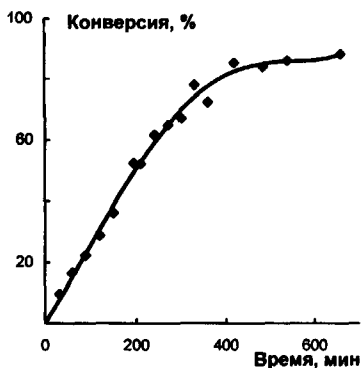


Рис. 2. Интегральная кинетическая кривая полимеризации MMA при 70°C в присутствии 0.1 мол.% 36Q. [ДАК] = 0.1 мол.%.

Кинетические кривые полимеризации MMA в присутствии 36Q представлены на рис. 1 и 2. Как следует из полученных данных, благодаря небольшой константе ингибирования (табл. 3) начальная скорость полимеризации MMA в присутствии 36Q уменьшается незначительно. Однако уже при эквимольной концентрации хинона по отношению к инициатору гелеобразный эффект полностью подавляется, причем предельная конверсия остается высокой – около 90%. Таким образом, хинон 36Q позволяет проводить безгелевую полимеризацию MMA вплоть до глубоких степеней превращения при этом общая продолжительность процесса увеличивается незначительно.

Анализ молекулярно-массовых характеристик образцов полиMMA, синтезированных в присутствии 36Q, свидетельствует о том, что кривые ММР унимодальны (рис. 3).

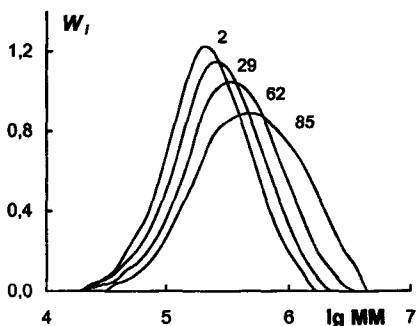


Рис. 3. ММР образцов полиММА, синтезированных при 70°C в присутствии 0.1 мол.% 36Q. [ДАК] = 0.1 мол.%. Цифры у кривых – конверсия синтезированных образцов.

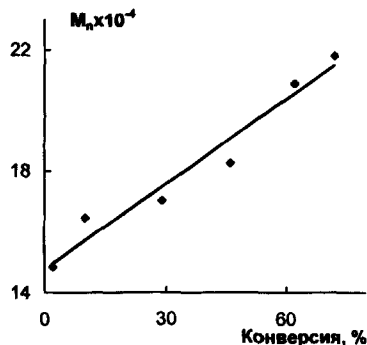


Рис. 4. Зависимость среднечисленной ММ от конверсии при полимеризации ММА при 70°C в присутствии 0.1 мол.% 36Q. [ДАК] = 0.1 мол.%. Цифры у кривых – конверсия синтезированных образцов.

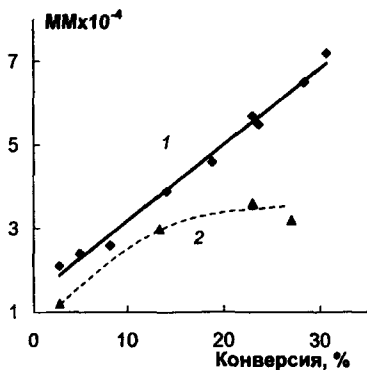


Рис. 5. Зависимость средневязкостной (1) и среднечисленной (2) ММ от конверсии при полимеризации ММА при 70°C в присутствии 0.1 мол.% 35Q. [ДАК] = 0.1 мол.%. Цифры около кривых указывают конверсию образцов.

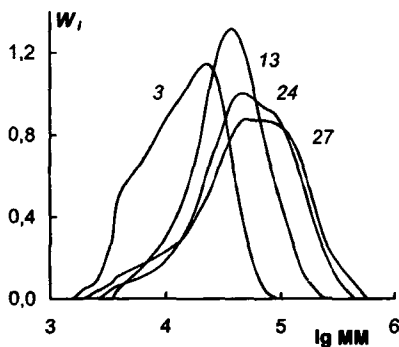


Рис. 6. ММР образцов полиММА, синтезированных при 70°C в присутствии 0.1 мол.% 35Q. [ДАК] = 0.1 мол.%. Цифры около кривых указывают конверсию образцов.

С увеличением конверсии максимум на кривых сдвигается в область больших значений молекулярных масс (ММ). К концу процесса происходит некоторое уширение кривой ММР. Полидисперсность изменяется от 1.7 на начальной конверсии до 2.5 на конверсии 85%. Среднечисленная ММ продукта

в ходе полимеризации в присутствии 36Q равномерно нарастает от 1.5×10^5 до 2.8×10^5 (рис. 4).

Несколько иное влияние на полимеризацию ММА оказывает хинон 35Q. В частности, введение небольшого количества 35Q в полимеризующуюся систему практически на порядок уменьшает скорость. При этом по мере истощения хинона скорость процесса значительно увеличивается. После обесцвечивания раствора, указывающего на исчезновение хинона, наблюдается гель-эффект. При введении эквивалентного (по отношению к инициатору) количества хинона полимеризация протекает равномерно, однако предельная конверсия не превышает 35%, к концу процесса раствор обесцвечивается. Следует отметить, что скорость полимеризации остается практически постоянной на протяжении всего процесса (более 30 ч), несмотря на то, что в данных температурных условиях период полураспада инициатора не превышает 5 ч.

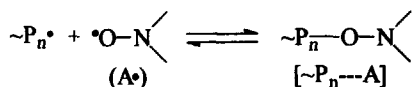
Средневязкостная ММ полимера линейно увеличивается с конверсией (рис. 5), однако кривые ММР (рис. 6) имеют ярко выраженную бимодальность. Коэффициенты полидисперсности образцов возрастают с конверсией от 1.8 в начале процесса до 2.5 в конце полимеризации.

При исследовании полимеризации ММА в присутствии 35Q с помощью спиновой ловушки 2-метил-2-нитропропаном (МНП) в спектре ЭПР наряду со спин-аддуктом полиметилметакрилатного радикала (триплет с константой расщепления $a_N = 14.8 \pm 0.2$ Гс) зафиксировано образование еще одного уширенного сигнала с константой расщепления на атоме азота $a_N = 12.5 \pm 0.3$ Гс. Образования аддуктов кислородцентрированных радикалов с МНП методом ЭПР в условиях эксперимента не обнаружено. При проведении полимеризации с добавкой 36Q в присутствии МНП как спиновой ловушки зарегистрирован только триплет с константой расщепления на атомах азота $a_N = 14.8$ Гс. Отсутствие сигнала с константой СТВ $a_N = 12.5$ Гс может быть объяснено различной стабильностью радикалов, образующихся при взаимодействии 35Q и 36Q с ПММА-радикалом.

Таким образом, пространственные факторы оказывают существенное влияние на ингибирующие свойства хинонов. Установлено, что при 70°C 36Q в отличие от 35Q дает возможность проводить полимеризацию MMA в безгелевом режиме до глубоких конверсий. При этом зависимость ММ от конверсии носит линейный характер. Однако сравнительно высокие значения коэффициентов полидисперсности образцов свидетельствуют о низкой степени контроля роста полимерной цепи при полимеризации MMA в присутствии пространственно затрудненных хинонов.

Квантово-химическое исследование контролируемой радикальной полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов и их источников

Настоящая часть работы посвящена сравнительному анализу закономерностей роста цепи при полимеризации широкого круга мономеров в присутствии нитроксильных радикалов различного строения. Цель исследования – изучение структуры и энергетической устойчивости лабильной связи C-ON< в алкоксиаминах [$\sim P_n\text{---}A$] (между растущим макрорадикалом $\sim P_n^\bullet$ и стабильным нитроксильным спин-аддуктом A^\bullet), образующейся в процессе роста цепи по механизму псевдоживой полимеризации, а также факторов определяющих лабильность указанной связи:

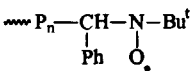
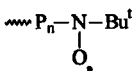
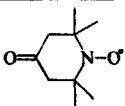


Объектами исследования служили виниловые мономеры различного строения: MMA, БМА, БА, ВХ, ВА и стирол, а также нитроксильные радикалы и их источники: МНП, С-фенил-N-трет.бутилнитрон (ФБН), 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО) и 4-оксоТЕМПО (ТЕМОПО).

В Табл. 4 представлены энергии разрыва связи C-ON< нитроксильных спин-аддуктов с различными полимерными радикалами. Анализ полученных данных показывает, что энергия лабильной связи в аддуктах [$\sim P_n\text{---}A$] существенно зависит от строения стабильного нитроксильного радикала A^\bullet как регулятора роста. Так, для (мет)акриловых мономеров (MMA, БА) энергия связи C-ON< между растущим макрорадикалом и ТЕМОПО в зависимости от

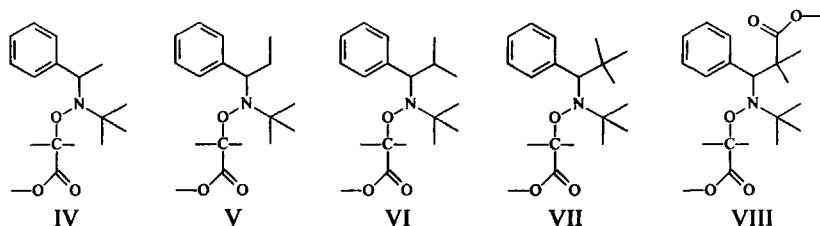
строения макрорадикала имеет значение от 89-104 кДж/моль (Табл. 4), в присутствии ФБН энергия связи между растущим макрорадикалом и стабильным нитроксидом составляет значительно меньшую величину – около 43-74 кДж/моль. Следовательно, при полимеризации указанных мономеров в присутствии ФБН имеет место образование менее прочной, а значит более лабильной связи $[\sim P_n \cdots A]$. Такая связь способна обратимо диссоциировать при более низкой температуре, чем в случае ТЕМПО и его аналогов. Таким образом, использование ФБН при радикальной полимеризации (мет)акриловых мономеров дает возможность в более мягких условиях осуществлять контролируемый синтез полимеров.

Таблица 4. Энергии связи C-ON< (кДж/моль) в аддуктах $[\sim P_n \cdots A]$ (расчет методом B3LYP/6-31G(d)//PM3)

$\sim P_n$			
полиММА	43	80	89
полиБА	74	123	104
полиСТ	64	110	128
полиВХ	138	209	176
полиВА	147	175	144

Полученные данные хорошо коррелируют с экспериментальными результатами, в соответствии с которыми при полимеризации ММА в присутствии ФБН как регулирующей добавки, последний обеспечивает контроль роста полимерной цепи (в том числе снятие гелевого эффекта и линейный рост ММ с конверсией) уже при 50-70°C, использование же МНП в контролируемом синтезе полимеров требует более высокой температуры (80-100°C). В то же время ТЕМПО и другие пиперидиноксильные радикалы эффективны в процессах псевдоживой полимеризации лишь при более высоких температурах (100-140°C). Полимеризация по механизму «псевдоживых» цепей в присутствии ФБН и МНП на данный момент осуществлена для целого ряда виниловых мономеров: ММА, БА, стирола и ВХ.

Нами также было изучено влияние стерических затруднений на энергию связи C-ON< между радикалом метилметакрилата $(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{COOCH}_3$ и нитроксильными радикалами, образованными присоединением к ФБН метильного, этильного, изопропильного, третичного бутильного и ММА-радикалов, алкоксиамины IV-VIII, соответственно.



В таблице 5 приведены геометрические параметры вышеуказанных алкоксиаминов. Как следует из полученных данных замена метильной группы последовательно на этильную, изопропильную и трет.бутильную приводит к удлинению валентных связей атома азота ($d(\text{NO})$, $d(\text{NC}(\text{H}))$ и $d(\text{NC}(\text{CH}_3)_3)$), к уменьшению валентного угла между связями азота с атомами углерода ($\alpha(\text{CNC})$) и увеличению валентного угла у атома кислорода ($\alpha(\text{CON})$). Одновременно с этим уменьшается энергия разрыва связи C-ON< с 94 до 63 кДж/моль (Табл. 5).

Таблица 5. Некоторые параметры алкоксиаминов, производных ФБН (расчет методом V3LYP/6-31G(d) с полной оптимизацией геометрии)

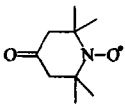
Алкоксиамин	Геометрические параметры					$E_{\text{св}}(\text{C-ON<})$, кДж/моль
	$d(\text{NO})$, нм	$d(\text{NC}(\text{H}))$, нм	$d(\text{NC}(\text{CH}_3)_3)$, нм	$\alpha(\text{CNC})$, град.	$\alpha(\text{NOC})$, град.	
VIII	0.1437	0.1494	0.1509	121.7	118.8	43
VII	0.1457	0.1499	0.1525	115.3	119.3	63
VI	0.1451	0.1497	0.1516	117.0	118.9	82
V	0.1450	0.1493	0.1514	117.0	118.0	92
IV	0.1450	0.1489	0.1513	117.1	117.8	94

Введение электроноакцепторной группы – производной ММА (алкоксиамин VIII), обладающей большим объемом, чем трет.бутильная группа

приводит к еще большему ослаблению связи C-ON< (Табл. 5). На геометрические параметры алкоксиамина данная группа оказывает влияние, отличное от влияния алкильных групп (Табл. 5), это, возможно, обусловлено изменением электронного характера группы.

Нами показано, что длина полимерного радикала оказывает существенное влияние на энергию связи C-ON<, что подтверждается данными квантово-химических расчетов. Так, введение только одного дополнительного мономерного звена в состав нитроксильного макрорадикала приводит к значительному уменьшению энергии связи C-ON< (Табл. 6).

Таблица 6. Влияние строения и длины цепи макрорадикала ($\sim P_n$) на энергию связи C-ON< в аддуктах [$\sim P_n\text{---}A$] (кДж/моль, расчет методом РМЗ)

Радикал $\sim P_n$	Нитроксил А			
	$\sim P_n\text{---CH(Ph)---N(Bu)O}_\bullet$			
	n=1	n=2	n=1	n=2
полиММА	40	26	64	52
полиБА	90	87	98	94
полиВХ	96	89	107	103
полиВА	114	96	116	123

Совокупность экспериментальных данных и результаты квантово-химических расчетов свидетельствуют о том, что пространственно-затрудненные нитроксильные радикалы, содержащие в своем составе третичный радикал, являются более эффективными регуляторами роста в режиме “живых” цепей, чем низкомолекулярные пиперидиноксильные спин-аддукты.

Сравнительные особенности радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии С-фенил-N-трет.бутилнитрона в условиях термического и фотохимического иницирования

Как показано выше, генерирование нитроксильных радикалов – регуляторов роста цепи непосредственно в процессе полимеризации (in situ)

позволило снизить температуру контролируемого синтеза макромолекул со 120-140°C до 50-100°C (в зависимости от мономера и регулирующей добавки).

С целью расширения температурного интервала, в котором возможно осуществление контроля роста полимерной цепи с использованием спиновых ловушек, и разработки новых эффективных методов управления ростом полимерной цепи в условиях радикального фотоиницирования нами исследована полимеризация ММА под воздействием УФ-света ближнего диапазона (УФ-А, $\lambda_{\max} = 365$ нм) в присутствии ДАК как фотоинициатора при 30°C.

В качестве источника нитроксильных спин-аддуктов был выбран ФБН. Немаловажным доводом в пользу выбора ФБН явилось отсутствие у него поглощения при 365 нм ($\lambda_{\max} = 295$ нм в бензоле).

Нами установлено, что ФБН как потенциальный источник стабильных нитроксильных радикалов способен эффективно регулировать кинетические параметры полимеризации ММА, а также молекулярно-массовые

Таблица 7. Фотополимеризация ММА в присутствии ФБН (УФ-А, $T = 30^\circ\text{C}$, [ДАК] = 0.2 мол. %).

[ФБН], мол. %	P, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
0	80	95	384	4.0
0.18	78	49	261	5.4
0.35	72	113	396	3.5
0.70	63	129	325	2.5
0.90	31	70	140	2.0
	52	101	213	2.1
	62	119	249	2.1

характеристики образующегося полимера при 30°C под воздействием света УФ-А диапазона (Табл. 7). На рис. 7 представлены полученные гравиметрическим методом кинетические кривые полимеризации ММА, инициированной ДАК при УФ-облучении при 30°C, в присутствии ФБН. Как

следует из полученных данных, введение ФБН в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, приводит к заметному уменьшению автоускорения процесса, причем последовательное увеличение концентрации добавки вызывает соответствующее уменьшение геля-эффекта (рис. 7).

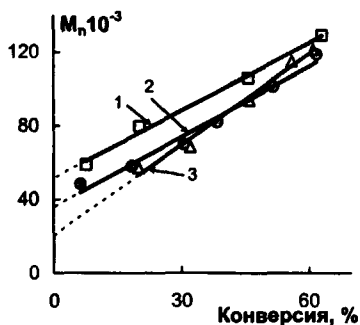
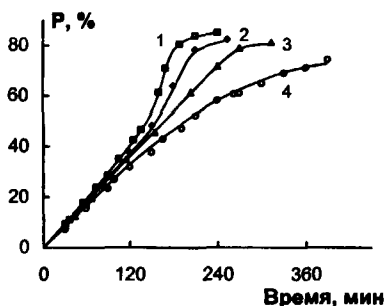


Рис. 7. Интегральные кинетические кривые фотополимеризации MMA в полиММА в присутствии ФБН. (УФ-А, $T = 30^{\circ}\text{C}$, $[\text{ДАК}] = 0.2$ мол. %, $[\text{ФБН}] = 0.7$ (1), 0.9 (2), 1.4 (3) мол. %).
 Рис. 8. Зависимость среднечисленной ММ от конверсии (УФ-А, $T = 30^{\circ}\text{C}$, $[\text{ДАК}] = 0.2$ мол. %, $[\text{ФБН}] = 0.7$ (1), 0.9 (2), 1.4 (3) мол. %).

Интересно и практически важно, что ФБН как регулирующая добавка не оказывает существенного влияния на общую продолжительность процесса фотополимеризации (рис. 7). Установлено, что при концентрации нитрона на уровне 0.7 мол. % гель-эффект практически отсутствует. Необходимо заметить, что снятие гель-эффекта при полимеризации MMA в массе при 50°C также происходит при концентрации ФБН 0.7 - 0.8 мол. %.

Нами была изучена зависимость среднечисленной ММ полиММА от конверсии (рис. 8). Как следует из полученных данных, в присутствии 0.7 - 1.4 мол. % ФБН имеет место линейное наращивание ММ с конверсией. При этом последовательное увеличение концентрации ФБН в системе приводит к снижению молекулярной массы образующегося полимера (рис. 8). Установлено, что при концентрации ФБН более 0.7 мол. % ММР образцов являются унимодальными. В случае проведения полимеризации в присутствии более 0.7 мол. % ФБН можно отметить тенденцию к уменьшению полидисперсности полиММА с увеличением концентрации ФБН. Тот факт, что в исследуемой системе с ростом степени конверсии коэффициент полидисперсности практически не увеличивается, хорошо коррелирует с описанным выше отсутствием гель-эффекта на глубоких степенях

превращения. В то же время полидисперсность синтезированных образцов $M_w/M_n = 2.1$ (Табл. 7), является несколько большей, чем полидисперсность образцов полиММА, синтезированных в присутствии ФБН при 50°C ($M_w/M_n \approx 1.8$).

Таким образом, нитроны как потенциальные источники стабильных радикалов оказывают непосредственное влияние на стадию роста полимерной цепи в условиях фотополимеризации (30°C , УФ-А), регулируя молекулярно-массовые характеристики полиММА и обеспечивая достаточно высокие скорости процесса. Полученные при фотополимеризации макромолекулы способны выступать в качестве макроинициаторов и своеобразных инициаторов полимеризации (мет)акриловых мономеров и стирола.

ВЫВОДЫ

- Проведено квантово-химическое моделирование синтеза макромолекул в присутствии нитроксильных радикалов различного строения и показано, что образующиеся *in situ* высокомолекулярные нитроксильные радикалы являются более эффективными регуляторами роста, чем их низкомолекулярные аналоги.
- Установлено, что С-фенил-N-трет.бутилнитрон как источник стабильных радикалов, способен выступать в качестве эффективного регулятора роста цепи при фотополимеризации виниловых мономеров в мягких температурных условиях ($20-30^\circ\text{C}$).
- Исследовано влияние стерических факторов на ингибирующие свойства хинонов и установлено, что 3,6-ди-трет.бутилбензохинон-1,2 позволяет проводить полимеризацию ММА в безгелевом режиме до глубокой конверсии, регулируя молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров.
- Установлено, что регулирующее действие циклопентадиенилтитана дихлорида на полимеризацию виниловых мономеров связано с восстановлением Cr_2TiCl_2 до Cr_2TiCl , который способен осуществлять контроль роста полимерной цепи по механизму обратимого ингибирования.

- На примере циклопентаденильных производных титана, ниобия, вольфрама и ряда других металлов показано, что взаимодействие металлокомплексов переходных металлов IV – VI групп с радикалами роста приводит к изменению реакционной способности последних и тем самым оказывает непосредственное влияние на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики макромолекул, синтезируемых в их присутствии.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Гришин Д.Ф., Игнатов С.К., Разуваев А.Г., Колякина Е.В., Щепалов А.А., Павловская М.В., Семенычева Л.Л. Экспериментальное и квантово-химическое исследование контролируемой радикальной полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов // **Высокомолекулярные соединения**. – Серия А. - 2001. - Т. 43. - № 10. - С. 1742-1749.
2. Grishin D. F., Ignatov S. K., Shchepalov A.A., Razuvaev A. G. Mechanism of the controlled radical polymerization of styrene and methyl methacrylate in a presence of dicyclopentadienyltitanium dichloride // **Applied Organometallic Chemistry**. - 2004. - Vol. 18. - P. 271-276.
3. Колякина Е.В., Полянская В.В., Лопатин М.А., Лиогонья Т.И., Щепалов А.А., Семенычева Л.Л., Гришин Д.Ф. Влияние нитрозодурола на радикальную сополимеризацию стирола с акриловыми мономерами // **Журнал прикладной химии**. - 2004. - Т. 77. - № 1. - С. 140-144.
4. Гришин Д.Ф., Щепалов А.А., Телегина Е.В., Игнатов С.К., Разуваев А.Г., Семенычева Л.Л. Радикальная полимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии дициклопентаденилтитандихлорида: экспериментальное исследование и квантово-химическое моделирование процесса // **Высокомолекулярные соединения**. - Серия А. - 2005. - Т. 47. - № 6. - С. 943-951.
5. Гришин Д.Ф., Щепалов А.А., Черкасов В.К. Экспериментальное исследование и квантово-химическое моделирование полимеризации метилметакрилата в присутствии хинонов // **Высокомолекулярные соединения**. - Серия А. - 2005. - Т. 47. - № 9. - С. 1604-1612.
6. Телегина Е. В., Щепалов А.А., Игнатов С. К., Разуваев А. Г., Гришин Д. Ф. Экспериментальное и квантово-химическое исследование полимеризации виниловых мономеров с участием металлорганических соединений и нитроксильных радикалов // Тез. докл. **XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии**. - Казань, 2003. - С. 209.
7. Grishin D.F., Semyonycheva L.L., Shchepalov A.A., Tlegina E.V. Controlling polymer synthesis with participation of organometallic compounds // **Abstracts of Europolymer Congress 2003**. - Stockholm, 2003. - P.205.

8. Щепалов А.А., Игнатов С.К., Разуваев А.Г., Гришин Д.Ф. Исследование контролируемого синтеза полимеров в условиях радикального инициирования: квантово-химический подход // **Восьмая нижегородская сессия молодых ученых**. Тезисы докладов. - Нижний Новгород, 2003. - С. 170-171.
9. Щепалов А.А., Игнатов С.К., Разуваев А.Г., Гришин Д.Ф. Квантово-химическое моделирование полимеризационных процессов с участием дициклопентадиенилтитандихлорида // **Третья Всероссийская Каргинская конференция «ПОЛИМЕРЫ – 2004»**. Тезисы докладов. - Москва, 2004. - С. 145.
10. Shchepalov A.A., Kolyakina E.V., Grishin D.F. Comparative features of photo- and thermoinitiated methyl methacrylate polymerizations with participation of nitroxyl radicals // Abstracts of **European Polymer Congress**. - Moscow, 2005. - P.1.2-49.
11. Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии пространственно-затрудненных хинонов // Конференция молодых ученых **“Современные проблемы науки о полимерах”**. Тезисы докладов. - Санкт-Петербург, 2005. - С.82.
12. Shchepalov A.A., Ignatov S.K., Razuvaev A.G., Grishin D.F. The quantum chemical modelling of interaction of some radicals with bis(cyclopentadienyl) niobium dichloride // Abstracts of **International Conference “From molecules towards materials”**. - Nizhny Novgorod, 2005. - P. 215.



Подписано в печать 11.04.2006. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1. Зак. 641. Тир. 100.

Типография Нижегородского госуниверситета.
Лиц. ПД № 18-0099 от 04.05.2001.
603000, Н. Новгород, ул. Б. Покровская, 37.

2006A

8506

№ - 8506