

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»

*На правах рукописи*



ЛИЗЯКИНА ОКСАНА СЕРГЕЕВНА

**НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И РЕГУЛЯТОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА  
ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ТЕРМИЧЕСКОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ  
И ФОТООБЛУЧЕНИЯ**

1.4.7. – Высокомолекулярные соединения

1.4.3. – Органическая химия  
(химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

член-корреспондент Российской академии наук,  
доктор химических наук, профессор  
**Гришин Дмитрий Федорович**

кандидат химических наук  
**Ваганова Людмила Борисовна**

Нижний Новгород – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
I.1    Радикальная полимеризация как основной метод синтеза высокомолекулярных соединений в условиях термического и фотохимического инициирования	14
I.2.    Контролируемая радикальная полимеризация как наиболее эффективный метод направленного синтеза полимеров и макромолекулярных структур	22
I.2.1.    Полимеризация с использованием стабильных радикалов в условиях термического инициирования и фотооблучения	23
I.2.2.    Полимеризация по схеме Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer в условиях термического инициирования и фотооблучения	27
I.2.3.    Радикальная полимеризация с переносом атома йода в условиях термического инициирования и фотооблучения	32
I.2.4.    Радикальная полимеризация по механизму с переносом атома в условиях термического инициирования и фотооблучения	36
I.3.    Фотоконтролируемая радикальная полимеризация по механизму Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization	39
ГЛАВА II. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	52
II.1.    Полимеризация метилметакрилата с участием различных <i>N</i> -(арил)- <i>o</i> -иминобензохинонов в условиях термического инициирования	52
II.2.    Взаимодействие 4,6-ди- <i>трет</i> -бутил- <i>N</i> -(арил)- <i>o</i> -	67

	иминобензохинонов с иницирующими радикалами в мономерных и немномерных средах	
II.3.	Термическая полимеризация различных мономеров с участием 4,6-ди- <i>трет</i> -бутил- <i>N</i> -(2,6-диизопропилфенил)- <i>о</i> - иминобензохинона	77
II.4.	Синтез пост- и блок-сополимеров с участием <i>о</i> - иминобензохинонов	88
II.5.	Термическая и фотополимеризация метилметакрилата с участием феноксазинов и нильского синего	110
II.6.	Фотополимеризация метилметакрилата с участием броморганических соединений	117
II.7.	Фотополимеризация метилметакрилата с участием систем на основе нильского синего и броморганических соединений	122
II.8.	Фотополимеризация метилметакрилата с участием систем на основе фенотиазина и броморганических соединений	136
II.9.	Фотополимеризация метилметакрилата с участием систем на основе метиленового синего и броморганических соединений	141
II.10.	Фотополимеризация метилметакрилата с участием систем на основе феназина и броморганических соединений	163
II.11.	Фотополимеризация метилметакрилата с участием систем на основе нейтрального красного и броморганических соединений	173
ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ		194
III.1.	Подготовка исходных веществ	194
III.2.	Методика эксперимента	198
III.3.	Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров	202

	методом гель-проникающей хроматографии	
III.4.	Анализ спектров поглощения красителей	202
III.5.	Анализ продуктов взаимодействия <i>o</i> -иминобензохинонов с иницирующими радикалами методом времяпролетной масс-спектрометрии MALDI-TOF	203
III.6.	Изучение элементарных стадий процесса полимеризации метилметакрилата методом ЭПР	204
III.7.	Определений редокс-форм красителей в растворах методом экстракции	204
	ВЫВОДЫ	205
	СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	207

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

<b>АН</b>	Акрилонитрил
<b>АМА</b>	Аллилметакрилат
<b>PhNH<sub>2</sub></b>	Анилин
<b>АК</b>	Аскорбиновая кислота
<b>АЦН</b>	Ацетонитрил
<b>БзМА</b>	Бензилметакрилат
<b>В<sub>1</sub>р<sub>1</sub></b>	Бипиридил
<b>БСП</b>	Блоксополимер
<b>БА</b>	Бутилакрилат
<b><i>n</i>-БМА</b>	<i>n</i> -Бутилметакрилат
<b><i>m</i>-БМА</b>	<i>m</i> -Бутилметакрилат
<b>ВА</b>	Винилацетат
<b>ВП</b>	<i>N</i> -Винилпирролидон
<b>ГЭМА</b>	Гидроксиэтилметакрилат
<b>ГМА</b>	Глицидилметакрилат
<b>(iPr)<sub>2</sub>NH</b>	Диизопропиламин
<b>ДО</b>	1,4-Диоксан
<b>PhN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	Диметиланилин
<b>ДМАА</b>	<i>N, N</i> -Диметилацетамид
<b>ДГ</b>	Диметиловый эфир диэтиленгликоля
<b>ДМСО</b>	Диметилсульфоксид
<b>ДМФА</b>	<i>N, N</i> -Диметилформамид
<b>ДАК</b>	Динитрилазоизомаляной кислоты
<b>Ph<sub>2</sub>NH</b>	Дифениламин
<b>ИБМА</b>	Изоборнилметакрилат
<b>iPrNH<sub>2</sub></b>	Изопропиламин
<b>КРП</b>	Контролируемая радикальная полимеризация
<b>Д</b>	Коэффициент полидисперсности
<b>МИ</b>	Макроинициатор
<b>МА</b>	Метилакрилат
<b>Ph<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub></b>	Метилдифениламин
<b>МС</b>	Метиленовый синий
<b>ММА</b>	Метилметакрилат
<b>ММ</b>	Молекулярная масса
<b>ММР</b>	Молекулярно-массовое распределение
<b>ММХ</b>	Молекулярно-массовые характеристики
<b>МК</b>	Муравьиная кислота
<b>НК</b>	Нейтральный красный
<b>НС</b>	Нильский синий
<b>OctNH<sub>2</sub></b>	Октиламин
<b>ОМА</b>	Октилметакрилат
<b>PMDETA</b>	Пентаметилдиэтилентриамин
<b>ПАН</b>	Полиакрилонитрил

<b>ПБзМА</b>	Полибензилметакрилат
<b>ПБА</b>	Полибутилакрилат
<b>ПБМА</b>	Полибутилметакрилат
<b>ПВА</b>	Поливинилацетат
<b>ПВП</b>	Поливинилпирролидон
<b>ПГМА</b>	Полиглицидилметакрилат
<b>ПМА</b>	Полиметилакрилат
<b>ПММА</b>	Полиметилметакрилат
<b>ПОМА</b>	Полиоктилметакрилат
<b>ПСт</b>	Полистирол
<b>ПТБМА</b>	Политретбутилметакрилат
<b>ПЭМА</b>	Полиэтилметакрилат
<b>ПП</b>	Постполимер
<b>РП</b>	Радикальная полимеризация
<b><math>M_n</math></b>	Среднечисленная молекулярная масса
<b>СМА</b>	Стеарилметакрилат
<b>Ст</b>	Стирол
<b>ТББ</b>	<i>Трет</i> -бутилбромид
<b>ТГФ</b>	Тетрагидрофуран
<b><math>Bu_3N</math></b>	Трибутиламин
<b><math>Ph_3N</math></b>	Трифениламин
<b><math>Et_3N</math></b>	Триэтиламин
<b>ТЭА</b>	Триэтаноламин
<b>ФЗ</b>	Феназин
<b>ФЗБ</b>	1-Фенилэтилбромид
<b>ФЗМА</b>	Феноксиэтилметакрилат
<b>ФТ</b>	Фенотиазин
<b>ФИ</b>	Фотоинициатор
<b>ФРП</b>	Фотоиницируемая радикальная полимеризация
<b>ФИС</b>	Фотоиницирующая система
<b>ЦМА</b>	Цетилметакрилат
<b>ЦГ</b>	Циклогексанон
<b><math>CBr_4</math></b>	Четырехбромистый углерод
<b>ЭА</b>	Этилацетат
<b>ЭБИБ</b>	Этил-2-бромизобутират
<b>ЭМА</b>	Этилметакрилат
<b>ЭБФА</b>	Этиловый эфир бромфенилуксусной кислоты

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Контролируемая радикальная полимеризация как эффективный способ получения высокомолекулярных соединений на протяжении последних десятилетий находится в центре внимания исследователей во всем мире. Благодаря использованию стабильных радикалов и их источников, комплексов переходных металлов в сочетании с галогенорганическими соединениями, а также агентов обратимой передачи цепи удалось осуществить синтез широкого спектра гомо- и сополимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, составом, архитектурой и функциональностью. Однако, несмотря на накопленный объем экспериментальных данных, интерес к указанному направлению не ослабевает.

В частности, в настоящее время отчетливо прослеживается тенденция к разработке новых подходов к контролируемому синтезу макромолекул, ориентированных на повышение энергоэффективности указанных процессов. С этой целью активно проводятся исследования, связанные с модификацией регуляторов процессов полимеризации, направленные на повышение их эффективности при одновременном уменьшении концентрации и снижении температуры синтеза. Кроме того, интенсивно развивается концепция фотоорганокатализа, предлагающая полностью исключить металлсодержащие катализаторы из процессов контролируемого синтеза гомо- и сополимеров путем замены их на органические аналоги, не содержащие атомы металла в своем составе, а также замены термического инициирования на инициирование светом УФ- или видимой области спектра.

Таким образом, разработка новых подходов к регулированию процессов полимеризации, в том числе с использованием органических катализаторов, является весьма актуальной и имеет важное значение как в плане развития синтетической химии полимеров, так и химии свободнорадикальных процессов.

**Цель диссертационной работы** заключалась в развитии новых подходов к синтезу гомо- и сополимеров на основе виниловых мономеров в условиях термического инициирования и фотооблучения с использованием *o*-иминохинонов и синтетических красителей феноксазинового, фенотиазинового и феназинового ряда в качестве источников *N*-центрированных радикалов.

В соответствии с указанной целью представлялось необходимым решить следующие **задачи**:

1. Изучить особенности полимеризации виниловых мономеров в присутствии ряда *N*-арил-*o*-иминобензохинонов различного строения в условиях радикального инициирования. Установить влияние строения *o*-иминохинонов и условий проведения процесса на молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров.

2. Определить строение получаемых *in situ* промежуточных продуктов и предложить наиболее вероятные схемы реакций, протекающих в процессе полимеризации виниловых мономеров в присутствии *o*-иминохинонов.

3. Оценить влияние строения феноксазиновых радикалов и их источников, в том числе красителей феноксазинового ряда, на процесс термической и фотоиницируемой полимеризации метилметакрилата и молекулярно-массовые характеристики полимеров.

4. Исследовать особенности фотополимеризации виниловых мономеров с участием фенотиазина и метиленового синего в присутствии броморганических инициаторов и аминов различного строения. Установить влияние природы аминов и области спектра облучения на молекулярно-массовые характеристики полимеров.

5. Оценить влияние условий проведения процесса (строения амина, области спектра облучения, наличия кислорода в системе и др.) на особенности фотополимеризации виниловых мономеров с участием феназина и нейтрального красного, а также молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров.

6. Исследовать наиболее вероятные реакции, протекающие в процессе полимеризации, между компонентами каталитических систем [краситель + галогенорганический инициатор + амин], в том числе в присутствии кислорода воздуха.

**Научная новизна.** Для регулирования радикальной полимеризации виниловых мономеров впервые предложено использовать пространственно-затрудненные *N*-арил-*o*-иминобензохиноны различного строения. Показано, что применение *o*-иминохинонов в условиях радикального инициирования (инициатор - динитрил азоизомасляной кислоты) позволяет получать не только полимеры с относительно узким молекулярно-массовым распределением ( $\bar{M} \sim 1.2-1.5$ ), но и линейные ди- и три-блок-сополимеры различного состава с сохранением низкой полидисперсности. На примере нильского синего, метиленового синего и нейтрального красного впервые установлено, что синтетические красители в сочетании с броморганическими соединениями и аминами способны эффективно инициировать радикальную полимеризацию (мет)акриловых эфиров при облучении видимым светом. Обнаружено, что путем варьирования состава каталитической системы удастся осуществить процесс полимеризации в контролируемом режиме. Отличительной особенностью систем на основе нейтрального красного является возможность проведения синтеза полимеров без предварительной дегазации реакционной смеси.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Предложена методика получения линейных ди- и три-блок-сополимеров на основе метакриловых эфиров методом обратимого ингибирования, отличающаяся использованием в качестве регулирующих агентов *o*-иминохинонов различного строения и мягких температурных режимов (70°C). Разработан ряд каталитических систем на основе красителей фенотиазинового и феназинового ряда, позволяющих не только инициировать процессы полимеризации метакриловых эфиров при облучении видимым светом при комнатной температуре, но и получать высокомолекулярные продукты,

включая блок-сополимеры, с заданными молекулярно-массовыми характеристиками в присутствии кислорода воздуха в реакционной системе.

**Объекты исследования.** В качестве объектов исследования выбраны:

- Мономеры: акриловые (метилакрилат (*МА*), *n*-бутилакрилат (*БА*), акрилонитрил (*АН*)) и метакриловые эфиры (метилметакрилат (*ММА*), этилметакрилат (*ЭМА*), *n*-бутилметакрилат (*n-БМА*), бензилметакрилат (*БзМА*), октилметакрилат (*ОМА*) и др.), стирол (*СТ*), винилацетат (*ВА*) и *N*-винилпирролидон (*ВП*).

- 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(арил)-*о*-иминобензохиноны, где арил: 2,6-диметилфенил (*1*), 2-метил-6-этилфенил (*2*), 2,6-диэтилфенил (*3*), 2,6-диизопропилфенил (*4*) и 2,5-ди-*трет*-бутилфенил (*5*), 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутилфеноксазин-1-он (*6*) и 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутилфеноксазин-10-ил (*7*).

- Фотокатализаторы: нильский синий (*НС*), фенотиазин (*ФТ*), метиленовый синий (*МС*), феназин (*ФЗ*) и нейтральный красный (*НК*).

- Инициаторы: динитрил азоизомасляной кислоты (*ДАК*), этиловый эфир бромфенилуксусной кислоты (*ЭБФК*), 1-фенилэтилбромид (*ФЭБ*), этил-2-бромизобутират (*ЭБИБ*), *трет*-бутилбромид (*ТББ*) и четырехбромистый углерод (*СBr<sub>4</sub>*);

- Активирующие добавки / восстановители: аскорбиновая кислота (*АК*), глюкоза, муравьиная кислота (*МК*), изопропиламин (*iPrNH<sub>2</sub>*), октиламин (*OctNH<sub>2</sub>*), диизопропиламин (*(iPr)<sub>2</sub>NH*), анилин (*PhNH<sub>2</sub>*), диметиланилин (*PhN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*), метилдифениламин (*Ph<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>*), дифениламин (*Ph<sub>2</sub>NH*), трифениламин (*Ph<sub>3</sub>N*), бипиридил (*bipy*), трибутиламин (*Bu<sub>3</sub>N*), триэтиламин (*Et<sub>3</sub>N*), триэтаноламин (*ТЭА*) и пентаметилдиэтиленстриамин (*PMDETA*).

**Методы исследования.** Для решения поставленных задач и достижения сформулированных целей использовали широкий спектр современных физико-химических методов исследования полимеров и органических соединений, а также синтетические методы органической химии и химии полимеров.

Термическая полимеризация виниловых мономеров в присутствии *о*-

иминобензохинонов осуществлялась в массе мономера в широком интервале температур (50-110°C). Фотополимеризация метилметакрилата с участием *o*-иминобензохинонов под облучением светом ближнего УФ-диапазона проведена при температуре 30-50°C. Фотополимеризацию с участием синтетических красителей в присутствии броморганических соединений и аминов реализовывали в среде различных растворителей (объемное соотношение мономер / растворитель = 1 / 1) при комнатной температуре в условиях предварительной дегазации реакционной смеси и без нее. В качестве источников облучения использовали LED-ленты с разными спектрами испускания и УФ-лампы с  $\lambda_{\max} \sim 365$  нм.

Спектры поглощения красителей и каталитических систем на их основе зафиксированы на сканирующем спектрофотометре UVmini-1240, спектры испускания LED-лент - на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000. Молекулярно-массовые характеристики полимеров определены методом гель-проникающей хроматографии на приборах Knauer с дифференциальным рефрактометром и УФ-детектором. Анализ продуктов взаимодействия *o*-иминобензохинонов и нильского синего с иницилирующими радикалами проводился методом времяпролетной MALDI-TOF масс-спектрометрии. Для идентификации получаемых *in situ* в ходе полимеризации парамагнитных производных применен метод ЭПР.

**На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.**

**Личный вклад автора.** Автором проводился поиск и анализ литературных данных, осуществлялась постановка научных задач и выбор направлений исследований, выполнены все экспериментальные исследования (за исключением регистрации спектров ЭПР и MALDI TOF). Соискателем проведена обработка и анализ полученных результатов, а также их обобщение в виде публикаций и докладов на конференциях, сформулированы положения, выносимые на защиту.

**Обоснованность и достоверность полученных результатов** обеспечены комплексным подходом проведения экспериментальных

исследований, сочетающим синтетические методы органической химии и химии полимеров, с использованием широкого спектра физико-химических методов анализа, а также высокой сходимостью и воспроизводимостью результатов проведенных экспериментов, в том числе полученных разными методами.

**Апробация работы.** Результаты проведенных исследований докладывались на научных конференциях международного, всероссийского и регионального уровней, в том числе: Modern Problems of Polymer Science (Saint-Petersburg, 2014, 2015, 2017, 2018, 2019 и 2022 г.); International Conference «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges» (Н. Новгород, 2015 г.); III, V и VI Всероссийских научных конференциях «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2015, 2017 и 2018 г.); XX Менделеевском съезде (Екатеринбург, 2016 г.); Седьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2017» (Москва, 2017 г.); 18th International Conference on Chemistry and Physical Chemistry of Oligomers (Н. Новгород, 2019 г.); I Всероссийской конференции «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты» (Москва, 2021 г.) и других научных форумах.

**Публикации.** По тематике работы диссертантом в соавторстве опубликовано более 30 научных работ, в том числе 6 статей в журналах, входящих в перечень ВАК и международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus, а также 3 патента Российской Федерации и более 20 тезисов докладов в сборниках материалов научных конференций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа включает в себя следующие разделы: введение, литературный обзор, результаты и их обсуждение, экспериментальная часть, выводы и список цитируемой литературы (234 наименования), а также перечень использованных сокращений и условных обозначений. Работа представлена на 233 страницах машинописного текста, включая 28 таблиц, 45 схем и 69 рисунков.

**Соответствие диссертации паспорту специальности.** Изложенный материал и полученные в диссертационной работе результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения в пунктах 1, 2 и 4, а также паспорту специальности 1.4.3. – Органическая химия в пунктах 2, 3 и 7.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность к.х.н. Чегереву М.Г. за синтез 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(арил)-*о*-иминобензохинонов, д.х.н. Пискунову А.В. за помощь в проведении экспериментов с использованием метода ЭПР и обсуждение полученных результатов, д.х.н. Гришину И.Д. за регистрацию спектров MALDI-TOF и их интерпретацию, Сазоновой Е.В. за помощь в проведении синтеза эозина и броморганических инициаторов. Особая благодарность к.х.н. Вагановой Л.Б. за всестороннюю помощь и поддержку на всех этапах диссертационных исследований.

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (УМНИК № 14015ГУ/2019), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 17-03-00498 и № 20-03-00150), Российского научного фонда (проект № 23-23-00130) и программы стратегического академического лидерства «Приоритет – 2030».

## ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### I.1 Радикальная полимеризация как основной метод синтеза высокомолекулярных соединений в условиях термического и фотохимического инициирования

Одним из основных способов получения синтетических полимеров в промышленном масштабе является радикальная полимеризация (РП) [1-3]. В сравнении с ионной полимеризацией этот метод имеет целый ряд преимуществ:

- ✓ широкий круг мономеров, которые способны полимеризоваться по данному механизму (стиролы, эфиры акриловых и метакриловых кислот, винилацетат, акрилонитрил, этилен, винилхлорид, диены и др.);
- ✓ хорошая воспроизводимость благодаря меньшей чувствительности к возможным загрязнениям;
- ✓ достаточно высокая скорость протекания процесса;
- ✓ вариативность методик проведения синтеза (в блоке, растворе, эмульсии и т.д.) и их сочетания;
- ✓ большой выбор инициаторов (диазосоединения, пероксиды, окислительно-восстановительные системы).

В промышленных условиях гомо- и сополимеры получают главным образом в условиях термического инициирования.

Основной недостаток процессов термической РП - кинетическая неравномерность. Так, для полимеризации в блоке характерны низкая начальная скорость и наличие автоускорения (*гель-эффекта*), в больших объемах сопровождающегося адиабатическим разогревом реакционной смеси вплоть до кипения и вспенивания. Следствием неравномерности процесса является спонтанный рост молекулярной массы (ММ) полимера и увеличение его полидисперсности (разброс макромолекул по ММ). При термической РП вероятность передачи цепи достаточно высока, что приводит к образованию большого количества разветвленных макромолекул и их сшивке на высоких конверсиях. На предельных степенях превращения

полимеры в ряде случаев отличаются широким молекулярно-массовым распределением (ММР): коэффициент полидисперсности ( $\mathbf{D}$ ) достигает 5 и выше [4].

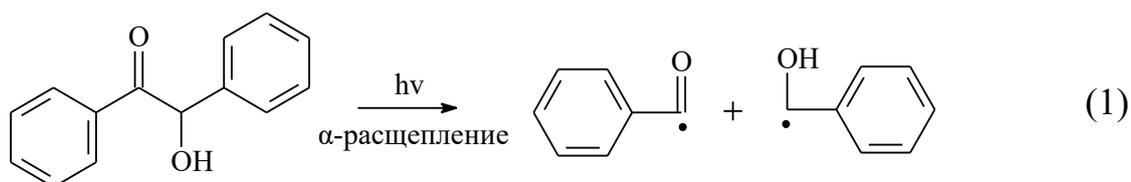
Устранение автоускорения возможно при проведении радикальной полимеризации в растворе (суспензии или эмульсии). Использование передатчиков цепи в ряде случаев позволяет в определенных пределах регулировать молекулярно-массовые характеристики (ММХ). При этом возникают дополнительные стадии, связанные с очисткой продукта полимеризации от растворителей, поверхностно-активных веществ и других типов добавок.

Альтернативой термическому иницированию является радикальная фотополимеризация. В отличие от термического процесса, фотоиницируемая радикальная полимеризация (ФРП) в ряде случаев достаточно эффективно протекает уже при комнатной температуре. Неслучайно фотоиницирование полимеризации широко используется при нанесении полимерных покрытий на различные поверхности, отверждении клеевых композиций, а также находит применение в косметологии, стоматологии, 3D-печати и т.д. [5]. Поскольку в данных областях использования, как правило, не подразумевается выделение полимера, а также извлечение непрореагировавших мономеров и инициатора, то фотоинициаторы (ФИ) должны обладать достаточно высокой эффективностью иницирования.

Все ФИ можно условно разделить на три группы [6]:

- ✓ однокомпонентные ФИ (тип I), в случае которых радикалы образуются в результате гомолитического расщепления одной из связей;
- ✓ двухкомпонентные ФИ (тип II): образование активных частиц связано с процессом переноса энергии, электронов или атомов водорода между двумя компонентами, входящими в состав иницирующей системы;
- ✓ многокомпонентные фотоиницирующие системы (ФИС) – содержат три и большее число соединений.

ФИ I типа образуют иницирующие радикалы при мономолекулярном распаде. К ним относятся бензоиновые эфиры, бензилкетали,  $\alpha$ -аминоалкилфеноны, гидроксиалкилфеноны и группа фосфиноксидов, а также их производные. После поглощения кванта света бензоин и его производные спонтанно подвергаются « $\alpha$ -расщеплению», образуя свободные радикалы (схема 1):

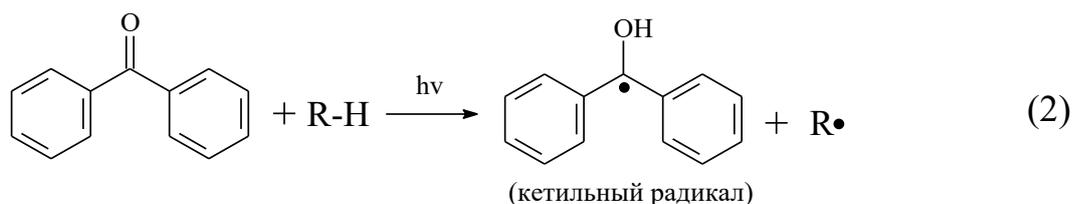


Другие азо-, перокси-, и галоидированные соединения в качестве ФИ практически не используются из-за более низкой поглощающей способности.

Большинство ФИ I типа нестабильны и при температуре окружающей среды могут храниться лишь ограниченное время. Вследствие высокой квантовой эффективности и реакционной способности радикалов, образующихся при их распаде, бензоин и его производные являются наиболее широко используемыми ФИ для синтеза полистирола (ПСт) и его аналогов, в том числе могут применяться в промышленных условиях [7].

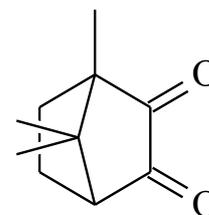
К ФИ II типа относятся бензофенон, антрахинон, тиоксантон и их производные [6, 8]. В качестве Н-донора (доноров водорода) обычно выступают спирты, эфиры, амины и некоторые тиолы. Наибольшее распространение получили третичные амины, поскольку они более реакционноспособны, чем спирты или эфиры [9].

Фотолиз ароматических кетонов в присутствии Н-доноров приводит к образованию кетильного и иницирующего радикалов (схема 2) [10].



Процесс полимеризации виниловых мономеров иницируется радикалом, полученным от донора водорода.

Кетильные радикалы относительно стабильны вследствие стерических факторов и делокализации неспаренного электрона, поэтому, как правило, с мономером не реагируют, однако они могут обрывать полимерную цепь [11]. Для предотвращения этого используют ониеые соли [12] и бромсодержащие соединения [13]. Вводимые добавки реагируют с кетильными радикалами путем окисления или бромирования, соответственно, что способствует подавлению обрыва цепи и повышению скорости полимеризации.



*Камфорхинон*

В качестве ФИ II типа предложены различные композиции, содержащие камфорхинон [14], а также *o*- и *n*-хиноны с конденсированными ароматическими системами (фенантренхинон и антрахинон (AQ)), их алкил- и галогензамещенные аналоги [6].

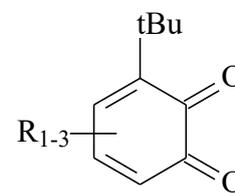
Как и в случае бензофенона, наличие Н-донорных соединений (растворителей или других соинициаторов), позволяет значительно сократить время полимеризации. Соинициаторами чаще всего служат одноатомные и многоатомные спирты, фенолы, а также меркаптаны и некоторые соли [6]. Выход полимера и его ММ зависят не только от концентрации хинона, но и от соотношения хинон / соинициатор. С увеличением концентрации инициатора и разбавлением системы повышается скорость процесса и, как следствие, снижается ММ получаемого продукта.

Так, эффективность AQ в процессе иницирования и скорость полимеризации определяются его электроноакцепторными свойствами в фотовозбужденном состоянии, так как образование иницирующего радикала происходит за счет отрыва хиноном атома водорода от молекулы мономера или растворителя [15].

На примере синтеза полиметилметакрилата (ПММА) в присутствии AQ и его аналогов в циклогексане установлено, что введение изопропилового спирта позволяет максимально увеличить скорость процесса [16]. Полярность растворителей при проведении ФРП в присутствии AQ является

важным фактором, определяющим выход полимера [17]. При этом хиноны проявляют высокую активность в качестве ФИ полимеризации только в отсутствие кислорода воздуха.

*o*-Бензохиноны в сочетании с Н-донорными соединениями также способны к иницированию полимеризации под фотооблучением. Так, Абакумов Г.А. с сотр. показали [18-19], что использование замещенных *o*-бензохинонов (**Q**) в присутствии диметиланилина или диметилпропан-2-ол-амина позволяет иницировать полимеризацию

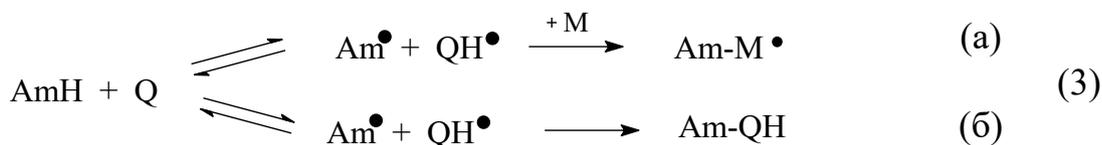


**Q**

где  $R = H, CH_3, ^iPr, ^nPr, Ph, Cl, F, NO_2, CN, ^tBu$ , и различные их сочетания.

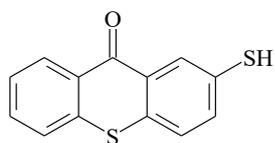
олигоэфирдиметакрилатов под действием видимого света. При этом эффективность *o*-бензохинонов в фотоиницировании системой **Q** / амин (**AmH**) определяется энергетическими и структурными параметрами [18].

Установлено, что скорость реакции фотовосстановления зависит не только от электроноакцепторной способности **Q**, но и электронодонорных свойств **AmH**, поскольку именно эти факторы влияют на эффективность образования промежуточных радикальных продуктов. Соотношение между двумя путями преобразования радикальных продуктов реакции фотовосстановления определяется структурой **Q** (схема 3). Первый – генерирование в реакционную среду свободных радикалов, способных иницировать полимеризацию (схема 3а). Второй – рекомбинация радикалов в «клетке» растворителя (мономера) с образованием неактивных в иницировании полимеризации соединений (схема 3б).

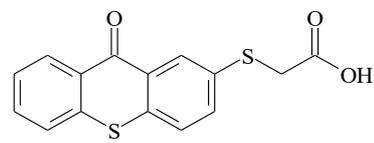


Выход иницирующих радикалов «в объем» зависит от различия в строении заместителей, находящихся в положениях 3 и 6 хиноидного кольца, и максимален у симметричных **Q**.

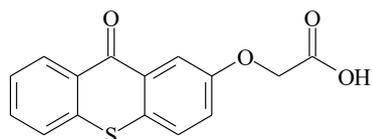
Уаgсі с соавт. показали, что тиоксантоны являются эффективными ФИ не только в сочетании с третичными аминами [20-21], но и без них при наличии в их составе соответствующих заместителей [22]:



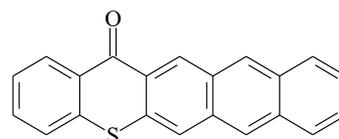
2-меркаптотиоксантон



2-(9-тиоксантон-2-тио)уксусная кислота



2-(9-тиоксантон)уксусная кислота



нафто-2,3-тиоксантон

Примечательным является факт, что данным модификациям *не требуются* соинициаторы. Кроме того, к особенностям нафто-2,3-тиоксантона относится способность инициировать полимеризацию акрилатов и стиролов в присутствии воздуха.

Поскольку генерация свободных радикалов ФИ II типа основана на бимолекулярной реакции, то данные процессы, как правило, протекают медленнее, чем получение инициирующих радикалов при распаде ФИ I типа [6]. Для повышения скорости ФРП предложено дополнительно вводить в систему «чувствительные» к видимому свету соединения, например, синтетические красители [23-24].

Так, соли диарилиодония ( $Ar_2I^+Hal^-$ ) являются эффективными ФИ для катионной полимеризации [25]. Они работают путем расщепления низкоэнергетической связи углерод-йод и образования йодфенильных катион-радикалов и фенильных радикалов после облучения. Однако они плохо поглощают свет при облучении длинами волн свыше 300 нм, поэтому для расширения поглощения в диапазоне видимого света обычно их используют в сочетании с фотосенсибилизаторами [26-27].

В то же время  $Ph_2I^+Cl^-$  в смеси с триэтиламином ( $Et_3N$ ) успешно применен для ФРП ММА и акрилонитрила (АН) [28]. Установлено, что

$\text{Ph}_2\text{I}^+\text{Cl}^-$  с  $\text{Et}_3\text{N}$  образуют комплекс с переносом заряда, спектр поглощения которого имеет максимум с  $\lambda \sim 500$  нм. Добавление амина значительно сокращает время полимеризации до достижения глубоких степеней превращения мономера. Таким образом, наличие донорного соединения не только способствует смещению спектра поглощения инициатора в область видимого света, но и меняет механизм иницирования полимеризации.

В работе [29] соли йодония в комплексе с индолами различного состава описаны как инициаторы термической и ФРП для ряда олигоэфирдиметакрилатов, а также гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА).

Синтетические хромофоры и красители значительно ускоряют процессы полимеризации (мет)акрилатов, иницируемые системой  $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{Hal}^-$  / амин [30-31]. При ФРП ди- и триметакрилатов в качестве поглощающих веществ используются камфорхинон, производные триазина, ксантеновые красители, полиметины, азолы и т.д [32-37].

Вне зависимости от состава под действием излучения ФИ (или компонент ФИС) переходит в возбужденное состояние с дальнейшим внутри- (или межмолекулярным) распадом, в результате которого высвобождаются реакционноспособные радикалы. Необходимая для этого длина волны и, соответственно, область максимальной абсорбции определяется химическим составом ФИ. В ФИС существует два типа сенсбилизации: фоторедуцируемая и фотоокислительная, которые происходят посредством переноса электронов. Молекулы красителя в присутствии соответствующих соинициаторов (йодониевых солей) способны участвовать в реакциях переноса электронов в фотовозбужденном состоянии. При этом красители могут выступать в качестве донора электронов или акцептора (схема 4) [31].

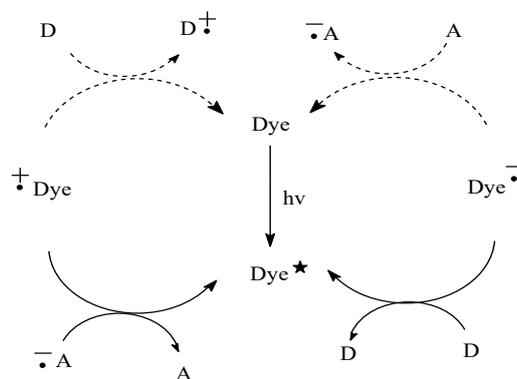
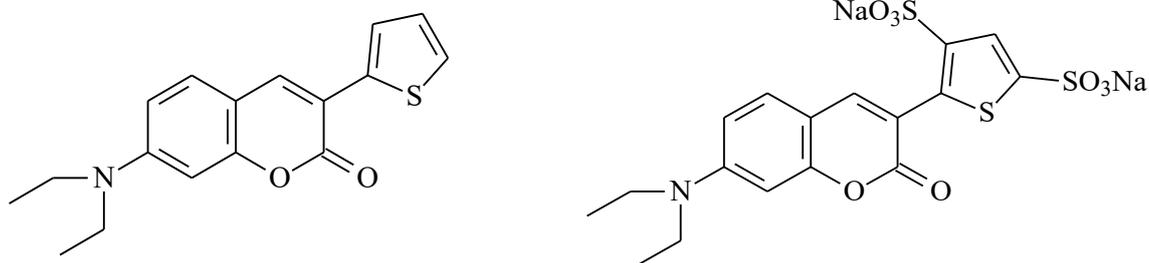


Схема 4.

где  $D$  - молекулы-доноры электронов,  
 $A$  - акцепторы электронов

В работе [38] в качестве ФИ в условиях облучения видимым светом (405 нм) в присутствии ряда солей диарилйодония в сочетании с аминами предложено использовать два кумарина:



Установлено, что данные системы эффективны для катионной полимеризации эпоксидов, а также ФРП олигоэфирдиметакрилатов, ГЭМА и гидроксиэтилакрилата. Композиции на основе кумарина являются высокоэффективными ФИ и апробированы в качестве компонентов светочувствительных смол для 3D-печати.

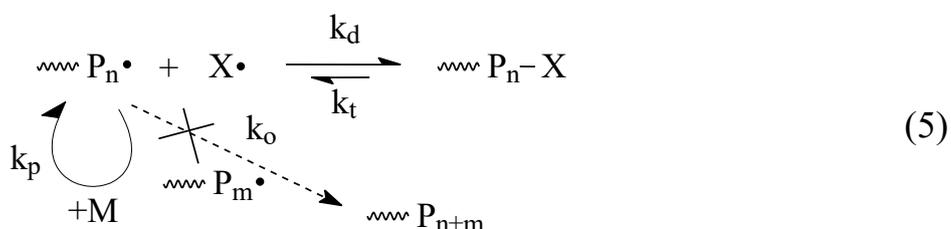
Фотокатализ часто используется в органическом синтезе, особенно для реакций, проходящих с участием радикальных частиц [39]. Коммерческие ФИ (и ФИС) представляют широкий ассортимент соединений, поглощающих излучение в УФ-диапазоне и в области видимого света [6, 40]. Примеров ФИ для видимой области спектра значительно меньше, однако и они нашли применение при изготовлении материалов для стоматологии, пленок, лакокрасочных покрытий, голографических записей и т.д. Разнообразие типов ФИ и современный уровень светоизлучающих приборов позволяет значительно упростить техническое оформление процессов ФРП, что способствует их распространению.

В связи с ужесточением требований к энергозатратности химических производств разработка ФИС, которые будут высокоэффективны в видимой части спектра, активно продолжается. При этом ФИС позволяют получать высокомолекулярные продукты не только сшитой структуры, но и синтезировать полимеры с четко заданными молекулярно-массовыми характеристиками и композиционной однородностью в рамках

контролируемой радикальной полимеризации (КРП) как одного из наиболее актуальных направлений современной синтетической химии полимеров.

## 1.2. Контролируемая радикальная полимеризация как наиболее эффективный метод направленного синтеза полимеров и макромолекулярных структур

Суть КРП заключается в замене необратимого бимолекулярного обрыва цепи обратимой реакцией радикалов роста с частицами, переводящими цепи в неактивное состояние (схема 5) [41-44]. В качестве таких добавок используются различные органические соединения и стабильные радикалы, а также комплексы переходных металлов.



где  $X$  – активная добавка,  $\sim P_m$  и  $\sim P_n$  – растущие макрорадикалы

В зависимости от природы применяемых регуляторов возможна реализация различных типов активации-деактивации растущей цепи. Традиционно выделяют три ключевых направления КРП:

- Reversible Deactivation by Coupling (**RDC**) или Stable Free Radical Polymerization (**SFRP**);
- Atom Transfer Radical Polymerization (**ATRP**);
- Degenerate Transfer (**DT**) или Reversible Addition Fragmentation chain Transfer (**RAFT**).

Кинетические закономерности протекания процессов КРП и свойства образующегося полимера по сравнению с обычной РП имеют свои специфические особенности [42-43]:

➤ количество полимерных цепей (активных центров) остается практически постоянным при любой глубине конверсии, следствием чего

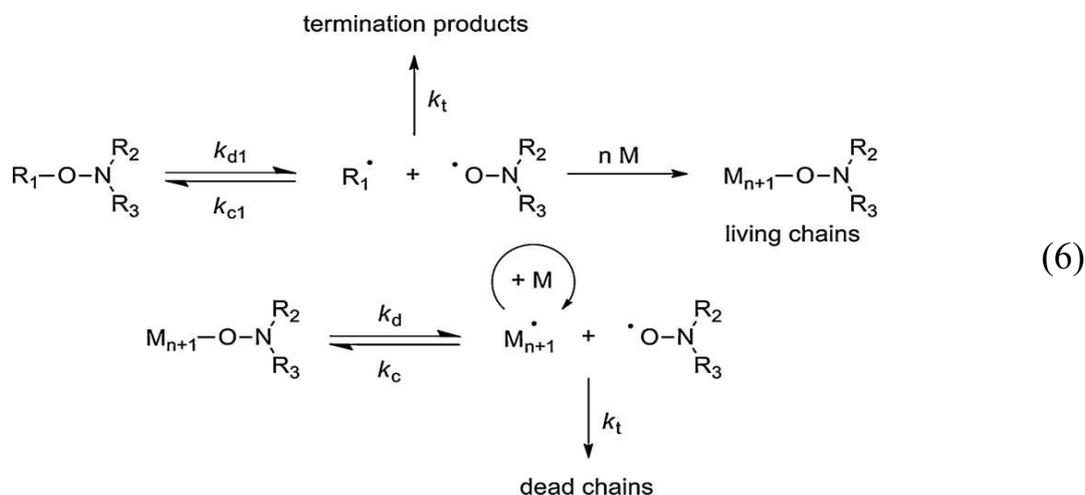
является непрерывное увеличение ММ полимера в процессе синтеза, при этом значение среднечисленных молекулярных масс ( $M_n$ ) линейно возрастает с конверсией;

- относительно низкая полидисперсность ( $\bar{M}_w$  полимера на любой глубине превращения менее 1.5);
- выделенные продукты полимеризации сами могут выступать в качестве макроинициаторов: введение новой порции мономера приводит к дальнейшей полимеризации и росту ММ макромолекул.

Каждое из трех направлений КРП характеризуется возможностью получения узкодисперсных полимеров в широком диапазоне ММ с потенциальной способностью к дальнейшей модификации, однако для каждого из них характерны определенные ограничения и недостатки.

### 1.2.1. Полимеризация с использованием стабильных радикалов в условиях термического инициирования и фотооблучения

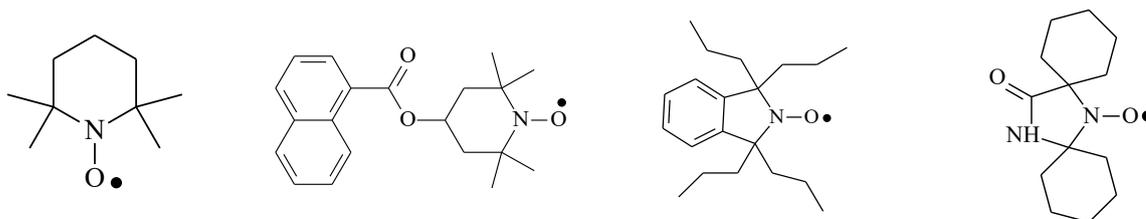
Полимеризация с использованием стабильных радикалов и их прекурсоров является одним из наиболее детально изученных направлений контролируемого синтеза макромолекул. В первую очередь данное направление связано с использованием нитроксильных радикалов и их источников, включая нитрозосоединения, нитроны, алкоксиамины и др. (схема б) [45-47].



Как показано на *схеме 6*, при нагревании алкоксиамины подвержены гомолизу по связи **C-O** с генерированием углеродцентрированного радикала ( $R_1\bullet$ ) и стабильного нитроксильного радикала ( $\bullet\text{O-NR}_2\text{R}_3$ ) без участия катализатора или добавки.

Впервые использование стабильных нитроксильных радикалов в качестве регулирующей добавки было предложено в работах Georges для синтеза ПСт [48-49]. На примере ТЕМПО авторам удалось синтезировать ПСт с  $\bar{D} \sim 1.2$ . Однако температура синтеза была достаточно высокой ( $\sim 130\text{-}140^\circ\text{C}$ ), а круг мономеров ограничивался стиролом (**Ст**).

В последующие годы несколькими научными группами для полимеризации стиролов апробированы различные замещенные производные ТЕМПО и его другие аналоги [50-51].

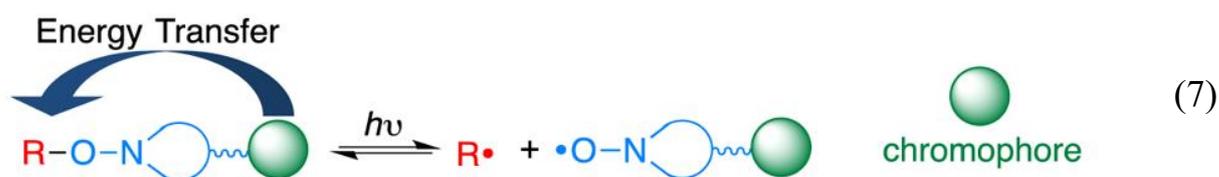


*ТЕМПО и его замещенные аналоги*

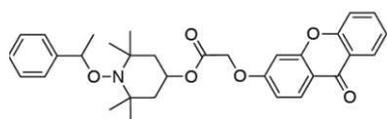
В течение нескольких десятилетий количество нитроксильных радикалов, которые могут быть использованы для регулирования ММХ стиролов, значительно увеличилось [52]. В круг мономеров, способных полимеризоваться в контролируемом режиме в присутствии нитроксильных радикалов, также вошли акрилаты, винилпиридины, акриламиды и даже метилметакрилат (**ММА**) [53].

Практически параллельно шли работы не только по расширению спектра нитроксильных радикалов-регуляторов, но и «смягчению» условий процесса. Так, в 1996 году Scaiano и соавт. показали, что алкоксиамины способны распадаться с образованием углеродцентрированных радикалов и стабильных нитроксидов не только при термическом распаде, но и при УФ-облучении ( $\lambda_{\text{max}} \sim 355 \text{ нм}$ ) в присутствии производных ксантона как фотосенсибилизатора [54]. Предполагалось, что этот процесс протекает

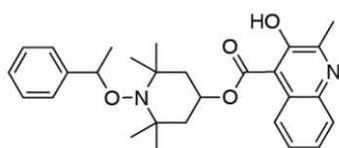
путем межмолекулярного переноса энергии от ксантона к алкоксиамину. Опираясь на эту работу, было установлено, что для фото-NMP используемые алкоксиамины должны быть «подключены» к подходящему сенсibilизатору (схема 7). Облучение хромофора с последующим внутримолекулярным переносом энергии на алкоксиамин и приводит к расщеплению связи и образованию необходимого углеродцентрированного и стабильного нитроксильного радикала.



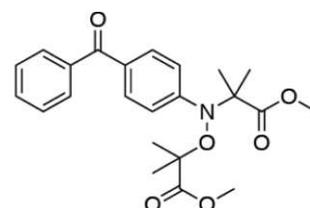
В продолжение развития указанных работ Neckers с сотр. синтезировали различные хромофор-алкоксиаминовые конъюгаты и исследовали их в фото-NMP [55]. ФП ММА была реализована ими с использованием *PE-XTEMPO* в качестве ФИ, однако полученный полимер не был фотореактивным.



*PE-XTEMPO*



*PE-QTEMPO*



*BPNitroxide*

Goto и Scaiano сообщили о новом хинолон-содержащем алкоксиамине *PE-QTEMPO*, который они применили при полимеризации Ст под облучением [56]. Конверсия ~ 10% была достигнута после облучения в течение 2 часов. При этом ПСт обладал относительно широким ММР ( $\bar{M}_w \sim 1.60$ ), а  $\bar{M}_n$  не превышала 2.7 кДа.

В целях повышения эффективности передачи энергии в этих системах, Guillauneuf, Gimes и Lalevée разработали новый класс алкоксиаминов, в которых сенсibilизирующие хромофоры напрямую связаны с аминоксильным компонентом [57-58]. Авторы предположили, что в таком

виде фотохимические и фотофизические свойства хромофоров на распад алкоксиаминов должны влиять гораздо значительнее, чем в предыдущих работах. Исходя из этой идеи, в синтезе полибутилакрилата апробирован бензофенон-замещенный нитроксил (*BPNitroxide*). ММ синтезированного полимера значительно отклонялась от теоретически рассчитанных значений, а  $\bar{D}$  имели значения более 2.0 [59].

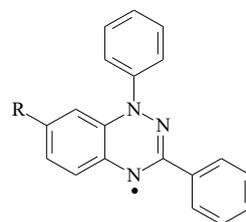
Li и его коллеги синтезировали фоточувствительные алкоксиамины на основе TEMPO с различными хромофорами, включая бензофенон, нафталин и хинолин [60]. Их результаты показывают, что может произойти эффективный перенос энергии, достаточной для расщепления связи С-О. Авторы отмечают, что в данном случае можно синтезировать ПММА путем объединения их фоточувствительных нитроксильных соединений в качестве медиаторов с 2,2-диметокси-2-фенилацетофеноном в качестве ФИ. При этом наблюдался линейный рост  $M_n$  с конверсией мономера, а значения  $\bar{D}$  были на уровне 1.3–1.4, что в совокупности свидетельствовало в пользу контролируемого характера полимеризации.

Спектр стабильных радикалов, способных действовать как эффективные радикальные медиаторы в КРП, постепенно расширялся. Так,

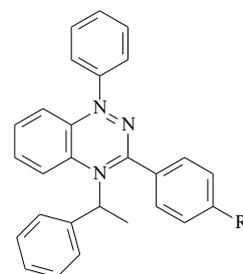
Demetriou и соавторы впервые осуществили КРП Ст в присутствии бензо-1,2,4-триазинильных радикалов [61]. С

использованием ряда соединений получен ПСт с  $\bar{D} \sim 1.11-1.17$ . Экспериментальные результаты показали, что структурные характеристики радикалов существенно влияют на их эффективность. Некоторые ограничения

бензотриазинильных радикалов, в частности – достаточно высокая температура синтеза ( $\sim 110^\circ\text{C}$ ), могут быть устранены путем модификации их химической структуры.



Бензо-1,2,4-триазинильный радикал



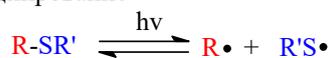
N-замещенные триазины



Следует отметить, что методы фото-КРП на основе тиосоединений были предложены еще в 80-х годах прошлого века [66]. Однако в этих реакциях тио-соединения используются скорее в качестве инициаторов [67]. Типичными фотоинициаторами являются тритиокарбонаты и дисульфиды с подходящими диапазонами поглощения УФ-излучения.

Фотоинициаторы подвергаются расщеплению с образованием радикалов  $R\cdot$  и  $R'S\cdot$ , которые инициируют полимеризацию (схема 9). В идеале данный процесс должен быть обратим.

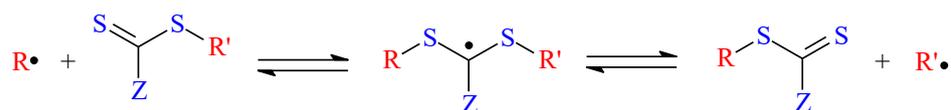
Обратимое иницирование



Рост цепи



Дегенеративный перенос цепи



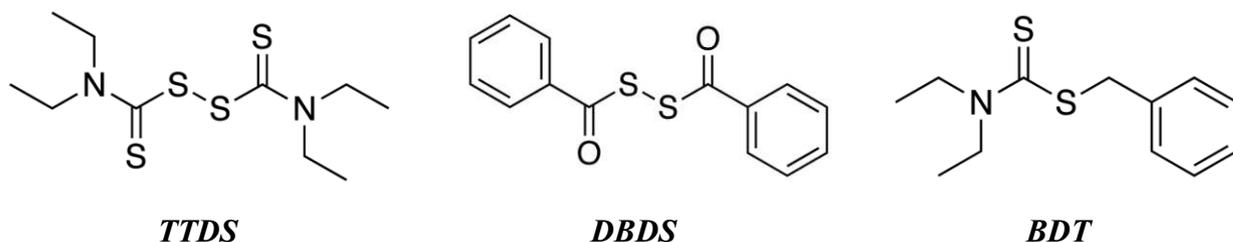
Обрыв цепи



В этом случае радикалы могут подвергаться дегенеративному переносу цепи с инициатором, который ранее не подвергся расщеплению. Далее радикал от расщепленного инициатора может присоединиться к концу растущей полимерной цепи с регенерацией бездействующего макроинициатора. Таким образом, обратимый процесс может быть возобновлен. Часто реакция прекращается из-за бимолекулярного обрыва. Однако, как правило, количество генерируемых радикалов может быть «отрегулировано» за счет варьирования интенсивности света. В случае фото-RAFT, как и в случае термически инициируемого процесса, радикалы, полученные из инициатора, должны в конечном итоге присоединиться необратимо, и, следовательно, с каждым циклом включения / выключения некоторая доля цепочек не может продолжать рост.

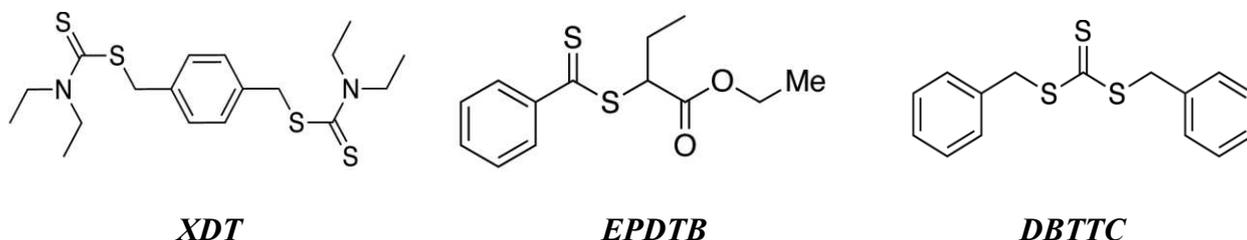
Еще в 1982 г. японские химики [68] установили, что тетраэтилтиурамдисульфид (TTDS), дибензоилдисульфид (DBDS) и S-

бензил-*N,N*-диэтилдитиокарбамат (**BDT**) могут быть применены для полимеризации MMA и Ст под действием УФ-облучения.



При этом наблюдалась линейная зависимость  $M_n$  от степени превращения мономера, что служит одним из доказательств контролируемого характера процесса.

В более поздних работах исследовали ФП бутилакрилата в присутствии *n*-ксилилена-бис-*N,N*-диэтилдитиокарбамата (**XDT**) [69]. Однако, данная система показала значительную потерю активности концевой группы растущей цепи в процессе синтеза полимеров, т.е., вероятно, XDT частично разлагается во время полимеризации. Таким образом, полный контроль над ММХ полимеров оказался недостижим.

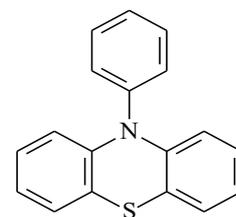


Дибензилтритиокарбонат (**DBTTC**) [70] был успешно использован для синтеза ПСт, ПММА и полибутилакрилата под облучением УФ-лампой мощностью 8 Вт. Процесс характеризовался линейным ростом ММ с ростом конверсии мономера, а полимеры имели узкое ММР ( $\bar{M} = 1.1-1.2$ ).

Группой Рап был разработан новый дитиобензоатный инициатор, 1-(этоксикарбонил)-1-пропилдитиобензоат (**EPDTB**), который они применили для сополимеризации Ст и малеинового ангидрида при облучении светом ( $\lambda \sim 310$  нм) [71]. Результаты анализа показали, что сополимер имел строго чередующуюся структуру, характерную для радикальной сополимеризации

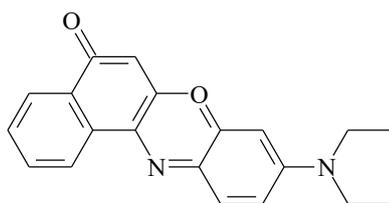
Ст и малеинового ангидрида, и при этом имел низкую полидисперсность ( $\bar{D} \sim 1.1-1.2$ ).

Johnson с сотр. использовали систему тритиокарбоната в качестве инициатора и 10-фенилфенотиазина (РТН) как фотокатализатора для синтеза полиакрилатов и полиакриламидов. Данный способ позволил синтезировать полимеры с узким ММР [72].

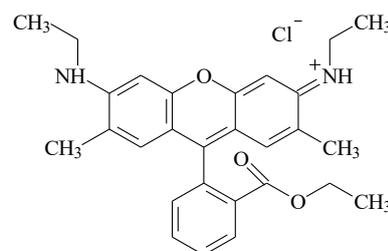


10-фенилфенотиазин (РТН)

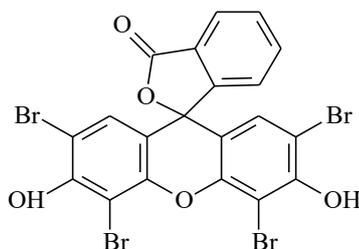
Коммерчески доступные органические красители, такие как флуоресцеин, эозин Y (ЕY), метиленовый синий, нильский красный и родамин 6G, так же были апробированы в процессах радикальной полимеризации [73].



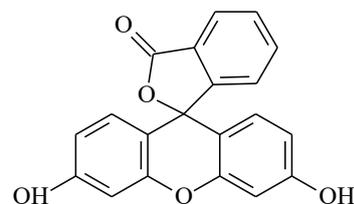
Нильский красный



Родамин 6G



Эозин Y

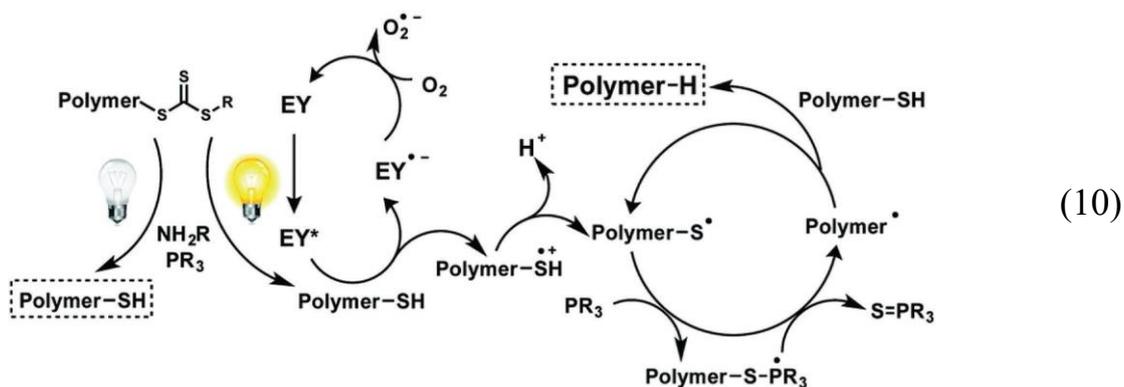


Флуоресцеин

Установлено, что только ЕY может быть эффективно использован в качестве фотокатализатора полимеризации. Используя 0.01 мол.% ЕY и источник облучения с максимумом  $\lambda_{\max} = 461$  нм, Воуер и сотр. провели полимеризацию ММА и его функциональных аналогов (2-(диметиламино)этилметакрилата, гидроксиэтилметакрилата, глицидилметакрилата, гидроксипропилметакрилата и т.д.). Получаемые полимеры характеризовались низким значением  $\bar{D}$  и хорошей корреляцией между

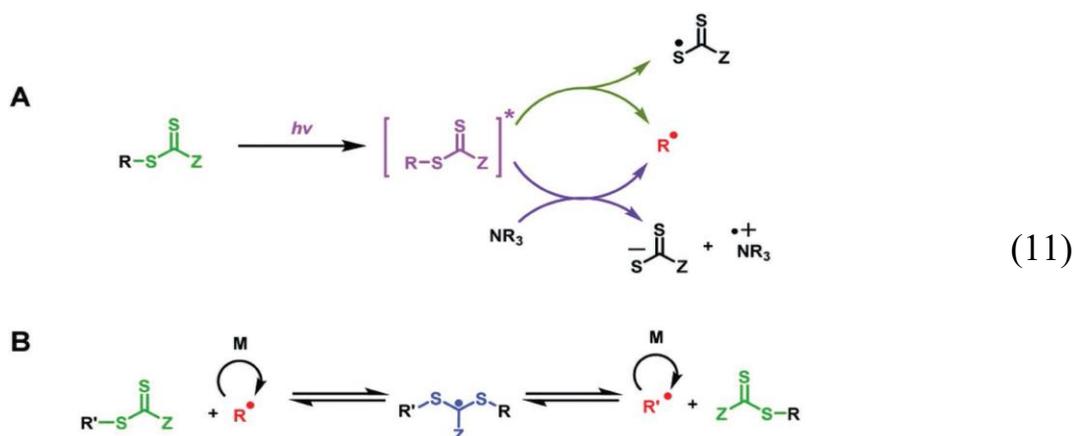
теоретическими и экспериментальными значениями ММ. Отличительной особенностью систем является способность проводить процессы в присутствии кислорода воздуха. Скорость полимеризации при этом заметно падала, но сохранялся хороший контроль над ММХ полимеров.

Hawker и коллеги так же использовали EY для процессов фотополимеризации, однако для образования –SH концевой группы ими дополнительно в систему вводились гексиламин и три-*n*-бутилфосфин (схема 10) [74].



В своих работах по ФРП метакрилатов Qiao с соавт. сообщили о значительной потере контроля из-за возможного разложения тритиокарбонатов при  $\lambda_{\max} = 365$  нм [75]. Для предотвращения этого использовали третичные амины, что привело к синтезу полиметакрилатов с узким ММР [76].

В дальнейшем полимеризацию на системе тритиокарбонат / третичный амин Konkolewicz с коллегами успешно провели под действием видимого и солнечного света [77] (схема 11).



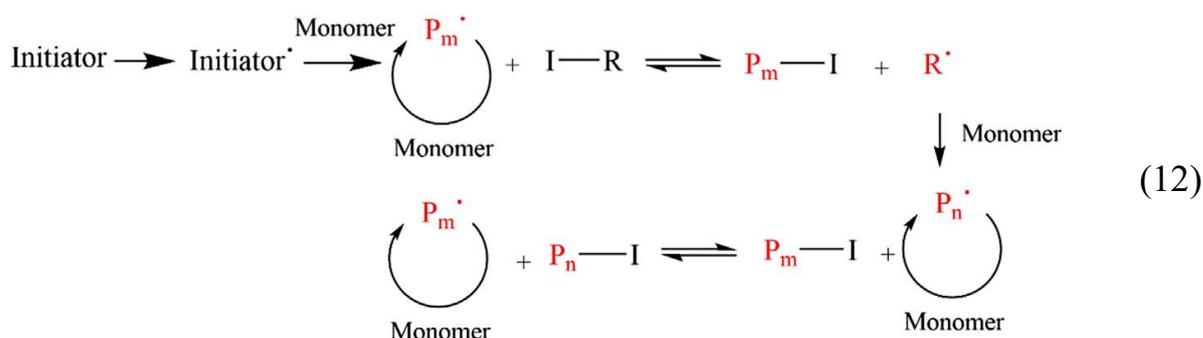
A – фотоионизация, B – вырожденная передача цепи (RAFT-процесс)

Таким образом, несомненно, что перспективные методики, связанные с использованием фотоиндуцированного переноса электрона (PET-RAFT-процесс), являются достойной альтернативой термической полимеризации с обратимой передачей цепи.

### 1.2.3. Радикальная полимеризация с переносом атома йода в условиях термического иницирования и фотооблучения

Полимеризация с переносом атома йода - Iodine Transfer Radical Polymerization (ITRP) была открыта Tatemoto и коллегами и позволила получить фторолефиновые полимеры с относительно низкой полидисперсностью [78].

Классическая система для термически иницируемой ITRP состоит из мономера, йодоорганического соединения (алкилйодиды, фенилйодиды, смешанные галогензамещенные алканы, йодистый цианпропил (CP-I)) и инициатора (чаще всего динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК)) [79]. Инициатор дает алкильные радикалы, которые иницируют полимеризацию, и при реакции с йодорганическим соединением образуют цепи с атомом йода на конце (схема 12).



Йодорганические соединения выступают в качестве передатчика цепи. Последние также могут участвовать в переносе йода с «живыми» цепями, что приводит к образованию полимера с узким ММР. Формально пофрагментарный рост макромолекул при ITRP обеспечивается за счет обмена атома йода между двумя растущими радикалами, что характерно для вырожденного процесса передачи цепи [63].

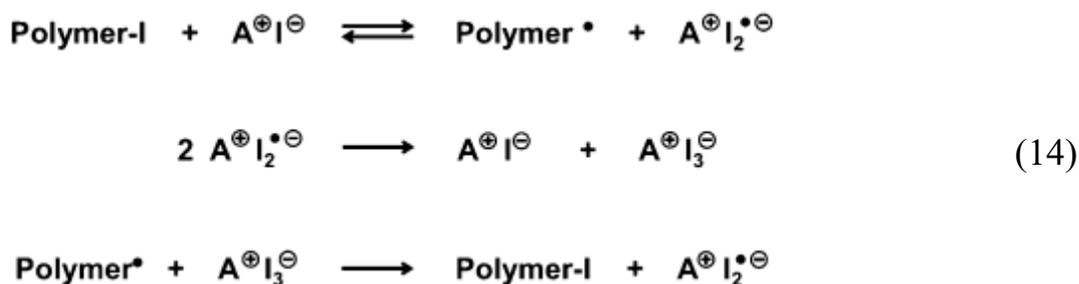


переводу растущих радикалов в «спящую» форму, что повышает эффективность системы в плане получения полимеров с низкой полидисперсностью.

Помимо третичных аминов, катализаторами процессов полимеризации с использованием алкилйодидов являются ониевые соли - йодиды и бромиды аммония, йодония, фосфония и сульфония [84].

Йодид метилтрибутилфосфония и йодид тетрабутиламмония ( $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ ) показывают высокую каталитическую активность при полимеризации ММА, инициируемой СР-І, при 40-70°C. Благодаря их использованию удается получить ПММА с высокими выходами, при этом значения  $\bar{M}_n$  не превышают 1.2.

Авторы предполагают, что механизм взаимодействия вводимой соли и алкилйодидов является ступенчатым, и в общем виде может быть представлен сочетанием трех реакций:



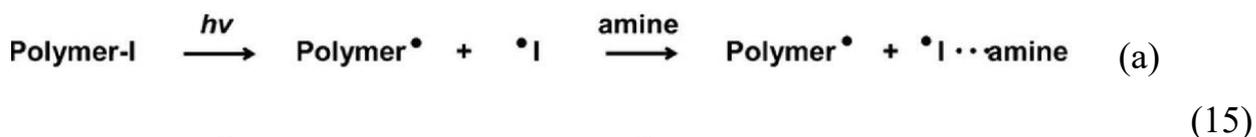
Образование в мономерной среде производных  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}_3^-$  зафиксировано методом УФ-спектроскопии, а способность радикалов к отрыву I от  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}_3^-$  - методом ЯМР.

В работах [85] в качестве катализаторов, также способных обратимо отрывать атом йода, апробированы соли щелочных и щелочноземельных металлов в сочетании с циклическими эфирами. В роли комплексообразующего агента используются 18-краун-эфир и диглим. Эфиры служат и для повышения растворимости неорганических солей, и способствуют отрыву атома йода. Показано, что при подборе соответствующего сочетания йодид щелочного металла / эфир / йодорганический инициатор возможна контролируемая полимеризация не

только метакриловых эфиров (ММА, бензилметакрилата (БзМА), ГЭМА и т.д.), но также акрилонитрила и Ст.

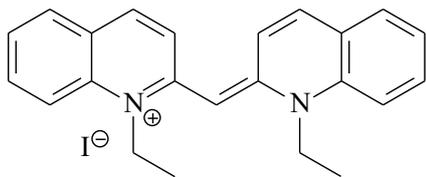
В условиях фотоинициирования для абсорбции выделяющегося йода успешно используется карбонил марганца  $Mn_2(CO)_{10}$  [86-87].

Кажі с соавт. [88] предложено использовать трибутиламин ( $Bu_3N$ ) в сочетании с йодорганическими соединениями для накопления алкильного радикала ( $Polymer\bullet$ ) и радикала йодида ( $I\bullet$ ). В этом случае процесс протекает по двум механизмам (схема 15). В первом случае облучение светом используется для прямого фотолиза связи C-I, и лишь потом присоединяется амин (схема 15a). Во втором случае сначала происходит комплексообразование  $Bu_3N$  с алкилйодидом, и лишь потом фотодиссоциация C-I связи (схема 15б).

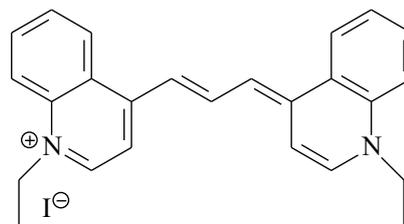


Zhu с сотрудниками разработали полимеризацию с участием йода, которая может осуществляться в условиях отсутствия катализатора [89]. При таком подходе функциональные мономеры (глицидилметакрилат, полиэтиленгликольметакрилат и 2-(диметиламино)этилметакрилат) могут быть использованы для прямого комплексообразования с CP-I под действием синего света.

В работе [90] показано, что полимеризация метакриловых эфиров, инициируемая CP-I в сочетании с  $Bu_3N$  и некоторыми метиновыми красителями (замещенными карбоцианин-йодидами), в условиях облучения светом УФ- и видимой области спектра также проходит в контролируемом режиме.

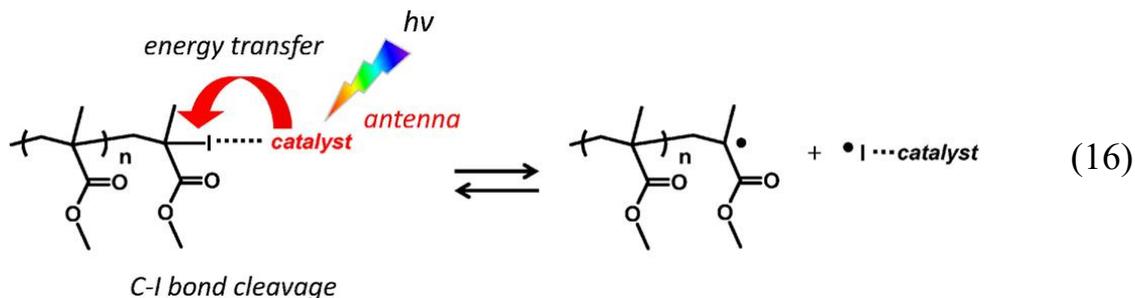


*1,1'-диэтил-2,2'-цианин йодид*



*1,1'-диэтил- 4, 4'-хинокарбоцианин йодид*

Установлено, что в условиях облучения комплексообразование органического катализатора с атомом йода происходит обратимо:



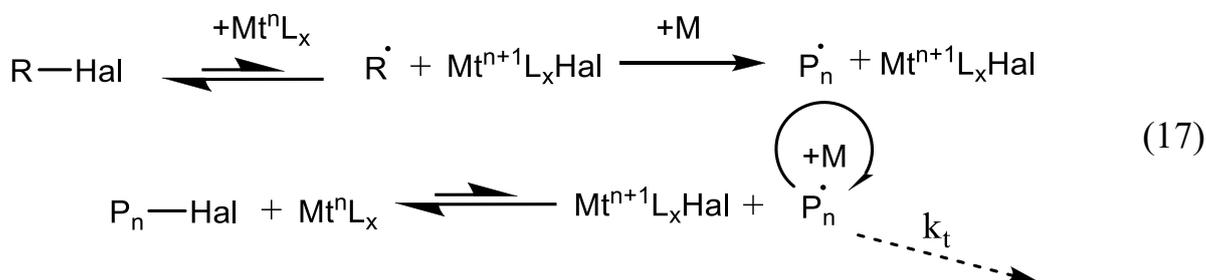
Следует отметить, что обязательным условием обратимости служит наличие в реакционной среде диглима для растворения катализатора.

КРП с переносом атома йода в условиях термического инициирования и/или фотооблучения представляет собой не только самый простой [91], но и наиболее коммерчески доступный [92] способ получения гомополимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и сополимеров различной архитектуры.

#### **1.2.4. Радикальная полимеризация по механизму с переносом атома в условиях термического инициирования и фотооблучения**

Как указывалось выше, полимеризация с переносом атома (ATRP) является одним из наиболее эффективных методов КРП, возможностям и перспективам которого посвящены тысячи статей, монографий и патентов. Практически ежегодно публикуются обзоры, охватывающие последние достижения в рамках данного направления, поэтому остановимся только на основных закономерностях этого процесса [93-94].

В общем виде ATRP протекает с участием систем соль переходного металла / координирующий лиганд / галогенорганический инициатор и может быть представлена схемой 17 [42, 93-94]:



*Mt<sup>n</sup>L<sub>x</sub>* – металлокомплексный катализатор;  
*Mt<sup>n</sup> / Mt<sup>n+1</sup>* - переходный металл в низшей/высшей степени окисления (*Ru, Cu, Ir, Fe* и т.д.); *L<sub>x</sub>* – координирующий лиганд; *Hal* – галоген (хлор или бром);  
*R / P<sub>n</sub>* – иницирующий / полимерный радикал;  
*M* – мономер; *k<sub>t</sub>* – константа скорости реакции обрыва цепи

Инициирование полимеризации (и рост макромолекулы) активируется при взаимодействии алкилгалогенида с комплексом переходного металла.

С помощью ATRP успешно полимеризуются стиролы, (мет)акрилаты, (мет)акриламиды, *N*-винилпирролидон, акрилонитрил, винилацетат и винилхлорид. Быстрое установление обратимого динамического равновесия позволяет контролировать ММ, получать полимеры с узким ММР, заданной функциональностью, различной архитектурой и синтезировать гибридные композиты. С помощью ATRP возможно управлять топологией полимера в широком диапазоне вариантов - начиная от линейных цепей с точно контролируемыми размерами и дисперсностью и заканчивая всевозможными разветвленными структурами. ATRP также успешно используется для точного контроля состава полимера при получении блочных, привитых, периодических и градиентных сополимеров. Более того, ATRP можно комбинировать с другими методами полимеризации (анионная, катионная, метатезис, раскрытие кольца, РП и т.д.) с образованием широкого спектра разнообразных по составу блок-сополимеров [43, 97-101].

Положение обратимого динамического равновесия определяется соотношением между количеством комплекса металла в низшей и высшей

степени окисления. С появлением методологий для регенерации активного катализатора полимеризацию по схеме ATRP теперь можно проводить при содержании переходного металла в ppm-концентрациях [43].

Катализатор активируют с помощью нерадикалообразующих восстановителей (Activators ReGenerated by Electron Transfer, ARGET ATRP) [96], обычными радикальными инициаторами для непрерывной регенерации активатора (Initiators for Continuous Activator Regeneration, ICAR ATRP) [97], дополнительными активаторами и восстановителями (SARA ATRP) [98-99], а также электрохимически (e-ATRP) [100] и под воздействием света (фото-ATRP) [101].

В последнее десятилетие наблюдается интенсивное развитие фото-ATRP процессов, позволяющих увеличить скорость полимеризации даже при использовании ppm-концентраций катализатора, сохраняя отличную регулировку роста полимерной цепи даже в присутствии кислорода воздуха [102-103].

Благодаря использованию внешнего воздействия, фотоATRP позволяет контролировать полимеризацию во времени путем включения / выключения света без какого-либо негативного влияния на ММХ конечного продукта [104]. Скорость полимеризации зависит от скорости генерирования радикалов, т.е. восстановления Cu(II). Таким образом, количество радикалов можно регулировать путем изменения интенсивности света (яркости источника и расстояния до реакционного сосуда), длины волны облучения, а также концентрации и отношения Cu / лиганд. ФотоATRP можно проводить с использованием недорогих светодиодов, УФ-ламп или даже под действием солнечного света [105]. Недостатком фотоATRP является ограниченная глубина проникновения света, т.е. уменьшение интенсивности светового потока по мере продвижения к внутренней части реакционного сосуда.

Детальное исследование фотоATRP подняло важный вопрос о вкладе фотохимических процессов и в другие методики проведения ATRP [106].

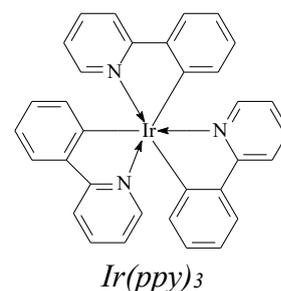
Изучение влияния света на процессы окисления/восстановления металла в процессах ATRP в условиях фотооблучения активно продолжается.

Вместе с тем оптимизация процессов ATRP за счет фотооблучения не устранила основные недостатки данного метода, связанные с использованием переходных металлов для проведения полимеризации. Наличие даже следовых количеств металла в полимерах, используемых в медицине или электронике, в ряде случаев может быть критичным. Таким образом, сам факт наличия металлов в конечных материалах и необходимость регенерации дорогостоящих металлсодержащих катализаторов являются факторами, ограничивающими промышленное внедрение как для традиционной (термической) полимеризации с переносом атома, так и фотоконтролируемых процессов ATRP.

### 1.3. Фотоконтролируемая радикальная полимеризация по механизму Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization

Решение указанной проблемы стало возможным в рамках нового направления КРП – *органокатализируемой* или *безметаллической* ATRP (**O-ATRP** или **MF ATRP**), в том числе с использованием облучения светом ультрафиолетовой и видимой областей спектра [92, 107-108].

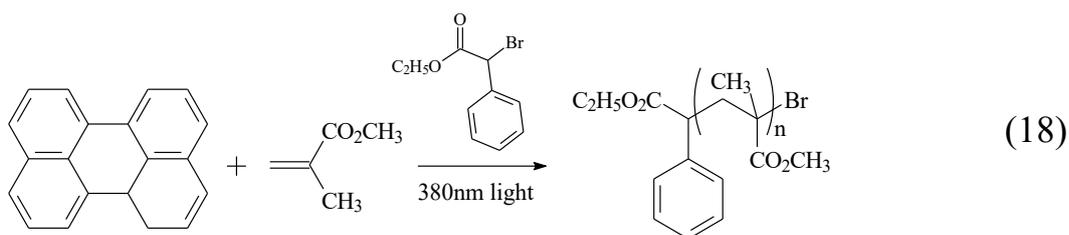
В 2012 году Hawker и соотр. описали процесс ATRP, в котором использовался трис-(2-фенилпиридин)-иридий(III) (**Ir(ppy)<sub>3</sub>**) как фотокатализатор полимеризации MMA в сочетании с броморганическим инициатором [109]. Показано, что используя 0.005-0.2 мол.% Ir(ppy)<sub>3</sub> и облучение видимым светом удается получить ПММА с  $\bar{M}_n \sim 1.22$ , а также статистические сополимеры метакриловой кислоты с БзМА с  $\bar{M}_n \sim 1.24$ . Авторы предположили, что регулирование роста цепи происходит за счет обратимого отрыва атома брома от растущего радикала. При этом промежуточным соединением, удерживающим бром, является бромид трис-(2-фенилпиридин)-иридия(IV). Образование связи металл-бром происходит



за счет фотоиндуцированного переноса электрона с атома иридия к атому галогена при поглощении света.

На основе этой работы стали активно разрабатываться *безметаллические* аналоги  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ , который могли бы осуществлять процесс полимеризации по аналогичному механизму. Одними из первых эффективных систем для процессов О-АТРП стали сообщения о возможности использования перилена для полимеризации ММА и его сополимеров с *n*-бутилметакрилатом (*n*-БМА) [110-111], а также РТН для синтеза ПММА [112].

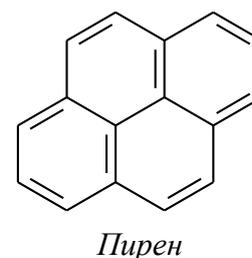
Так, было показано, что перилен [110] и перилен-3,4,9,10-дикарбоксианидрид [111] при облучении видимым светом способны отрывать атом галогена от алкилгалогенида и могут быть использованы в качестве органического катализатора (*схема 18*):



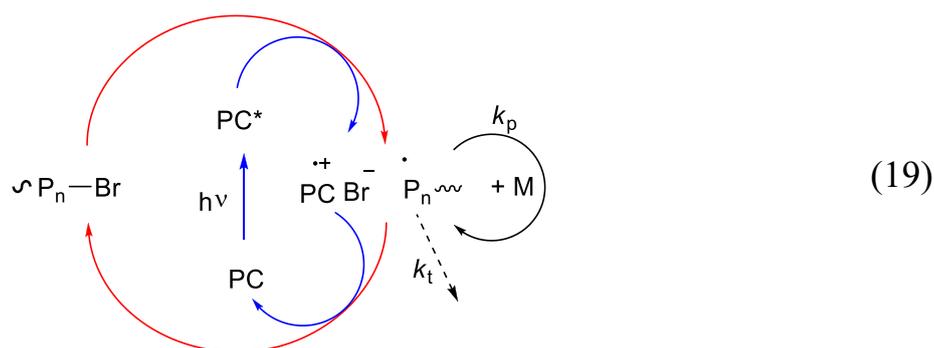
Используя 0.1 мол.% перилена в качестве катализатора, этил-2-бромфенилацетат в качестве инициатора и источник облучения с  $\lambda_{\text{max}} \sim 380$  нм, авторы синтезировали ПММА и полибутилметакрилат (**ПБМА**) с различными значениями  $\bar{D}$  (от 1.29 до 1.85) и умеренным контролем над  $M_n$ . Анализ полимеров методом MALDI-TOF показал, что большее количество полученных макромолекул имеет на конце цепи атом брома. Гибель радикалов за счет диспропорционирования или рекомбинации очень высока, вплоть до конкурирования с обратимым переносом атома галогена.

Антрацен в качестве катализатора О-АТРП при облучении светом с  $\lambda \sim 350$  нм, несмотря на высокую скорость процесса, не позволяет получать полимер с узким ММР (значения  $\bar{D}$  составляли  $\sim 1.5$  и выше) [113]. Авторы указанной выше работы предполагают, что это связано с присоединением радикалов к антрацену в условиях синтеза.

Пирен в аналогичных условиях оказался более эффективным фотокатализатором. В сочетании с третичными алкилбромидами и бензилбромидами при облучении светом с  $\lambda \sim 350$  нм удалось получить ПММА с  $\bar{D} \sim 1.3$  [113]. Каталитическая система пирен / этил-2-бромфенилацетат позволяет получать также ПСт и поли-*трет*-бутилакрилат с  $\bar{D} \sim 1.3-1.4$ . Наличие брома на конце макромолекул подтверждено при проведении постполимеризации ММА и его блок-сополимеризации со Ст.



Стадия образования радикала по механизму O-ATRP в присутствии перилена и пирена рассматривается с позиций переноса электрона от возбужденного состояния фотоактиватора (или фотосенсибилизатора) к алкилгалогениду (схема 19).



Следует отметить, что пирен и его производные достаточно широко используются как фотосенсибилизаторы и фотоинициаторы катионной и свободнорадикальной полимеризации [114-115]. Кроме того, перилен и пирен являются представителями полициклических ароматических углеводородов и отлично поглощают свет, проявляя при этом сильную флуоресценцию [116].

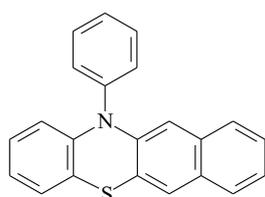
Производные тиазина также оказались подходящими катализаторами для процессов O-ATRP. Так, РТН и метилфенотиазин были апробированы при облучении ММА и БзМА [112]. Установлено, что 0.1 мол.% РТН под воздействием источника света с длиной волны  $\lambda_{\max} \sim 380$  нм эффективно инициирует полимеризацию метакриловых эфиров. Полученные образцы

ПММА и полибензилметакрилата (**ПБЗМА**) имеют хорошее соотношение между экспериментальными и теоретическими значениями  $M_n$  и низкие  $\bar{D}$  (~ 1.2-1.3). Метилфенотиазин также позволяет инициировать полимеризацию ММА, но значение  $\bar{D}$  для синтезируемых полимеров составляет ~ 1.7.

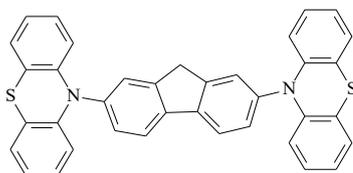
Фотоконтролируемую полимеризацию, протекающую под действием РТН, подобно полимеризации с использованием катализатора  $Ir(ppy)_3$ , можно «включать» и «выключать» циклически путем воздействия светом на реакционную систему. Полимеризация в темноте не наблюдается и возобновляется сразу же при повторном воздействии света. Образцы ПММА, полученные с участием системы РТН / галогенорганическое соединение, можно успешно использовать в качестве макроинициатора для синтеза блок-сополимеров. Показано, что РТН, в отличие от  $Ir(ppy)_3$ , позволяет синтезировать поли-2-(диметиламино)этилметакрилат с высокой степенью контроля над ММХ [112].

Matyjaszewski с соавт. [117] использовали каталитические системы, содержащие фенотиазины, для полимеризации АН. Наряду с РТН апробированы 4-метоксифенилфенотиазин и нафтилфенотиазин. Подбор оптимальных условий позволил контролировать синтез полиакрилонитрила (**ПАН**). При этом значения  $\bar{D}$  образцов ПАН составили ~ 1.5.

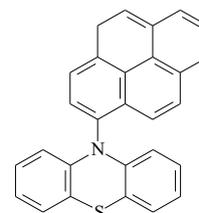
Дальнейшая модификация РТН путем «соединения» его с другими органическими катализаторами позволила расширить круг тиазиновых фотокатализаторов [118-120] для синтеза метакриловых полимеров по схеме O-ATRP:



фенилбензотиазин  
(**ФБТ**)  
~ 392 нм



2,7-ди-(N-фенотиазинил)-  
флуоренон  
(**ФФЛ**)  
~ 400-450 нм



10-(пиренил-1)-10H-  
фенотиазин (**ПФ**)  
~ 365/465 нм

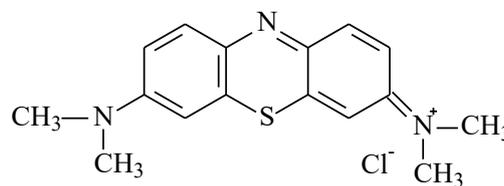
Увеличения степени ароматичности способствует смещению максимумов в спектрах поглощения в область видимого света, что позволяет использовать тиазиновые катализаторы и под облучением видимым светом. Установлено, что ФБТ и ФФЛ в сочетании с броморганическими соединениями аналогично РТН способны проводить полимеризацию метакриловых эфиров (ММА, БзМА, БМА) в контролируемом режиме. В зависимости от природы мономера, соотношения компонентов реакционной среды и времени синтеза  $\bar{D}$  образцов полимеров, полученных с использованием фенотиазинов, составляют 1.3-1.7,  $\sim 1.4$  и  $\sim 1.2-1.3$  в случае ФБТ, ФФЛ и ПФ, соответственно. Показано, что применение фенотиазинов позволяет получать широкий спектр линейных блок-сополимеров метакриловых мономеров, сохраняя значения  $\bar{D} \sim 1.2-1.4$ .

В последнее время способность фенотиазинов действовать как фотовосстановитель используется в органокатализе для дегалогенирования [121] и образования связи С-С на арилгалогенидных субстратах [122].

Самый известный фенотиазиновый краситель - метиленовый синий (МС), имеющий высокие  $\epsilon$  в видимой области спектра, широко используемый в биологических исследованиях [123-124],

для полимеризации по схеме О-АТРР оказался неэффективен. Согласно [112], при использовании МС в концентрации 0.1 мол.% при облучении белым светом получить полимер не удалось. Авторы объясняют это преобладанием в возбужденном состоянии их окислительных способностей, что приводит к практически полному отсутствию активирования конца цепи (отрыва атома галогена от алкилгалогенида).

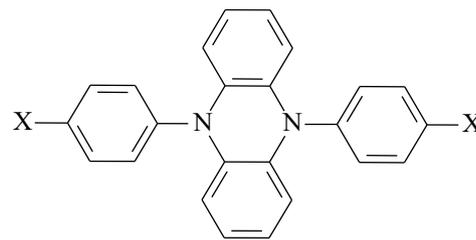
В то же время МС достаточно хорошо изучен как компонент многокомпонентной ФИС: йодониевая соль / амин / краситель [125-127], а также успешно применяется в фотокатализе ряда органических реакций [128-129].



*Метиленовый синий*

Miyake с сотр. в качестве органических катализаторов были предложены аналоги РТН – 9,10-(*N,N*-диарил)-дигидрофеназины [130].

Катион-радикалы феназина исключительно стабильны и могут быть использованы в качестве компонентов в ферромагнитных органических материалах [131]. Феназин и его катионные производные также успешно применяются



9,10-(*N,N*-диарил)-дигидрофеназины,  
где  $X = H, CF_3, OCH_3, CN$ .

в фотокатализе некоторых органических реакций [132], а также могут использоваться в составе ФИС для полимеризации [133]. Аналогичное с РТН строение дигидрофеназинов позволяет предположить их активность в процессах фотополимеризации и по схеме О-АТРР.

9,10-(*N,N*-диарил)-дигидрофеназины чувствительны к облучению видимым светом (400-700 нм), что позволяет осуществлять О-АТРР в более длинноволновой части спектра по сравнению с РТН (~ 380 нм) [130]. Соединения с электроноакцепторными заместителями оказались наиболее эффективными катализаторами в плане синтеза узкодисперсного ПММА. В частности, ди-(4-трифторметилфенил)-замещенный дигидрофеназин позволяет получать образцы с  $\bar{D} \sim 1.1$ . Процесс полимеризации в присутствии 9,10-(*N,N*-диарил)-дигидрофеназинов проходит по схеме О-АТРР, о чем свидетельствует возможность реинициирования процесса при постполимеризации ММА и блок-сополимеризации его с БзМА и БМА. Увеличение системы сопряжения катализатора также способствует повышению его активности в процессе О-АТРР. При использовании 5,10-ди-(*N*-1-нафтил)-5,10-дигидрофеназина удалось синтезировать ПММА с  $\bar{D} < 1.3$  до глубоких степеней превращения мономера с почти идеальным совпадением теоретических и экспериментальных значений  $M_n$  [130, 134].

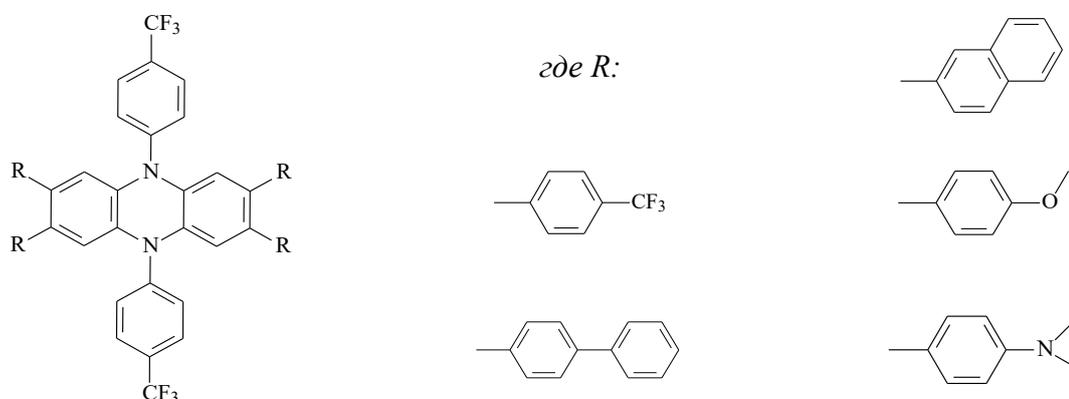
В последующих работах Miyake с сотр. установлено, что на эффективность каталитической системы дигидрофеназин / броморганическое соединение оказывает влияние не только состав системы, но и природа

растворителя [134-135]. С помощью комбинирования экспериментального и вычислительного подхода было показано, что полярность растворителя оказалась важным параметром для полимеризации, влияющим как на степень переноса заряда в РС\*, так и на ионное сопряжение между катионом-радикалом катализатора и бромид-анионом (РС•+Br<sup>-</sup>).

Использование полярных растворителей и 9,10-ди-(N-1-фенантренил)-дигидрофеназина позволяет получить полимерный продукт с очень низким значением  $\bar{D}$  ( $< 1.10$ ) при высокой эффективности инициирования ( $I^* \approx 100\%$  и выше) [135].

Следует отметить, что большая часть исследований активности катализаторов на основе фенотиазина и феназина проводилась, преимущественно, при мольном соотношении мономер : инициатор : катализатор, равном 1000 : 10 : 1 [133-135]. Варьирование концентрациями компонентов каталитической системы проводилось только в рамках одного порядка. Концентрация катализатора  $\sim 1000$  ppm является достаточно высокой, и при используемом соотношении компонентов не позволяет получить полимеры с ММ выше 10-12 кДа.

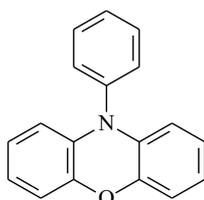
Модификация дигидрофеназина привела к получению ряда катализаторов, позволяющих проводить полимеризацию виниловых мономеров в контролируемом режиме уже в концентрации 5-50 ppm [136-137].



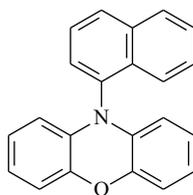
Способность дигидрофеназинов катализировать полимеризацию ММА в концентрации  $\sim 10$  ppm с сохранением  $\bar{D} < 1.10$  зависит от многих

факторов, включая природу броморганического инициатора и растворителя [137].

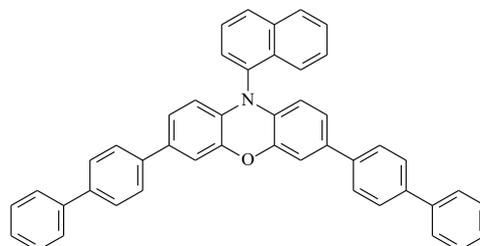
Параллельно с активным изучением феназинов Miyake с соотр. апробировали в качестве катализаторов О-АТРР другой класс электронно-насыщенных соединений - *N*-(арил)феноксазины [138].



*10-фенилфеноксазин*



*1-нафтил-10-феноксазин*



*3,7-ди-(4-бифенил)-1-нафтил-10-феноксазин*

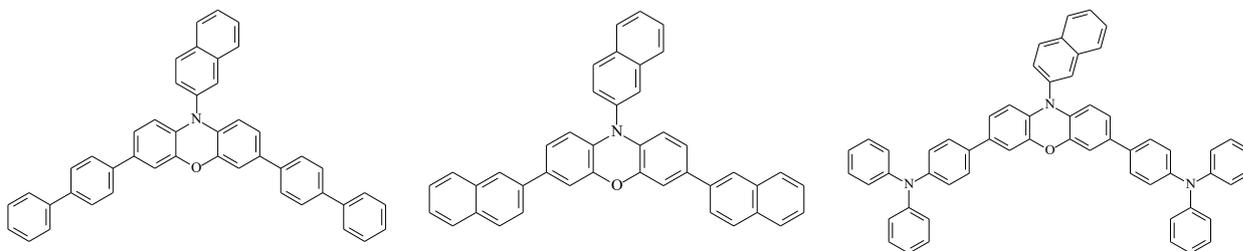
Согласно квантово-химическим расчетам, фрагмент молекулы феноксазина с гетероциклическим кольцом за счет малого размера атома кислорода и в основном, и в возбужденном состоянии остается планарным. Таким образом, эффективность феноксазиновых катализаторов в катализе полимеризации по схеме О-АТРР должна быть сопоставима с эффективностью феназинов.

Теория, выдвинутая для феназинов относительно повышения эффективности катализатора при введении электроноакцепторных групп и увеличении количества сопряженных фрагментов, нашла свое подтверждение и в случае феноксазинов. Установлено, что 10-(1-нафтил)-феноксазин и 10-(2-нафтил)-феноксазин позволяют проводить синтез ММА при облучении светом с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$  нм, характеризующийся линейным ростом  $M_n$  и значениями  $\bar{D} \sim 1.11-1.22$ .

Модификация феноксазинового ядра бифенильными заместителями в положениях 3 и 7 привела к получению нового катализатора - 3,7-ди-(4-бифенил)-1-нафтил-10-феноксазина. Для него в сравнении с 10-(1-нафтил)-феноксазином ( $\lambda_{\text{макс}} = 323$  нм) характерно резкое возрастание  $\epsilon$  и красное смещение абсорбционной полосы в спектре поглощения до  $\lambda_{\text{макс}} \sim 388$  нм. Полимеризация ММА с участием данного катализатора при облучении

белым светом приводит к образованию полимера с высокой эффективностью инициирования ( $I^* \approx 98-100\%$  и выше) и низким значением  $\bar{D}$  ( $\sim 1.13-1.16$ ).

Установлено [139-140], что электроноакцепторные и электронодонорные заместители в положениях 3 и 7 способствуют смещению полос в спектрах поглощения феноксазинов в область видимого света, при этом бифенильные группы и арильные электроноакцепторные группы способствуют увеличению  $\epsilon$ . В указанной выше работе показано, что все из изученных 20 катализаторов позволяют инициировать полимеризацию ММА и получать полимеры с  $\bar{D} < 1.3$  и эффективностью инициирования  $I^* \geq 95\%$ . Однако только три из них сохраняют хороший контроль на протяжении всей полимеризации [139]:



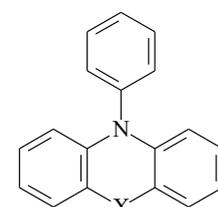
Авторы полагают, что высокая эффективность указанных выше соединений по сравнению с другими исследованными производными обусловлена их сильным поглощением видимого света и высокими потенциалами восстановления.

Установлено, что указанные катализаторы способны эффективно проводить синтез полимеров не только в инертной атмосфере, но и в присутствии кислорода воздуха [141]. Отличительной особенностью процессов при этом является хорошая корреляция теоретических и экспериментальных зависимостей  $M_n$ , значения  $\bar{D} \sim 1.2-1.3$  и эффективность инициирования  $I^* \sim 84-99\%$  без введения дополнительных экзотических реагентов.

За последние 8-10 лет количество соединений, способных выступать в качестве катализаторов фотоконтролируемых процессов полимеризации и O-ATRP в частности существенно возросло [92, 142]. Наряду с феноптиазидами,

феназинами и феноксазинами, занимающими ключевое место по количеству посвященных им публикаций, можно выделить каталитические системы, основанные на других конденсированных гетероциклических соединениях.

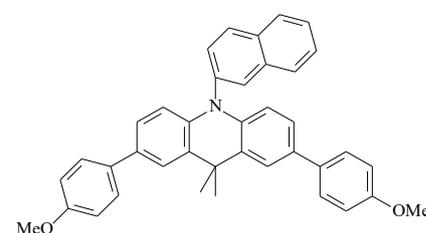
Так, фенилфенохалькогеназины - аналоги РТН, содержащие атом Se или Te, в полимеризации MMA оказались менее эффективными фотокатализаторами, чем 10-N-фенил-феноксазин [143]. Авторы планируют повысить каталитическую активность данных соединений путем введения заместителей.



где X - Se или Te

Апробация дигидроакридинов в качестве катализаторов O-ATRP

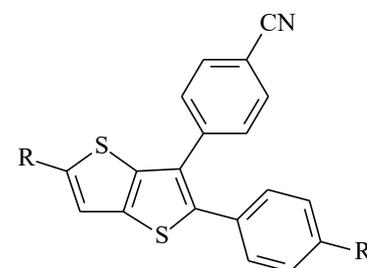
проводилась при полимеризации акриловых мономеров. Установлено, что, как и для уже известных феноксазиновых и феназиновых производных, их активность определяется природой заместителей в положениях 3, 7 и 10 [144]. При облучении бутилакрилата



3,7-ди-(4-метоксифенил)-N(2-нафтил)-10,10-диметилакридин

светом с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$  нм эффективность инициирования в зависимости от состава катализатора варьируется в пределах  $I^* \sim 35-100\%$ . Значения  $\bar{D}$  при этом изменяются от 1.35 (для 3,7-ди-(4-метоксифенил)-N(2-нафтил)-10,10-диметилакридин) до 4.93. Значительно снизить полидисперсность полимеров на основе ряда акриловых мономеров (до  $\bar{D} \sim 1.2$ ) удастся при введении LiBr.

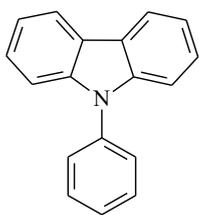
Yagci с сотр. в качестве катализаторов по механизму MF ATRP использовали ряд производных тиенотиофена [145]. Результаты исследований показали, что данные соединения в присутствии алкилбромидов успешно иницируют процесс полимеризации MMA при



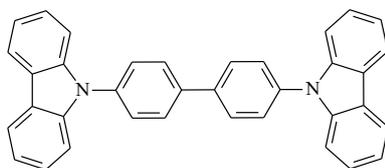
Производные тиенотиофена

облучении светом с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 350$  нм. Зависимость выхода ПММА от конверсии в полулогарифмических координатах носит линейный характер, а  $\bar{D}$  составляют  $\sim 1.3-1.8$ .

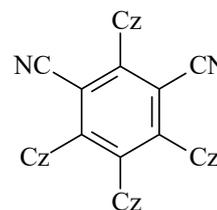
Иницирование полимеризации ММА наблюдали и при использовании 9-фенилкарбазола, 4,4'-бис(N-карбазолил)бифенил и 1,2,3,5-тетракис-(карбазол-9-ил)-4,6-дицианобензола в сочетании с этил-2-бромфенилацетатом при облучении синим светом [146]. Однако в случае производных карбазола получены полимеры с широким ММР ( $\bar{M} \geq 1.80$ ). При использовании 1,2,3,5-тетракис-(карбазол-9-ил)-4,6-дицианобензола иницировать процесс удастся уже при его концентрации на уровне 5-100 ppm, но вне зависимости от соотношения компонентов системы  $\bar{M} \geq 1.50$ .



9-N-фенил-карбазол



4, 4'-бис-(N-карбазолил)-  
бифенил

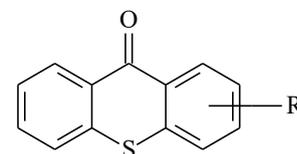


где Cz - карбазол-9-ил  
1,2,3,5-тетракис-(карбазол-9-ил)-  
4,6-дицианобензол

Фотоконтроль был продемонстрирован с помощью экспериментов по периодическому облучению. Наличие концевых Br-фрагментов подтверждено методом MALDI-TOF и проведением постполимеризации.

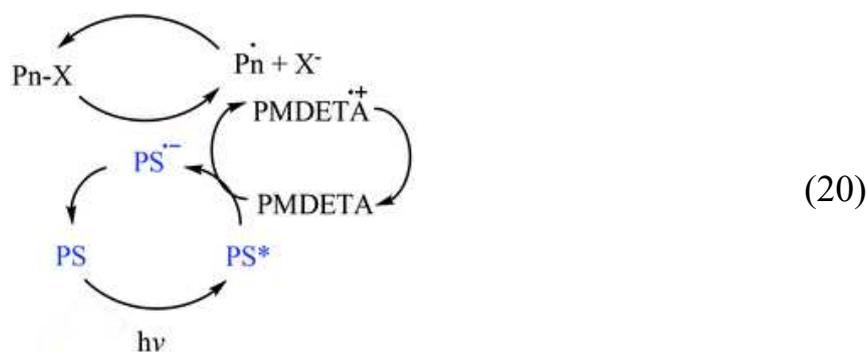
Фотоиндуцированные процессы АТР не ограничиваются только электронодонорными соединениями. Другой механизм реализации О-АТР заключается в применении обычных ФИ II типа или некоторых красителей в сочетании с аминами в качестве источников электронов и алкилгалогенидов в качестве инициаторов [147-148].

Так, Yagci с сотр. провели полимеризацию ММА с участием ФИ II типа – бензофенона и ряда тиоксантонов под воздействием ультрафиолетового ( $\lambda_{\text{макс}} \sim 350$  нм) и видимого света в присутствии пентаметилдиэтилентриамина (PMDETA) [147]. В



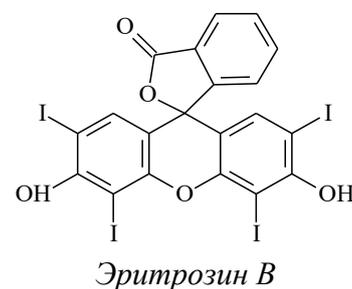
Замещенные  
тиоксантоны,  
где R – Cl, Br.

зависимости от состава системы удастся получить полимеры с  $\bar{M} \sim 1.3-1.4$ . Наличие концевых Br-фрагментов подтверждено путем проведения постполимеризации ММА и его блок-сополимеризации с бутилакрилатом.



В свете общего поведения ксантонов в фотовозбужденном состоянии для полимеризации на примере тиоксантона может быть предложен следующий механизм (схема 20). Возбужденное состояние тиоксантона подвергается переносу электронов с помощью аминов-доноров электронов. Образовавшаяся радикально-анионная пара тиоксантон/амин восстанавливает алкилгалогенид инициатора с образованием радикалов, ответственных за инициирование. Обратный перенос электрона от галогенид-аниона к катиону-радикалу амина завершает образование неактивных макроалкилгалогенидов, которые возвращаются в цикл полимеризации.

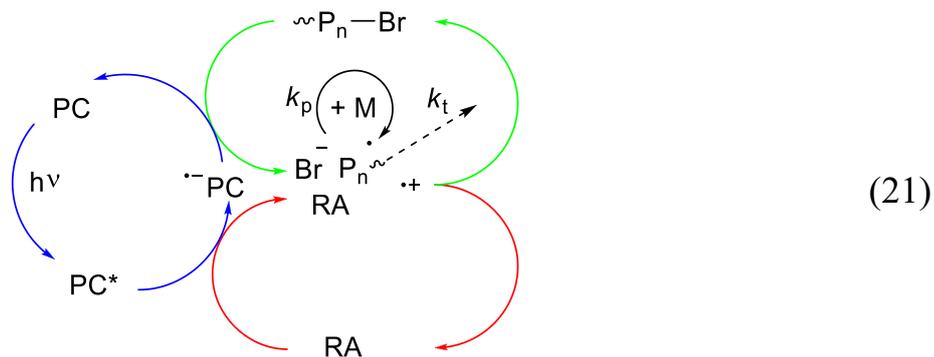
Флуоресцеин [148], ЕУ и эритрозин В [149] в присутствии PMDETA также оказались эффективными сенсбилизаторами. Под действием облучения 400-500 нм с использованием броморганических инициаторов удалось



заполимеризовать ММА, ГЭМА, Ст и *трет*-бутилакрилат. Так, при использовании ЕУ в полярных растворителях удается синтезировать ПММА с  $\bar{D} \sim 1.2-1.3$ . Наличие концевых Br-фрагментов подтверждено путем проведения постполимеризации ММА и его блок-сополимеризации со Ст.

С использованием квантово-химических расчетов был обоснован механизм тушения, заключающийся в переносе электронов от доноров (аминов) к красителю с переводом его в возбужденное состояние (схема 21). При этом краситель превращается в анион-радикал, а амин становится катион-радикалом. Анион-радикал красителя взаимодействует с алкилгалогенидом, генерируя радикал, иницирующий полимеризацию.

Обратимость процесса активации/деактивации обеспечивает контроль над ММР полимеров.



Фотоинициаторы и фотокатализаторы являются новым классом иницирующих и регулирующих систем, которые можно использовать в различных процессах фотополимеризации, в том числе протекающих в контролируемом режиме. Несмотря на статус относительно новой методологии, O-ATRP уже зарекомендовала себя как надежный способ получения полимерных структур с заданной ММ.

*Таким образом, на основании проведенного анализа литературных данных в области контролируемого синтеза макромолекул в условиях радикального инициирования можно сделать вывод о высокой актуальности данного направления синтетической химии полимеров. При этом, несомненно, что поиск новых высокоэффективных каталитических систем и композиций, позволяющих проводить синтез полимеров определенной структуры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и относительно высокими скоростями, продолжает оставаться одной из важнейших задач химии высокомолекулярных соединений. Особая роль при этом отводится разработке катализаторов, не содержащих атомы переходных металлов в своем составе и проявляющих высокую эффективность при их использовании в низких концентрациях в мягких температурных условиях.*

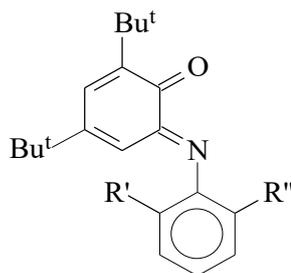
## ГЛАВА II. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано в литературном обзоре, актуальной задачей химии высокомолекулярных соединений является направленный поиск эффективных подходов к синтезу полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, строением и свойствами в энергетически выгодных режимах.

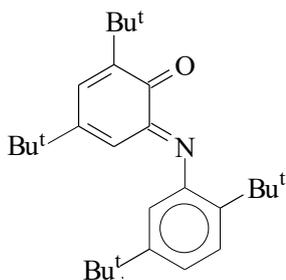
Основной акцент в проводимых исследованиях был сделан на использовании двух основных концепций контролируемой радикальной полимеризации: Stable Free Radical Polymerization и Atom Transfer Radical Polymerization [46, 94], причем как в условиях термического инициирования, так и под действием света.

### II.1. Полимеризация метилметакрилата с участием различных *N*-(арил)-*o*-иминобензохинонов в условиях термического инициирования

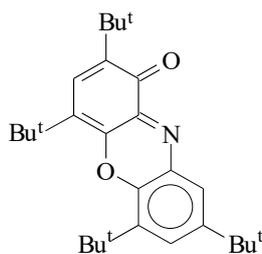
В плане разработки новых регуляторов радикальной полимеризации (мет)акриловых мономеров в качестве объектов исследования были выбраны *N*-(арил)-*o*-иминобензохиноны (**imQ**) (**1-5**) различного строения, 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутилфеноксазин-1-он (**6**) и 2,4,6,8-тетра(*трет*-бутил)феноксазин-10-ил (**7**):



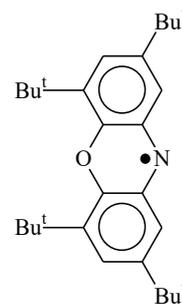
$R' = R'' = \text{Me}$  (**1**),  $R' = \text{Me}$ ,  $R'' = \text{Et}$  (**2**),  $R' = R'' = \text{Et}$  (**3**),  $R' = R'' = \text{Pr}^i$  (**4**)



**5**



**6**



**7**

Выбор указанных выше объектов исследования для регулирования процессов радикальной гомо- и сополимеризации обусловлен тем, что феноксазильный радикал **7** относится к числу стабилизированных пространственно затрудненных радикалов, которые, как указывалось в литературном обзоре, способны регулировать процесс полимеризации по механизму обратимого ингибирования [44, 47]. В свою очередь соединения **1-6** способны генерировать пространственно затрудненные стабильные радикалы непосредственно в полимеризационной системе (*in situ*).

Полимеризация MMA как модельного мономера в присутствии указанных выше *N*-(арил)-*o*-иминохинонов была изучена в широком диапазоне температур 30-90°C. Установлено, что характер влияния используемых соединений на кинетические закономерности синтеза MMA и MMX ПММА существенно зависит от строения арильного фрагмента, концентрации вводимых добавок и температуры.

В **табл. 1** представлены результаты исследования влияния *N*-(арил)-*o*-иминобензохинонов, различающихся строением арильного фрагмента. Как следует из полученных результатов, введение соединений **1-5** замедляет процесс полимеризации MMA.

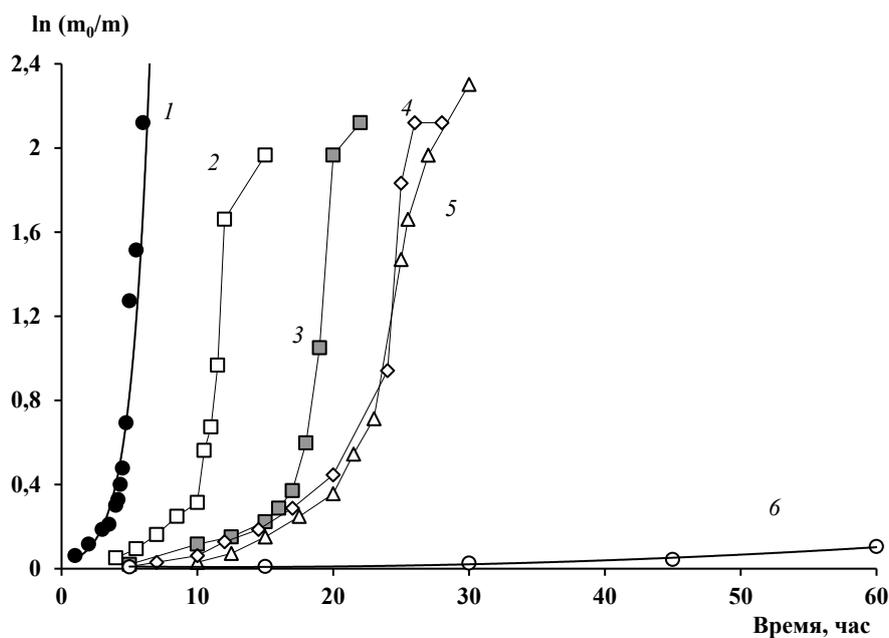
Так, на примере соединений **1-4** установлено, что чем объемнее алкильные заместители в положениях 2 и 6 арильного фрагмента, тем ниже выход полимера за определенный промежуток времени. Значения MM ПММА и  $\bar{D}$  при введении **1-4** также уменьшаются по сравнению с процессами, протекающими с участием одного инициатора. Следует отметить, что в случае применения регуляторов **2-4** значения  $\bar{D}$  существенно ниже, чем в случае проведения полимеризации без *o*-иминохинонов, а также при использовании **1**. При введении соединения **5**, которое содержит наиболее объемные *трет*-бутильные заместители в положениях 2 и 5, в аналогичных условиях значения  $\bar{D}$  полимера выше, чем при использовании соединений **1-4**.

**Таблица 1.** Влияние строения арильного фрагмента в *o*-иминобензохинонах на выход и молекулярно-массовые характеристики ПММА

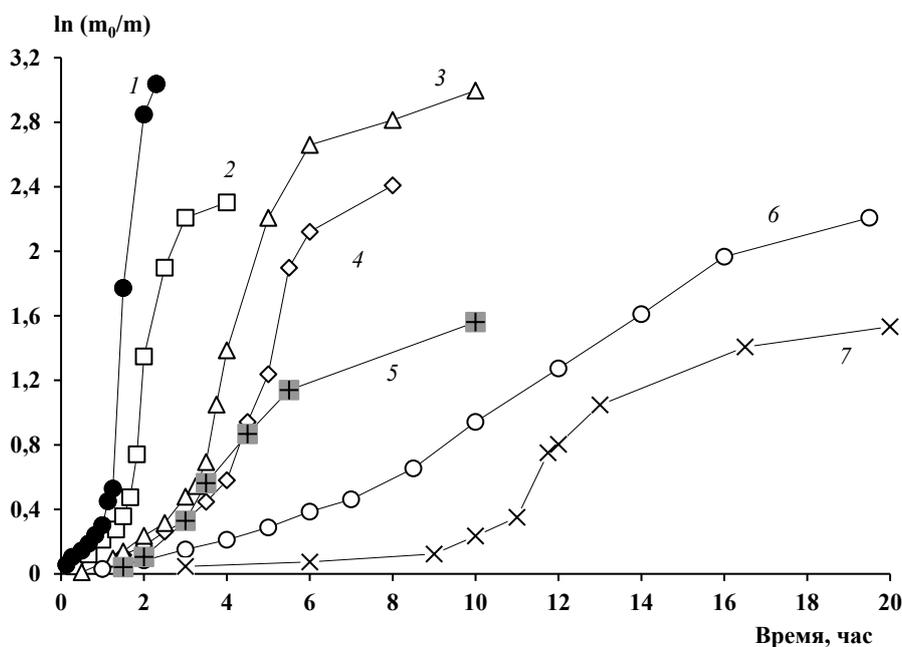
imQ	T, °C	C* <sub>доб.</sub> , мол. %	t, час	P, %	M <sub>n</sub> , кДа	Đ
-	50	0	2	11	329	2.12
	50	0	6	88	717	2.75
	70	0	1	26	168	2.14
	70	0	2	94	435	7.57
	90	0	0.25	19	66.0	1.67
	90	0	0.75	95	119	4.99
1	50	0.1	10	27	271	2.89
	50	0.2	10	11	109	1.81
	70	0.1	4	89	261	4.59
	70	0.2	4	77	183	2.54
	90	0.1	1	76	76.1	1.89
	90	0.2	1	66	63.0	1.85
2	50	0.1	10	6	74.6	1.52
	70	0.1	4	44	138	1.46
3	50	0.1	10	3	46.0	1.36
	70	0.1	4	75	197	1.95
	70	0.2	4	33	82.8	1.44
	90	0.1	1	82	108	1.92
	90	0.2	1	70	73.2	1.69
4	50	0.1	30	3	16.0	1.43
	70	0.1	10	61	71.4	1.45
	70	0.2	10	24	28.4	1.51
	90	0.1	1	47	54.1	1.63
	90	0.2	1	34	30.0	1.59
5	70	0.1	10	21	23.4	3.09
	70	0.2	10	4	4.5	1.82
	90	0.1	1	23	18.9	2.12
	90	0.2	1	8	6.8	2.10

\* концентрация ДАК 0.1 мол. %

На **рис. 1-2** представлены графические данные о влиянии соединений **1-4** на кинетические закономерности полимеризации ММА при 50 и 70°C. При 50°C в случае эквимольного соотношения ДАК и *o*-иминобензохинонов **1-3** гель-эффект незначительно сглаживается и смещается во времени (**рис. 1а, зависимости 2-5**). Увеличение концентрации **1-3** не приводит к полному подавлению автоускорения полимеризации. Предельная степень превращения ММА при введении **1-3** остается высокой (~ 90%). *o*-Иминобензохинон **4** уже в эквимольном соотношении с инициатором почти полностью ингибирует полимеризацию - выход ПММА не превышает 10% за 60 часов (**рис. 1а, зависимость б**).



а



б

**Рисунок 1.** Зависимость  $\ln(m_0/m)$  ММА от времени синтеза.

Концентрация ДАК 0.1 мол.%.  $T$ , °С: а - 50, б - 70.

imQ: а) 2, 3 - 1, 4 - 2, 5 - 3, 6 - 4; б) 2 - 1, 3 - 3, 4 - 2, 5 - 7, 6 - 4, 7 - 5.

Концентрация imQ, мол.‰: а) 1 - 0, 2, 4, 5 - 0.1, 3 - 0.2; б) 1 - 0, 2-7 - 0.1.

Влияние строения арильного фрагмента на процесс полимеризации можно проследить более наглядно при эквимольном соотношении imQ / ДАК. Так, в случае введения **1** зависимость выхода полимера от времени в полулогарифмических координатах близка аналогичным характеристикам процесса, протекающего без добавок (**рис. 1б**, зависимость 2). При

дальнейшем увеличении концентрации *1* гель-эффект сглаживается. В случае же использования *2-4* автоускорения полимеризации не наблюдается (**рис. 1б**, зависимости *3, 4, 6*). В соответствии с увеличением соотношения *1-4* / ДАК увеличивается и время достижения высоких конверсий, при этом предельная степень превращения ММА снижается.

При синтезе ПММА с участием *5* при 70°C появляется достаточно длительный период индукции (**рис. 1б**, зависимость *7*). Гель-эффект становится менее выражен, а предельная степень превращения ММА снижается до ~ 80%. При дальнейшем увеличении концентрации *5* выход ПММА не превышает 30%.

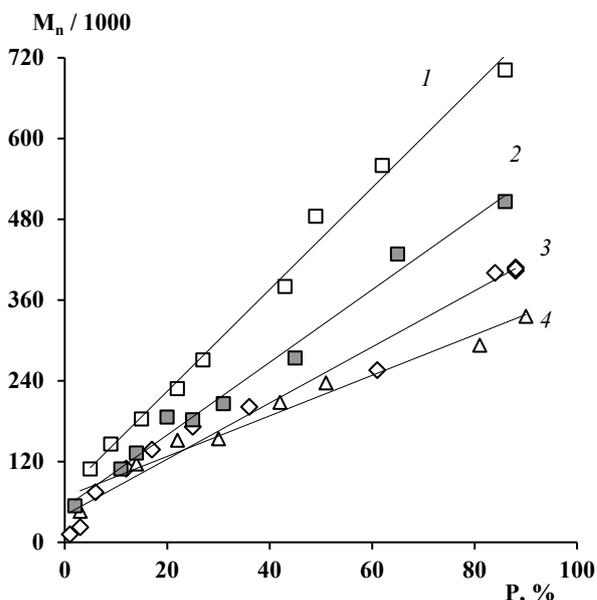
При температуре 90°C указанные выше кинетические закономерности полимеризации ММА с участием соединений *1-5* сохраняются.

*o*-Иминохиноны оказывают существенное влияние и на молекулярно-массовые характеристики полимера (**рис. 2-6**). При введении *1-5* в полимеризационную систему значения ММ ПММА уменьшается по сравнению с ПММА, полученным с участием только одного инициатора (**табл. 1**). Кривые ММР образцов ПММА, синтезированных в присутствии *1-4*, унимодалыны во всем интервале указанных концентраций добавок и полученных конверсий мономера.

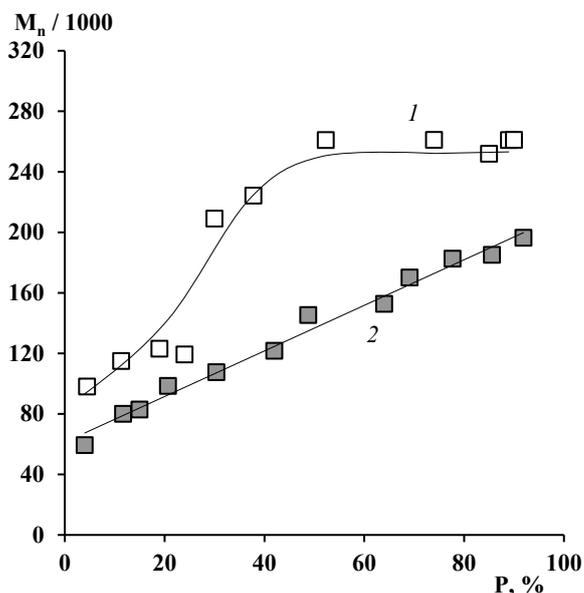
Зависимости  $M_n$  ПММА, полученного с участием соединений *1-3* при 50°C, от конверсии носят линейный характер (**рис. 2**). Увеличение размера алкильных заместителей в положениях 2 и 6 арильного фрагмента *o*-иминобензохинона и соотношения *o*-иминобензохинон / ДАК приводит к снижению значений ММ полимера. Для образцов ПММА, полученных с использованием соединения *1*,  $\bar{M}_n$  по ходу процесса увеличиваются в интервале 1.5-5.6 вне зависимости от используемых соотношений добавка / инициатор. В случае же *2-3* уже при их эквимольном соотношении с ДАК данные величины сохраняются ~ 1.4-1.7 и лишь на степенях превращения выше 80% возрастают до 3.5 и выше.

Следует отметить, что при крайне низкой скорости полимеризации ММА в присутствии **4** (рис. 1а, зависимость б), получаемый при 50°C полимер также характеризуется линейным ростом среднечисленных ММ с увеличением конверсии. Значения  $M_n$  увеличиваются в интервале 8-40 кДа, при этом  $\bar{D}$  составляют ~ 1.2-1.4.

При проведении полимеризации в присутствии **1** при 70°C на молекулярно-массовые характеристики ПММА значительное влияние оказывает соотношение *o*-иминобензохинон / ДАК (рис. 3). Так, при эквимольном соотношении **1** / ДАК зависимость  $M_n$  полимера от конверсии имеет характерный для радикальных процессов S-образный вид (рис. 3, зависимость 1). Увеличение концентрации **1** приводит к линейному росту ММ ПММА с увеличением степени превращения мономера (рис. 3, зависимость 2).



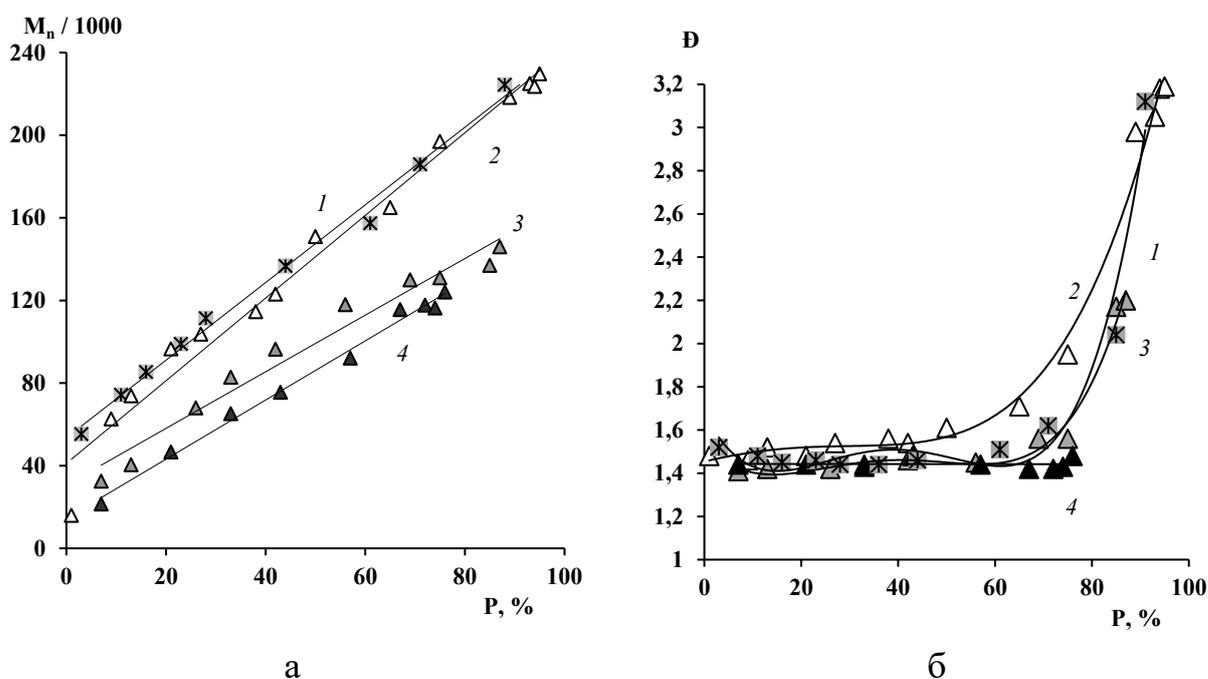
**Рисунок 2.** Зависимость  $M_n$  ПММА от конверсии мономера.  $T = 50^\circ\text{C}$ .  
Концентрация ДАК 0.1 мол.%.  
imQ: 1, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 3.  
Концентрация imQ, мол.‰: 1, 3, 4 – 0.1, 2 – 0.2.



**Рисунок 3.** Зависимость  $M_n$  ПММА от конверсии мономера.  $T = 70^\circ\text{C}$ .  
Концентрация ДАК 0.1 мол.%.  
Концентрация **1**, мол.‰: 1- 0.1, 2 – 0.2.

При 70°C вне зависимости от используемых концентраций 2-4 наблюдается линейный рост ММ полимера с увеличением конверсии (рис. 4а). Увеличение соотношения *o*-иминобензохинон / ДАК приводит к снижению численных значений ММ полимера, при этом линейный характер зависимости ММ от конверсии MMA сохраняется.

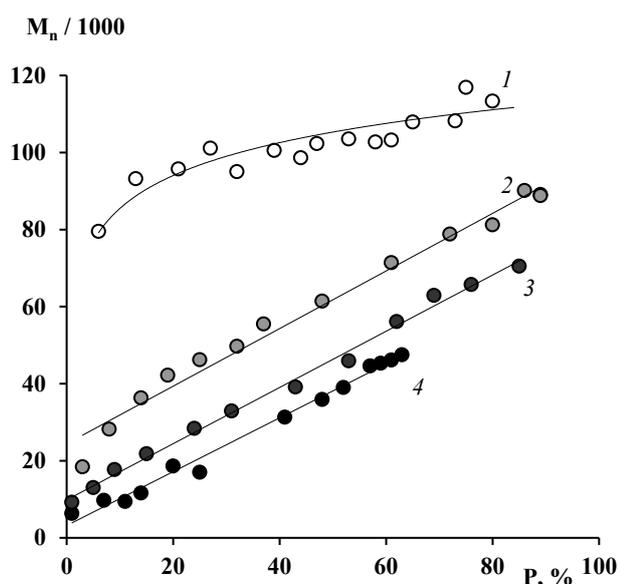
Молекулярно-массовые характеристики ПММА, полученного при использовании соединений 2 и 3, при 70°C практически совпадают (рис. 4а, зависимости 1-2). Следует отметить, что введение 2-3 уже в эквимольном соотношении с ДАК позволяет снизить значения  $\bar{M}_n$  образцов ПММА по сравнению с полимером, синтезируемым без добавок.



**Рисунок 4.** Зависимость  $M_n$  (а) и  $\bar{D}$  (б) ПММА от конверсии мономера.  
 $T = 70^\circ\text{C}$ . Концентрация ДАК 0.1 мол.%.  $\text{imQ}$ : 1 – 2, 2-4 – 3.  
 Концентрация  $\text{imQ}$ , мол.%: 1, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.4.

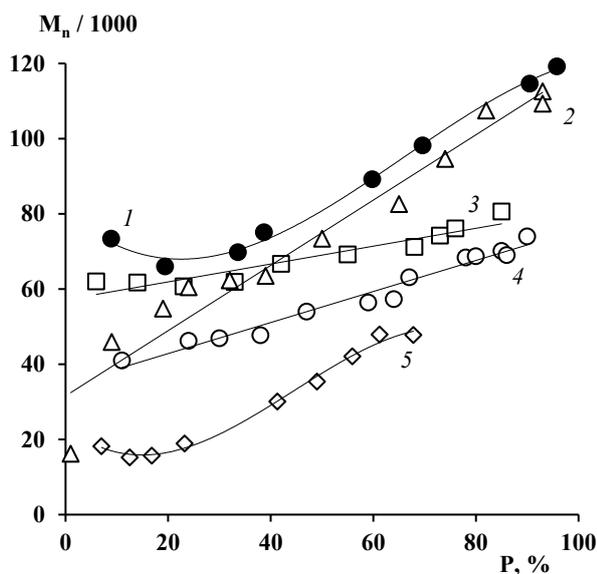
Данные величины изменяются в интервале  $\sim 1.4$ -2.2, но, как и при 50°C, на степенях превращения выше 80% увеличиваются  $\sim$  до 3 (рис. 4б, зависимость 1-3). При соотношении 3 / ДАК, равном 4 / 1, значения  $\bar{D}$  остаются на уровне 1.4 вплоть до предельной степени превращения MMA (рис. 4б, зависимость 4).

Интересные закономерности изменения ММХ образцов ПММА с конверсией обнаружены при использовании **4**. Так, при концентрации *o*-иминохинона 0.05-0.1 мол.% график зависимости  $M_n$  имеет 2 участка с разным темпом линейного увеличения ММ (**рис. 5**, зависимости 1-2). Такое изменение свидетельствует об образовании из указанного иминохинона соединения, «ответственного» за обратимое взаимодействие с растущими радикалами, непосредственно в реакционной среде. С увеличением количества **4** наблюдается пропорциональное снижение значений ММ, а различие в темпах возрастания ММ между участками сглаживается. Образцы ПММА, синтезируемые с участием **4** при 70°C, сохраняют значения  $\bar{D} \sim 1.4-2.0$  вне зависимости от соотношения *o*-иминохинон / ДАК.



**Рисунок 5.** Зависимость  $M_n$  ПММА от конверсии мономера.  $T = 70^\circ\text{C}$ .  
 Концентрация ДАК 0.1 мол.%.  
 Концентрация **4**, мол.‰: 1- 0.05, 2 - 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.4.

При 90°C при введении **1** (**рис. 6**, зависимость 3) в эквимольном соотношении с инициатором среднечисленная ММ ПММА возрастает незначительно – увеличение наблюдается в пределах 60-70 кДа.



**Рисунок 6.** Зависимость  $M_n$  ПММА от конверсии мономера.  
 $T = 90^\circ\text{C}$ . Концентрация ДАК 0.1 мол.%.  $imQ$ : 2 – 3, 3 – 1, 4 – 4, 5 – 5.  
 Концентрация  $imQ$ , мол.‰: 1 – 0, 2-5 – 0.1.

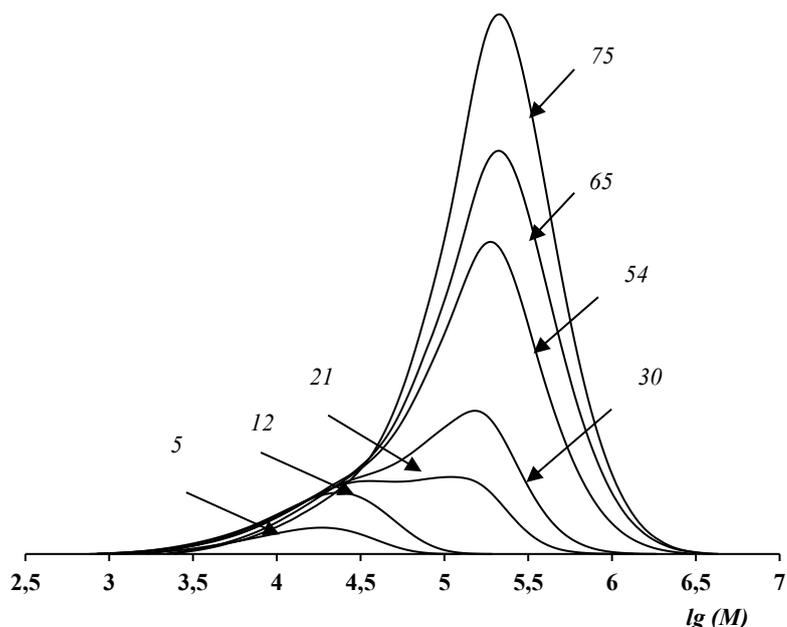
При использовании 2-4 в тех же условиях наблюдается линейный рост ММ полимера с конверсией ММА (рис. 6, зависимости 2, 4). Значения  $\bar{M}_w$  полимера остаются на уровне 1.7-2.0 вне зависимости от строения *o*-иминобензохинонов 1-4.

В случае использования 5 зависимость среднечисленной ММ ПММА от конверсии в случае эквимольных соотношений 5 / ДАК и при  $70^\circ\text{C}$ , и при  $90^\circ\text{C}$  имеет S-образный вид (рис. 6, зависимость 5) в отличие от соединений 1-4. Это связано с изменением вида кривых ММР образцов полимера по ходу процесса. На начальном этапе (до конверсии ~ 10-15%) кривые унимодальны, ММ образцов полимера не изменяется, а значения  $\bar{M}_w$  составляют ~ 1.8-2.0 (рис. 7, зависимости 5% и 12%).

При наступлении гель-эффекта наблюдается появление второй моды, и дальнейшее нарастание ММ ПММА происходит, по-видимому, только за счёт нее (рис. 7).

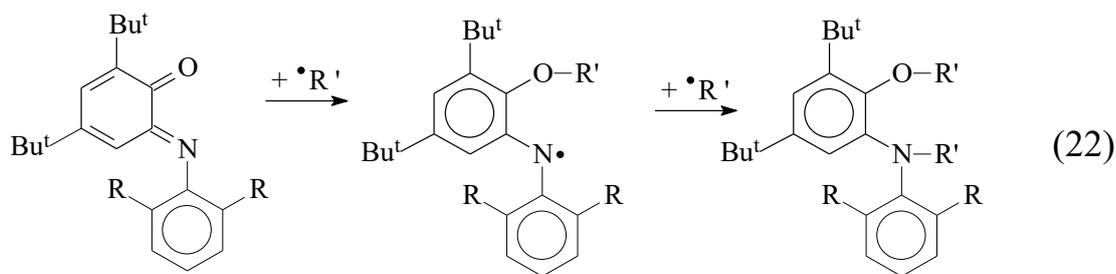
Согласно полученным результатам, влияние  $imQ$  на полимеризацию ММА отличается от влияния *o*-бензохинонов, являющихся, как правило, ингибиторами процесса [150-151]. Наличие фрагмента “*N*-арил” существенно

ослабляет акцептирующую способность хиноидного соединения, что фактически позволяет проводить безгелевую полимеризацию ММА до высоких конверсий.



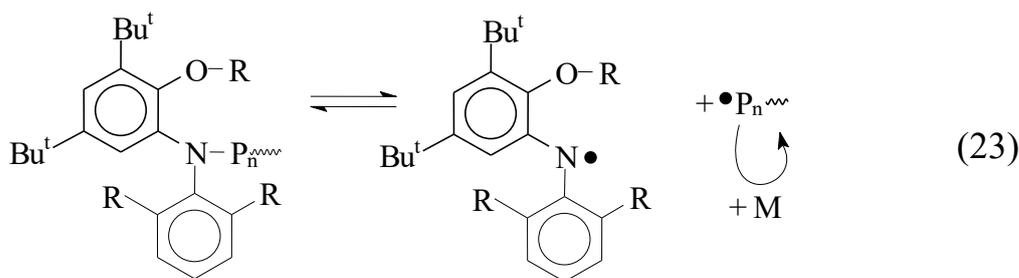
**Рисунок 7.** Кривые ММР образцов ПММА, полученного с использованием 0.1 мол.% ДАК и 0.1 мол.% **5** (нормированы на конверсию).  $T = 70^{\circ}\text{C}$ . Конверсии указаны у кривых.

Снижение общей скорости полимеризации ММА при введении **1-4** (табл. 1, рис. 1а-б) свидетельствуют о взаимодействии *imQ* с иницирующими цианизопропильными или олигомерными радикалами. *N*-(арил)-*o*-иминобензохиноны являются структурными аналогами пространственно-затрудненных *o*-бензохинонов, поэтому данную реакцию можно представить как последовательное акцептирование с образованием эфира соответствующего *o*-аминофенола (схема 22).



где  $R'$  - иницирующий или олигомерный радикал.

Высокие выходы полимера, линейный рост  $M_n$  макромолекул с увеличением конверсии MMA (рис. 2-5, 7) и относительно низкие  $\bar{D}$  свидетельствуют об обратимом взаимодействии соединений 1-4 и макрорадикалов в среде мономера. Логично предположить, что конечный продукт реакции 22 – эфир соответствующего *o*-аминофенола - способен элиминировать акцептированный радикал от атома азота (Схема 23).

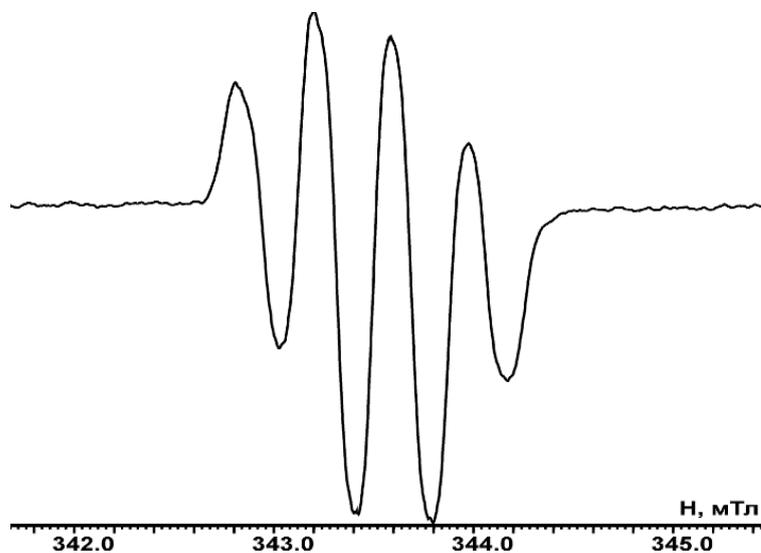


где  $R'$  - иницирующий или олигомерный радикал,  
 $P_n$  – растущий полимерный радикал

Образование в результате элиминирования *N*-центрированного радикального производного более вероятно, чем *O*-центрированного радикала, как с точки зрения энергий разрываемых связей, так и стерических факторов.

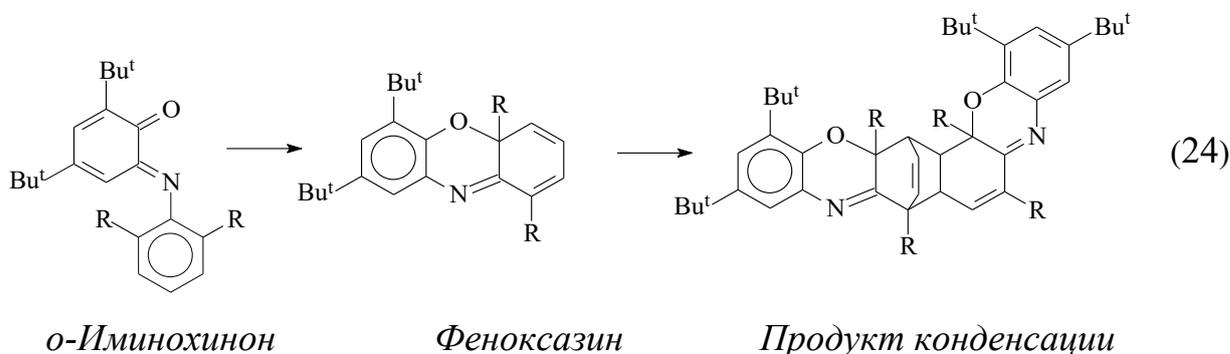
Схемы 22-23 подтверждаются данными ЭПР спектроскопии. Так, мониторинг реакционных смесей при проведении полимеризации на примере 4 методом спектроскопии ЭПР позволил надежно идентифицировать только один сигнал - триплет (1 : 1 : 1) дублетов (1 : 1) (рис. 8), отвечающий взаимодействию неспаренного электрона с магнитными ядрами  $^{14}\text{N}$  и  $^1\text{H}$  ( $a_i(^1\text{H}) = 0.38$  мТл,  $a_i(^{14}\text{N}) = 0.39$  мТл,  $g_i = 2.0039$ ).

Аналогичный вид спектра характерен для анион-радикальных форм *o*-иминохинона **4** [152]. Сигналы, отвечающие другим радикальным частицам, в спектре не зафиксированы.



**Рисунок 8.** Спектр ЭПР, наблюдаемый после прогрева ММА в присутствии 0.05 мол.% ДАК и 0.05 мол.% **4**.  $T = 70^\circ\text{C}$ , время реакции 20 минут.

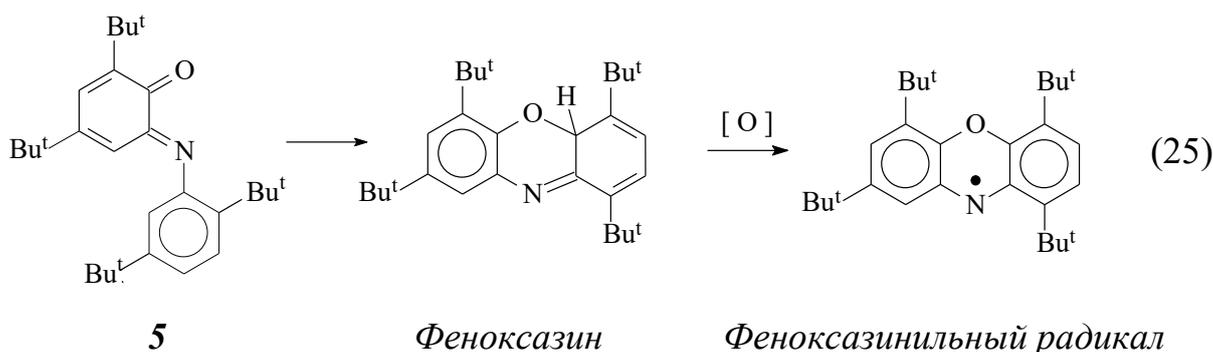
Значительные отличия во влиянии **1-4** на кинетические закономерности полимеризации ММА и молекулярно-массовые характеристики ПММА связаны, очевидно, с побочными реакциями, протекающими с их участием. В частности, *imQ* при нагревании способны к внутримолекулярной циклизации с последующей необратимой конденсацией (схема 24) [153]. На склонность к осуществлению реакции 24 влияют строение и состав *N*-(арил)-*o*-иминобензохинона, а также температура [153-155].



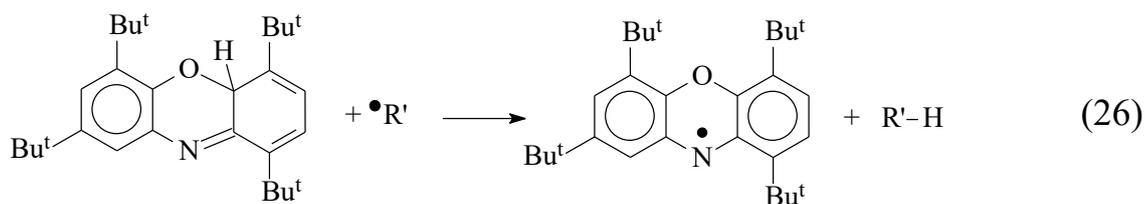
Согласно кинетическим исследованиям [154], чем меньший объем имеют алкильные заместители в положениях 2 и 6 арильного фрагмента, тем быстрее проходит циклизация, а значит и последующая конденсация *imQ*.

Данные закономерности хорошо коррелируют с результатами исследований полимеризации ММА с участием *1-4* при различных температурах.

В отличие от *imQ 1-4*, **5** не димеризуется, но легко окисляется до феноксазинильного радикала (схема 25). При нагревании в полярных немомерных средах **5** образует радикальные производные практически количественно [155]:

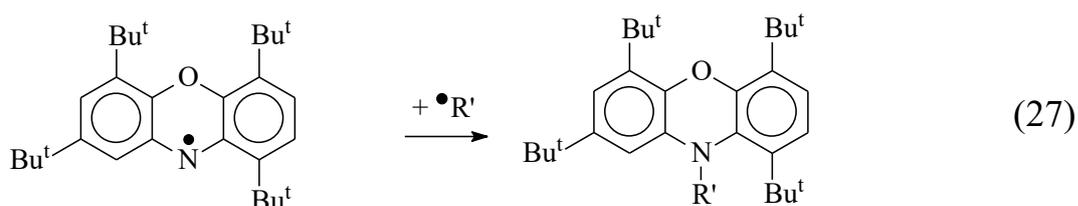


В условиях полимеризации окислителем могут служить иницирующие или олигомерные радикалы (например, по схеме 26).



Таким образом, длительный период индукции при введении **5** в реакционную систему (рис. 16, зависимость 7) может быть следствием необратимой реакции 26.

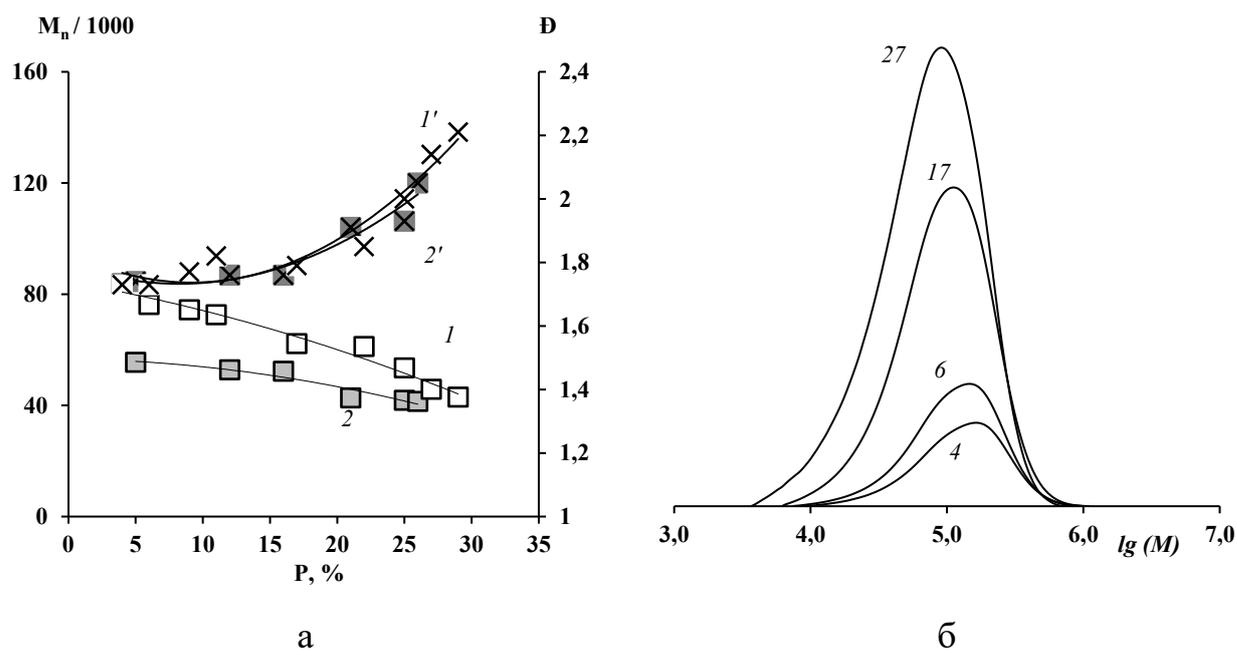
Дальнейшее взаимодействие полимерных радикалов с феноксазинильными радикальными производными, соответствующими соединению **5**, является, по-видимому, причиной снижения выхода ПММА и появления второй моды на кривых ММР ПММА (рис. 7):



Не исключено, что реакция 27 также обратима. Косвенно об этом свидетельствует смещение появляющейся высокомолекулярной моды ПММА в область больших ММ (рис. 7, зависимости 4-7).

Для подтверждения данного предположения в аналогичных условиях проведена полимеризация ММА с участием источника феноксазинильных радикалов феноксазинона **6** и непосредственно симметричного феноксазинильного радикала **7**.

Установлено, что вне зависимости от температуры при использовании соединения **6** предельная степень превращения ММА не превышает ~ 30%. Как и в случае применения **1-5**, значения ММ образцов ПММА при введении **6** ниже, чем получаемые с использованием только одного инициатора.



**Рисунок 9.** Зависимость  $M_n$  (1-2) и  $\bar{D}$  ПММА (1'-2') от конверсии мономера (а) и кривые ММР с нормировкой на конверсию (указана у кривых) (б).

$T$ , °С: а: 1, 1' - 70, 2, 2' - 90, б - 70.

Концентрация ДАК 0.1 мол.%. Концентрация **6** 0.1 мол.%.

Однако по ходу процесса наблюдается *снижение*  $M_n$  образцов ПММА от 80 до 40 кДа и от 55 до 35 кДа для 70 и 90°С, соответственно (рис. 9а, зависимости 1-2). Значения же  $\bar{D}$  возрастают в пределах 1.7-2.2 во всем исследуемом интервале температур (рис. 9а, зависимости 1' и 2'). Рост



Таким образом, способность *imQ* проводить радикальную полимеризацию ММА в контролируемом режиме определяется его строением и склонностью к побочным реакциям, в частности, циклизации.

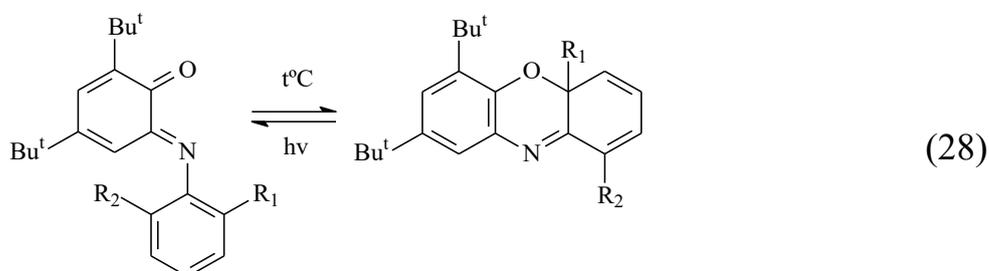
## II.2. Взаимодействие 4,6-ди-*tert*-бутил-N-(арил)-*o*-иминобензохинонов с иницирующими радикалами в мономерных и немомерных средах

Согласно полученным результатам, N-(арил)-*o*-иминобензохиноны либо позволяют проводить полимеризацию виниловых мономеров в регулируемом режиме, либо ингибируют полимеризационный процесс (см. главу II.2).

Различия могут быть следствием как превращениями самих *o*-иминохинонов при нагревании, в частности, с их циклизацией (схема 25), так и особенностями их взаимодействия с иницирующими/полимерными радикалами.

### *Полимеризация метилметакрилата с участием o-иминохинонов: влияние УФ-облучения*

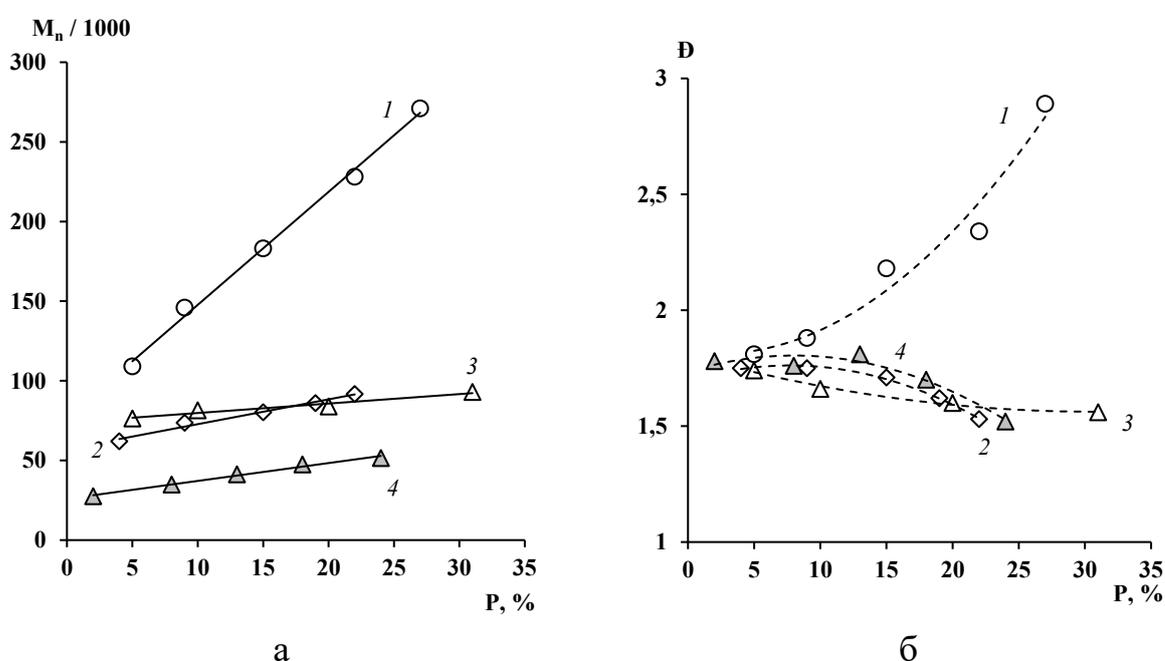
Для определения роли реакции циклизации в процессе синтеза полимеров с использованием *o*-иминохинонов была проведена полимеризация ММА, иницируемая ДАК, в условиях УФ-облучения. Согласно литературным данным, под действием УФ-излучения реакция внутримолекулярной циклизации N-(2,6-диалкил)-*o*-иминобензохинонов может быть обратимой [155] (схема 28):



Установлено, что в интервале 30-50°C в условиях УФ-облучения ( $\lambda_{\text{max}} \sim 365$  нм) введение как соединения **1**, так и **4** уже в эквимольном соотношении с инициатором приводит к существенному снижению общей скорости

полимеризации. При этом выход ПММА не превысил ~ 30% за 90 часов. Использование **5** при 50°C и облучением УФ-светом приводит к образованию следовых количеств ПММА (конверсия мономера ~ 3% за 40 часов).

Как указывалось ранее (см. раздел II.1.), термическая полимеризация ММА с участием системы **1** / ДАК при 50°C сопровождается линейным ростом  $M_n$  с увеличением конверсии мономера (рис. 11а, зависимость **1**). Следует отметить, что значения  $\bar{D}$  при этом составляют ~ 1.8 на начальных степенях превращения мономера, и постепенно возрастают до ~ 5.4 (рис. 11б, зависимость **1**).



**Рисунок 11.** Зависимость  $M_n$  (а) и  $\bar{D}$  (б) ПММА от конверсии мономера. Концентрация ДАК, мол. %: **1-3** - 0.1, **4** - 0.2. Концентрация **1**, мол. %: **1-3** - 0.1, **4** - 0.2. УФ-излучение ( $\lambda \sim 365$  нм): **1** - нет, **2-4** - есть. Т, °С: **1, 3, 4** - 50; **2** - 30.

При использовании УФ-света наблюдается снижение численных значений  $M_n$  образцов ПММА, линейный рост при этом сохраняется (рис. 11а, зависимость **3**) вне зависимости от соотношения **1** / ДАК (рис. 11а, зависимость **4**). Использование облучения при синтезе ПММА также способствует снижению  $\bar{D}$  по ходу процесса (рис. 11б, зависимости **3-4**). Данные закономерности сохраняются и при проведении полимеризации в

условиях облучения светом УФ-области при 30°C (рис. 11а и 11б, зависимость 2).

В случае 4 значения ММ линейно возрастают в пределах от 9 до 40 кДа, при этом  $\bar{D}$  сохраняются в интервале  $\sim 1.2-1.4$ . При 50°C с использованием источника УФ-света зависимость ММ полимера от конверсии при введении 4 также имеет линейный вид, среднечисленная ММ увеличивается в пределах от 7 до 30 кДа, а значения  $\bar{D}$  остаются  $\sim 1.2-1.5$ . Для процессов с участием 5 значения ММ варьируется в интервале 7.6 – 9.5 кДа, а  $\bar{D}$  не превышают 1.6.

Для подтверждения прохождения полимеризации с участием системы *o*-иминохинон / ДАК в условиях УФ-облучения в режиме обратимого ингибирования по схеме 23 была проведена постполимеризация ММА. В качестве макроинициатора (МИ) апробированы образцы ПММА, полученные в условиях УФ-облучения при 30-50°C с участием 1 и 4. Результаты представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Данные о постполимеризации метилметакрилата.

№	Характеристики ПММА-инициатора*						Т, °С	t, ч	Характеристики продуктов пост-полимеризации		
	imQ	Т, °С	t, ч	Р, %	M <sub>n</sub> , кДа	$\bar{D}$			P <sub>(мма)**</sub> , %	M <sub>n</sub> , кДа	$\bar{D}$
1	1	30	40	19	80.8	1.73	70	4	17	222	2.23
2							90	2	52	343	4.14***
3							4	63	462	4.32***	
4		50	20	27	83.9	1.60	70	4	14	286	1.95
5	4	30	75	18	59.4	2.14	70	4	19	181	1.56

\* получен в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.1 мол. % imQ при облучении светом с  $\lambda_{\max} \sim 365$  нм

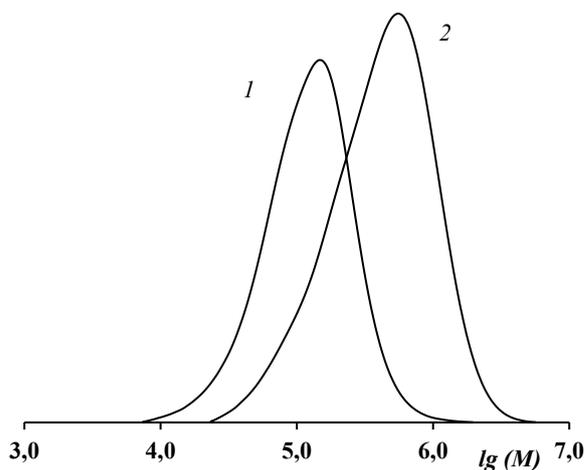
\*\* концентрация МИ 10 масс.%

\*\*\* две моды

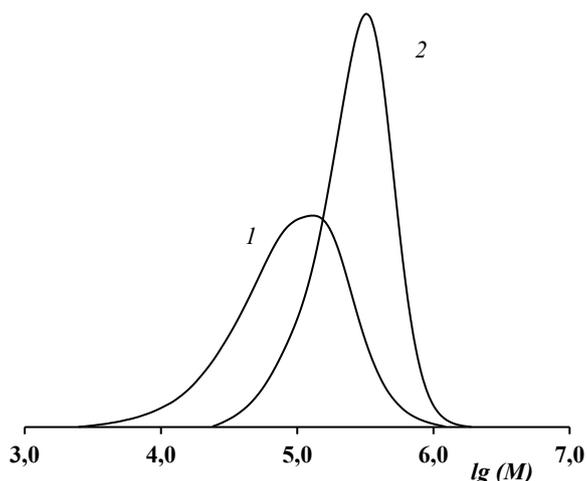
Как следует из данных табл. 2, образцы ПММА, полученного в присутствии 0.1 мол. % ДАК и 0.1 мол. % imQ при 30-50°C в условиях УФ-облучения, при более высоких температурах способны к реиницированию

полимеризации ММА. ММР продуктов постполимеризации ММА, полученных при 70°C, являются унимодальными (табл. 2, рис. 12). Происходит смещение кривых ММР в область больших ММ по сравнению с изначальным ПММА-инициатором, что указывает на возрастание ММ макромолекул в ходе дальнейшей полимеризации.

При этом значительного изменения  $\bar{M}_w$  по ходу процесса не наблюдается, что косвенно свидетельствует об участии в постполимеризации практически всего МИ и подтверждает обратимость взаимодействия *o*-иминохинона **1** с радикалами.



**Рисунок 12.** Кривые ММР ПММА-инициатора (**1**) и продукта постполимеризации (**2**). Условия синтеза указаны в примере 1 табл. 2.



**Рисунок 13.** Кривые ММР ПММА-инициатора (**1**) и продукта постполимеризации (**2**). Условия синтеза указаны в примере 5 табл. 2.

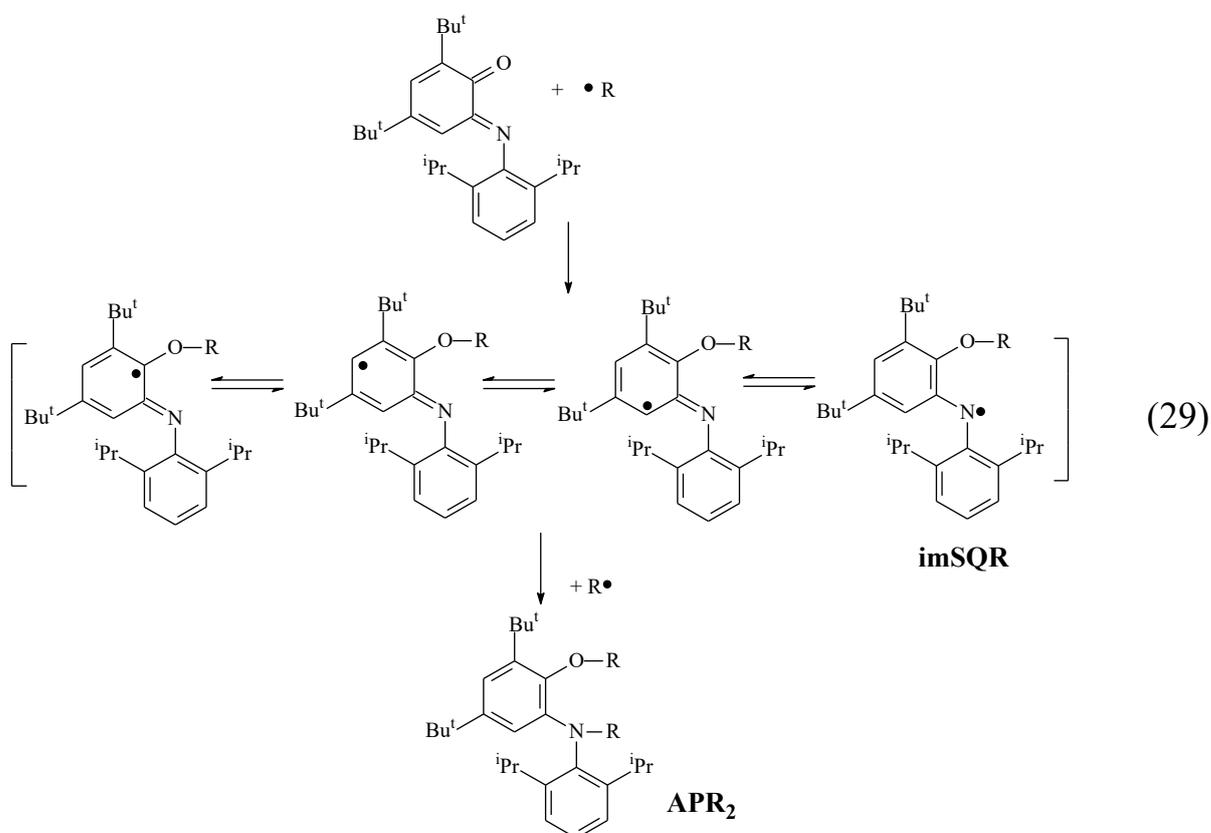
Для образцов ПММА, полученного с использованием **4** при 50°C в условиях УФ-облучения, также наблюдается реинициирование полимеризации. При этом кривые ММР пост-полимера смещаются в область больших ММ относительно МИ, а  $\bar{M}_w$  пост-ПММА ниже, чем изначального МИ (табл. 2, рис. 13).

Таким образом, «спящей» формой ПММА-радикалов, синтезированных в присутствии *o*-иминохинонов **1** и **4** в условиях УФ-облучения, фактически являются эфиры соответствующих *o*-аминофенолов. Данный факт

подтверждается способностью образцов реинициировать полимеризацию ММА при добавлении новой порции мономера в условиях более высоких температур.

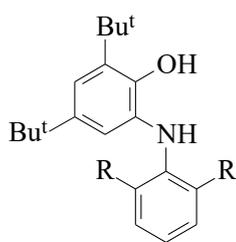
*Реакции о-иминобензохинонов с динитрилом азоизомасляной кислоты в немомомерных средах*

Общую схему реакции о-иминохинонов с радикалами можно представить как последовательное акцептирование с образованием производного соответствующего о-аминофенола ( $APR_2$ ) (схема 29).

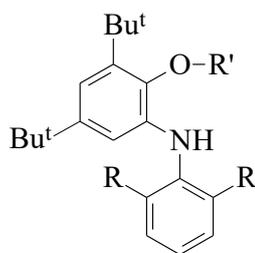


В среде ММА наличие о-иминосемихинонов ( $imSQR$ ) зафиксировано методом ЭПР (см. рис. 8).

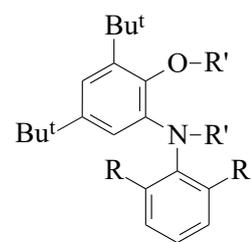
Продукты взаимодействия  $imQ$  с ДАК в немомомерных средах, вероятно, представляют собой эфиры соответствующих о-аминофенолов ( $APR_2$ ) вида  $APRH$  и  $APR_2$ , где  $R'$  – цианизопротильный радикал:



**APH<sub>2</sub>**

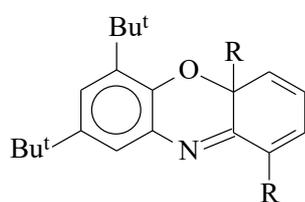


**APHR**

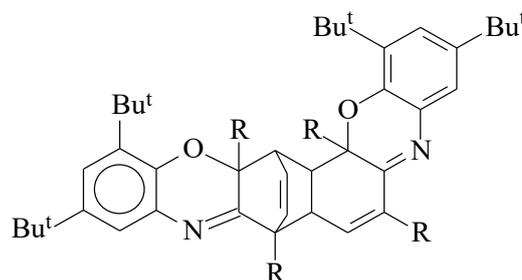


**APR<sub>2</sub>**

Кроме того, в результате прогрева реакционной среды искомые *o*-иминохиноны могут циклизироваться (**imQ-O**) и димеризоваться (**(imQ-O)<sub>2</sub>**) в (соответствии со *схемой 24*):



**imQ-O**



**(imQ-O)<sub>2</sub>**

В каждом из рассматриваемых случаев нагрев *1-5* с ДАК сопровождался изменением окраски раствора от красно-коричневой до светло-желтой, что косвенно указывало на превращение соответствующих imQ [154-155]. С помощью времяпролетной масс-спектрометрии (MALDI-TOF) были охарактеризованы продукты взаимодействия *o*-иминохинонов с ДАК в различных средах. Результаты представлены в **табл. 3**.

Согласно полученным данным, состав продуктов взаимодействия *o*-иминобензохинонов с цианизопропильными радикалами зависит от их состава, температуры синтеза, соотношения *o*-иминохинон / инициатор и природы растворителя.

В случае *1* при реакции в АЦН (эквимольное соотношение *1* : ДАК) в спектре присутствуют 3 пика с 324.3, 393.4 и 645.2 *m/z*. Данные продукты представляют собой, предположительно, циклическую форму *1* или соответствующий *o*-аминофенол, эфир аминофенола, содержащий один цианизопропильный радикал, а также продукт конденсации *1*. Такое

сочетание пиков в различном соотношении сохраняется вне зависимости от полярности растворителя. Среди продуктов реакции *1* и ДАК производные вида **APHR**, как правило, преобладают (**рис. 14а**). Только в бензоле при кратном избытке инициатора и повышении температуры удалось выделить продукт, содержащий 2 цианизопропильных радикала (**табл. 3**).

**Таблица 3.** Продукты взаимодействия imQ и ДАК\* в различных растворителях. Время синтеза 6 часов.

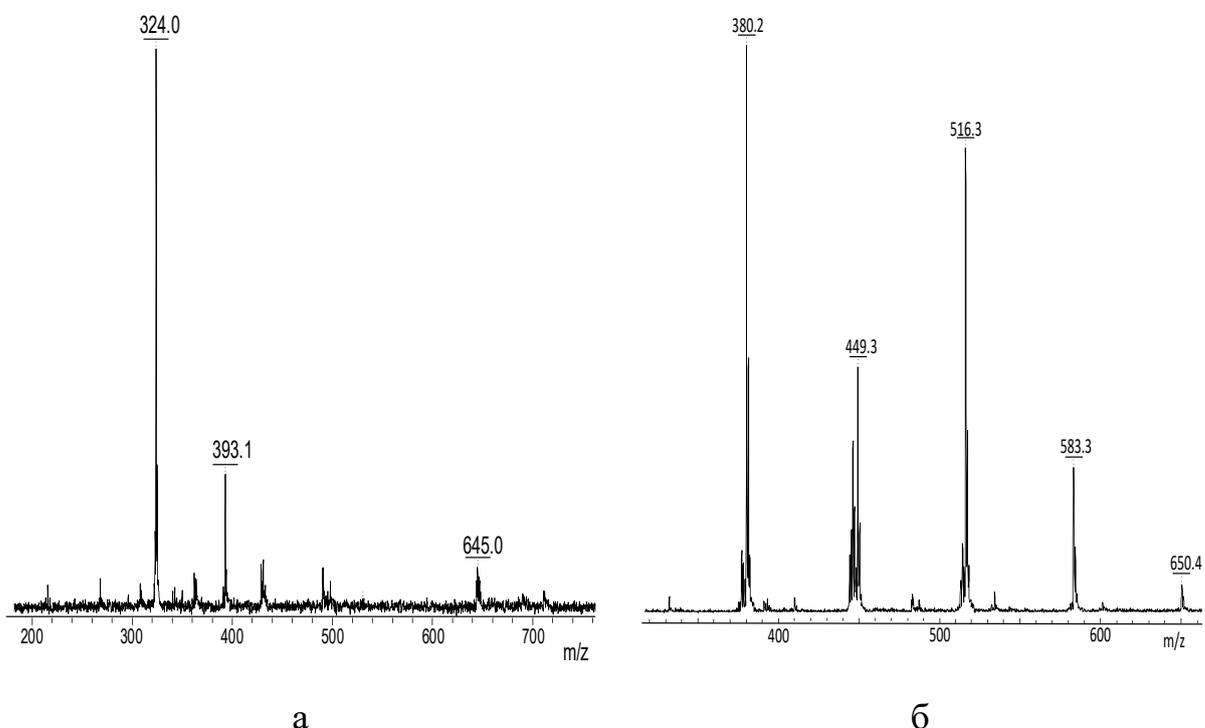
imQ	ММ imQ, г/моль	T, °C	imQ / ДАК	Растворитель	μ, D	Основные сигналы, m/z
<b>1</b>	323	90	1 / 1	АЦН	3.94	324.3, 393.4, 645.2
		90	1 / 1	ЭА	1.88	324.1, 393.1, 645.1
		90	1 / 1	Толуол	0.4	324.2, 393.2, 644.3
		90	1 / 1	Бензол	0	324.0, 393.1, 645.0
		90	1 / 1.5	Бензол	0	324.2, 393.2, 644.3
		110**	1 / 2	Бензол	0	324.3, 393.4, 460.5, 644.7
<b>3</b>	351	90	1 / 1	АЦН	3.94	352.2, 421.2, 486.2
		90	1 / 1	Бензол	0	352.2, 421.2
<b>4</b>	377	90	1 / 1	АЦН	3.94	449.5
		90	1 / 1	ЭА	1.88	449.2, 516.2
		90	1 / 1	Этанол	1.69	449.2
		90	1 / 1	ТГФ	1.63	449.3, 516.3
		90	1 / 1	Толуол	0.4	380.2
		90	1 / 1	Бензол	0	380.2, 449.3, 516.3, 583.3
		110**	1 / 2	Бензол	0	380.3, 449.4, 516.5, 583.6
<b>5</b>	407	90	1 / 1	АЦН	3.94	408.5, 477.5
		90	1 / 1	ЭА	1.88	407.2, 477.3
		90	1 / 1.5	Толуол	0.4	408.3
		90	1 / 1	Бензол	0	407.2
<b>6</b>	421	90	1 / 1	АЦН	3.94	422.5, 489.5
		90	1 / 1	Бензол	0	422.1, 489.1

\*ММ цианизопропильного радикала 67 г/моль.

\*\* время синтеза 2 часа.

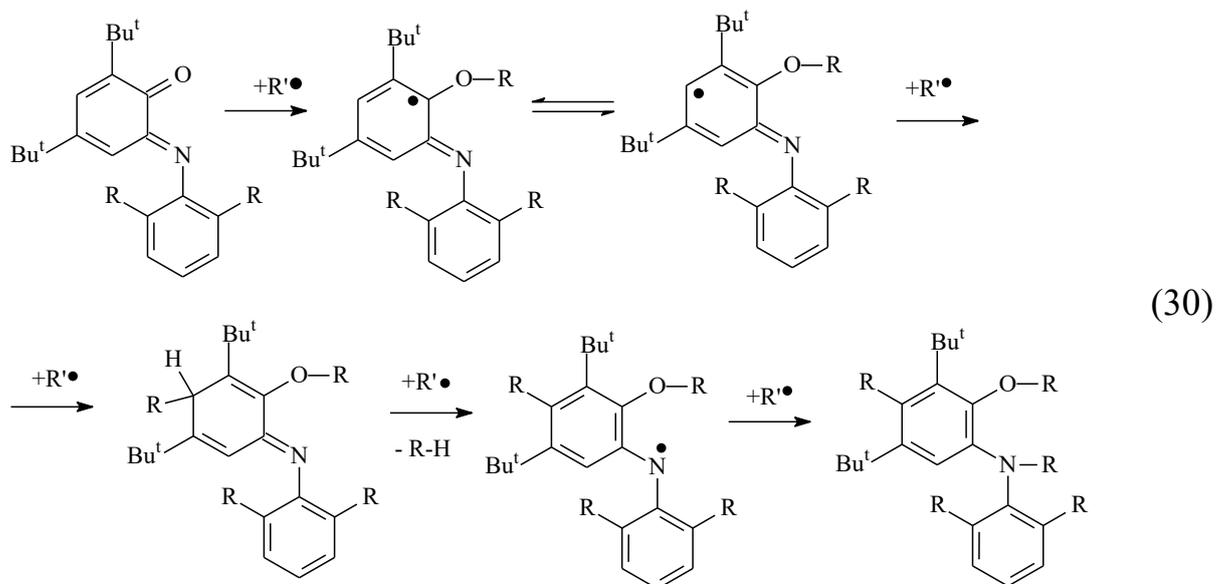
Увеличение объема заместителей в положениях 2 и 6 арильного фрагмента в *o*-иминохинонах приводит к затруднению реакции циклизации. Так, в спектрах продуктов взаимодействия *3-4* с ДАК удалось зафиксировать производные аминифенолов, содержащие в своем составе и один, и два

цианизопропильных радикала (табл. 3, рис. 14а). Продуктов же димеризации не обнаружено.



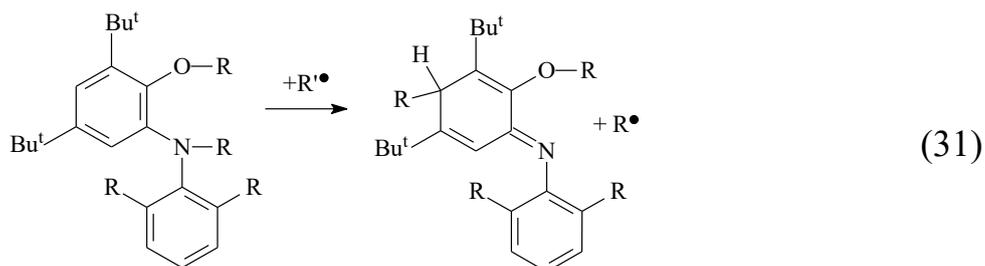
**Рисунок 14.** MALDI-TOF масс-спектры продуктов взаимодействия **1** (а) и **4** (б) с ДАК в среде бензола. Соотношение *imQ* / ДАК 1 / 1.  $T = 90^{\circ}\text{C}$ .  
Время синтеза 6 часов.

Интересно, что увеличение концентрации ДАК и температуры синтеза в неполярном растворителе привело к появлению продукта, содержащего в своем составе 3 цианизопропильных радикала (рис. 14б). Схему его образования можно представить как последовательное присоединение цианизопропильных радикалов к различным резонансным формам *o*-иминосемихинона:



где  $R$  – изопропильный радикал,  $R'$  – цианизопропильный радикал.

В условиях кратного избытка цианизопропильных радикалов в растворе не исключена их реакция и с эфиром аминофенола:

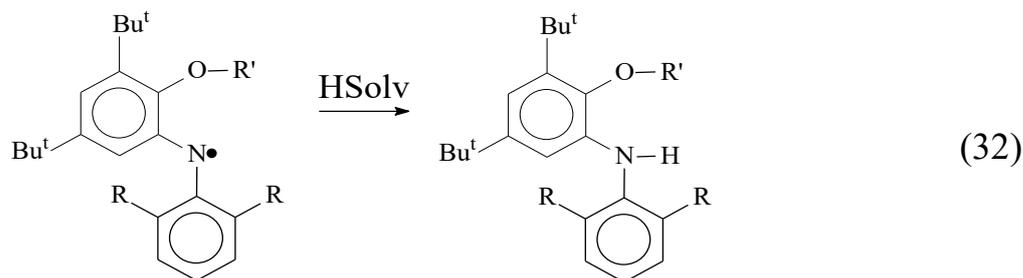


Способность производных *o*-аминофенолов присоединять алкильные радикалы в положение 3 *o*-хинонового кольца, ранее была продемонстрирована на примере амидофенолятных комплексов непереходных металлов [156-159].

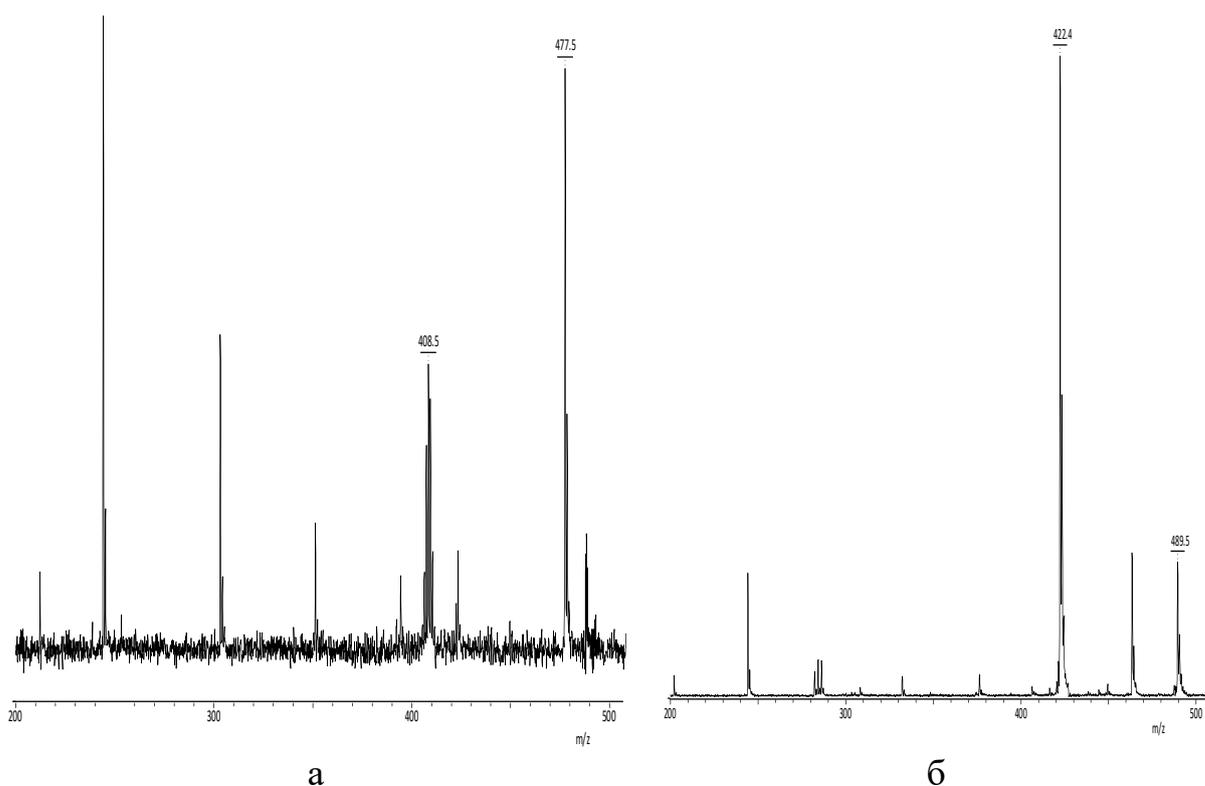
В случае нагревания **4** с ДАК в толуоле удалось зафиксировать лишь один продукт с  $m/z = 380.2$  (табл. 3). Данный сигнал, по-видимому, относится к соответствующему *o*-аминофенолу. В пользу этого предположения свидетельствует и факт, что неполярный, но не склонный к реакциям отрыва водорода бензол способствует взаимодействию *o*-иминохинонов именно с цианизопропильными радикалами (рис. 14).

Аналогичные закономерности обнаружены и при нагревании **4** с ДАК в полярных растворителях. Так, в случае ТГФ **4** присоединяет два радикала, а в

среде Н-донорного спирта фиксируется только образование производного аминофенола с одним цианизопропильным радикалом (табл. 3):



Зафиксировать продукт взаимодействия **5** с ДАК удалось лишь в полярных растворителях (табл. 3, рис. 15а). В случае неполярных растворителей **5** количественно циклизуется, что хорошо коррелирует с литературными данными [155]. О прохождении преимущественно реакции циклизации **5** косвенно свидетельствует изменение цвета раствора с коричневого на бледно-желтый.



**Рисунок 15.** MALDI-TOF масс-спектры продуктов взаимодействия **5** (а) и **6** (б) с ДАК в АЦН. Соотношение  $imQ / ДАК = 1 / 1$ .  
 $T = 90^{\circ}C$ . Время синтеза 5.5 часов.

В случае взаимодействия **6** с ДАК обесцвечивания раствора или визуального снижения интенсивности его окраски не наблюдалось. Спектр продуктов реакции не зависит от полярности растворителя и характеризуется наличием только 2х пиков: с  $m/z$ , соответствующим изначальному феноксазину **6**, и продукту, содержащему один цианизопропильный радикал.

Таким образом, состав продуктов взаимодействия  $imQ$  и ДАК зависит от реакционной среды. По-видимому, влияние  $imQ$  на кинетические закономерности полимеризации различных виниловых мономеров и молекулярно-массовые характеристики полимеров также связано как с побочными реакциями самого  $imQ$ , так и с различными продуктами взаимодействия  $imQ$  и инициатора. В результате проведенных исследований было установлено, что продукты превращения *o*-иминохинонов зависят от ряда условий: температуры проведения реакции, строения *o*-иминохинона и природы растворителя. При подборе условий можно добиться ступенчатого взаимодействия *o*-иминохинонов с радикалами (цианизопропильными или макрорадикалами) с образованием эфиров соответствующих аминифенолов.

### **II.3. Термическая полимеризация различных мономеров с участием 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-иминобензохинона**

Согласно приведенным выше результатам (см. главу II.1), соединения **1-4** способны проводить полимеризацию ММА в режиме обратимого ингибирования. При этом наибольшую эффективность в плане получения ПММА с заданной ММ и низкой полидисперсностью показал *o*-иминохинон **4**. В связи с этим для дальнейшего изучения особенностей полимеризации других (мет)акриловых и виниловых мономеров в присутствии *o*-иминобензохинонов в качестве модельного объекта был выбран 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*o*-иминобензохинон, содержащий изопропильные заместители в арильном фрагменте.

*Полимеризация эфиров акриловой и метакриловой кислот*

Полимеризация (мет)акриловых мономеров, инициируемая ДАК, уже при 50-70°C проходит с очень высокой скоростью (табл. 4, рис. 16а, зависимость 1). Получаемые при этом образцы полиакрилатов характеризуются высокими значениями ММ и полимодальностью кривых ММР (табл. 4). Введение *o*-иминохинона 4 в систему способствует снижению конверсии мономера за заданный промежуток времени. Значения  $M_n$  и  $\bar{D}$  полиакрилатов также снижаются (табл. 4).

**Таблица 4.** Влияние 4 на молекулярно-массовые характеристики полиметакрилатов (концентрация ДАК 0.1 мол. %)

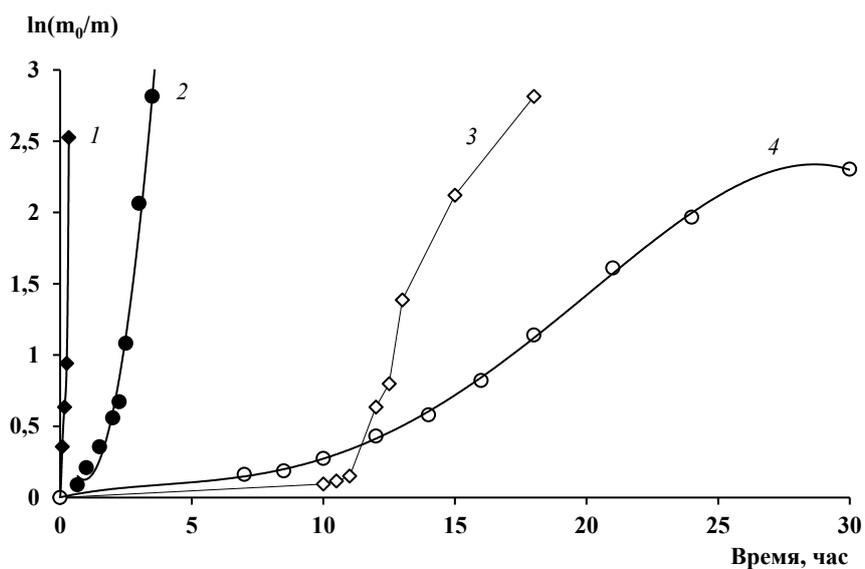
№	Мономер	T, °C	Концентрация imQ, мол. %	t, ч	P, %	$M_n$ , кДа	$\bar{D}$
1	МА	50	0.1	40	0	-	-
2		70	0.1	8	2	132	22.89
3	БА	50	0	0.25	25	1900	3.52
4			0.1	60	2	9.1	2.12
5		70	0	0.25	61	65.2	51.14
6			0.1	10	9	34.0	5.92
7		90	0	0.05	50	47.8	13.89
8			0.1	1	63	103	3.88
9			0.2	1	2	4.2	1.61
10	БМА	70	0	3	87	373	3.18
11			0.1	10	24	75.6	1.40
12			0.2	10	7	32.5	1.53
13		90	0	0.67	91	187	2.40
14			0.1	1	35	117	1.34
15			0.2	1	28	59.4	1.54
16	ОМА	70	0	4	94	1089	3.96
17			0.1	15	67	163	1.63
18			0.2	15	39	104	1.71
19	БзМА	70	0.1	12	84	114.7	2.27
20	АМА	70	0	1	87*	-	-
21			0.1	12	62*	-	-

\*нерастворимы в ТГФ.

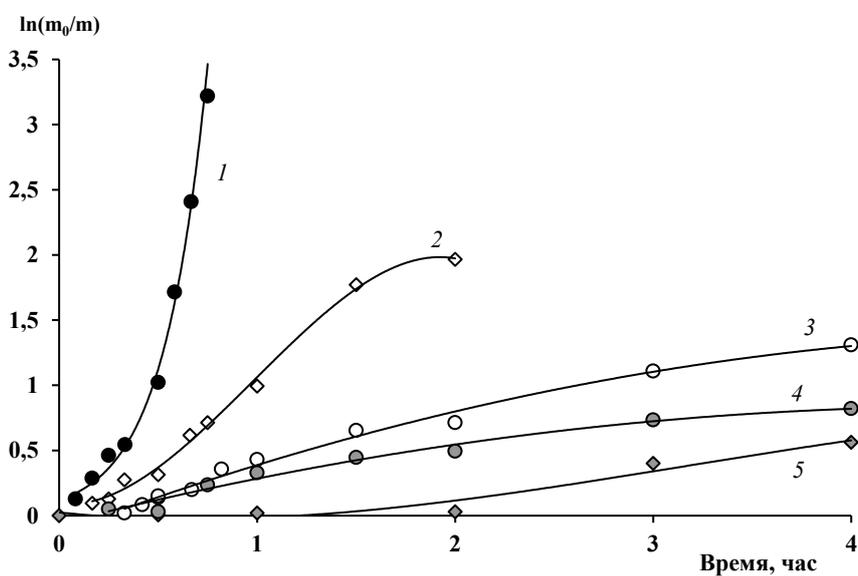
Ранее было показано, что при 50°C выход ПММА при эквимольном соотношении 4 / ДАК за 60 часов не превышает 10% (рис 1а, зависимость б).

В аналогичных условиях скорость полимеризации акриловых эфиров также невысока: при полимеризации МА за 40 часов конверсия близка к нулю (табл. 4).

В интервале 70-90°C характер полимеризации метакриловых эфиров с участием 4 отличаются от синтеза полиакрилатов (рис. 16).



а



б

**Рисунок 16.** Зависимость  $\ln(m_0/m)$  мономера от времени синтеза.

$T = 70$  (а) и  $90^\circ\text{C}$  (б). Инициатор ДАК (0.1 мол. %).

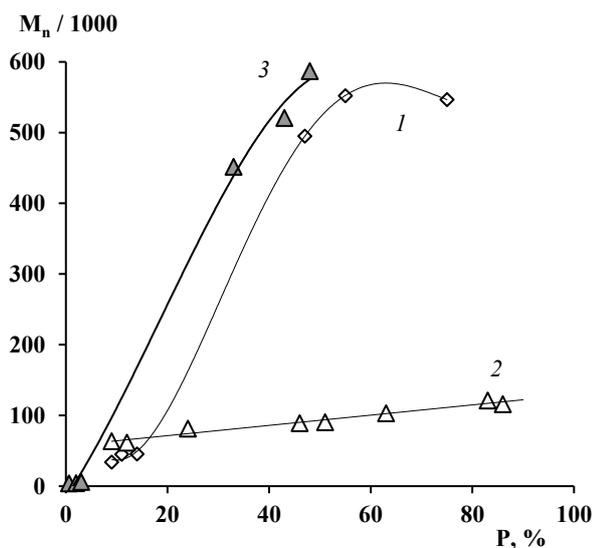
Мономеры: БА (а - 1, 3, б - 2, 5) и БМА (а - 2, 4, б - 1, 3, 4).

Концентрация 4, мол. %: а - 0 (1, 2) и 0.1 (3, 4); б - 0 (1), 0.1 (2, 3) и 0.2 (4, 5).

Так, уже в эквимольном соотношении с инициатором **4** полностью подавляет гель-эффект. Общие скорости полимеризации и предельные степени превращения снижаются в соответствии с увеличением концентрации **4** как для ММА (**рис. 1б**, зависимость **б**), так и для БМА (**рис. 16а-б**), а также ОМА. Предельная степень превращения БМА при 70°C составляет ~ 90%, а ОМА - около 80%.

При температуре 90°C общая скорость полимеризации БМА снижается пропорционально росту концентрации **4** (**рис. 16б**). Предельные степени превращения мономера также уменьшаются примерно до 60% и 30% при соотношениях добавка / инициатор 1 / 1 и 4 / 1, соответственно. Характер влияния **4** на молекулярно-массовые характеристики полиакрилатов и полиметакрилатов различен (**табл. 4**, **рис. 16-17**).

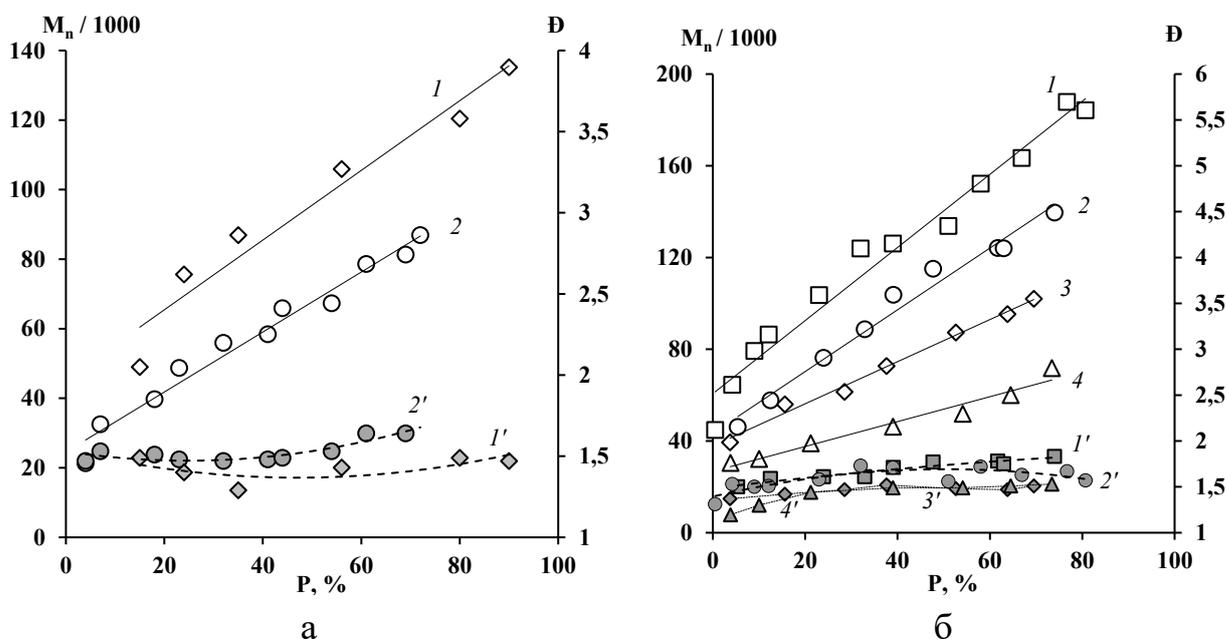
Зависимость среднечисленной ММ ПБА от конверсии мономера, полученная в условиях эквимольного соотношения инициатор / добавка при 70°C, имеет S-образный вид (**рис. 17**, зависимость **1**). При этом кривые ММР ПБА полимодальны вне зависимости от конверсии мономера, как следствие, значения  $\bar{D}$  весьма высокие (~ 5-6).



**Рисунок 17.** Зависимости  $M_n$  ПБА от конверсии мономера.  $T = 70$  (**1**) и  $90^\circ\text{C}$  (**2**, **3**). Инициатор ДАК (0.1 мол. %). Концентрация **4** 0.1 (**1**, **2**) и 0.2 (**3**) мол. %.

При 90°C характер изменения молекулярно-массовых характеристик ПБА от конверсии зависит от соотношения **4** / ДАК. Так, при эквимольных количествах добавки и инициатора наблюдается линейный рост ММ ПБА с увеличением конверсии (**рис. 17**, зависимость 2) в интервале 60-120 кДа. При этом на начальном этапе  $\bar{D}$  образцов ПБА имеют невысокие значения  $\sim 1.7$ , а затем возрастают до 4-5 к предельным конверсиям.

В отличие от полиакрилатов кривые ММР образцов полиметакрилатов, полученных с участием **4**, унимодальны во всем интервале используемых соотношений добавка / инициатор, температур и полученных конверсий мономеров (**табл. 4**, **рис. 18**).



**Рисунок 18.** Зависимости  $M_n$  (1-4) и  $\bar{D}$  (1'-4') ПБМА (а) и ПОМА (б) от конверсии мономера.  $T = 70^\circ\text{C}$ .

Инициатор ДАК 0.1 (1, 1', 2, 2'), 0.2 (3, 3') и 0.4 (4, 4') мол. %.

Концентрация **4** 0.1 (1, 1'), 0.2 (2, 2', 3, 3') и 0.4 (4, 4') мол. %.

При полимеризации ММА введение **4** уже в эквимольном соотношении с инициатором позволяет наблюдать пропорциональный рост ММ образцов ПММА с увеличением конверсии (**рис. 5**). При повышении концентрации  $\text{imQ}$  линейный рост  $M_n$  сохраняется. Образцы ПММА вплоть до глубоких степеней превращения имеют значения  $\bar{D} \sim 1.4-1.8$  как при 70°C, так и при

90°C. Среднечисленная ММ образцов ПБМА и ПОМА (рис. 18а-б) также пропорционально увеличивается с ростом конверсии мономера вне зависимости от используемой концентрации **4**. Значения  $\bar{M}$  для ПБМА составляют ~ 1.3-1.5, а для ПОМА ~ 1.3-1.8 (рис. 18б, зависимости  $l'-4'$ ).

Следует отметить, что при увеличении количества вводимой добавки с сохранением эквимольного соотношения **4** / инициатор наблюдается снижение темпов нарастания ММ полиметакрилатов (рис. 18б, зависимости  $l, 3, 4$ ).

Наряду с ММА, БМА и ОМА система **4** / ДАК позволяет проводить полимеризацию БзМА в режиме обратимого ингибирования. Как и для указанных мономеров, наблюдается линейный рост ММ с ростом конверсии мономера. В случае же полиаллилметакрилата (ПАМА) полученный полимер вне зависимости от наличия **4** при синтезе нерастворим, что указывает на его сшитую структуру (табл. 4).

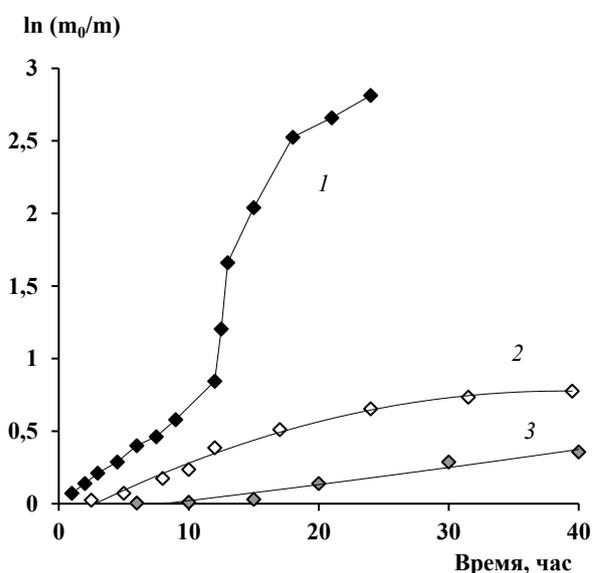
Появление периода индукции, а также скачкообразное увеличение  $M_n$  и полимодальность образцов при полимеризации акрилатов с участием **4** указывают на его необратимое взаимодействие с иницирующими или олигомерными радикалами. Таким образом, при полимеризации акриловых эфиров *o*-иминобензохинон **4** выступает в качестве сильного ингибитора.

#### *Полимеризация стирола*

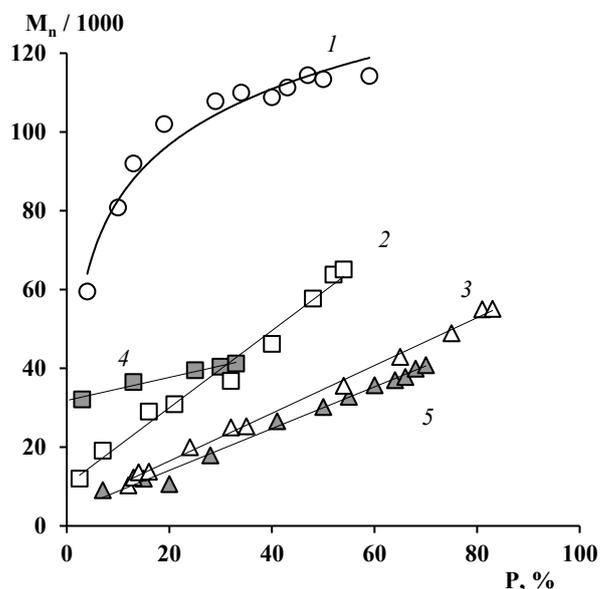
Несколько иное влияние соединение **4** оказывает на кинетические закономерности полимеризации Ст. Так, при полимеризации Ст в интервале температур 70-90°C в присутствии ДАК общая скорость процесса и предельная конверсия Ст с введением **4** снижается пропорционально росту его концентрации (рис. 19). При эквимольных количествах **4** и инициатора выход ПСт составляет ~ 60% за 40 часов. Следует отметить, что при двукратном увеличении концентрации **4** относительно ДАК при 70°C появляется период индукции (рис. 19, зависимость 3).

При 110°C **4** снижает скорость полимеризации как с участием ДАК, так и автополимеризации Ст. Предельная конверсия Ст остается на уровне 80% для иницируемых процессов и уменьшается до ~ 60% для процессов, протекающих без инициатора.

Молекулярно-массовые характеристики ПСт и их изменение по ходу полимеризации также определяются концентрацией **4** и инициатора (**рис. 20**). При эквимольном соотношении **4** с ДАК во всем исследуемом интервале температур (70-110°C)  $M_n$  ПСт пропорционально возрастает с увеличением конверсии (**рис. 20**, зависимости 2, 3).



**Рисунок 19.** Зависимость  $\ln(m_0/m)$  Ст от времени синтеза.  $T = 70^\circ\text{C}$ . Инициатор 0.1 мол.% ДАК. Концентрация **4** 0 (1), 0.1 (2) и 0.2 (3) мол.%.



**Рисунок 20.** Зависимости  $M_n$  ПСт от конверсии мономера.  $T = 110$  (1, 3, 5) и  $70^\circ\text{C}$  (2, 4). Концентрация ДАК 0 (1) и 0.1 (2-5) мол.%. Концентрация **4** 0.1 (1-3) и 0.2 (4, 5) мол.%.

Интересно, что при повышении концентрации **4** значения ММ образцов ПСт снижаются только при 110°C (**рис. 20**, зависимости 3, 5). В интервале температур 70-90°C при увеличении количества **4** численные значения ММ образцов ПСт оказываются выше, чем для образцов, полученных при их эквимольном соотношении (**рис. 20**, зависимости 2, 4). Кривые ММР ПСт становятся бимодальными, однако значения  $\bar{M}_w$  не превышают 2.0. С

повышением концентрации **4** или температуры процесса дисперсность синтезированных образцов остается на уровне 1.6-2.0.

Значения ММ ПСТ, получаемого в результате автополимеризации Ст при 110°C, практически не зависят от конверсии и составляют ~ 230-250 кДа. При проведении автополимеризации в присутствии **4** значения  $M_n$  ПСТ оказываются ниже, чем для образцов, полученных без его участия. Следует отметить, что до конверсии ~ 20% наблюдается рост ММ, однако с течением времени ММ выходит на практически постоянное значение (**рис. 20, зависимость 1**). Кривые ММР ПС унимодальны, а значения  $\bar{M}$  остаются ~ 1.8-2.0.

Таким образом, *o*-иминобензохинон **4** малоэффективен в качестве регулятора молекулярно-массовых характеристик при полимеризации Ст. Потеря контроля может быть связана непосредственно с методикой высаживания образцов ПСТ в Н-донорный растворитель – изопропиловый спирт (*схема 32*).

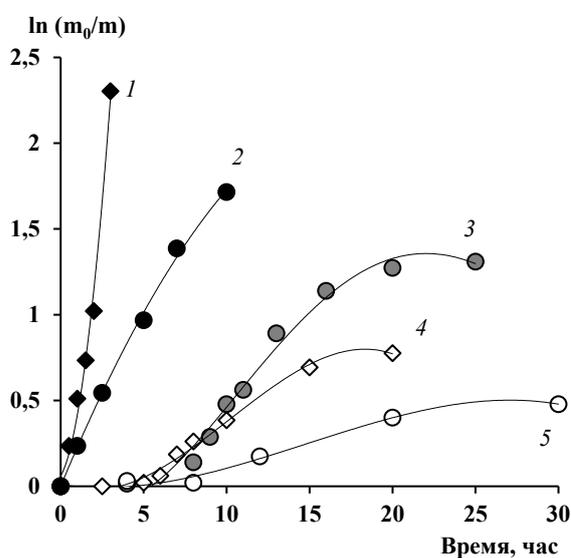
#### *Полимеризация других виниловых мономеров*

Классическая полимеризация АН, инициируемая ДАК, в растворе ДМФА (объемное соотношение АН / ДМФА = 1 / 2) при 70°C проходит до ~ 80% конверсии (**рис. 21, зависимость 1**). Введение в систему **4** при 70°C в эквимольном соотношении с инициатором приводит к появлению периода индукции. При этом предельная конверсия АН снижается до ~ 35% (**рис. 21, зависимость 3**). В случае кратного увеличения концентрации **4** также наблюдается период индукции, по истечении которого процесс протекает аналогично полимеризации, инициируемой ДАК (**рис. 21, зависимость 2**). Повышение температуры до 90-110°C не приводит к изменению закономерностей синтеза ПАН в присутствии **4**.

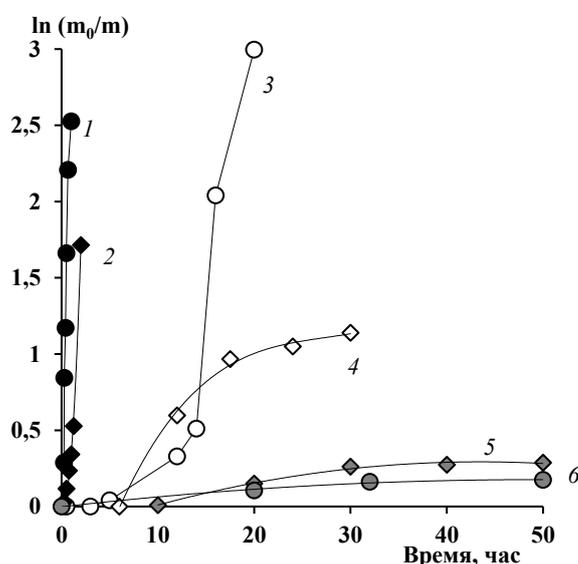
Выход ПАН, полученного в ДМСО при инициируемой ДАК полимеризации, составляет ~ 90% (**рис. 21, зависимость 1**). Наличие в системе **4** также приводит к появлению периода индукции, при этом

предельная конверсия АН снижается до ~ 55% (рис. 21, зависимость 4). Скорость полимеризации АН, инициируемой ДАК, как с участием 4, так и без него, в ДМСО выше, чем в среде ДМФА (рис. 21, зависимости 1 и 4).

В растворе этиленкарбоната наблюдаются аналогичные закономерности: наблюдается появление периода индукции и снижение выхода ПАН вне зависимости от температуры процесса. Как правило, увеличение соотношения растворитель / АН приводит к увеличению времени синтеза и к снижению предельного превращения АН.



**Рисунок 21.** Зависимость  $\ln(m_0/m)$  АН от времени синтеза.  $T = 70^\circ\text{C}$ . Концентрация ДАК 0.1 (1, 2, 4, 5) и 0.2 (3) мол.%. Концентрация 4 0 (1, 2), 0.1 (4, 5) и 0.2 (3) мол.%. Растворители ДМСО (1, 4) и ДМФА (2, 3, 5). Соотношение АН / растворитель = 1 / 2.



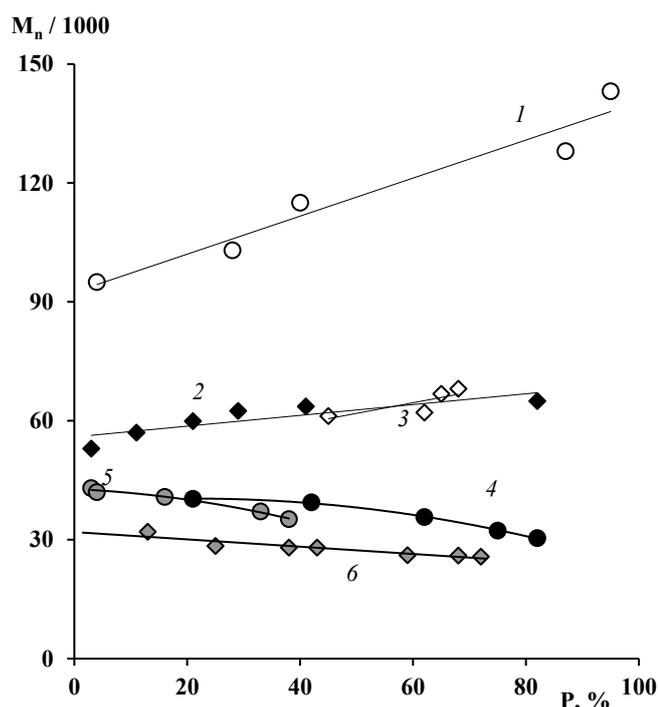
**Рисунок 22.** Зависимость  $\ln(m_0/m)$  ВП от времени синтеза.  $T = 70^\circ\text{C}$ . Инициатор ДАК (0.1 мол. %). Концентрация 4 0 (1, 2), 0.1 (3, 4) и 0.2 (5, 6) мол. %. Полимеризация в массе (1, 3, 6) и в ДМФА (2, 4, 5). Соотношение ВП / ДМФА = 1 / 2.

Получаемый с участием ДАК в среде ДМФА при  $70^\circ\text{C}$  ПАН характеризуется незначительным снижением  $M_n$  с ростом конверсии мономера (рис. 23, зависимость 4). Такое изменение ММ типично для ПАН, синтезированного в среде растворителей в условиях радикального

инициирования. Предположительно, это происходит за счет частичного сшивания полимера и реакции передачи цепи на растворитель [160].

В случае проведения процесса при 90°C ММ полимера изменяется в интервале 12-15 кДа. При последующем увеличении температуры до 110°C  $M_n$  ПАН не зависит от конверсии мономера и составляет ~ 10 кДа.

ММ образцов ПАН, синтезированного в присутствии **4** при 70-110°C, практически не отличаются от полимера, полученного без участия *o*-иминохинона (**рис. 23**, зависимости 4-5). Значения  $\bar{D}$  остаются в пределах 1.6-1.7, 2.0-2.2 и 1.7-1.8 при 70, 90 и 110°C, соответственно.  $M_n$  полимеров, полученных в условиях кратного увеличения концентраций **4** / ДАК при 70°C, имеет меньшие значения, однако также наблюдается ее некоторое снижение с течением времени синтеза (**рис. 23**, зависимость 6).



**Рисунок 23.** Зависимости  $M_n$  ПВП (1-3) и ПАН (4-6) от конверсии мономеров.  $T = 70^\circ\text{C}$ . Концентрация ДАК 0.1 (1-5) и 0.2 (6) мол.%.  
 Концентрация **4** 0 (2, 4), 0.1 (1, 3, 5) и 0.2 (6) мол.%.  
 Полимеризация в массе (1) и в ДМФА (2-6).  
 Соотношение мономер / ДМФА = 1 / 2.

При проведении синтеза ПАН в ДМСО или этиленкарбонате закономерности изменения молекулярно-массовых характеристик аналогичны процессам в ДМФА.

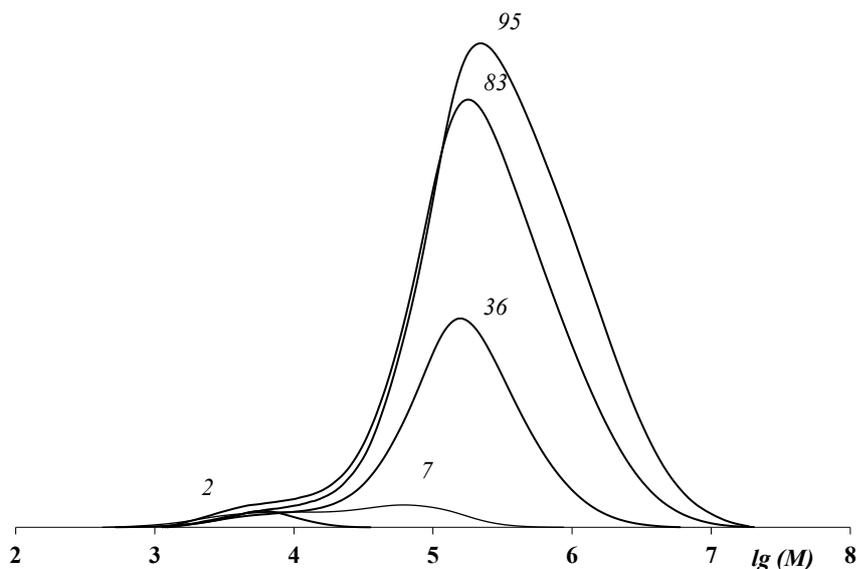
Полимеризация ВП в массе, инициируемая ДАК, в интервале 70-90°C характеризуется высокими скоростями, наличием гель-эффекта и конверсией ~ 95%. В случае проведения процесса в среде ДМФА (объемное соотношение ВП / ДМФА = 1 / 2) при 70°C выход ПВП составляет ~ 80%.

Использование **4** уже в эквимольном соотношении с инициатором в процессах полимеризации ВП и в массе, и в растворе приводит к возникновению периода индукции (**рис. 22, зависимости 3-4**). Процесс в массе проходит с ярко-выраженным автоускорением, конверсия мономера близка к предельной (**рис. 22, зависимость 3**). В случае растворной полимеризации выход ПВП снижается до 70% (**рис. 22, зависимость 4**). Увеличение концентрации **4** приводит к снижению выхода ПВП до ~ 20% вне зависимости от способа проведения процесса (**рис. 22, зависимости 5-6**).

ПВП, полученный в массе в присутствии ДАК при 70°C, характеризуется высокими ММ. В случае растворной полимеризации значения ММ остаются постоянными (**рис. 23, зависимость 2**), при этом наблюдается монотонное увеличение  $\bar{M}_w$  в интервале 2.2-3.0. Образцы ПВП, синтезированного в присутствии **4** в растворителе, обладают меньшими ММ в сравнении с полученными в массе образцами. При этом ММ образцов, получаемых с участием **4**, не изменяется относительно процессов с участием одного инициатора (**рис. 23, зависимости 2-3**). Вне зависимости от способа проведения полимеризации  $\bar{M}_w$  образцов ПВП остаются в пределах 2.0-2.5.

Полимеризация ВА, инициируемая ДАК при 70°C, характеризуется высокими скоростями и выходами ПВА, близкими к 100%. Использование **4** в эквимольном соотношении с ДАК приводит к появлению периода индукции и существенному снижению скорости процесса, однако выход ПВА остается высоким и достигает ~ 90%.

На начальном этапе полимеризации образцы ПВА унимодальны ( $\bar{M}_w \sim 1.5$ ). С течением времени кривые ММР становятся бимодальными, а при дальнейшей полимеризации высокомолекулярная мода несколько смещается в область больших ММ (рис. 24).



**Рисунок 24.** Кривые ММР образцов ПВА с нормировкой на конверсию (указана у кривых).  $T = 70^\circ\text{C}$ . Концентрация ДАК 0.1 мол.%. Концентрация **4** 0.1 мол.%.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при синтезе ПАН, ПВП и ПВА в отличие от полимеризации эфиров (мет)акриловой кислоты *o*-иминобензонион **4** выступает в качестве слабого ингибитора.

#### **II.4. Синтез пост- и блок-сополимеров с участием *o*-иминобензохинонов**

Ранее было показано (см. раздел II.3) что полимеризация ряда (мет)акриловых эфиров, инициируемая ДАК, с участием imQ проходит в контролируемом режиме. При этом скорость процесса синтеза полимеров и предельные степени превращения мономеров снижаются в соответствии с увеличением концентрации *o*-иминохинонов. Предельные степени

превращения метакриловых эфиров остаются достаточно высокими и составляют порядка ~ 80-90%. Образцы поли(мет)акрилатов вплоть до глубоких степеней превращения имеют значения  $\bar{D}$  на уровне 1.4-1.8, процесс полимеризации характеризуется линейным ростом ММ с конверсией, что характерно для процессов, протекающих в режиме «живых» цепей. Общие схемы образования макромолекул, содержащих на конце цепи активную группу, способную к диссоциации, представлены на *схемах 22-23*.

### *Пост-полимеризация метакриловых мономеров*

Для подтверждения обратимости взаимодействия *o*-иминобензохионов и макрорадикалов (*схема 23*) полученный полимер, был апробирован в роли МИ для пост-полимеризации (**табл. 5-6**). Образцы полимера были синтезированы при 70°C для нескольких соотношений мономер / инициатор / *o*-иминобензохион и выделены на различных степенях превращения ММА.

Как следует из представленных результатов, образцы ПММА, синтезированные с участием соединений **3** и **4**, способны к реиницированию полимеризации при добавлении новой порции мономера.

Установлено, что с ростом концентрации МИ увеличивается конверсия ММА за аналогичный промежуток времени и, как правило, снижается ММ продукта постполимеризации. Данный факт указывает на возобновление полимеризации ММА именно за счет используемых образцов ПММА-инициатора.

Следует отметить, что способность образцов ПММА к реиницированию полимеризации определяется условиями его получения, т.е. зависит от ММ образца, строения *o*-иминобензохиона и соотношения *o*-иминобензохион / ДАК, а также времени синтеза МИ и постполимеров. Так, в случае использования ПММА, полученного с участием иминохиона **3**, кривые ММР продуктов постполимеризации бимодальны (**табл. 5, примеры 1-7**). При применении для реиницирования процесса полимера, синтезированного с участием **4**, вид ММР продуктов постполимеризации

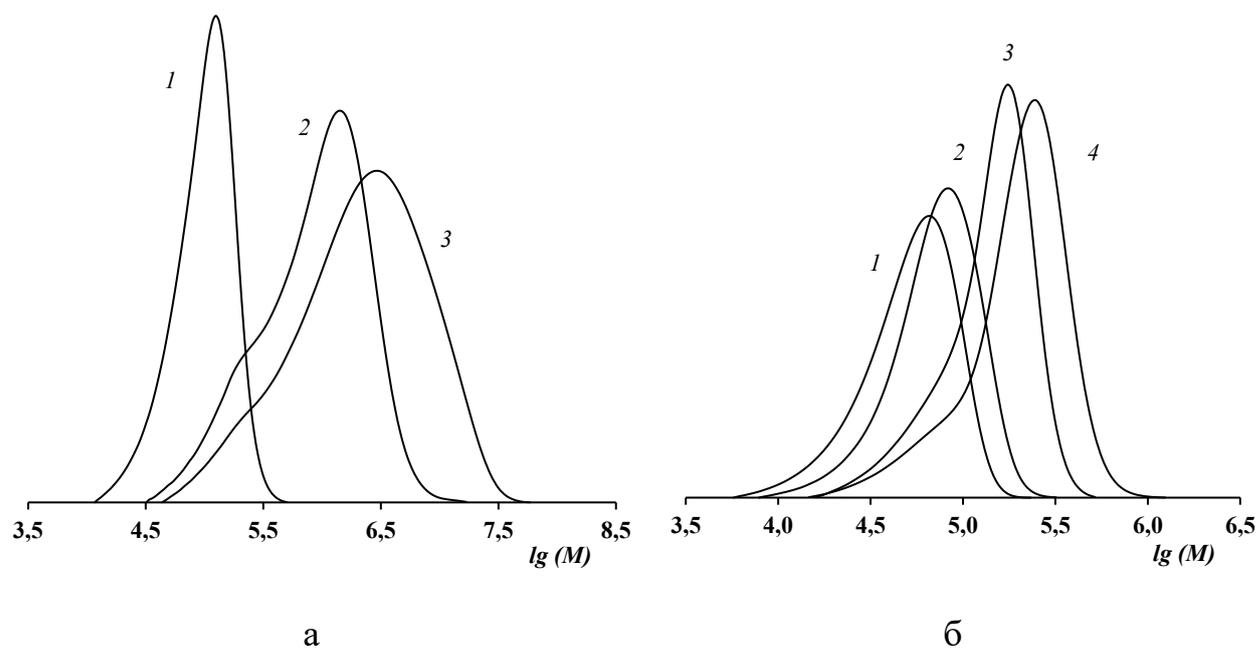
зависит от ММ образца (табл. 5, образцы 8-27). При низких ММ образца МИ удастся сохранить унимодальное ММР ПММА (табл. 5, пример 8). При увеличении времени синтеза МИ кривые ММР продуктов постполимеризации бимодальны вне зависимости от концентрации МИ (табл. 5, примеры 9-10 и 14-17).

**Таблица 5.** Данные о постполимеризации ММА. Температура 70°C.

№	imQ	Характеристики ПММА-инициатора					С <sub>МИ</sub> , %	t, час	Характеристики продуктов пост-полимеризации		
		imQ / ДАК*	t, час	Р <sub>ММА</sub> , %	М <sub>n</sub> , кДа	Đ			Р <sub>ММА</sub> , %	М <sub>n</sub> , кДа	Đ
1	3	1:1	3	38	124	1.49	10	5	15	330	3.25**
2		2:1	4.5	38	75.3	1.42	10	5	27	358	3.10**
3							10	10	36	626	5.38**
4		4:1	8	43	75.6	1.48	10	5	17	270	3.11**
5							10	10	31	410	5.23**
6		4:1	13	73	124	1.44	10	5	15	265	3.06**
7							20	5	44	346	2.82**
8	4	1:1	6	20	42.8	1.32	20	2	24	98.8	1.29
9			8.5	48	59.9	1.44	10	5	10	178	2.25**
10							20	5	21	168	2.00**
11		2:1	22	73	62.5	1.52	10	5	13	167	3.35**
12							10	10	22	207	4.21**
13		4:1	30	52	48.0	1.56	20	5	44	97.5	3.52**
14		1:1	12	57	77.3	1.38	10	5	10	184	10.79**
15							10	10	43	414	7.07**
16							20	5	25	162	6.25**
17							50	5	65	147	4.04**
18		2:2	12	61	41.7	1.36	10	5	26	132	1.59
19							10	10	35	199	1.96
20							20	5	30	103	1.41
21							20	10	40	140	1.56
22						50	5	36	57.0	1.34	
23	4:4	12	65	28.7	1.38	10	5	25	106	1.55	
24						20	5	35	65.8	1.45	
25						50	5	43	34.1	1.37	
26	8:8	12	71	16.9	1.50	10	5	31	84.9	1.47	
27						20	5	32	53.6	1.37	

\* - концентрация кратна 0.1 мол.%.  
 \*\* - две моды.

При бимодальности кривых ММР продуктов постполимеризации мода с меньшей ММ точно соответствует ММР ПММА-инициаторов (**рис. 25а**), а мода с большей ММ – образующимся постполимерам. Наличие моды, соответствующей ММР изначального ПММА, указывает на образование «мертвого» полимера на стадии его получения.



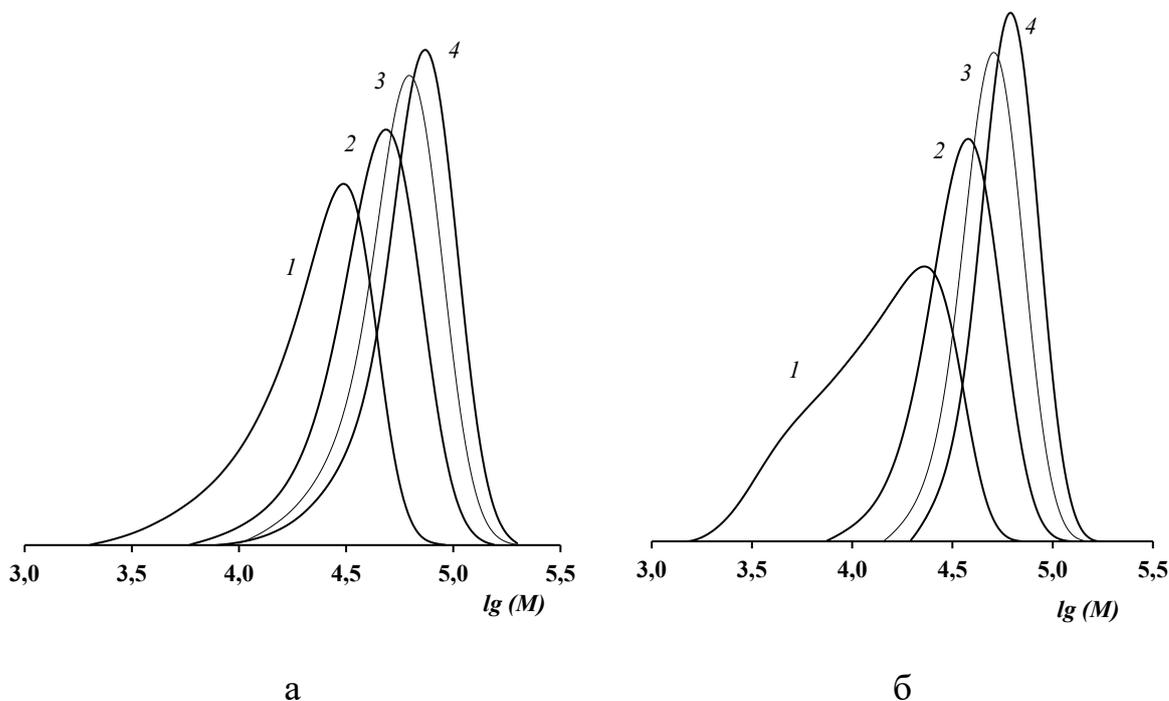
**Рисунок 25.** Кривые ММР ПММА.  $T = 70^{\circ}\text{C}$ .

- а) Кривые ММР образцов ПММА (1) и продуктов ПП (2-3). 1 - МИ (табл. 5, пример 2); 2-3 - продукт постполимеризации (табл. 5, примеры 2-3).  
 б) Кривые ММР образцов ПММА (1) и продуктов ПП (2-4). 1 - МИ (табл. 5, пример 18); 2-4 - продукт постполимеризации (табл. 5, примеры 18, 20 и 22).

Увеличение концентрации МИ на стадии пост-полимеризации приводит к увеличению выхода продукта сополимеризации, снижению его ММ и  $\bar{D}$  (**рис. 26б**).

Появление же высокомолекулярной моды подтверждает *линейное* удлинение части макромолекул ПММА-инициатора. Следует отметить, что при бимодальности кривых ММР продуктов пост-полимеризации с течением времени наблюдается смещение моды, соответствующей пост-полимеру, в область больших ММ как для производных 3, так и 4, что подтверждает установление равновесия по *схеме 23* и в ходе пост-полимеризации.

Использование в роли МИ образцов ПММА, синтезированных при кратном увеличении количества ДАК и **4**, позволило получить унимодальные продукты постполимеризации (табл. 5, образцы 18-27).



**Рисунок 26.** Кривые ММР ПММА (1) (получен при 0.4 мол. % **4** и 0.4 мол. % ДАК,  $M_n = 18800$ ,  $\bar{D} = 1.40$ ) и продуктов его постполимеризации (2-4).  $T = 70^\circ\text{C}$ . Соотношение ПММА / ММА = 0.2 (масс.). Время постполимеризации 1 (2), 2 (3) и 3 (4) часа. Конверсия ММА 30 (2), 38 (3) и 45 (4) масс. %. Детектор: а – RI, б – УФ.

Сохранение унимодальности кривых ММР и низких  $\bar{D}$  указывает на высокую эффективность эфирных производных **4**, содержащих макрорадикал в своем составе, в процессе реинициирования полимеризации (рис. 26а-б). ПММА, получаемый только с участием ДАК, практически не имеет сигнала при использовании УФ-детектора. Образцы полимера, полученные с участием **4** / ДАК, предположительно, имеют в своем составе концевую иминоквиноновую группу, что косвенно подтверждается наличием сигнала, зафиксированным УФ-детектором (рис. 26б). Положение максимумов сигналов от УФ-детектора совпадают с аналогичными зависимостями,

полученными с помощью RI-детектора, и с течением времени смещаются в область больших ММ (рис. 266).

Таким образом, эффективность ПММА-инициатора для реинициирования процесса зависит от соотношения мономер / инициатор / *o*-иминобензохинон на стадии синтеза. Как правило, чем больше концентрация ДАК и *imQ* при синтезе МИ, и выше концентрация МИ в мономере, тем более однороден продукт постполимеризации.

Из представленных результатов (табл. 6) следует, что образцы ПБМА, ПОМА и ПСт, синтезированные с участием 4, при добавлении новой порции *n*-БМА, ОМА и Ст также способны к реинициированию полимеризации.

**Таблица 6.** Данные о постполимеризации виниловых мономеров ( $T = 70^\circ\text{C}$ )

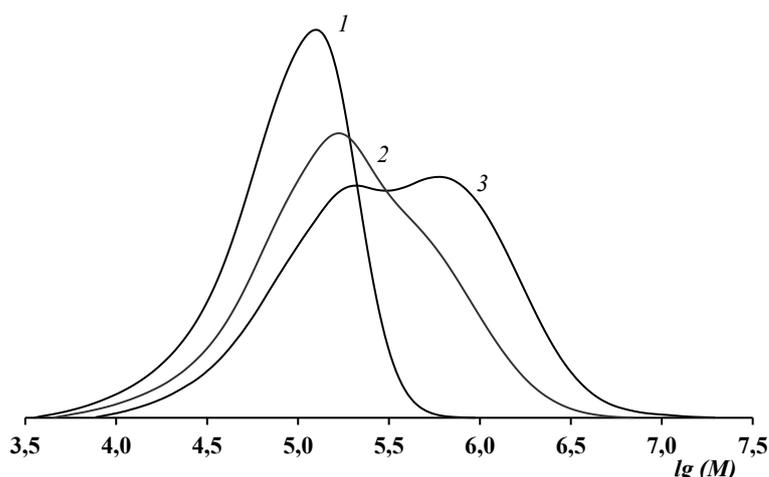
№	Мономер	Характеристики макроинициатора				[МИ], масс. %	Характеристики продуктов постполимеризации			
		4 / ДАК *	t, час	M <sub>n</sub> , кДа	Đ		t, час	P, %	M <sub>n</sub> , кДа	Đ
1	БМА	1 : 1	12	86.9	1.29	10	5	5	150	14.00**
2		2 : 2	12	55.9	1.36	10	5	16	92.2	2.72**
3						20	5	29	106	1.91**
4		4 : 4	12	32.1	1.46	10	5	20	72.0	2.54**
5						20	5	41	55.3	2.05**
6		8 : 8	12	22.6	1.48	10	5	35	64.5	2.06**
7					20	5	41	48.1	1.88	
8	ОМА	2 : 2	8	72.7	1.52	20	5	22	102	5.07**
9	СТ***	1 : 1	30	55.1	1.92	15	30	5	69.9	3.60
10						15	10	15****	84.7	3.41
11						15	20	33****	129.1	4.22

\* концентрация кратна 0.1 мол.%.  
 \*\* две моды.  
 \*\*\* получен при T = 110°C,  
 \*\*\*\* получен при T = 90°C

Установлено, что за одинаковый промежуток времени конверсия добавленного мономера увеличивается с ростом концентрации МИ, и, как правило, снижается ММ продукта пост-полимеризации (табл. 6, примеры 2-

7). Данный факт указывает на возобновление полимеризации мономера именно за счет используемых образцов ПБМА. Следует отметить, что ММ получаемых продуктов постполимеризации увеличивается вне зависимости от ММ изначального макроинициатора.

В случае же ПСт-инициаторов продукты постполимеризации бимодальны вне зависимости от ММ используемых в качестве МИ образцов и условий процесса (рис. 27). Получить унимодальные ПП не удалось даже при кратном увеличении количества  $imQ$  при синтезе МИ. По-видимому, это связано с протеканием ряда побочных реакций при полимеризации Ст с участием 4, а также с методикой выделения полимера (схема 32).



**Рисунок 27.** Кривые ММР образцов ПСт (1) и продуктов ПП (2-3). 1 - МИ (табл. 6, пример 9); 2-3 - продукт постполимеризации (табл. 6, примеры 10-11).

Таким образом, эффективность реинициирования процесса полимеризации зависит от характеристик используемого МИ, условий его получения и времени синтеза. Путем варьирования ММ МИ и условий проведения синтеза можно добиться унимодальных узкодисперсных постполимеров, что позволяет наращивать ММ в широком диапазоне. Сохранение унимодальности кривых ММР и низких  $D$  указывает на высокую

эффективность эфирных производных *o*-иминохинонов, содержащих ПММА-радикал, в роли МИ для процессов пост-полимеризации.

### *Блок-сополимеризация*

Согласно полученным результатам, каждый из используемых образцов полиметакрилатов, синтезированных в присутствии *o*-иминобензохинонов, способен к реиницированию полимеризации метакриловых эфиров (**табл. 7-8**). Однако для целенаправленного синтеза блок-сополимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и составом важную роль играют природа МИ и вводимого сомономера, а также концентрация МИ.

При концентрации ПММА-инициатора на уровне 5-10% конверсии добавляемого метакрилового эфира невысоки. Кривые ММР продуктов блок-сополимеризации, как правило, бимодальны вне зависимости от условий получения МИ и природы добавляемого мономера. Мода с меньшей ММ точно соответствует ММР макроинициаторов, а мода с большей ММ – образующимся блок-сополимерам. Увеличение концентрации МИ приводит к увеличению общей скорости реиницированной полимеризации и конверсий добавляемого мономера. Продукт сополимеризации становится унимодальным, а его ММ снижается.

Используемые в роли МИ образцы полиметакрилатов можно условно разделить на две группы – полимеры с линейной эфирной группой (ММА, ЭМА, БМА, ОМА) и полимеры с «нелинейной» (или функциональной) эфирной группой (ТБМА, ГМА, БзМА). Результаты исследования их способности к реиницированию полимеризации представлены в **табл. 7** и **табл. 8**, соответственно.

Для удобства сопоставления получаемых результатов апробирована одинаковая и, как было установлено экспериментально, наиболее оптимальная концентрация МИ в мономере - на уровне 20 масс.%.

Как следует из данных, представленных в **табл. 7-8**, каждый из используемых образцов полиметакрилатов, синтезированных с применением

композиции 4 / ДАК, способен к иницированию полимеризации эфиров метакриловой кислоты.

**Таблица 7.** Данные о блок-сополимеризации метакриловых мономеров.  
T = 70°C.

№	Характеристики МИ						M2	Сми, мас. %	t, ч	Продукт сополимеризации			
	M1	4, мол. %	t, ч	P <sub>M1</sub> , %	M <sub>n</sub> , кДа	Đ				P <sub>M2</sub> , %	M <sub>n</sub> , кДа	Đ	
1	ММА	0.1	6	20	42.8	1.32	ЭМА	20	2	43	99.1	1.66	
2							БМА	20	2	23	105	1.42	
3							ОМА	20	2	28	124	1.55	
4		0.1	12	57	77.3	1.38	БМА	20	5	20	127	3.54‡	
5							БМА	20	2	22	74.3	1.44	
6								20	5	29	96.6	1.79‡	
7		ОМА	20	5	57	177	1.68						
8			0.4	12	65	28.7	1.38	ЭМА	20	5	46	72.9	1.69
9								БМА	20	2	14	45.9	1.54
10		БМА						20	5	53	109	1.36	
11		ОМА	20	5	65	73.8	1.69						
12			0.8	6	53	14.0	1.75	ТБМА	20	1	28	36.8	1.80
13								ГМА	20	1	12	28.6	1.80
14		ИБМА						20	1	38	57.7	1.87	
15		ГЭМА						20	1	35	-	-*	
16		12	71	16.9	1.50	ЭМА	20	5	50	52.6	1.60		
17						БМА	20	2	28	36.5	1.51		
18						БМА	20	5	39	75.1	1.34		
19	ЭМА	0.8	12	65	23.2	1.70	ММА	20	5	23	67.2	1.67	
20							БМА	20	5	32	74.5	2.56‡	
21							ТБМА	20	5	6	31.7	2.19‡	
22							ГМА	20	1	4	25.9	1.55	
23							ИБМА	20	1	8	124	2.35‡	
24							ОМА	20	5	49	84.7	2.77‡	
25							АМА	20	0.5	3	28.2	2.31	
26							АМА	20	5	48	-	-*	
27							ГЭМА†	20	0.5	16	24.9	8.34‡	
28	БМА	0.1	12	35	86.9	1.29	ММА	10	5	3	169	10.2‡	
29							ММА	20	5	59	83.2	1.63	
30							ОМА	20	5	40	177	1.68	
31		0.4	12	45	32.1	1.46	ММА	20	5	29	52.4	1.77	
32							ОМА	20	5	22	135	1.52	
33							0.8	6	20	19.8	1.56	ГМА	20
34		ИБМА	20	1	45	22.2						1.46	
35		АМА	20	0.5	13	23.1						1.99	
36		ГЭМА†	20	0.5	61	63.8	2.87						
37	0.8	12	47	22.6	1.48	ММА	20	5	31	50.6	1.67		
38						ЭМА	20	5	58	85.7	2.01‡		
39						ОМА	20	5	30	87.6	1.40		
40						ЦМА	20	5	47	78.6	1.70		

41	ОМА	0.1	6	20	42.8	1.32	ММА	10	2	28	124	1.55
42		0.2	12	38	72.7	1.52	ММА	20	5	18	145	2.76‡
43							БМА	20	5	17	113	2.60
44		0.4	12	65	60.0	1.51	ММА	20	5	23	96.4	3.11‡
45							БМА	20	5	4	82.4	2.98‡
46							ЦМА	20	5	4	72.4	1.85
47		0.8	6	24	19.9	1.51	ТБМА	20	1	15	23.1	2.99‡
48							ГМА	20	1	12	41.6	4.38‡
49							ИБМА	20	1	9	31.5	3.09‡
50							ГЭМА†	20	0.5	42	84.7	2.20

\* не удалось определить; ‡ две моды;

† получен в растворе АЦН, МИ / АЦН = 10 масс.%, ММХ МИ и продукта сополимеризации определены в 0.01 М растворе LiBr в ДМФА.

$R_{M1}$  и  $R_{M2}$  – конверсия мономера 1 и 2, соответственно.

При этом, как и следовало ожидать при последовательной полимеризации, для получения узкодисперсных блок-сополимеров конкретного состава важен порядок использования мономеров.

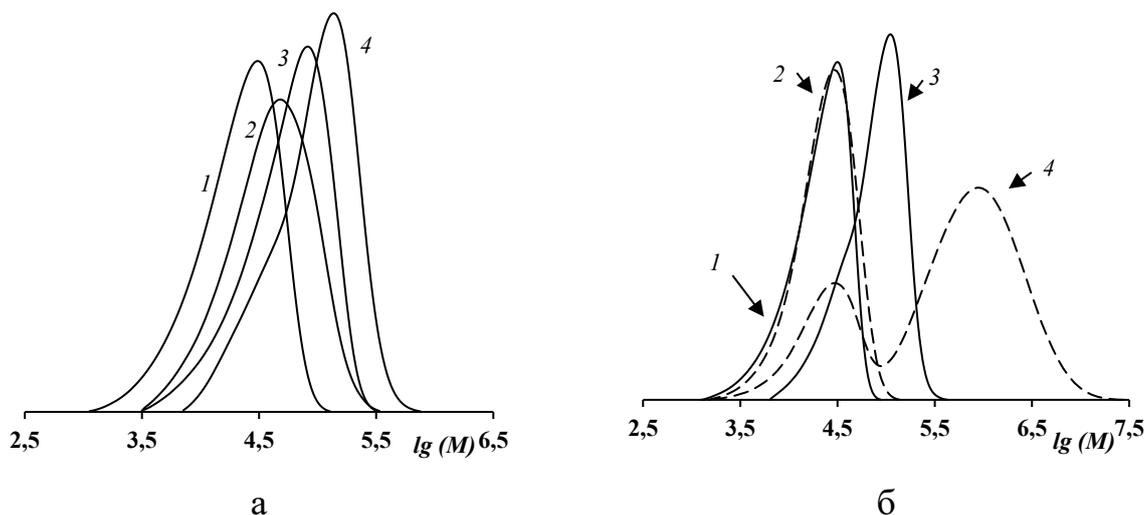
Установлено, что эффективность реинициирования полимеризации образцами ПММА зависит от соотношения ММА / 4 / ДАК при их синтезе, а также молекулярно-массовых характеристик МИ (табл. 7).

Как и в случае рассмотренной выше постполимеризации, чем меньше ММ образца МИ и больше количество 4 при синтезе, тем более однородным получается продукт сополимеризации. Вне зависимости от спиртовой группы вводимого метакрилового эфира как мономера продукты сополимеризации унимодальны (рис. 28), а ММ блок-сополимера увеличивается относительно начальной молекулярной массы МИ.

При этом значения  $\bar{D}$  для большинства блок-сополимеров составляют ~ 1.3-1.8 (табл. 7, рис. 28). Достаточно узкое ММР продукта блок-сополимеризации указывает на участие в сополимеризации практически всех макромолекул образца МИ, а также сохранение режима обратимого ингибирования и на стадии полимеризации второго мономера.

Образцы ПЭМА и ПБМА, полученные с использованием 4, также способны к инициированию полимеризации метакриловых эфиров (табл. 7-8). Продукты сополимеризации в зависимости от природы вводимого

мономера и времени синтеза характеризуются унимодальным или бимодальным ММР.



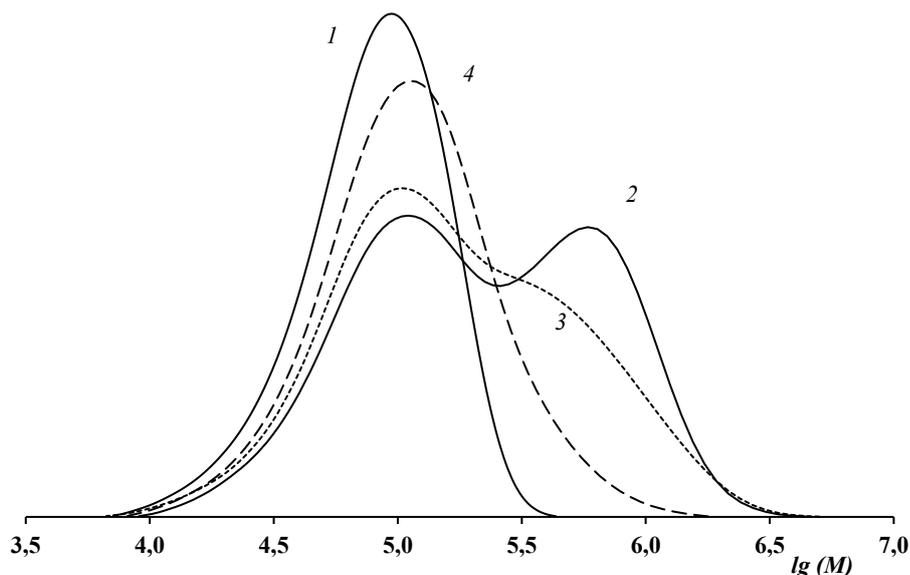
**Рисунок 28.** Кривые ММР МИ и продуктов сополимеризации.

а) Кривые ММР образцов ПММА (1) и продуктов сополимеризации с ГМА (2), ТБМА (3) и ИБМА (4). 1 - МИ (табл. 7, пример 12); 2-4 - продукт сополимеризации (табл. 7, примеры 13-14).

б) Кривые ММР образцов ПММА (1-2) и продуктов сополимеризации с ЭМА (3-4). 1 - МИ (табл. 7, пример 16); 3-4 - продукт сополимеризации (табл. 7, пример 16). Растворитель при переосаждении МИ: 1 – петролейный эфир, 2 – этанол. Конверсия ЭМА – 3-50%, 4-15%.

Для образцов ПОМА, синтезированных с участием 4, характерна меньшая эффективность инициирования, чем для ПММА, ПЭМА или ПБМА. Даже при высоких концентрациях 4 при синтезе ПОМА-инициатора продукты сополимеризации практически всегда характеризуются бимодальным ММР (рис. 29).

Образцы ПОМА позволяют получить унимодальные продукты сополимеризации только с ЦМА (рис. 29, зависимость 4). С увеличением размера спиртового остатка происходит явное снижение эффективности полиметакрилатов, используемых в качестве МИ. Следует отметить, что это связано как с различной регулирующей способностью *o*-иминохинонов при гомополимеризации метакриловых эфиров, так и, возможно, с методикой выделения МИ.



**Рисунок 29.** Кривые ММР образцов ПОМА (1) и продуктов сополимеризации с ММА (2), БМА (3), ЦМА (4). 1 - МИ (табл. 7, пример 44); 2-4 - продукт сополимеризации (табл. 7, примеры 44-46).

Интересные результаты получены при сополимеризации ПММА, ПЭМА, ПБМА и ПОМА с аллилметакрилатом (АМА) и гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА). Как известно [161], данные мономеры при нагревании склонны к формированию полимеров сетчатой структуры, поэтому обычно для синтеза линейных блок-сополимеров не применяются.

Обнаружено, что образцы полиметакрилатов, синтезированные с участием 4, позволяют инициировать полимеризацию ГЭМА. Характеристики получаемых при этом полимеров зависят от условий синтеза (табл. 7). Так, при реакции ПММА с ГЭМА без растворителя в течение часа конверсия мономера достигла ~ 35%. Однако определить ММХ продукта реакции не удалось ввиду его низкой растворимости как в ТГФ, так и в ДМФА (табл. 7, пример 15).

При инициировании полимеризации ГЭМА образцами ПЭМА, ПБМА и ПОМА для гомогенизации системы дополнительно применялся АЦН. Установлено, что продукт реакции ПЭМА с ГЭМА имеет бимодальное ММР, а ПБМА или ПОМА – унимодальное (табл. 7, примеры 27, 36 и 50). Следует

отметить, что ни ПБМА, ни ПОМА в ДМФА не растворяются. В то же время продукты их реакции с ГЭМА растворимы в указанном растворителе. Данный факт косвенно свидетельствует о том, что синтезированные высокомолекулярные продукты являются *сополимерами* ПБМА и ПОМА с ГЭМА.

На примере образцов ПЭМА и ПБМА, полученных в присутствии **4**, показано, что в условиях проводимого эксперимента возможно инициирование полимеризации и АМА. При невысоких конверсиях АМА высокомолекулярные продукты характеризуются унимодальным ММР, при этом наблюдается увеличение значений их ММ относительно МИ. При повышении же конверсии АМА растворимость продуктов сополимеризации снижается, что затрудняет определение их ММХ (**табл. 7, пример 2б**). Очевидно, что в случае инициирования полимеризации ГЭМА и АМА образцами полиметакрилатов процесс протекает в неконтролируемом режиме.

Образцы полиметакрилатов с функциональной эфирной группой, синтезированные при высоких концентрациях **4**, также способны к реинициированию полимеризации метакриловых эфиров. Результаты проведенных экспериментов представлены в **табл. 8** и на **рис. 29а-б**.

Как следует из полученных данных, образец ПТБМА способен к реинициированию полимеризации не только ММА, но и ГМА и БзМА. При этом конверсии мономеров и молекулярно-массовые характеристики продуктов сополимеризации зависят от природы «прививаемого» мономера. В случае добавления ГМА или БзМА к ПТБМА-инициатору удастся увеличить ММ макромолекул при сохранении значений  $\bar{D} \sim 1.3$ .

При использовании образцов ПГМА и ПБзМА, синтезированных при соотношении мономер 1 / **4** / ДАК = 1000 / 8 / 8, наблюдаются несколько иные закономерности. Образцы данных полимеров оказались ограниченно растворимы в метакриловых эфирах, поэтому реакцию проводили в среде ТГФ. Продукты полимеризации, инициируемой ПГМА, имеют как

унимодальное, так и бимодальное ММР. Логично предположить, что, как и в случае использования ПММА в качестве МИ (см. табл. 7, рис. 28а-б), низкомолекулярная мода соответствует непрореагировавшему МИ, а высокомолекулярная – полученному блок-сополимеру.

**Таблица 8.** Данные о блок-сополимеризации. При синтезе МИ соотношение мономер 1 / 4 / ДАК = 1000 / 8 / 8. Т = 70°С. Концентрация МИ / мономер 2 = 20 масс.%.

№	Характеристики МИ					M2	t, ч	P <sub>M2</sub> , %	Продукт сополимеризации						
	M1	t, ч	P <sub>M1</sub> , %	M <sub>n</sub> , кДа	Đ				M <sub>n</sub> , кДа	Đ	Детектор				
1	ТБМА	6	39	26.4	1.54	ММА	5	55	488	2.22	RI				
2						БзМА	5	5	35.4	1.30	RI				
3						ГМА	5	28	33.2	1.27	RI				
4	ГМА	12	66	19.3	1.75	ММА*	15	20	51.7	3.91**	RI				
5						ЭМА*	15	45	35.2	3.50**	RI				
6						БМА*	15	34	20.2	1.65	RI				
7						ОМА*	15	10	39.6	3.42	RI				
8						ТБМА*	15	45	21.0	1.65	RI				
9						ИБМА*	15	30	41.0	3.25**	RI				
10						БзМА*	15	29	29.8	2.18**	RI				
11										62.6	1.30	UV			
12						БзМА	12	75	24.9	1.43	ММА*	10	19	35.2	3.61**
13					24.5						2.16**	UV			
14	ЭМА*	10	20	39.7	3.46**						RI				
15					24.3						2.19**	UV			
16	ФЭМА*	10	91	72.4	2.68**						RI				
17					86.6						2.25	UV			
18	БМА*	10	14	37.1	2.09**						RI				
19					24.6						2.49**	UV			
20	ТБМА*	10	14	37.0	3.61**	RI	25.0	2.19**	UV						
21										СМА*	10	74	52.7	3.23**	RI
22															
23															

\* получен в растворе ТГФ, концентрация МИ / ТГФ = 10 масс.%;

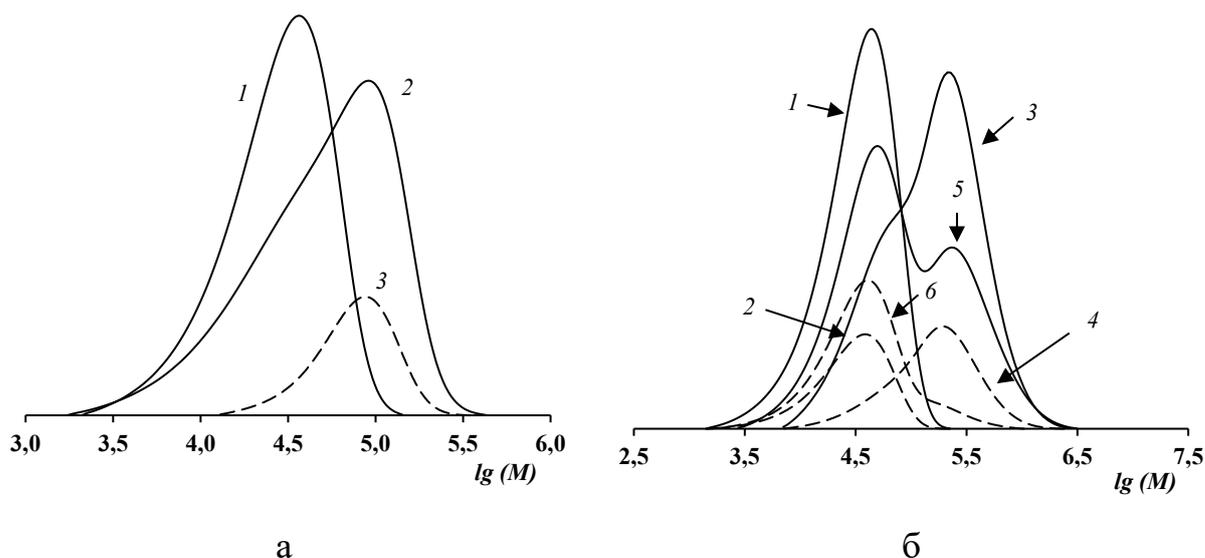
\*\* две моды;

P<sub>M1</sub> и P<sub>M2</sub> – конверсия мономера 1 и 2, соответственно.

Подтверждением того, что при бимодальном ММР продуктов полимеризации высокомолекулярная мода является блок-сополимером, являются сопоставление результатов исследований молекулярно-массовых

характеристик полимеров, полученные с применением рефрактометрического и УФ-детекторов (табл. 8, рис. 30а-б).

Кривая ММР продукта сополимеризации ПГМА с БзМА (рис. 30а, зависимость 2) представляет собой широкий пик с одним выраженным максимумом, смещенным в область больших ММ относительно МИ.



**Рисунок 30.** Кривые ММР МИ и продуктов его сополимеризации.  
а) Кривые ММР образцов ПГМА (1) и продуктов сополимеризации с БзМА (2-3). 1 - МИ (табл. 8, пример 4); 2-3 - продукт сополимеризации (табл. 8, примеры 10-11). Детекторы: 1, 2 – рефрактометр, 3 – УФ-детектор.  
б) Кривые ММР образцов ПБзМА (1-2) и продуктов сополимеризации с ФЭМА (3-4) и ЭМА (5-6). 1 - МИ (табл. 8, пример 12); 3-4 - продукт сополимеризации (табл. 8, примеры 14-17). Детекторы: 1, 3, 5 – рефрактометр, 2, 4, 6 – УФ-детектор.

Логично допустить, что она является суммарной для кривых ММР не вступившего в реакцию ПГМА и образующегося блок-сополимера. Согласно результатам, полученным с использованием УФ-детектора, в итоговой смеси максимуму соответствует узкодисперсный полимер, содержащий БзМА (табл. 8). Различие форм кривых ММР указывает на возрастание за счет прививки БзМА только части макромолекул МИ.

В результате взаимодействия ПБзМА с феноксиэтилметакрилатом (ФЭМА) кривая ММР продукта сополимеризации при анализе с

применением рефрактометрического детектора бимодальна (**рис. 30б**, *зависимость 5*). В случае использования УФ-детектора наблюдается широкий пик с одним смещенным в область больших ММ максимумом (**рис. 30б**, *зависимость б*).

Кривые ММР продукта сополимеризации ПБзМА с ЭМА бимодальны при использовании для анализа и рефрактометрического, и УФ-детектора (**рис. 30б**, *зависимости 3-4*). Наличие двух мод на кривой, полученной с использованием УФ-детектора, подтверждает присутствие в составе образовавшегося полимера БзМА. При этом различие интенсивностей сигналов высокомолекулярных мод от кривых ММР двух детекторов подтверждает различие в составе низкомолекулярной и высокомолекулярной мод и, соответственно, и свидетельствует об образовании блок-сополимера ПБзМА-б-ПЭМА.

Таким образом, ПБзМА, синтезированный в присутствии **4** / ДАК, способен к реиницированию полимеризации.

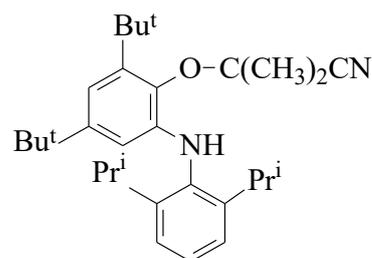
При реиницировании полимеризации образцами полиметакрилатов, полученных с использованием **4** / ДАК, продукт сополимеризации нередко бимодален (**табл. 7-8**, **рис. 28-32**). Низкомолекулярная мода при этом либо практически точно соответствует ММР изначального МИ, либо незначительно (по сравнению с модой сополимера) смещена в область больших ММ. Наличие «мертвых» цепей, не участвующих в реиницировании полимеризации, связано как с их образованием при синтезе МИ, так и с подготовкой образца. Установлено существенное различие в случае применения образцов полиметакрилатов, очищаемых переосаждением с применением петролейного эфира и этанола (**рис. 28б**).

Так, при использовании в роли МИ образца ПММА, выделенного из петролейного эфира, конверсия ЭМА составляет около 50%. Кривая ММР продукта сополимеризации унимодальна и смещается в область больших молекулярных масс (**рис. 28б**, *зависимости 1 и 3*). Достаточно узкое ММР ( $\bar{M} \sim 1.60$ ) указывает на практически полное вступление макромолекул ПММА-

инициатора в полимеризацию, а также сохранение обратимого ингибирования при прививке ЭМА (схема 23). Таким образом, в качестве продукта реакции получен блок-сополимер ПММА-б-ПЭМА.

В случае же применения для очистки ПММА этанола конверсия ЭМА при реинициировании полимеризации снижается до 15%. Кривая ММР продукта сополимеризации при этом бимодальна (рис. 28б, зависимость 4). Высокомолекулярная мода, по-видимому, также является блок-сополимером. Однако в сравнении с кривой 3 данный сополимер имеет большую ММ и широкое ММР, что указывает на меньшее количество регулятора в системе. Логично предположить, что ухудшение реинициирующей способности образцов ПММА связано с частичным разрушением в спирте производных *o*-иминохинона, содержащих макрорадикал.

Конверсия ЭМА при использовании в роли МИ образца ПГМА, выделенного из петролейного эфира, составляет около 45% (табл. 7). Кривая ММР продукта сополимеризации бимодальна. Наличие высокомолекулярной моды указывает на вступление части макромолекул МИ в сополимеризацию и получение сополимера ПГМА-б-ПЭМА. После переосаждения из этанола образец ПГМА не способен к реинициированию полимеризации ЭМА.

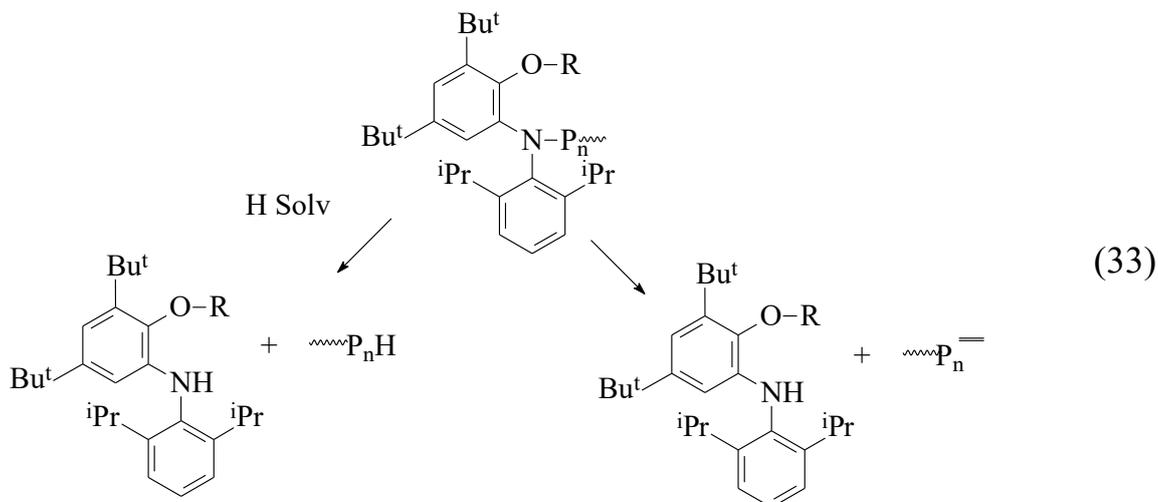


*Производное с одним  
цианизопропильным  
радикалом*

С помощью времяпролетной масс-спектрометрии MALDI-TOF были охарактеризованы низкомолекулярные продукты, остающиеся в растворе после переосаждения образцов ПММА и ПГМА из этанола. Для обоих образцов фиксируется только один продукт с  $m/z = 449.3$ . Данный сигнал относится к производному 4, содержащему один цианизопропильный радикал в своем составе (табл. 2).

Образование эфирных производных аминифенола данного типа, очевидно, связано с разрывом связи азот-макрорадикал ( $>N-P_n\sim$ ) и может

происходить как при непосредственном участии водородсодержащего растворителя (HSolv), так и без него (схема 33):



Таким образом, эффективность применения образцов полиметакрилатов, синтезированных с использованием высоких концентраций **4**, в качестве МИ определяется как природой метакрилового эфира, так и особенностями его получения.

Интересные закономерности обнаружены при изучении способности образцов полиметакрилатов, синтезированных с использованием **4**, инициировать полимеризацию других метакриловых мономеров (табл. 8). При концентрациях МИ 5-10 масс.%, как и в случае описанных выше процессов пост-полимеризации, конверсии вводимых мономеров невелики. Кривые ММР продуктов блок-сополимеризации бимодальны вне зависимости от природы МИ и вводимого мономера. Мода с меньшей ММ, как правило, соответствует кривой ММР используемого МИ. Мода с большей ММ относится к образующимся блок-сополимерам.

Увеличение концентрации МИ приводит к увеличению скорости полимеризации и снижению значений ММ получаемого продукта.

Возможность реинициирования полимеризации акриловых эфиров рассмотрена на примере МА (табл. 9, примеры 2, 11 и 18). Согласно полученным результатам, конверсия добавляемого мономера невелика, при

этом продукты сополимеризации характеризуются полимодальностью кривых ММР.

**Таблица 9.** Блок-сополимеризация метакриловых мономеров ( $T = 70^\circ\text{C}$ , концентрация макроинициаторов 20 масс.%)<sup>\*</sup>

№	Характеристики макроинициатора					Характеристики продуктов блок-сополимеризации				
	моно мер 1	4 / ДАК**	t, час	M <sub>n</sub> , кДа	Đ	мономер 2	t, час	P <sub>2</sub> , %	M <sub>n</sub> , кДа	Đ
1	ММА	1 : 1	12	77.3	1.38	СГ	15	12	127	2.09
2		2 : 2	12	41.7	1.36	МА	15	17	56.6	2.02***
3						СГ	15	5	51.8	1.80***
4						ММА / СГ (аз.)	15	7	46.7	1.62
5						ВП****	16	7	60.6	3.50***
6						ММА / ВП (50/50)	15	72	157.2	3.64***
7		4 : 4	12	23.8	1.69	АН	15	2	24.8	2.07***
8						АН (в ДМФА)	15	12	23.4	5.73***
9						ВП	16	13	50.1	3.85***
10						ММА / ВП (50/50)	15	81	127.7	3.64***
11		4 : 4	12	28.7	1.38	МА	15	12	56.2	5.66***
12						СГ	15	4	40.6	1.93***
13						ММА / СГ (аз.)	15	7	39.3	2.00
14		8 : 8	12	15.8	1.56	АН	15	3	28.3	2.48***
15						АН (в ДМФА)	15	11	20.5	3.61***
16						ВП	16	22	30.7	3.75***
17						ММА / ВП (50/50)	15	91	90.4	3.49***
18		8 : 8	6	14.2	1.75	ВА	5	4	17.0	1.60
19		8 : 8	12	16.9	1.50	МА	15	5	36	4.15***
20						СГ	15	14	34.7	2.41***
21						ММА / СГ (аз.)	15	16	19.6	1.41
22	БМА	1 : 1	12	86.9	1.29	СГ	5	4	216.8	2.77
23		2 : 2	12	55.9	1.36	СГ	5	8	87.1	2.39***
24		4 : 4	12	32.1	1.46	СГ	5	5	60.4	1.92***
25		8 : 8	12	22.6	1.48	СГ	5	8	27.6	1.77

\* концентрация МИ для образцов 4, 13 и 21 составляет 25 масс. %, для образцов 22-25 10 масс. %.

\*\* концентрация кратна 0.1 мол. %.

\*\*\* две моды.

\*\*\*\* ММХ ПММА и продуктов сополимеризации для 5-10 и 14-17 определены в 0.01 М растворе LiBr в ДМФА.

При реинициировании полимеризации АН образцами ПММА в массе мономера конверсии АН также крайне низкие, а кривые ММР продуктов

сополимеризации бимодальны (табл. 9, примеры 7 и 14). По-видимому, это связано с ограниченной растворимостью продукта сополимеризации в АН. Проведение процесса в растворе ДМФА позволяет увеличить конверсию АН, однако кривые ММР остаются бимодальными (табл. 9, примеры 8 и 15).

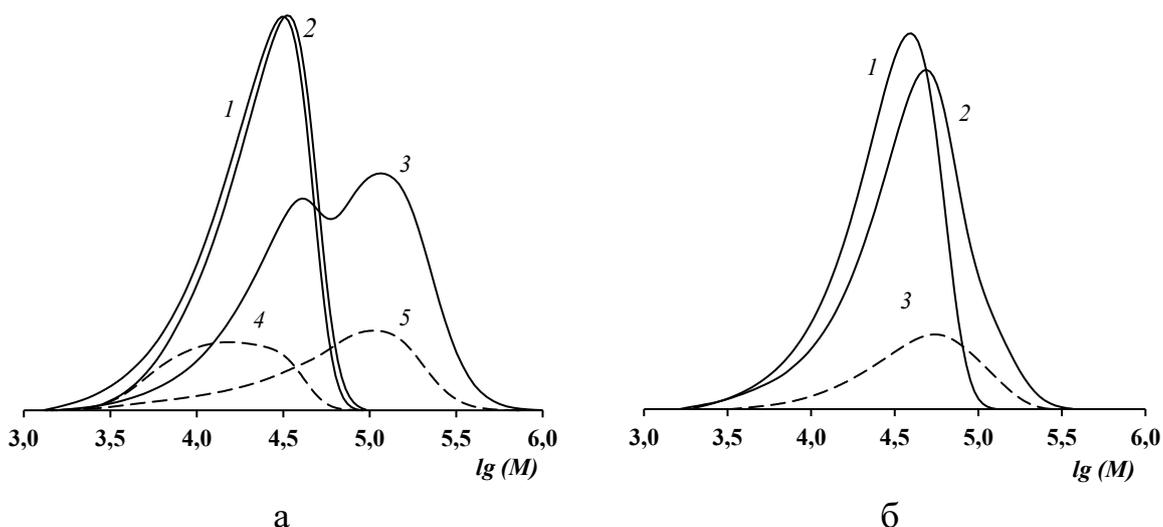
Аналогичные закономерности можно наблюдать и в случае прививки ВП к ПММА (табл. 9, примеры 5, 9 и 16). При синтезе сополимеров ПММА-б-поли(ММА-со-ВП), наблюдается увеличение выхода продукта блок-сополимеризации, однако кривые ММР остаются бимодальными (табл. 9, примеры 6, 10 и 17). В случае же сополимеризации с ВА продукт ПММА-б-ПВА имеет унимодальное ММР (табл. 9, пример 18).

Таким образом, получение блок-сополимеров с заданными ММХ при прививке к полиметакрилатам МА, АН и ВП затруднительно. Вероятно, это связано с тем, что гомополимеризация каждого из этих мономеров с участием 4 проходит в неконтролируемом режиме.

Несколько другие закономерности обнаруживаются при синтезе сополимеров со Ст. При иницировании полимеризации Ст его конверсия невысока, а кривые ММР продуктов сополимеризации являются бимодальными вне зависимости от концентрации полиметакрилатного МИ и его характеристик. При увеличении концентрации МИ в мономере до 20-25 масс.% количество запolyмеризовавшегося Ст растет, однако кривые ММР остаются бимодальными.

Применение УФ-детектора при анализе продуктов сополимеризации полиметакрилатов со Ст позволяет доказать образование полимера, содержащего звенья Ст. Кривые ММР унимодальны, мода совпадает с высокомолекулярной модой кривой ММР продукта сополимеризации, что однозначно указывает на получение именно блок-сополимеров ПММА-б-ПСт (рис. 31а-б). Бимодальность кривых продуктов сополимеризации в случае прививки Ст к образцам ПММА является следствием того, что для него характерна худшая регулируемость процесса с участием  $imQ$ , чем для ММА (см. выше).

Согласно литературным данным, сополимеризация азеотропной смеси, один из мономеров которой полимеризуется в режиме диссоциации-рекомбинации, подчиняется тем же законам, что и гомополимеризация мономера, способного к регулируемой полимеризации [162]. Использование образцов ПММА, полученных с участием **4**, для инициирования полимеризации азеотропной смеси Ст с ММА приводит к синтезу продукта с унимодальными кривыми и относительно узким ММР (табл. 9).



**Рисунок 31.** Кривые ММР МИ и продуктов его сополимеризации.

- а) Кривые ММР образцов ПММА (1) и продуктов сополимеризации с азеотропом ММА / Ст (2, 4) и Ст (3, 5). 1 - МИ (табл. 9, пример 19); 2-5 - продукт сополимеризации (табл. 9, примеры 20-21). Детекторы: 1-3 – рефрактометр, 4-5 – УФ-детектор
- б) Кривые ММР образцов ПБМА (1) и продуктов сополимеризации со Ст (2-3). 1 - МИ (табл. 9, пример 25); 2-3 - продукт сополимеризации (табл. 9, пример 25). Детекторы: 1-2 – рефрактометр, 3 – УФ-детектор.

Анализ ММХ с использованием УФ-детектора подтвердил появление одной широкой моды, которая соответствует смещенной моде кривой блок-сополимера ПММА-*b*-поли(ММА-*co*-СТ), зафиксированной RI-детектором (рис. 31а, зависимости 2 и 5).

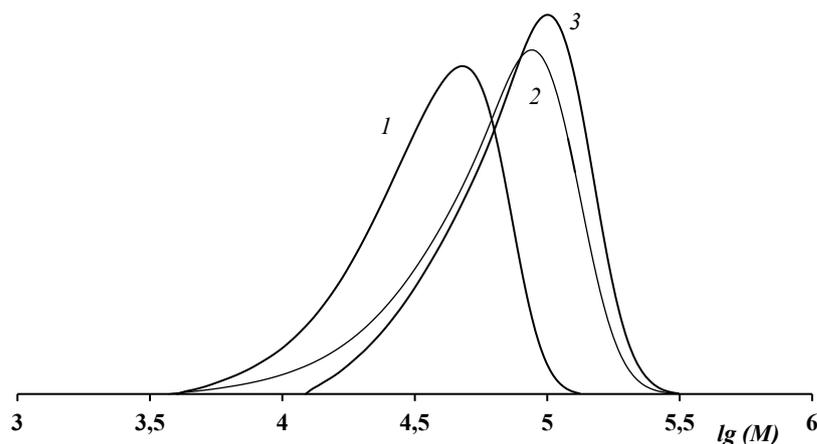
Наряду с диблок-сополимерами, использование для реинициирования полимеров, полученных с участием **4**, позволяет синтезировать и триблок-сополимеры (табл. 10, рис. 32).

**Таблица 10.** Синтез триблок-сополимеров.  $T = 70^{\circ}\text{C}$ .  
Концентрация МИ на каждой стадии 20 масс. %.

№	Характеристики ПММА-инициатора					Характеристики продуктов диблок-сополимеризации					Характеристики продуктов триблок-сополимеризации				
	M1	4 / ДА К*	t, ч	$M_n$ , кДа	$\bar{D}$	M2	t, ч	$P_{M2}$ , %	$M_n$ , кДа	$\bar{D}$	M3	t, ч	$P_{M3}$ , %	$M_n$ , кДа	$\bar{D}$
1	ММА	2:2	1 2	42	1.36	БМА	2	22	74	1.44	ОМА	5	35	198	3.16
2		4:4		29	1.38			14	46	1.54			4	60	1.37
3		8:8		17	1.50			28	37	1.51			19	63	1.63

\* концентрация кратна 0.1 мол. %.

Как и в случае диблок-сополимеризации, подбор условий позволяет синтезировать триблок-сополимеры с относительно узким ММР ( $\bar{D} \sim 1.4$ ) (рис. 32).



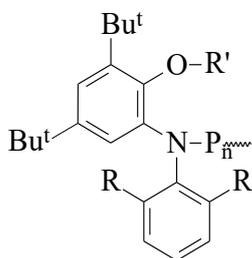
**Рисунок 32.** Кривые ММР ПММА (1) и продуктов его сополимеризации последовательно с БМА (2) и ОМА (3).  $T = 70^{\circ}\text{C}$ . Условия синтеза указаны в таблице 8, пример 2.

Использование полимеров, полученных на основе 4, в качестве МИ дает возможность синтезировать обширный круг блок-сополимеров. В ряде случаев блок-сополимеры имеют унимодальное ММР и значения  $\bar{D} \sim 1.3-1.5$ . Сохранение унимодальности ММР и низких значений  $\bar{D}$  продукта сополимеризации зависит от сочетания природы мономера МИ и прививаемого метакрилового эфира. Для получения унимодальных продуктов блок-сополимеризации необходимо, чтобы при добавлении новой

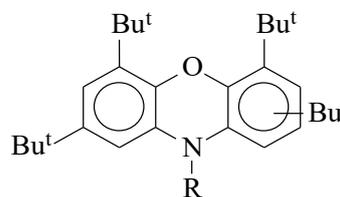
порции мономера в системе как можно быстрее установилось равновесие (схема 23). Данного условия можно добиться лишь в том случае, если добавленный мономер в составе эфирной группы будет содержать более длинный алкильный радикал по сравнению с МИ. В результате скорость полимеризации будет ниже скорости полимеризации мономера используемого в качестве МИ.

## II.5. Термическая и фотополимеризация метилметакрилата с участием феноксазинов и нильского синего

Как уже указывалось выше, сочетание *o*-иминобензохинонов **1-5** с классическим инициатором ДАК позволяет проводить полимеризацию ряда виниловых мономеров в режиме обратимого ингибирования (схемы 22-23). При этом в зависимости от строения *o*-иминохинона и условий процесса «спящее» состояние макрорадикалам обеспечивает нахождение в форме эфира *o*-аминофенола (в случае **1-4**) или N-(алкил)феноксазина (**R-N-imQ-O**):



где  $R'$  –цианизопротильный,  
 $\sim P_n$  –олигомерный или макрорадикал,  
 $R$  – соответствуют **1-4**.

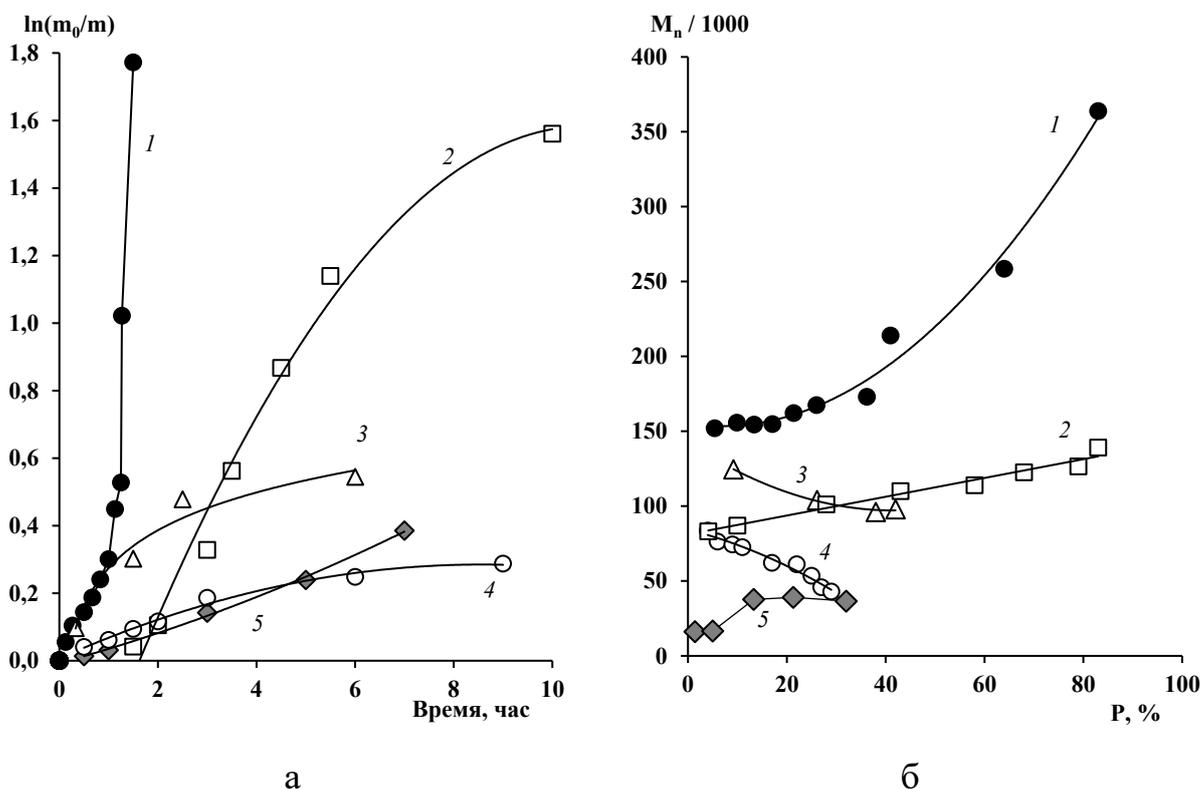


**R-N-imQ-O**

N-(алкил)феноксазин образуется непосредственно при реакции **7** с радикалами или из циклической формы imQ-O формы **5** (схемы 24-25).

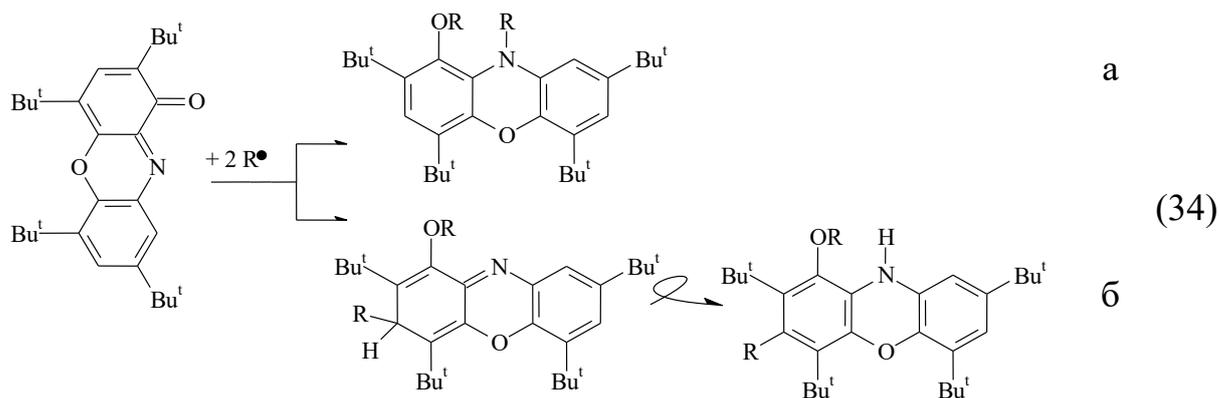
Следует напомнить, что **6** и **7** имеют сходное строение и потенциально их влияние на кинетические закономерности синтеза ПММА и его ММХ должно быть аналогично. Действительно, уже в эквимольном соотношении с инициатором и **6**, и **7** снижают общую скорость полимеризации ММА, иницируемой ДАК при 70-90°C пропорционально их концентрации (глава II.1).

Однако в случае 7, как и для *o*-иминобензохинонов 1-4, наблюдается линейный рост  $M_n$  образцов ПММА с конверсией мономера. В то же время в присутствии 6 значения  $M_n$  полимера *снижаются*. Для удобства сопоставления полученные результаты представлены на **рис. 33а-б**.



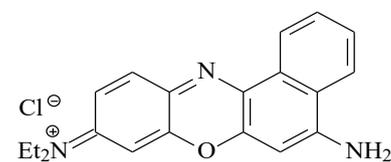
**Рисунок 33.** Зависимость  $\ln(m_0/m)$  ММА от времени синтеза (а) и  $M_n$  ПММА от конверсии мономера (б). Инициатор ДАК (0.1 мол.%).  
 $T = 70^\circ\text{C}$ . Добавки: 2 – 7; 3, 5 – НС; 4 – 6.  
 Концентрация добавок, мол.%: 1 – 0; 2, 4 – 0.1; 3, 5 – 0.01.  
 Концентрация  $\text{V}_3\text{N}$ , мол.%: 1-4 – 0; 5- 0.5.  
 Объемное соотношение ММА / ДМСО: 1, 2, 4 – 1 / 0; 3, 5 – 1 / 1.

Такое различие, очевидно, связано с особенностями взаимодействия 6 с радикалами. В частности, реакция может проходить параллельно как с образованием N-(алкил)феноксазинов (схема 34а, аналогично реакции 22 для *o*-иминобензохинонов 1-4), так и хиноидных структур, в дальнейшем переходящих, например, в соответствующий 10Н-гидрофеноксазин (схема 34б).



10Н-гидрофеноксазины в присутствии радикалов неустойчивы и легко отдают Н, превращаясь в феноксазинильные радикальные производные [163-164]. Согласно [163], константы скорости реакции отрыва атома Н для дифениламинов - известных сильных ингибиторов радикальных процессов - на несколько порядков ниже, чем для 10Н-гидрофеноксазинов. Таким образом, снижение количества активных (растущих) радикалов *o*-иминохиноны **1-4** и феноксазинильный радикал **7**, вероятнее всего, обеспечивают за счет их акцептирования. Феноксазинон **6** ингибирует процесс за счет необратимой реакции отрыва водорода радикалами.

Для подтверждения ключевой роли 10Н-феноксазина в ингибировании процесса была проведена полимеризация ММА с участием катионного аналога феноксазинов - красителя нильского синего (**НС**) - в условиях термического инициирования и фотооблучения. Для перевода **НС** из катионной формы в нейтральную хиноидную использовался трибутиламин (**Bu<sub>3</sub>N**).



5-амино-9-(диэтиламино)-бензо-[а]-феноксазин-7-иум (Нильский синий, **НС**)

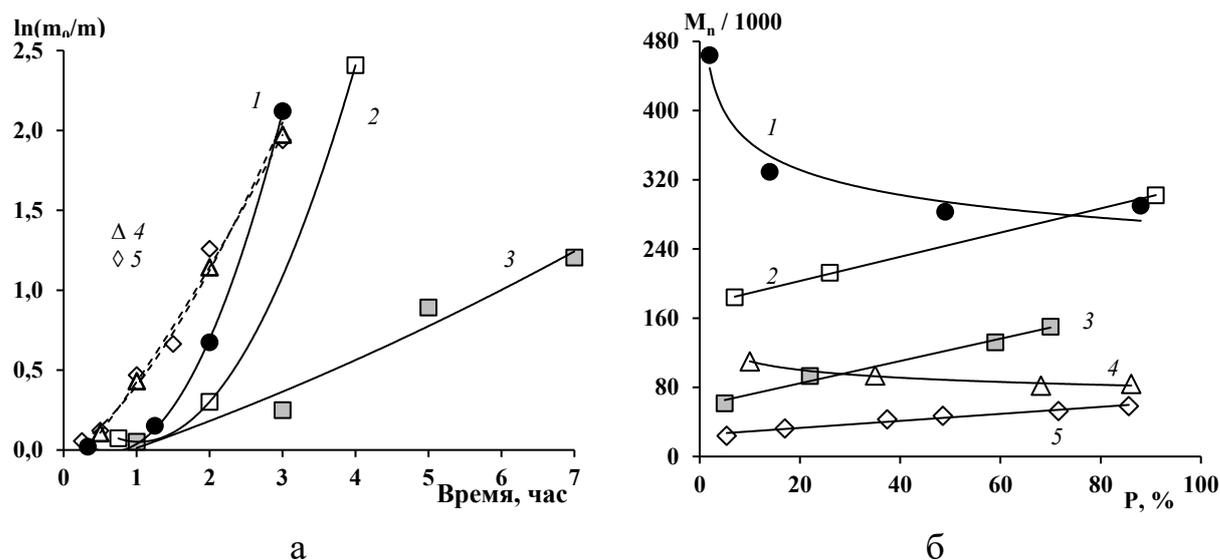
Установлено, что **НС** при 70°C снижает общую скорость полимеризации ММА, инициируемой ДАК. Уже в соотношении ДАК / **НС**, равном 10 к 1, предельная степень превращения мономера не превышает 40% (рис. 33а, зависимость 2). При сочетании **НС** с избытком Bu<sub>3</sub>N наблюдается появление периода индукции, а конверсия ММА за 7 часов составляет ~ 35% (рис. 33а, зависимость 5).

ММ образцов ПММА, полученных в присутствии 0.01 мол.% *НС*, оказывается ниже, чем образцов полимера, синтезируемых при использовании одного ДАК (**рис. 33б**, зависимости 1 и 3). Однако  $M_n$  образцов сначала снижаются, а затем их значения практически не изменяются (**рис. 33б**, зависимости 3 и 4). Параметры  $\bar{D}$  по ходу процесса остаются  $\sim 2.3$ . В случае же использования *НС* с  $Vu_3N$  значения  $M_n$  на начальном этапе несколько возрастает и также становится практически постоянными. Таким образом, *НС* в катионной форме при термически иницируемой полимеризации служит скорее слабым ингибитором процесса. Нейтральная хиноидная форма *НС* обладает, по-видимому, большей ингибирующей способностью.

Согласно литературным данным [165-166], при использовании фотооблучения происходит вне зависимости от природы восстановителя практически количественное превращение *НС* в соответствующий 10*H*-гидрофеноксазин.

Установлено, что при воздействии белого света иницируемая ДАК полимеризация ММА проходит до конверсии  $\sim 90\%$  (**рис. 34а**, зависимость 1). Феноксазинильный радикал 7, как и в случае термического иницирования процесса, способствует снижению общей скорости пропорционально увеличению его концентрации (**рис. 34а**, зависимость 2-3). Конверсия ММА достигает 70% и выше даже при эквимольном соотношении ДАК / 7.

В отличие от термической полимеризации, ММ образцов, полученных с использованием одного ДАК под воздействием белого света, по ходу процесса сначала *снижается* с  $\sim 460$  до  $\sim 300$  кДа, а затем остается практически постоянной (**рис. 34а**, зависимость 1). Полидисперсность полученных образцов достаточно высока ( $\bar{D} \sim 2.5$ ).



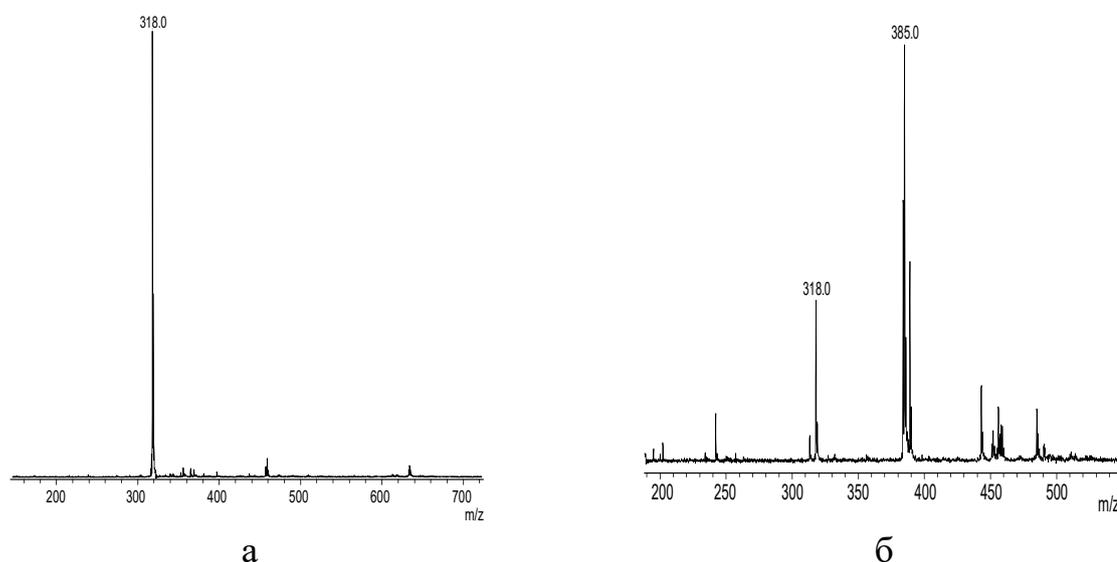
**Рисунок 34.** Зависимость  $\ln(m_0/m)$  ММА от времени синтеза (а) и  $M_n$  ПММА от конверсии мономера (б). Облучение  $\lambda \sim 400-700$  нм. Инициатор ДАК (0.1 мол.%). Добавки: 2, 3 – 7; 4, 5 – НС. Концентрация добавок, мол. %: 1 – 0; 2, 4, 5 – 0.01; 3 – 0.1. Концентрация  $Vu_3N$ , мол. %: 1-4 – 0; 5 – 0.5. Объемное соотношение ММА / ДМСО: 1-3 – 1 / 0; 4-5 – 1 / 1.

Эквимольное соотношение ДАК / 7 способствует значительному снижению ММ, а зависимость  $M_n$  ПММА от конверсии мономера приобретает линейный рост (рис. 34б, зависимости 1 и 3). Значения  $\bar{D}$  остаются  $\sim 2.0$  в течение всего периода облучения. При снижении количества 7 в 10 раз (до 0.01 мол.%) наблюдается закономерное увеличение значений ММ, однако линейный рост сохраняется (рис. 34б, зависимости 2 и 3). Таким образом, N-центрированный феноксазинильный радикал 7 позволяет проводить полимеризацию ММА в режиме обратимого ингибирования и при термическом воздействии, и при облучении видимым светом.

В условиях облучения белым светом НС уже в концентрации 0.01 мол.% увеличивает общую скорость полимеризации ММА, инициируемой ДАК (рис. 34а, зависимости 1 и 4). Выход полимера остается  $\sim 90\%$ . Значения ММ образцов ПММА, синтезированных в присутствии красителя НС, оказываются ниже, чем без него. Вид зависимости  $M_n$  от конверсии мономера аналогичен процессу с участием одного инициатора (рис. 34б, зависимости 1 и 4), а  $\bar{D}$  не превышают 2.0.

Под облучением общие скорости полимеризации ММА при участии *НС* / ДАК и *НС* / ДАК /  $\text{Vb}_3\text{N}$  совпадают (рис. 34а, зависимости 4 и 5). В то же время зависимость  $M_n$  образцов, полученных при добавлении амина, от конверсии ММА приобретает линейный вид (рис. 34б, зависимость 5). Значения  $\bar{D}$  по ходу процесса постепенно снижаются с  $\sim 2.2$  до  $\sim 1.6$ , что характерно для процессов контролируемой радикальной полимеризации. Таким образом, катионный краситель *НС* в условиях облучения в присутствии  $\text{Vb}_3\text{N}$  проявляет себя как феноксазинильный радикал.

Состав продуктов взаимодействия *НС* с ДАК определяется наличием восстановителя (рис. 35).

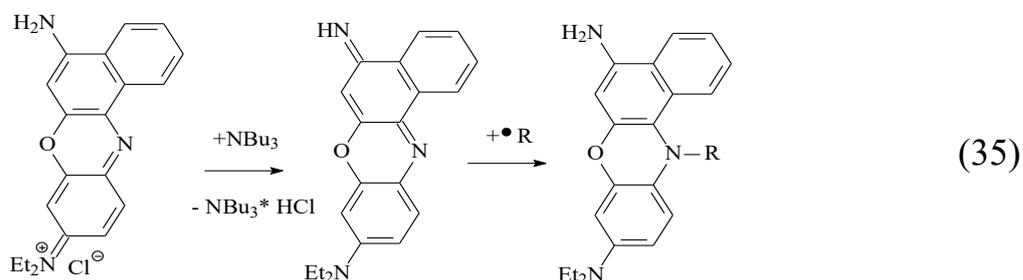


**Рисунок 35.** MALDI-TOF масс-спектры продуктов взаимодействия *НС* с ДАК в АЦН. Время синтеза 6 часов. Соотношение *НС* / ДАК /  $\text{Vb}_3\text{N}$ : а – 1 / 1 / 0, б - 1 / 1 / 1. Условия реакции: а)  $T = 90^\circ\text{C}$ . б) облучение  $\lambda \sim 400\text{-}700$  нм.

Так, вне зависимости от способа стимулирования распада инициатора (термическое воздействие или облучение) в масс-спектре продуктов реакции зафиксирован только исходный ион *НС*<sup>+</sup> с 318 m/z (рис. 35а).

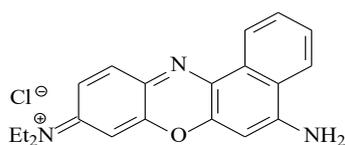
После облучения или нагрева *НС* с ДАК в присутствии  $\text{Vb}_3\text{N}$  в масс-спектре реакционной смеси обнаружены два иона с 318 и 385 m/z (рис. 35б). Искомые сигналы относятся к *НС* и его производному с одним цианизопропильным радикалом.

Логично предположить, что  $\text{Bu}_3\text{N}$  в реакционной среде не только переводит НС из катионной в нейтральную хиноидную форму, но и восстанавливает НС, что способствует ее реакции с радикалами:

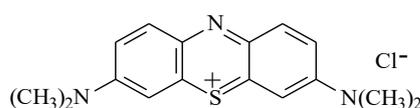


Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что *N*-(арил)-*o*-иминобензохиноны как источники *N*-центрированных радикалов, а также сами *N*-центрированные феноксазинильные радикалы способны регулировать полимеризацию виниловых мономеров в режиме обратимого ингибирования как в условиях термической, так и фотоиницируемой полимеризации.

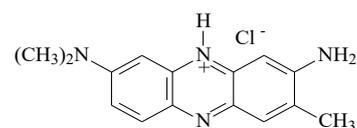
Согласно данным, приведенным в литературном обзоре, и представленным выше результатам в плане развития теоретических основ и практических приложений использования *N*-центрированных радикалов для контролируемого синтеза полимеров представлялось необходимым провести более глубокие исследования в области фотоиницирования процессов контролируемой радикальной полимеризации. В частности, был расширен круг соединений, потенциально способных выступать источниками циклических *N*-центрированных радикалов – регуляторов полимеризации, за счет красителей феноксазинового, фенотиазинового и феназинового рядов, которые были апробированы как катализаторы в процессах Metal Free ATRP.



*Нильский синий*



*Метиленовый синий*

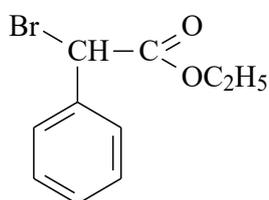


*Нейтральный красный*

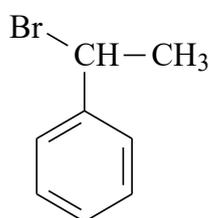
## II.6. Фотополимеризация метилметакрилата с участием броморганических соединений

Полимеризация по схеме MF ATRP подразумевает использование многокомпонентных каталитических систем, состоящих из источника иницирующих радикалов, фотокатализатора и активирующих добавок [107-108].

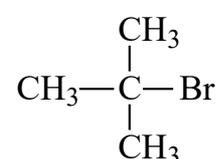
В качестве галогенорганических инициаторов использовались этиловый эфир бромфенилуксусной кислоты (ЭБФА), 1-фенилэтилбромид (ФЭБ), этил-2-бромизобутират (ЭБИБ), *трет*-бутилбромид (ТББ) и четырехбромистый углерод (CBr<sub>4</sub>).



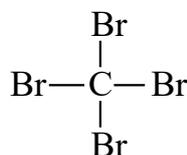
этиловый эфир бромфенилуксусной кислоты (ЭБФА)



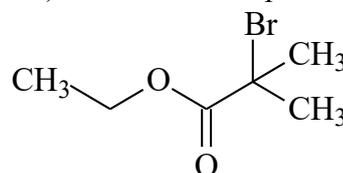
1-фенил-1-этилбромид (ФЭБ)



*трет*-бутил бромистый (ТББ)



четыребромистый углерод (CBr<sub>4</sub>)



этил-2-бромизобутират (ЭБИБ)

Катализаторами служили синтетические красители феноксазинового, фенотиазинового и феназинового рядов. В качестве активаторов использованы преимущественно амины различного строения. Предварительно были изучено влияние на процесс полимеризации каждого из компонентов каталитической системы в отдельности.

Установлено, что автополимеризация ММА при облучении светом с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$  нм и общим белым светом ( $\lambda \sim 400-700$  нм) характеризуется получением следовых количеств ПММА с крайне высокой ММ (табл. 11, примеры 1 и 14).

Образцы ПММА, полученные под воздействием видимого света, имеют бимодальные кривые ММР. В присутствии кислорода воздуха в

результате автополимеризации ММА в условиях облучения светом как УФ-, так и видимой области спектра за 5 часов полимера не получено (табл. 11, примеры 2 и 15).

**Таблица 11.** Полимеризация ММА в условиях облучения. Соотношение ММА / R-Hal = 100 / 1. Соотношение ММА / ДМСО = 1 / 1 (v/v).

№	$\lambda_{\max}$ , нм	R-Br	Дегазация	t, час	P, %	$M_n$ , кДа	$\bar{D}$
1	365	-	+	2.5	3	1082	2.57
2		-	-	5	0	-	-
3		ЭБФК	+	2.5	22	24	3.24*
4		ФЭБ	+	2.5	24	107	2.04
5		ТББ	+	2.5	2	1290	3.10
6		-	-	5	3	385	3.50
7		CBr <sub>4</sub>	+	2.5**	35	70	1.65
8			-	2.5**	31	95	1.74
9			+	2.5	65	17	2.41
10		-	-	2	68	16	1.79
11		ЭБИБ	+	2.5	5	367	2.70
12		-	-	5	0	-	-
13	400-700	-	+	2.5	3	202	7.23*
14		-	-	5	0	-	-
15		ЭБФК	+	2.5	47	44	3.25
16		ФЭБ	+	2.5	13	480	3.02
17		ТББ	+	2.5	50	35	1.66
18		-	-	3	54	35	1.90
19		CBr <sub>4</sub>	+	2.5*	28	141	1.76
20			-	2.5*	27	236	2.07
21			+	2.5	35	52	1.90
22		-	-	4	68	11	2.68
23		ЭБИБ	+	2.5	4	1103	3.27
24		-	-	5	0	-	-

\* 2 моды

\*\* концентрация 0.1 мол.%

Согласно полученным данным (табл. 11), броморганические соединения в условиях облучения способны значительно увеличивать выходы ПММА. При этом их влияние на ММХ полимера зависит от природы и спектра облучения ( $\lambda_{\max} \sim 365$  или  $\sim 400-700$  нм).

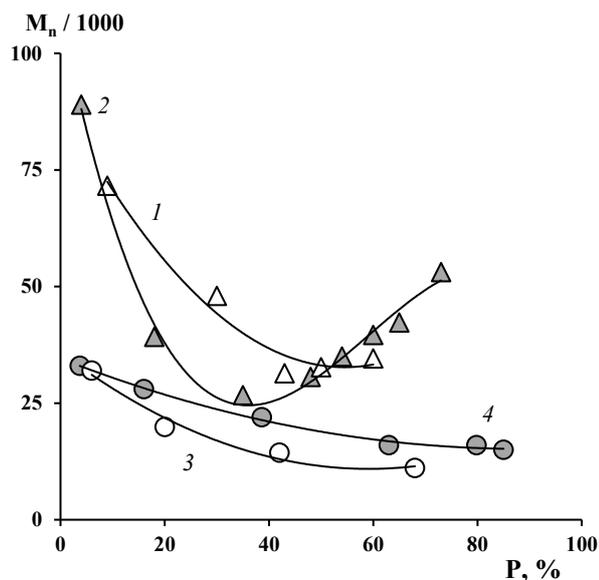
Так, ЭБФК и при облучении светом с  $\lambda_{\max} \sim 365$  нм, и при использовании общего белого света способствует увеличению выхода ПММА и снижению его ММ относительно процесса автополимеризации (табл. 11, примеры 3 и 15). Однако значения  $\bar{D}$  образцов достаточно высоки за счет бимодального ММР.

Инициирование полимеризации ММА и АН в присутствии ЭБФК при УФ-облучении было установлено ранее в работах [167-168]. Для аналогичных концентраций ЭБФК значения ММ образцов полимеров также гораздо выше теоретически вычисленных, а  $\bar{D}$  превышают 2.0. Образование полимера показано также в случае облучения мономеров в присутствии фенил-2-хлорацетата [168] и бензил-2-бромизобутирата [167].

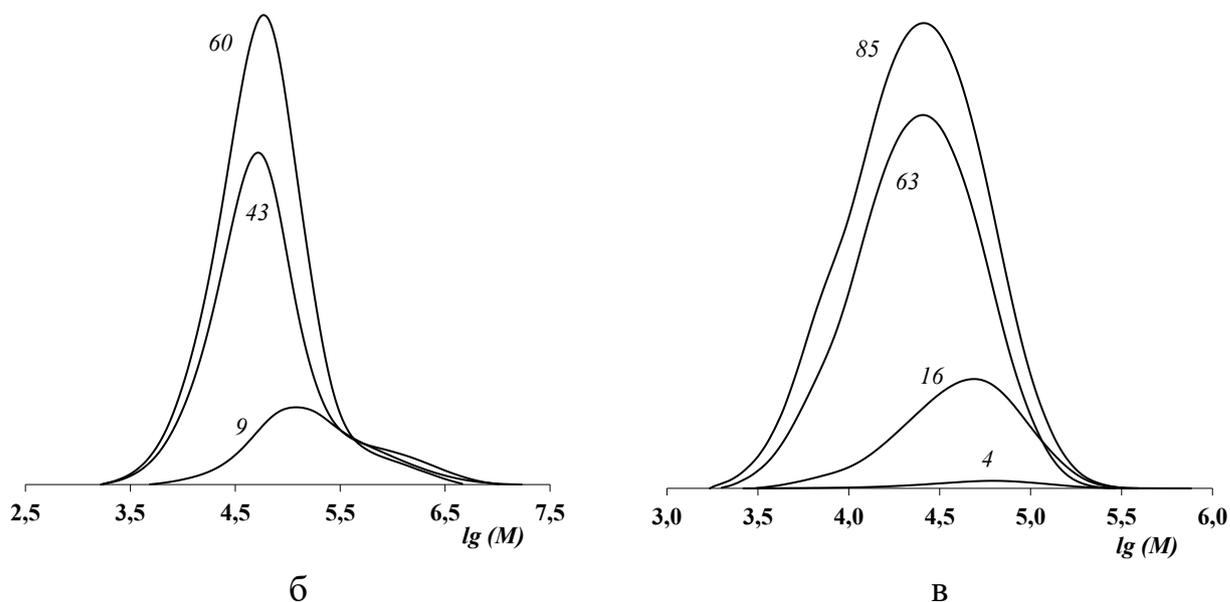
ТББ в условиях облучения светом с  $\lambda_{\max} \sim 365$  также не влияет ни на выход, ни на ММХ при автополимеризации ПММА. Однако за 5 часов незначительные количества полимера с высокой ММ и широким ММР получены даже без предварительной дегазации раствора (табл. 11, примеры 5-6). При облучении белым светом ТББ способствует росту выхода ПММА за заданный промежуток времени. Конверсия ММА за 2.5-3 часа достигает  $\sim 50\%$  как в присутствии кислорода, так и при предварительной дегазации. Численные значения ММ и  $\bar{D}$  оказываются ниже, чем получаемые при автополимеризации ММА в тех же условиях (табл. 11, примеры 17-18).

Существенно увеличивает скорость полимеризации ММА под облучением уже в концентрации 0.1 мол.%  $\text{CBr}_4$  (табл. 11, примеры 7-8, 19-20). Повышение его концентрации до 1 мол.% способствует росту выхода полимера вне зависимости от наличия кислорода на начальном этапе. Увеличение скорости полимеризации сопровождается снижением значений ММ образцов ПММА, что подтверждает инициирование полимеризации именно  $\text{CBr}_4$  (табл. 11, примеры 9-10, 21-22).

На рис. 36а представлен график зависимости  $M_n$  ПММА от конверсии мономера, полученного с участием ТББ и  $\text{CBr}_4$ .



а



**Рисунок 36.** Зависимость  $M_n$  от конверсии ММА (а) и кривые ММР (б-в) с нормировкой на конверсию (указана у кривых).

R-NaI, мол. %: а – 1, 2 – ТББ, 3, 4 –  $СВr_4$ , б – ТББ, в –  $СВr_4$ .

Дегазация: а – 1, 3 – есть; 2, 4 – нет; б – есть, в – нет.

Облучение  $\lambda$ , нм: а – 1, 2 – 400-700; 3, 4 – 365; б – 400-700; в – 365.

Объемное соотношение ММА / ДМСО = 1 / 1.

При использовании и ТББ, и  $СВr_4$  в условиях предварительной дегазации реакционной среды наблюдается снижение ММ с течением времени (рис. 36а, зависимости 1 и 3). Аналогичная зависимость обнаружена для процесса, проходящего в присутствии  $СВr_4$  без дегазации (рис. 36а, зависимость 4). В случае же ТББ в аэробных условиях до конверсии

мономера  $\sim 35\%$  происходит снижение значений ММ образцов ПММА, а затем она несколько возрастает (**рис. 36а**, *зависимость 2*).

Снижение численных значений ММ по ходу процесса коррелирует с изменением вида кривых ММР полученных образцов (**рис. 36б-в**). В случае ТББ и при дегазации реакционной среды, и в присутствии кислорода воздуха на начальном этапе кривые бимодальны (**рис. 36б**).

С течением времени вклад низкомолекулярной моды постепенно увеличивается и происходит ее смещение в область меньших ММ. При облучении раствора с  $\text{CBr}_4$  по ходу процесса также наблюдается уширение кривых ММР и их смещение в низкомолекулярную область. Логично предположить, что такое изменение связано с высокой склонностью ТББ и  $\text{CBr}_4$  к реакциям передачи цепи.

При облучении ММА с ТББ в аэробных условиях зависимость  $M_n$  от конверсии мономера скорее «экстремальна» (**рис. 36а**, *зависимость 2*). После конверсии  $\sim 40\%$  возрастание ММ сопровождается смещением низкомолекулярной моды в область больших ММ. Возможно, это связано с исчерпанием свободного ТББ в реакционной среде. Полиmodalность кривых ММР сохраняется.

ЭБИБ вне зависимости от длины волны воздействующего света практически не влияет на выходы полимера в сравнении с процессами автополимеризации ММА. Численные значения ММ составляют несколько сотен кДа, а  $\bar{M}_w$  образцов ПММА остаются  $\sim 3$ . В присутствии кислорода воздуха за 5 часов конверсия близка к нулю как при УФ, так и при облучении видимым светом (**табл. 11**, *примеры 12-13, 25-26*).

Таким образом, используемые инициаторы можно условно разделить на два вида – те, которые сами по себе при облучении светом ближнего УФ и видимого диапазона спектра способны инициировать процесс полимеризации ММА, а также те, которые в используемых условиях не инициируют процесс получения полимеров.

## II.7. Фотополимеризация метилметакрилата с участием систем на основе нильского синего и броморганических соединений

Приведенные в главе II.5 результаты свидетельствуют, что феноксазинильный радикал 7 и *НС* в сочетании с  $\text{Vc}_3\text{N}$  в условиях облучения белым светом позволяют проводить полимеризацию ММА, инициируемую ДАК, в контролируемом режиме. Количество *НС*, достаточное для наблюдения линейного роста  $M_n$  образцов ПММА и снижения  $\bar{D}$  по ходу процесса, несмотря на наличие растворителя, оказывается в 10 раз меньше, чем необходимая для этого концентрация 7 (**рис. 34б**).

Согласно результатам главы II.6, в условиях фотооблучения броморганические соединения позволяют инициировать полимеризацию ММА. При этом наибольший эффект оказывают ТББ и  $\text{CBr}_4$  под воздействием видимого света.

Установлено, что 6 уже в концентрации 0.01 мол.% полностью ингибирует процессы вне зависимости от области спектра, используемого для облучения, и природы броморганического инициатора (**табл. 12, примеры 1-3 и 7-9**).

Влияние же 7 зависит от способности Br-содержащего соединения в используемых условиях инициировать полимеризацию (**табл. 12**). В случае сочетания 7 с ЭБИБ наблюдается увеличение выходов ПММА и снижение  $M_n$  его образцов относительно процессов с участием одного ЭБИБ (**табл. 12, примеры 4 и 10**). В случае достаточно эффективного инициирования – введение 7 снижает конверсию ММА. При сочетании 7 с ТББ или  $\text{CBr}_4$  численные значения  $M_n$  полученных за заданный промежуток времени образцов ПММА возрастают (**табл. 12, примеры 5-6 и 11-12**). По-видимому, в условиях облучения 7 способен взаимодействовать не только с инициирующими и полимерными C-центрированными радикалами (см. **рис. 1а, рис. 10**), но и дополнительно инициировать полимеризацию.

**Таблица 12.** Фотополимеризация ММА с участием систем феноксазин / броморганическое соединение.

Соотношение ММА / R-Br / Cat = 100 / 1 / 0.01.

№	$\lambda_{\max}$ , нм	Cat	R-Br	t, ч	P, масс. %	$M_n$ , кДа	Đ
1	365	<b>6</b>	ЭБИБ	20	0	-	-
2			ТББ	20	0	-	-
3			CBr <sub>4</sub>	20	0	-	-
4		<b>7</b>	ЭБИБ	5	28	98	1.75
5			ТББ	5	8	209	2.14
6			CBr <sub>4</sub>	2.5	28	71	1.65
7	400-700	<b>6</b>	ЭБИБ	20	0	-	-
8			ТББ	20	0	-	-
9			CBr <sub>4</sub>	20	0	-	-
10		<b>7</b>	ЭБИБ	5	13	375	1.96
11			ТББ	5	18	400	2.73
12			CBr <sub>4</sub>	2.5	16	151	2.00

В условиях УФ-облучения **НС** практически не влияет на полимеризацию ММА (табл. 13, примеры 1-3). Выходы полимера остаются низкими, а значения ММ и Đ сопоставимы с процессами, инициируемыми только Br-содержащими соединениями.

При облучении общим белым светом композиция **НС** / Br-органическое соединение инициирует процессы полимеризации (табл. 13, примеры 1-3). Вне зависимости от природы инициатора **НС** увеличивает выходы ПММА (табл. 13, примеры 4, 7, 10). Значения среднечисленных ММ образцов полимера относительно процессов без красителя снижаются.

Как указывалось ранее, введение третичного амина в случае инициируемой ДАК фотополимеризации ММА практически не влияет на общую скорость процесса (рис. 34а). Однако в случае использования галогенорганических инициаторов добавление аминов вне зависимости от их строения приводит к снижению конверсии мономера (табл. 13, примеры 5-6, 8-9, 11-12).

Следует отметить, что снижение выходов полимера за заданный промежуток времени при введении аминов для композиции **НС** / ТББ и **НС** /

ФЭБ сопровождается увеличением значений ММ и  $\bar{M}_n$  (табл. 13, примеры 8-9, 11-12).

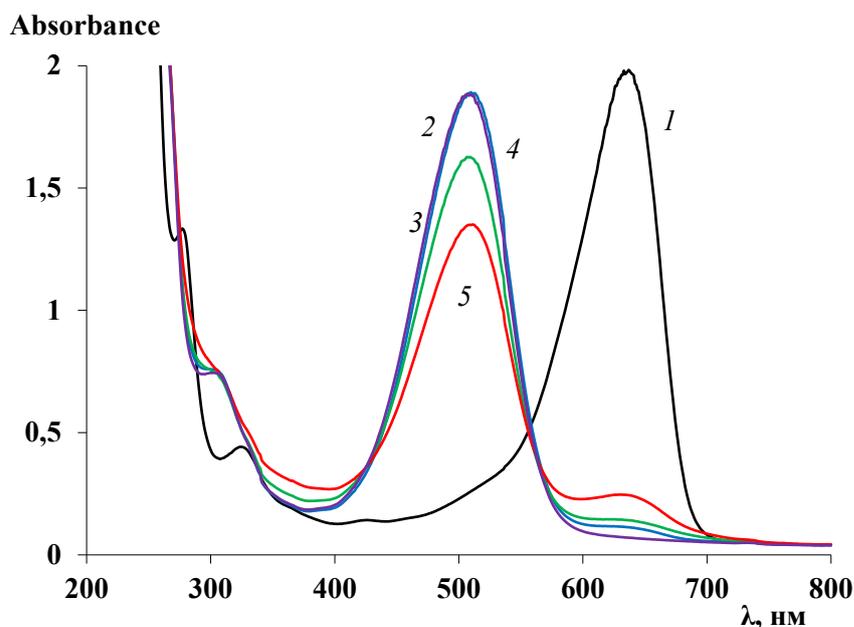
**Таблица 13.** Влияние природы амина на фотополимеризацию ММА в присутствии *НС*. Объемное соотношение мономер / ДМСО = 1 / 1.

№	$\lambda_{\max}$ , нм	R-Br	Амин	ММА / R-Br / НС / Амин	t, ч	P, масс.%	$M_n$ , кДа	$\bar{M}_w$
1	365	ЭБИБ	-	100 / 1 / 0.01 / 0	2.5	6	455	2.62
2		ТББ	-	100 / 1 / 0.01 / 0	2.5	9	378	3.32
3		ФЭБ	-	100 / 1 / 0.01 / 0	2.5	6	117	2.33
4	400-700	ЭБИБ	-	100 / 1 / 0.01 / 0	2.5	19	280	2.68
5			$\text{Bu}_3\text{N}$	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	4	9.7	1.96
6			$i\text{PrNH}_2$	100 / 1 / 0.01 / 0.5	10	4	49	1.58
7		ТББ	-	100 / 1 / 0.01 / 0	2.5	55	22	2.01
8			$\text{Bu}_3\text{N}$	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	27	40	1.92
9			$i\text{PrNH}_2$	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2	15	46	2.37
10		ФЭБ	-	100 / 1 / 0.01 / 0	2.5	30	30	2.00
11			$\text{Bu}_3\text{N}$	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	16	75	3.16*
12			$i\text{PrNH}_2$	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	25	50	2.07

\* 2 моды

На рис. 37 приведены спектры поглощения *НС*, зафиксированные в различных условиях. Спектр в ДМСО имеет в видимой области один пик с максимумом  $\lambda_{\max} \sim 640$  нм (рис. 37, зависимость 1).

Добавление  $\text{Bu}_3\text{N}$  приводит к гипсохромному смещению максимума поглощения до  $\lambda_{\max} \sim 510$  нм (рис. 37, зависимость 2) Облучение раствора *НС* с  $\text{Bu}_3\text{N}$  белым светом способствует гипохромному эффекту полосы  $\lambda_{\max} \sim 510$  нм и возвращению пика с  $\lambda_{\max} \sim 640$  нм невысокой интенсивности (рис. 37, зависимость 3). Введение ТББ приводит к гиперхромному и гипохромному эффектам полос с  $\lambda_{\max} \sim 510$  нм и  $\lambda_{\max} \sim 640$  нм соответственно (рис. 37, зависимость 4). Дальнейшее облучения способствует увеличению выраженности гипохромного эффекта  $\lambda_{\max} \sim 510$  нм, и гиперхромному эффекту  $\lambda_{\max} \sim 640$  нм (рис. 37, зависимость 5).



**Рисунок 37.** Спектры поглощения **НС** в ДМСО. Облучение  $\lambda \sim 400-700$  нм.  
 1 - раствор **НС**;  
 2 - раствор **НС** после добавления  $\text{Vu}_3\text{N}$ ;  
 3 - раствор **НС** с  $\text{Vu}_3\text{N}$  после облучения в течение 5 минут;  
 4 - облученный раствор **НС** с  $\text{Vu}_3\text{N}$  после добавления ТББ;  
 5 - раствор **НС** с  $\text{Vu}_3\text{N}$  и ТББ после облучения в течение 5 минут.

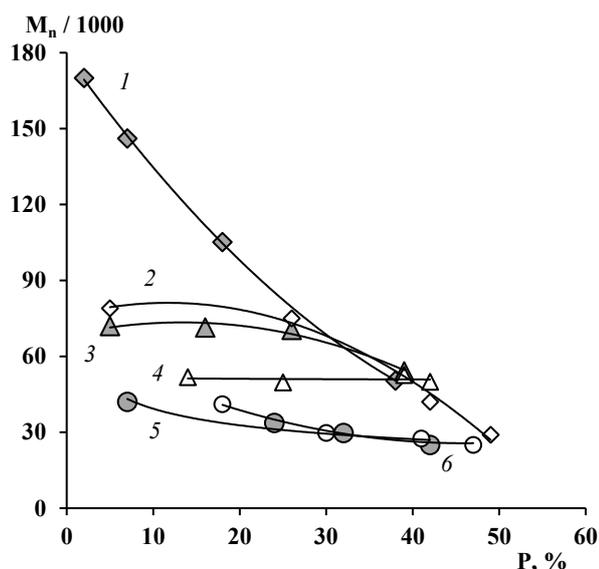
В УФ-области спектра наблюдаются 3 слабо разрешенных пика с максимумами поглощения  $\sim 290$ ,  $310$  и  $320$  нм. При введении  $\text{Vu}_3\text{N}$  их интенсивность несколько возрастает, но полного разделения не происходит.

Аналогичное изменение вида спектров поглощения зафиксировано и в случае введения первичного  ${}^i\text{PrNH}_2$ . Спектры поглощения **НС** с аминами и ТББ в ДМСО и смеси ДМСО / ММА в соотношении 1 / 1 совпадают.

С учетом результатов анализа спектров поглощения **НС** с ТББ и аминами более подробные исследования их влияния на кинетические закономерности фотополимеризации ММА и молекулярно-массовые характеристики полимеров были проведены при облучении общим белым светом ( $\lambda_{\text{макс}} \sim 400-700$  нм) и дискретным светом типа «циан» с комбинацией полос испускания  $\lambda_{\text{макс}} \sim 450$  и  $\sim 510$  нм (см. Экспериментальную часть).

Установлено, что при облучении амины снижают скорость полимеризации ММА, инициируемой композицией **НС** / ФЭБ (табл. 13). При

этом третичный амин ( $\text{Bu}_3\text{N}$ ) оказывает больший ингибирующий эффект, чем  ${}^i\text{PrNH}_2$  как при использовании общего белого, так и дискретного света с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 450/510$  нм. Выход ПММА не превысил  $\sim 50\%$  вне зависимости от строения использованного амина и длины волны спектра, применяемой для облучения. При этом численные значения ММ образцов полимера в случае использования композиции **НС** / ФЭБ без амина в полученном диапазоне конверсий снижаются (**рис. 38**, зависимости 5-6). Зависимости  $M_n$  от выхода полимера, синтезированного при использовании общего белого и дискретного света с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 450/510$  нм, практически совпадают. Значения  $\bar{D}$  не зависят от области спектра, используемой для облучения, и составляют  $\sim 2.0-2.5$ .



**Рисунок 38.** Зависимость  $M_n$  ПММА от конверсии мономера.

Объемное соотношение ММА / ДМСО = 1 / 1.

Соотношение ММА / ФЭБ / НС / амин = 100 / 1 / 0.01 / 0.05.

Облучение  $\lambda$ , нм: 1, 3, 5 – 450 / 510; 2, 4, 6 – 400-700.

Амины, 0.5 мол. %: 1, 2 –  $\text{Bu}_3\text{N}$ , 3, 4 –  ${}^i\text{PrNH}_2$ , 5, 6 – нет.

Установлено, что численные значения ММ образцов ПММА при введении как первичного, так и третичного аминов оказываются выше, чем полученные только при использовании **НС** / ФЭБ (**табл. 13**, **рис. 38**, зависимости 1-4). Однако в полученном диапазоне конверсий тенденция к

снижению  $M_n$  по ходу процесса сохраняется (**рис. 38**, зависимости 1-4). Вне зависимости от области спектра, используемой для облучения, параметр  $\bar{D}$  составляет  $\sim 2.3-2.8$  при использовании  $Vu_3N$  и снижается с  $\sim 2.5$  до 2.0 в случае  ${}^iPrNH_2$ .

Таким образом, каталитические системы **НС** / ФЭБ и **НС** / ФЭБ / амин в условиях облучения видимым светом позволяют инициировать полимеризацию ММА (**табл. 13**). В отличие от случая использования **НС** в сочетании с ДАК (**рис. 34б**), они проходят в неконтролируемом режиме даже при использовании третичного амина.

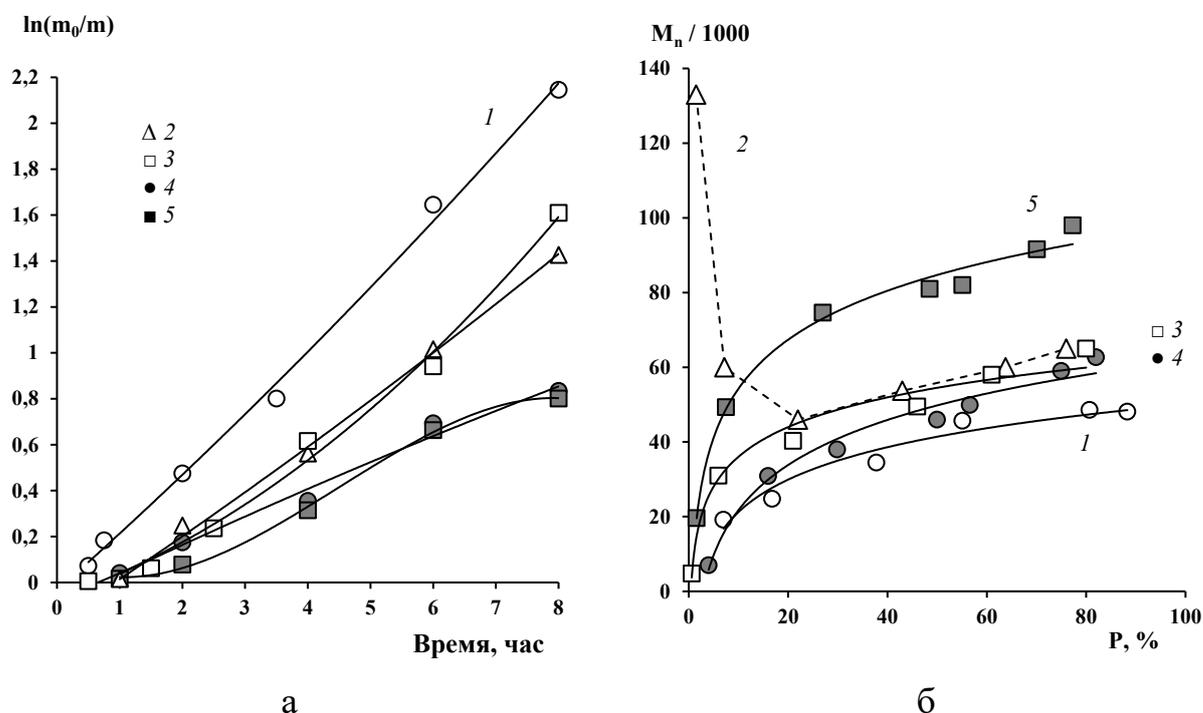
Как указывалось ранее, ТББ способен инициировать процессы полимеризации ММА, при этом выход полимера достигает  $\sim 70\%$  (**табл. 10**). Значения ММ получаемых образцов ПММА с ростом конверсии снижаются, а кривые ММР имеют бимодальный вид (**рис. 36а-б**).

При проведении полимеризации ММА на системе **НС** / ТББ в условиях облучения видимым светом степень превращения мономера достигает  $\sim 80-90\%$  (**рис. 39**, зависимости 1, 4). Добавление амина приводит к появлению периода индукции, что наиболее наглядно проявляется при использовании света с  $\lambda_{\max} \sim 450/510$  нм (**рис. 39**, зависимости 1-2, 4-5). Скорость процесса полимеризации с использованием амина ниже, чем без него (**рис. 39**, зависимости 2-3, 5).

При облучении общим белым светом графики зависимости выхода полимера от времени облучения при использовании **НС** / ТББ /  ${}^iPrNH_2$  и **НС** / ТББ /  $Vu_3N$  практически совпадают (**рис. 39а**, зависимости 2-3). Однако закономерности изменения молекулярно-массовых характеристик получаемых в их присутствии образцов ПММА существенно отличаются.

Так, в случае **НС** / ТББ при облучении общим белым светом в представленном диапазоне конверсий наблюдается линейный рост  $M_n$  ПММА (**рис. 39б**, зависимость 1), но  $\bar{D}$  очень высоки  $\sim 3.5-5.5$ . При использовании света с  $\lambda_{\max} \sim 450 / 510$  нм аналогичный график зависимости имеет 2 участка с разным темпом увеличения ММ (**рис. 39б**, зависимость 4).

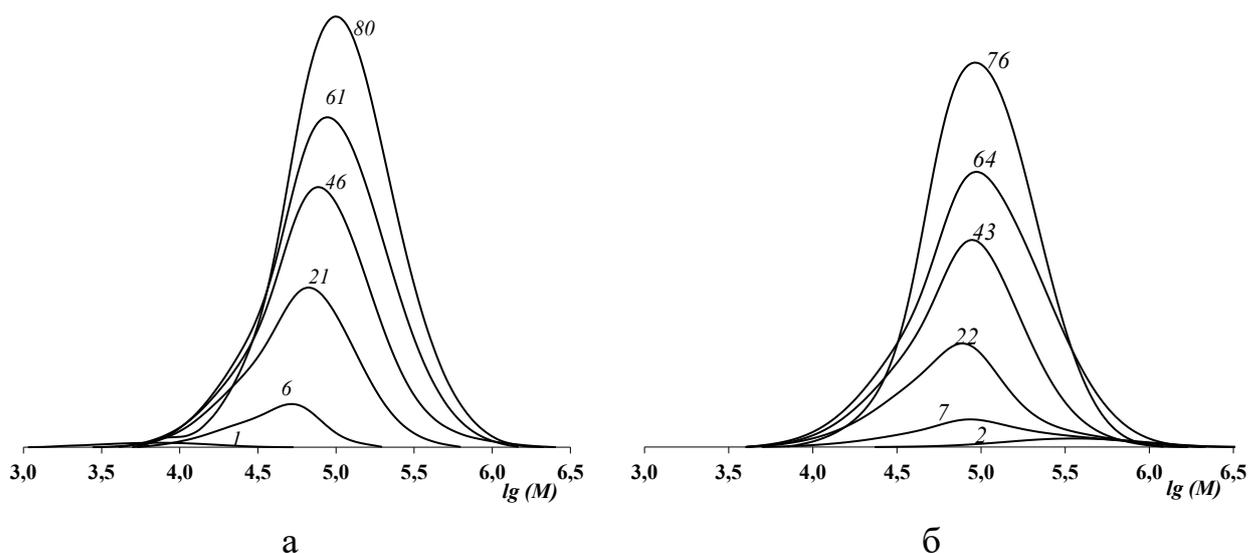
Следует отметить, что после ~ 20% ММ возрастает практически линейно. Значения  $\bar{M}_n$  также достаточно высоки и увеличиваются в интервале 2.0-2.8.



**Рисунок 39.** Зависимость  $\ln(m_0/m)$  ММА от времени синтеза (а) и  $M_n$  ПММА от конверсии мономера (б). Объемное соотношение ММА / ДМСО = 1 / 1. Облучение  $\lambda$ , нм: 1-3 – 400-700; 4-5 – 450 / 510. Соотношение ММА / ТББ / НС / амин: 1, 4 - 100 / 1 / 0.01 / 0; 2, 3, 5 – 100 / 1 / 0.01 / 0.5. Амин: 2 –  $i\text{PrNH}_2$ ; 3, 5 -  $\text{Bu}_3\text{N}$ .

Введение  $i\text{PrNH}_2$  и  $\text{Bu}_3\text{N}$  способствует увеличению значений ММ образцов ПММА относительно процессов полимеризации, протекающих без аминов как при облучении общим белым светом, так и светом с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 450 / 510$  нм (рис. 39б, зависимости 3 и 5). При этом в случае  $\text{Bu}_3\text{N}$ , аналогично полимеризации с участием НС / ТББ без амина, зависимость  $M_n$  от конверсии имеет 2 участка с разным темпом увеличения ММ. После 5-10% рост ММ также линеен вне зависимости от области спектра видимого света (рис. 39б, зависимости 2 и 5). Кривые ММР унимодальны и с течением времени смещаются в область больших ММ, однако значения  $\bar{M}_n$  возрастают в интервале с 1.5 до 2.0 (рис. 40а).

При использовании системы *НС* / ТББ /  ${}^i\text{PrNH}_2$  до конверсии мономера ~ 20% наблюдается *снижение* ММ полимера. С увеличением степени превращения зависимость  $M_n$  от конверсии приобретает линейный вид (**рис. 39б**, *зависимость 2*). Такая особенность изменения ММ по ходу процесса хорошо коррелирует с характером изменения вида кривых ММР. На начальном этапе кривые ММР бимодальны (**рис. 40б**).



**Рисунок 40.** Кривые ММР образцов ПММА, конверсии указаны у кривых. Объемное соотношение ММА / ДМСО = 1 / 1. Облучение  $\lambda \sim 400\text{-}700\text{нм}$ . Соотношение ММА / *НС* / ТББ / амин = 100 / 0.01 / 1 / 0.5. Амин: а –  $\text{Bu}_3\text{N}$ ; б -  ${}^i\text{PrNH}_2$ .

При конверсии ~ 20% наблюдается смещение низкомолекулярной моды в область больших ММ. Значения  $\bar{M}_n$ , соответственно, сначала увеличиваются с 2.0 до 3.2, а затем постепенно снижаются до 2.2. Следует отметить, что после конверсии 20-25% графики зависимостей  $M_n$  от конверсии, получаемые с участием композиций *НС* / ТББ /  $\text{Bu}_3\text{N}$  и *НС* / ТББ /  ${}^i\text{PrNH}_2$ , практически совпадают (**рис. 39б**, *зависимости 2 и 3*).

Линейный рост  $M_n$  с увеличением конверсии ММА при использовании композиции *НС* / ТББ /  $\text{Bu}_3\text{N}$  косвенно свидетельствует о протекании процесса полимеризации в режиме обратимого ингибирования. При этом несоответствие экспериментальных и теоретически рассчитываемых

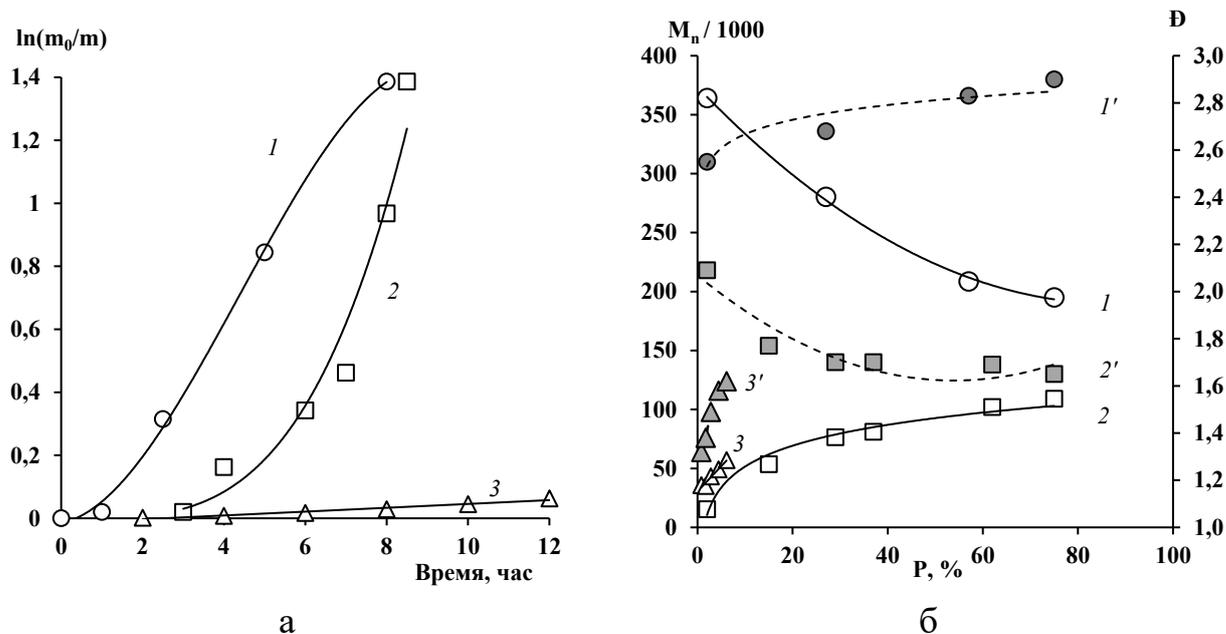
значений ММ, а также достаточно высокие значения  $\bar{D}$ , указывают на протекание в системе побочных неконтролируемых процессов, в частности связанных с радикальным распадом ТББ в условиях фотооблучения.

Для исключения реакции инициирования непосредственно бромсодержащими соединениями (ТББ и  $CBr_4$ ) в аналогичных условиях проведена полимеризация с участием ЭБИБ (рис. 41).

Установлено, что система  $HC$  / ЭБИБ при облучении общим белым светом иницирует полимеризацию ММА как в присутствии  $Bu_3N$ , так и без него. Конверсия мономера достигает  $\sim 80\%$  (рис. 41а, зависимости 1-2). Добавление третичного амина приводит к появлению периода индукции. В случае использования вторичного амина  $iPrNH_2$  процесс ингибируется практически полностью - выход полимера за 12 часов не превышает  $\sim 10\%$  (рис. 41а, зависимость 3).

Полимеризация ММА с участием  $HC$  / ЭБИБ под действием общего белого света характеризуется снижением  $M_n$  по ходу процесса, а  $\bar{D}$  возрастают в интервале  $\sim 2.5-2.8$  (рис. 41б, зависимости 1-1'). Значения ММ образцов ПММА при использовании каждого из аминов оказываются ниже, чем без добавок. В присутствии  $Bu_3N$  зависимость  $M_n$  от конверсии имеет 2 участка с разным темпом увеличения ММ. После конверсии  $\sim 15\%$ , аналогично процессам с участием  $HC$  / ТББ /  $Bu_3N$ , рост  $M_n$  практически линейен (рис. 41б, зависимость 2). Кривые ММР унимодальны, с течением времени смещаются в область больших ММ, при этом  $\bar{D}$  снижаются с 2.1 до 1.6 (рис. 41б, зависимость 2').

В условиях облучения светом с  $\lambda_{max} \sim 450/510$  нм конверсия ММА в присутствии  $HC$  / ЭБИБ за 10 часов не превышает 40%. Введение  $Bu_3N$  способствует снижению и скорости полимеризации, и предельной степени превращения мономера.



**Рисунок 41.** Зависимость  $\ln(m_0/m)$  MMA от времени синтеза (а) и  $M_n$  и  $\bar{D}$  ПММА от конверсии мономера (б). Облучение  $\lambda \sim 400-700$  нм.  
 Объемное соотношение MMA / ДМСО = 1 / 1.  
 Амин: 2, 2' -  $\text{Bu}_3\text{N}$ ; 3, 3' -  ${}^i\text{PrNH}_2$ .  
 Соотношение MMA / ЭБИБ / **НС** / амин:  
 1, 1' - 100 / 1 / 0.01 / 0; 2, 2', 3, 3' - 100 / 1 / 0.01 / 0.5.

В присутствии же  ${}^i\text{PrNH}_2$  полимера не получено. Закономерности изменения ММ образцов ПММА, синтезированных с участием **НС** / ЭБИБ /  $\text{Bu}_3\text{N}$  при использовании света с  $\lambda_{\text{max}} \sim 450/510$  нм, аналогичны процессам, проходящим под действием общего белого света. Однако вне зависимости от наличия или отсутствия в системе  $\text{Bu}_3\text{N}$  образцы обладают очень широким ММР ( $\bar{D}$  достигает 3.0 и выше).

Согласно литературным данным [113] и полученным результатам, ЭБИБ как классический инициатор для процессов АТРП оказывается недостаточно эффективным в синтезах по схеме MF АТРП. В то же время отсутствие дополнительного источника инициирования при облучении позволяет уточнить некоторые механизмы реакций, происходящих между компонентами системы **НС** / броморганическое соединение / амин.

Фотофизические свойства **НС** в различных растворителях изучены достаточно подробно [169-178]. **НС**, как и большинство катионных

красителей, отличается сольватохромизмом, т.е. зависимостью вида спектров поглощения от природы растворителя (табл. 14).

Спектры поглощения катионной формы в полярных растворителях характеризуются наличием широкой полосы с максимумом  $\sim 640$  нм. При высоких концентрациях катионная форма способна к агрегации, что приводит к появлению слабовыраженного пика с  $\lambda_{\text{max}} \sim 590$  нм [169].

Переход в нейтральную форму возможен благодаря отрыву протона от катионной формы [170]. Данная реакция обратима, а соотношение катионной и нейтральной форм в растворе зависит от кислотности среды и полярности растворителя. Как правило, в полярных растворителях преобладает катионная форма. Снижение полярности растворителя и увеличение его донорной способности приводит к образованию нейтральной формы.

Радикальные производные *НС* (соответствующие феноксазинильные радикалы) в условиях облучения являются неустойчивыми и фиксируются только в качестве промежуточных продуктов [171].

В присутствии источника протонов и электронов *НС* легко восстанавливается [172-173]. При этом наличие нескольких атомов азота в составе приводит к получению, преимущественно, протонированного 10Н-феноксазинильного производного (табл. 14).

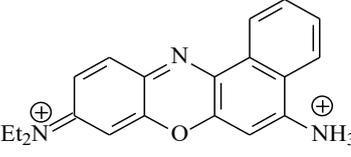
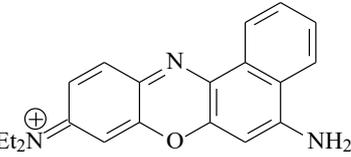
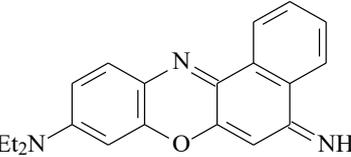
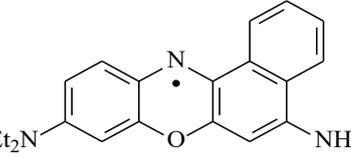
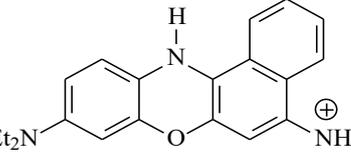
Вне зависимости от формы красителя в УФ-области спектра поглощения наблюдается несколько неразрешенных пиков 280-320 нм. Такое сочетание характерно и для незамещенного 10Н-феноксазина, и для различных феноксазиновых красителей [174].

Для установления наиболее вероятной формы *НС* в воде и ДМСО после облучения в присутствии ТББ и  $\text{Bu}_3\text{N}$  проведено разделение их методом экстракции. Спектры поглощения реакционной среды после экстракции и экстрактов представлены на рис. 42.

Установлено, что вид спектра поглощения продуктов реакции после облучения *НС* с ТББ и  $\text{Bu}_3\text{N}$  в ДМСО после экстракции пентаном аналогичен

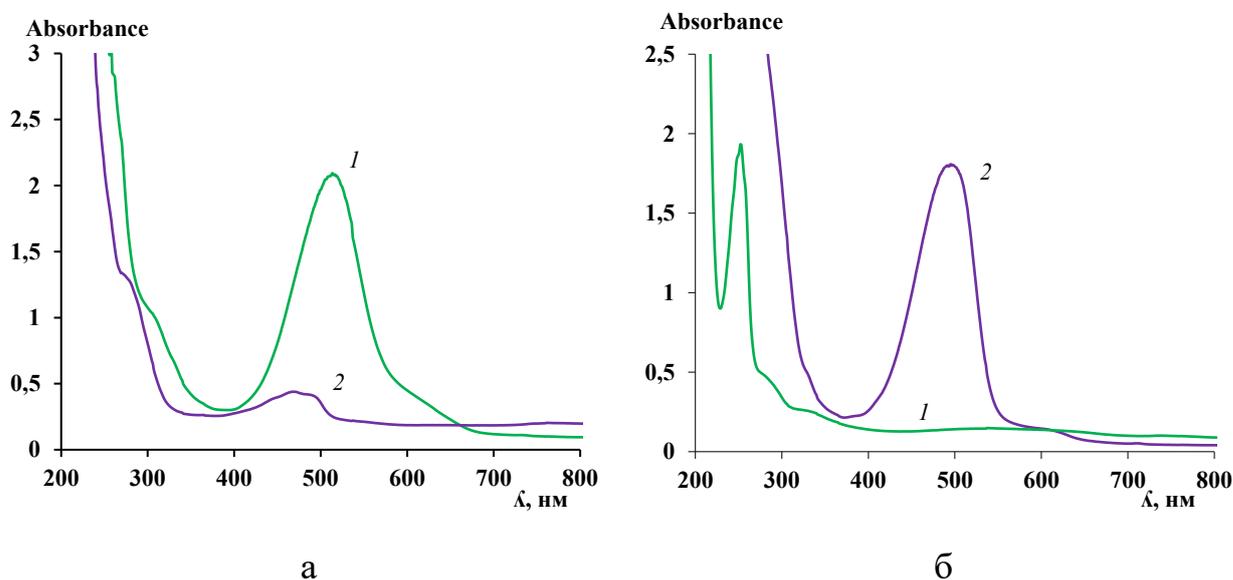
виду спектра до экстракции (рис. 37, зависимость 5, рис. 42а, зависимость 1).

**Таблица 14.** Структура и характеристики спектров поглощения НС и его наиболее распространенных форм

Структура	Форма НС	$\lambda_{\text{max}}$ в видимой области спектра, нм	Solv.	Источник
	Дикатионная	460 457	1 Н НСl 1 Н НСl	[169] [169]
	Катионная	636 635 624 504 493 475 473	ДМСО вода CHCl3 ДМФА толуол Et3N гексан	[176-177] [176-177] [175] [175] [175] [171] [178]
	Нейтральная	510 503 522	Et3N АЦН 0.1 Н NaOH	[170] [170] [175]
	Радикальная	435	ДМА	[171]
	Восстановленная (протонированная)	не поглощает	-	[172]

Согласно литературным данным, широкий пик с максимумом поглощения ~ 520 нм свидетельствует о преобладании нейтральной формы НС. Плечо в области 600-650 нм указывает на наличие незначительного количества катионной формы. В пентане же обнаружено несколько слабо разрешенных пиков в области 400-500 нм (рис. 42а, зависимость 2). Такое

сочетание полос поглощения также подтверждает наличие нейтральной формы *НС*.



**Рисунок 42.** Спектры поглощения продуктов взаимодействия *НС* с ТББ и  $\text{Bu}_3\text{N}$  после облучения  $\lambda \sim 400\text{-}700$  нм в течение 10 минут.

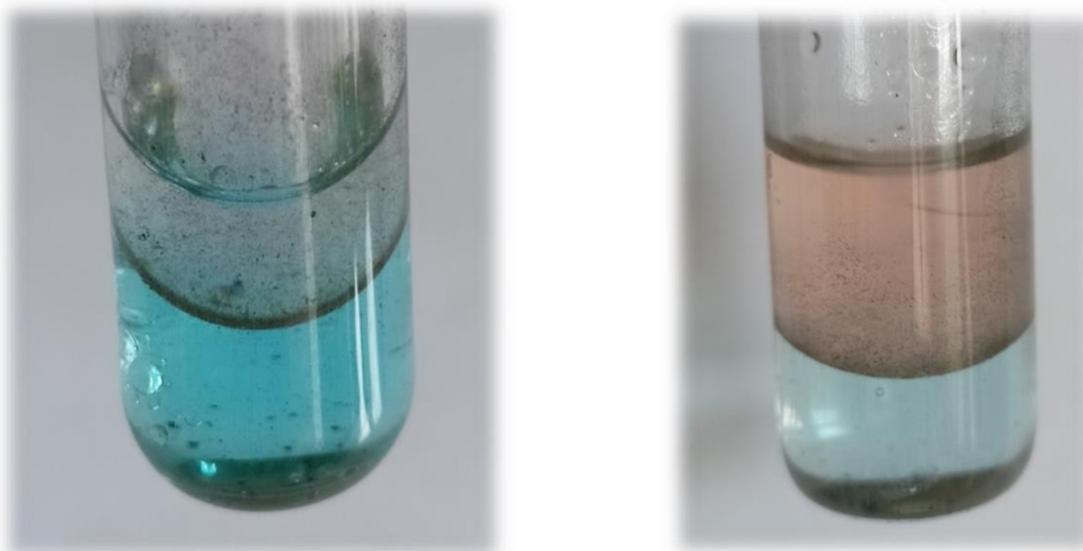
Растворители:

а - 1 – ДМСО, 2 – пентан; б – 1 – вода, 2 – бензол.

Спектр поглощения продуктов реакции после облучения *НС* с ТББ и  $\text{Bu}_3\text{N}$  в воде после экстракции бензолом имеет только один пик с  $\lambda_{\text{max}} \sim 254$  нм. Это указывает на образование протонированной восстановленной формы *НС* (рис. 42б, зависимость 1) [172-173]. В бензоле же наблюдается характерная для нейтральной формы *НС* полоса с  $\lambda_{\text{max}} \sim 490$  нм (рис. 42б, зависимость 2).

Следует отметить, что при облучении изменяется цвет раствора (рис. 43): изначально голубой раствор в воде постепенно обесцвечивается, а бензол приобретает оранжевую окраску.

Таким образом, вне зависимости от природы применяемых растворителей, *НС* при добавлении избытка третичного амина изменяет катионную форму на нейтральную. Однако образование в полярной среде протонированного феноксазинильного производного указывает на участие третичного амина и в реакции восстановления *НС*.



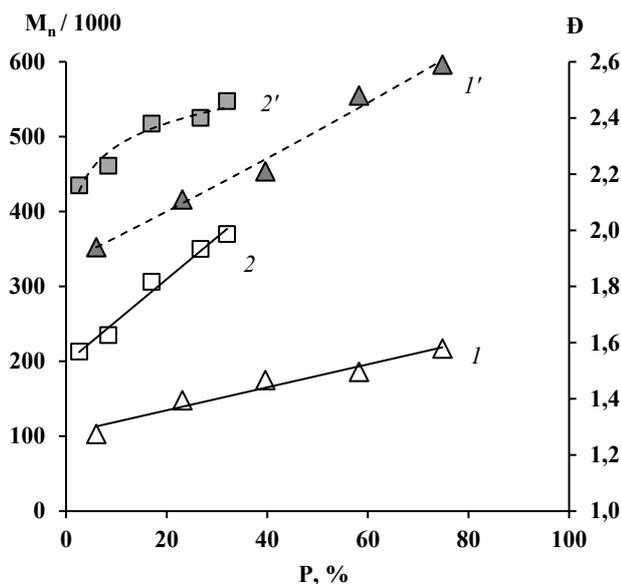
а

б

**Рисунок 43.** Раствор НС с ТББ и  $Vu_3N$  в воде и бензоле:  
а - до облучения; б - после облучения  $\lambda \sim 400-700$  нм в течение 5 минут.

Согласно литературным данным, время жизни катионной и нейтральной форм НС в возбужденном состоянии составляет в среднем  $\sim 1.1$  и  $\sim 3.8$  пс соответственно [179]. При снижении полярности среды наблюдается увеличение данных величин [170]. Способность  $Vu_3N$  в условиях облучения к донированию протонов или электронов также находится в зависимости от полярности растворителя. Для минимизации роли растворителя проведена полимеризация в диоксане (ДО) (рис.44).

Установлено, что процессы в ДО протекают быстрее, чем в ДМСО. Однако и в ДМСО, и в ДО при использовании света  $\lambda_{max} \sim 450/510$  нм выход ПММА не превышает  $\sim 40\%$ . При облучении общим белым светом конверсия также достигает  $\sim 80\%$ . Численные значения ММ образцов ПММА, полученных в среде ДО, оказываются выше, чем аналогичные величины, синтезированные в ДМСО (рис. 41б, зависимость 2, рис. 44, зависимость 1). В отличие от процесса в ДМСО, параметр  $\bar{M}$  получаемых в ДО образцов составляет на начальном этапе  $\sim 2.0$  и возрастает по ходу процесса.



**Рисунок 44.** Зависимость  $M_n$  и  $\bar{D}$  ПММА от конверсии мономера.  
 Облучение  $\lambda$ , нм: 1, 1' - 400-700; 2, 2' - 450 / 510.  
 Объемное соотношение MMA / ДО = 1 / 1.  
 Соотношение MMA / ЭБИБ / **НС** /  $\text{Cu}_3\text{N}$  = 100 / 1 / 0.01 / 0.5.

Таким образом, системы **НС** / броморганическое соединение и **НС** / броморганическое соединение / амин в условиях облучения видимым светом инициируют полимеризацию MMA. Однако параллельное протекание нескольких реакций с участием компонентов данных каталитических композиций препятствует эффективному протеканию процесса по схеме MF ATRP.

## II.8. Фотополимеризация метилметакрилата с участием систем на основе фенотиазина и броморганических соединений

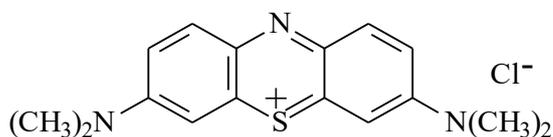
Как указывалось в литературном обзоре (см. глава I), одним из первых гетероциклических катализаторов, успешно применяемых для синтеза полимеров в контролируемом режиме по схеме MF ATRP, стал N-(фенил)-фенотиазин (РТН) [112]. Основным его недостатком являлась необходимость внесения в достаточно высоких концентрациях ( $\sim 0.1$  мол.% и более). Для повышения эффективности фенотиазиновых катализаторов потребовалась их существенная трансформация. Как правило, для увеличения коэффициентов молярной экстинкции вводились донорные заместители (арильные,

фторсодержащие и т.д.). Круг N-(арил)фенотиазинов, способных выступать фотокатализаторами, значительно расширился [92], но РТН по-прежнему нередко используется для синтеза полимеров по механизму переноса атома.

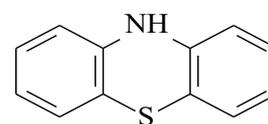
В то же время среди соединений тиазинового ряда, имеющих высокие значения коэффициентов поглощения и не требующих дополнительной модификации, несомненный интерес представляют промышленные красители. Большинство из них коммерчески доступны и широко используются как индикаторы в медицинской и аналитической химии [123, 180-183].

В этой связи следующим этапом работы стало изучение процессов полимеризации MMA в условиях MF ATRP с окислительным и восстановительным циклом гашения возбужденного состояния катализатора с участием метиленового синего (*МС*).

Фактически *МС* является катионным производным фенотиазина (*ФТ*), который также был использован нами в качестве катализатора MF ATRP для сопоставления получаемых результатов.



3,7-бисдиметиламинофенотиазин хлорид (метиленовый синий, *МС*)



10H-добензо-[b,e]-1,4-тиазин, (фенотиазин, *ФТ*)

Следует отметить, что *ФТ* и *МС* апробированы в роли катализатора MF ATRP ранее [112, 168]. При этом *ФТ* в концентрации 0.1 мол.% оказался способен к иницированию процесса в диметилацетамиде, но малоэффективен в плане осуществления контроля молекулярно-массовых характеристик полимеров [168]. В случае же *МС* в аналогичных количествах при облучении белым светом *полимер не был получен* [112, 184]. Эти факты могут быть следствием преобладания ингибирования полимеризации *ФТ* и *МС* при вводимых концентрациях [185-187].

Однако известно, что *МС* применяется в составе трехкомпонентных иницирующих систем типа фотосенсибилизатор / амин / йодониевая соль при гомо- и сополимеризации гидроксиэтилметакрилата [26, 126, 188-191]. Кроме того, есть примеры реакций, в которых *МС* успешно заменяет металлоорганические соединения в фотокаталитических органических синтезах [128-129, 192-193].

Таким образом, сведения о каталитической активности *МС* в различных процессах, в том числе полимеризационных, достаточно противоречивы и требуют дополнительных исследований.

*Полимеризация метилметакрилата с участием фенотиазина и  
броморганических соединений в условиях облучения*

Результаты изучения фотополимеризации в присутствии *ФТ* и броморганических инициаторов представлены в **табл. 15**. Установлено, что влияние систем *ФТ* / R-Br на процессы фотополимеризации определяется составом инициатора и областью спектра воздействующего облучения.

**Таблица 15.** Полимеризация ММА в условиях облучения. Объемное соотношение ММА / ДМСО = 1 / 1. Время синтеза 2.5 часа.

№	$\lambda_{\max}$ , нм	R-Br	Амин	ММА / R-Br / <i>ФТ</i> / амин	P, %	$M_n$ , кДа	Đ
1	365	ЭБФК	-	100 / 1 / 0.01 / 0	30	40	1.74
2		ФЭБ	-	100 / 1 / 0.01 / 0	22	83	2.37
3		ТББ	-	100 / 1 / 0.01 / 0	18	100	2.59*
4		ЭБИБ	-	100 / 1 / 0.01 / 0	29	100	2.18
5				$Bu_3N$	100 / 1 / 0.01 / 0.5	15**	102
6	400-700	ЭБФК	-	100 / 1 / 0.01 / 0	19	5.3	1.84
7		ФЭБ	-	100 / 1 / 0.01 / 0	1	21	2.41
8		ТББ	-	100 / 1 / 0.01 / 0	2	18	3.89*
9		ЭБИБ	-	100 / 1 / 0.01 / 0	15	102	1.83
10				$Bu_3N$	100 / 1 / 0.01 / 0.5	59**	137

\* 2 моды; \*\* 2 часа.

Согласно представленным данным, введение 0.01 мол.% *ФТ* при облучении светом с  $\lambda_{\max} \sim 365$  нм практически не влияет на конверсию ММА

за заданный промежуток времени при иницировании ЭБФК и ФЭБ (табл. 15, примеры 1-2). Выходы ПММА и характеристики получаемых образцов ПММА остаются сопоставимыми с процессами с участием одного инициатора (табл. 10). В случае ТББ и ЭБИБ использование 0.01 мол.%  $\Phi T$  способствует иницированию полимеризации ММА (табл. 15, примеры 3-4). Однако значения  $\bar{D}$  остаются достаточно высокими, что не соответствует критериям процессов идеальной контролируемой полимеризации.

При облучении общим белым светом  $\Phi T$  оказывает ингибирующий эффект на полимеризацию ММА, иницируемую ЭБФК, ФЭБ или ТББ (табл. 15, пример 6-8). Увеличение выходов ПММА относительно процессов с участием одного инициатора наблюдается только для сочетания  $\Phi T$  с ЭБИБ (табл. 15, пример 9).

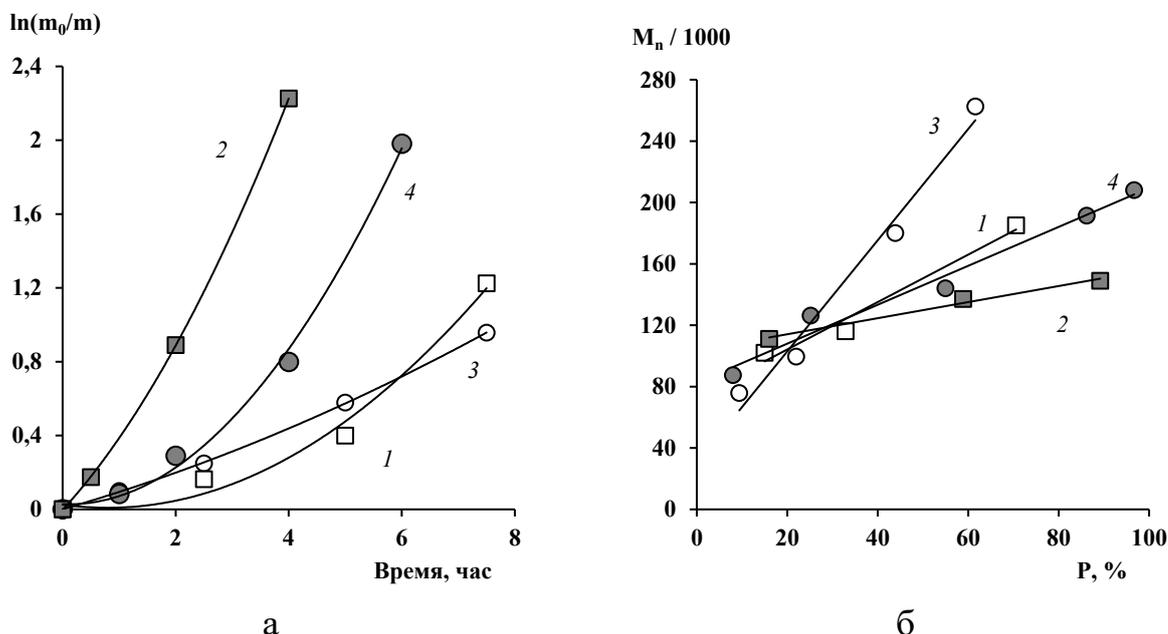
На примере  $Vu_3N$  показано, что введение электронодонорной добавки значительно увеличивает выходы ПММА при полимеризации, иницируемой  $\Phi T$  / ЭБИБ, во всем исследуемом диапазоне длин волн (табл. 15, примеры 5, 10). Таким образом, в используемых концентрациях  $\Phi T$  выступает катализатором MF ATRP, предположительно, по типу и окислительного, и восстановительного гашения возбужденного состояния катализатора.

На рис. 45 представлены графики зависимостей выхода ПММА от времени облучения в полулогарифмических координатах и  $M_n$  от конверсии мономера.

Общая скорость полимеризации ММА в присутствии  $Vu_3N$  выше, чем без него как при облучении общим белым светом (рис. 45а, зависимости 1-2), так и при облучении светом с  $\lambda_{max} \sim 365$  нм (рис. 45а, зависимости 3-4). Выходы ПММА достигают  $\sim 80-90\%$ .

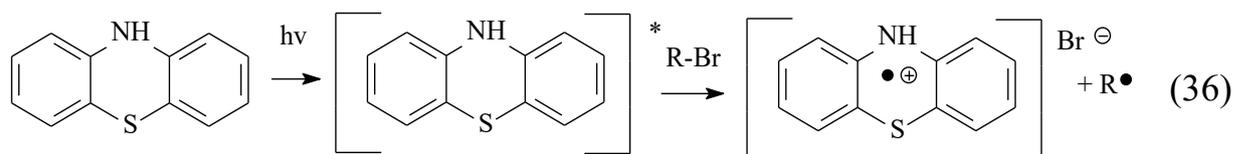
В исследуемом диапазоне конверсий наблюдается линейный рост  $M_n$  образцов ПММА с увеличением степени превращения мономера (рис. 45б). Введение  $Vu_3N$  способствует снижению численных значений  $M_n$  как при использовании общего белого света, так и света с  $\lambda_{max} \sim 365$  нм. Пропорциональный рост  $M_n$  с увеличением конверсии сохраняется (рис. 45б,

зависимости 1-2, 3-4). Значения  $\bar{D}$  при облучении общим белым светом остаются  $\sim 1.8-2.0$  вне зависимости от наличия амина, в случае же УФ-облучения данный параметр увеличивается с  $\sim 2.0$  до  $\sim 2.8$ .



**Рисунок 45.** Зависимость  $\ln(m_0/m)$  MMA от времени синтеза (а) и  $M_n$  ПММА от конверсии мономера (б). Объемное соотношение MMA / ДМСО = 1 / 1. Облучение  $\lambda$ , нм: 1, 2 - 400-700; 3, 4 - 365. Соотношение MMA / ФТ / ЭБИБ /  $\text{Bu}_3\text{N}$ : 1, 3 - 100 / 1 / 0.01 / 0; 2, 4 - 100 / 1 / 0.01 / 0.5.

Таким образом, **ФТ** даже при использовании в низких концентрациях в сочетании с броморганическими соединениями инициирует полимеризацию MMA и при УФ-облучении, и при применении белого света. Отрыв атома галогена и образование радикалов, инициирующих полимеризацию, по-видимому, происходит по схеме:



Однако обратной деактивации растущих радикалов в данном случае либо не происходит, либо её вклад незначителен и сопоставим с вкладом побочной реакции ингибирования [163-164].

## II.9. Фотополимеризация метилметакрилата с участием систем на основе метиленового синего и броморганических соединений

Установлено, что *МС* в присутствии броморганических соединений как источников углеродцентрированных радикалов способен катализировать полимеризацию ММА в условиях фотооблучения. (табл. 16). Так, при облучении светом с  $\lambda_{\max} \sim 365$  нм за 2.5 часа выходы ПММА составляют  $\sim 20\%$  (табл. 16, примеры 1-8). В условиях облучения общим белым светом инициирование полимеризации системой *МС* / R-Br наблюдается для всех используемых броморганических соединений (табл. 16, примеры 9-19).

**Таблица 16.** Полимеризация ММА в условиях облучения. Объёмное соотношение ММА / ДМСО = 1 / 1. Время синтеза 2.5 часа.

№	$\lambda_{\max}$ , нм	R-Br	ММА / R-Br / <i>МС</i>	P, %	$M_n$ , кДа	Đ
1	365	ЭБФК	100 / 1 / 0.1	8	28	2.60*
2			100 / 1 / 0.01	13	86	1.92
3		ФЭБ	100 / 1 / 0.01	8	148	1.70
4		ТББ	100 / 1 / 0.01	2	100	1.61
5		CBr <sub>4</sub>	100 / 1 / 0.1	2	9.7	2.03
6			100 / 1 / 0.01	45*	20	2.09
7		ЭБИБ	100 / 1 / 0.01	9	175	1.80
8			100 / 1 / 0.001	10	221	2.30
9	400-700		ЭБФК	100 / 1 / 0.1	16	19
10		100 / 1 / 0.01		44	63	2.20
11		ФЭБ	100 / 1 / 0.01	34	148	1.89
12		ТББ	100 / 1 / 0.1	10	13	2.42
13			100 / 1 / 0.01	37	36	2.03
14		CBr <sub>4</sub>	100 / 1 / 0.1	38	25	2.09
15			100 / 1 / 0.01	79	17	2.31
16			100 / 1 / 0.001	32	83	1.87
17		ЭБИБ	100 / 1 / 0.1	-	-	-
18			100 / 1 / 0.01	44**	144	1.80
19	100 / 1 / 0.001		18	218	2.30	

\*2 моды.

\*\*2 часа.

Снижение количества *МС* до 0.01 мол.% приводит к росту выхода ПММА (табл. 16, примеры 1-2, 5-6, 9-10, 12-13, 14-15 и 17-18). Следует отметить, что выходы ПММА в случае использования *МС* / CBr<sub>4</sub> и *МС* /

ЭБИБ экспоненциально зависят от концентрации *МС* (табл. 16, примеры 14-16 и 20-22): дальнейшее снижение концентрации *МС* до 0.001 мол.% способствует снижению выходов полимера и увеличению значений их ММ (табл. 16, примеры 15-16 и 17-19). По-видимому, *МС*, как и *ФТ* (см. табл. 15), выступает не только как компонент иницирующей системы, но и как ингибитор полимеризации [194-195]. При этом на эффективность *МС* в той или иной роли в значительной степени влияет природа инициатора.

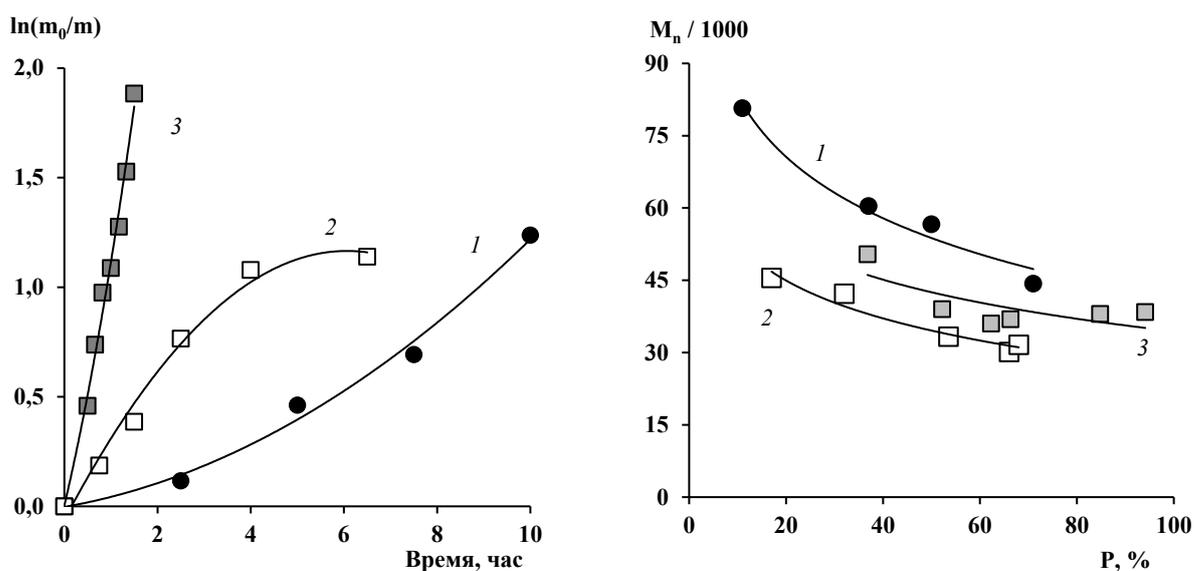
Согласно полученным результатам, в условиях облучения сочетание *МС* с броморганическими соединениями позволяет синтезировать ПММА с конверсией до 80%. Влияние количественного соотношения компонентов системы на ММХ полимера указывает на иницирование полимеризации именно при взаимодействии *МС* и R-Br. В то же время экстремальная зависимость выходов полимера от концентрации *МС* (табл. 16) свидетельствует об участии *МС* не только в процессе иницирования, но и других стадиях полимеризации.

Для более подробных исследований влияния каталитической системы *МС* / броморганическое соединение было выбрано соотношение мономер / инициатор / *МС*, равное 100 / 1 / 0.01.

*Синтез полиметилметакрилата с участием системы метиленовый синий / четырехбромистый углерод и метиленовый синий / трет-бутилбромид*

На рисунке 46а представлены зависимости выхода ПММА полученного с участием систем *МС* /  $CBr_4$  от времени синтеза в полулогарифмических координатах. Как видно из представленных данных, введение *МС* увеличивает общую скорость полимеризации, относительно процессов с участием одного  $CBr_4$  (рис. 46а, зависимости 1 и 2). Выход ПММА не превышает ~ 70%. Дополнительное введение электродонорной добавки ( $Bu_3N$ ) приводит к росту скорости процесса, при этом выходы ПММА близки к предельным значениям (рис. 46а, зависимость 3).

Закономерности изменения молекулярно-массовых характеристик ПММА, синтезированного с участием  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{МС} / \text{CBr}_4$  и  $\text{МС} / \text{CBr}_4 / \text{Vu}_3\text{N}$ , аналогичны. Значения ММ образцов, полученных с участием одного  $\text{CBr}_4$ , снижаются по ходу процесса (рис. 46б, зависимость 1). Введение и  $\text{МС}$ , и  $\text{МС}$  в сочетании с  $\text{Vu}_3\text{N}$  приводит к уменьшению численных значений  $M_n$ , однако тенденция к их снижению сохраняется (рис. 46б, зависимости 2 и 3).



**Рисунок 46.** Зависимость  $\ln(m_0/m)$  ММА от времени синтеза (а) и  $M_n$  ПММА от конверсии мономера (б). Объемное соотношение ММА / ДМСО = 1 / 1. Облучение  $\lambda \sim 450/510$  нм.

Соотношение ММА /  $\text{CBr}_4$  /  $\text{МС}$  /  $\text{Vu}_3\text{N}$ :

1 - 100 / 1 / 0 / 0; 2 - 100 / 1 / 0.01 / 0; 3 - 4 - 100 / 1 / 0.01 / 0.5.

При использовании  $\text{МС} / \text{ЭБФК}$  и  $\text{МС} / \text{ФЭБ}$  также наблюдается снижение ММ образцов ПММА с увеличением конверсии ММА.

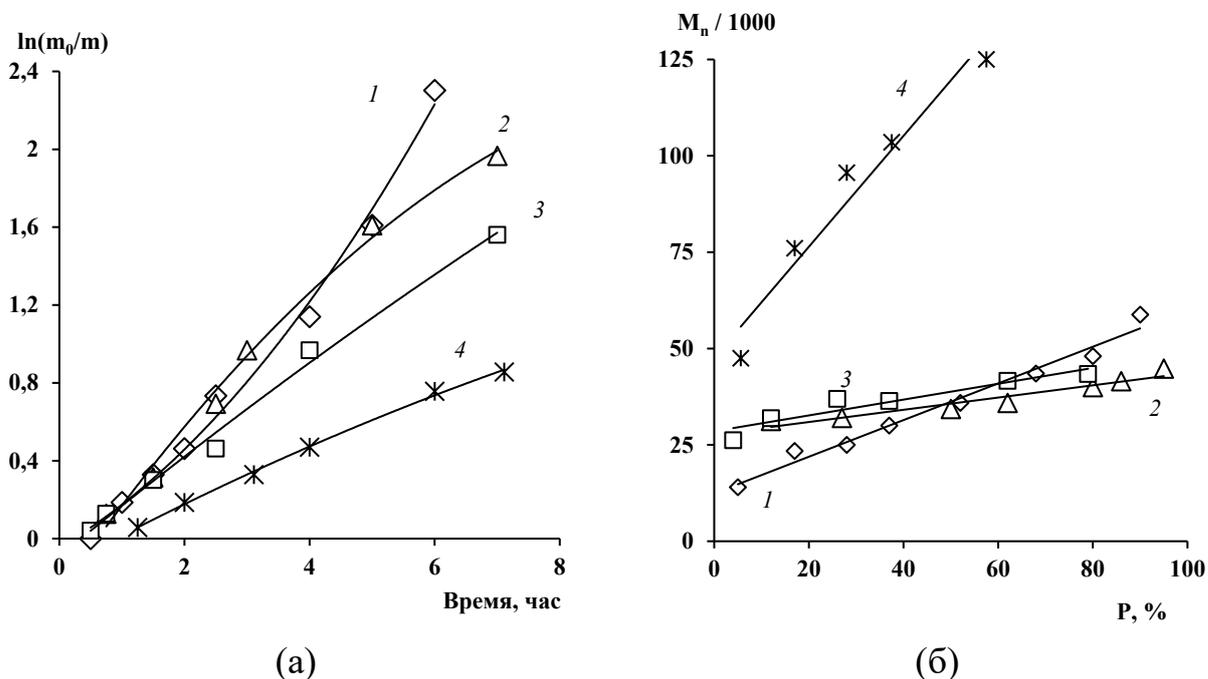
Иные закономерности обнаружены при полимеризации ММА с участием систем  $\text{МС} / \text{ТББ}$  (рис. 47).

Под воздействием света видимой области спектра ТББ, также как и  $\text{CBr}_4$ , инициирует полимеризации ММА, при этом численные значения ММ по ходу процесса снижаются (см. главу II.6). Однако добавление  $\text{МС}$  приводит к снижению выходов полимера относительно процессов с участием одного инициатора (табл. 16).

На **рис. 47а** представлены зависимости выхода ПММА в полулогарифмических координатах от времени синтеза.

Как следует из представленных данных, выход ПММА, полученный с участием системы *МС* / ТББ, достигает ~ 80% за 7 часов (**рис. 47а, зависимость 3**). При этом процесс характеризуется линейным ростом ММ с конверсией мономера в интервале 25-45 кДа (**рис. 47б, зависимость 3**). Следует отметить, что образцы ПММА полученные с участием одного ТББ, характеризуются бимодальными кривыми ММР (**рис. 36б**). Добавление *МС* приводит к снижению значения  $\bar{D}$  с 2.4 до 2.0.

Введение в полимеризационную систему восстановителей (муравьиной кислоты (*МК*) или глюкозы) увеличивает общую скорость процесса (**рис. 47а, зависимости 1-2**) и несколько изменяет значения ММ ПММА (**рис. 47б, зависимости 1-2**). При этом линейный рост  $M_n$  с увеличением конверсии сохраняется.



**Рисунок 47.** Зависимость  $\ln(m_0/m)$  ММА от времени синтеза (а) и  $M_n$  ПММА от конверсии мономера (б). Облучение  $\lambda \sim 400-700$  нм.

Объемное соотношение ММА / ДМСО = 1 / 1.

Соотношение ММА / ТББ / МС / восстановитель:

1, 2 - 100 / 1 / 0.01 / 0.5; 3 - 100 / 1 / 0.01 / 0; 4 - 100 / 1 / 0.01 / 1.

Восстановитель: 1 - глюкоза; 2 - МК; 4 -  $^i\text{PrNH}_2$

При введении в полимеризат  ${}^1\text{PrNH}_2$  наблюдается снижение предельной степени превращения мономера: выход ПММА не превышает  $\sim 65\%$  (рис. 47а, зависимость 4).  $M_n$  по ходу процесса пропорционально возрастают в интервале 50-125 кДа (рис. 47б, зависимость 4). При этом значения  $\bar{D}$  увеличиваются с  $\sim 1.6$  до  $\sim 2.2$ .

Как известно, МС является ионным соединением и существует в нескольких редокс-состояниях: окисленной (МС<sup>+</sup>), полувосстановленной (МС $\bullet$ ) и восстановленной лейко-форме (ЛМС). В растворе, как правило, формы МС находятся в равновесии, однако количество МС<sup>+</sup> значительно преобладает. Следовательно, восстановители различного типа могут оказывать влияние и на кинетические закономерности полимеризации ММА, и на ММ образцов ПММА синтезированных с участием системы МС / ТББ.

Для оценки влияния количественного соотношения редокс-форм МС были исследованы процессы полимеризации ММА с использованием восстановителей различной природы. Изучение влияния природы восстановителя проводилось на примере ЭБИБ как источника углеродцентрированных радикалов для исключения вклада дополнительного инициирования со стороны броморганического соединения.

*Синтез полиметилметакрилата с участием системы метиленовый синий /  
этил-2-бромизобутират / восстановитель*

Как и ожидалось, кинетические закономерности полимеризации при введении восстановителей и характер изменения молекулярно-массовых характеристик получаемого ПММА зависят от области спектра, применяемой для облучения, а также от природы восстановителя (табл. 17).

Так, введение АК приводит к полному восстановлению МС до ЛМС, что подтверждается обесцвечиванием реакционной среды под облучением. Увеличение общей скорости полимеризации пропорционально росту концентрации АК наблюдается при использовании для облучения света и с  $\lambda_{\text{max}} \sim 365$  нм, и с  $\lambda \sim 400-700$  нм. Численные значения ММ ПММА не зависят

от концентрации вводимой АК и области спектра (табл. 17, примеры 2-4 и 19-21).

**Таблица 17.** Влияние природы восстановителя на процессы фотополимеризации ММА в присутствии МС. Объемное соотношение мономер / ДМСО = 1 / 1.

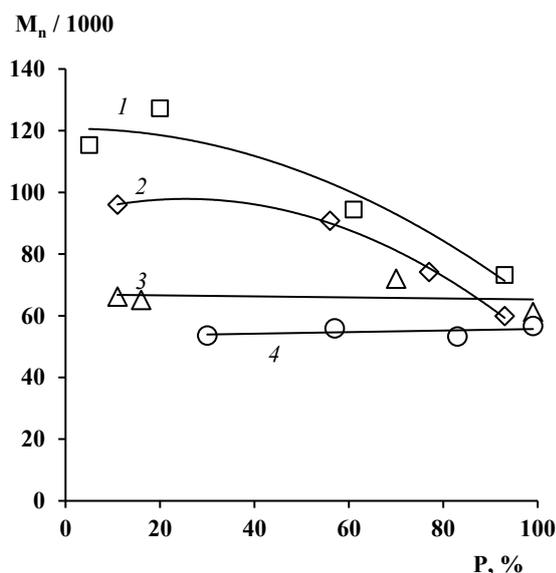
№	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	Восстановитель	ММА / ЭБИБ / МС / восстановитель	Время, ч	Р, %	$M_n$ , кДа	Д
1	365	-	100 / 1 / 0.01 / 0	2.5	9	175	1.8
2		АК	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	67	64	2.2
3			100 / 1 / 0.01 / 5	2.5	99	61	1.6
4			100 / 1 / 0.1 / 5	2.5	99	57	1.7
5		<i>i</i> PrNH <sub>2</sub>	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	2	43	2.5
6			100 / 1 / 0.01 / 5	2.5	6	97	1.7
7		PhNH <sub>2</sub>	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	8	168	1.9
8		( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> NH	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	5	119	2.0
9		Ph <sub>2</sub> NH	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	12	105	1.9
10		PhN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	9	230	1.9
11		Ph <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub>	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	24	177	1.9
12		Ph <sub>3</sub> N	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	30	46	1.8
13		Bu <sub>3</sub> N	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	29	96	1.8
14			100 / 1 / 0.01 / 5	2.5	24	92	1.9
15		Et <sub>3</sub> N	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	30	80	1.9
16		ТЭА	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	33	91	1.9
17		PMDETA	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	29	60	1.6
18	400-700	-	100 / 1 / 0.01 / 0	3	12	178	2.0
19		АК	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	61	58	1.6
20			100 / 1 / 0.01 / 1	2.5	76	59	1.7
21			100 / 1 / 0.01 / 5	2.5	93	60	1.8
22		<i>i</i> PrNH <sub>2</sub>	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2	38	92	1.7
23		OctNH <sub>2</sub>	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	37	153	2.0
24		PhNH <sub>2</sub>	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	41	110	1.9
25		( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub> NH	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	12	134	2.0
26		Ph <sub>2</sub> NH	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	25	205	1.9
27		PhN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	39	201	1.9
28		Ph <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub>	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	32	181	2.0
29		Ph <sub>3</sub> N	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	61	58	1.6
30		Bu <sub>3</sub> N	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	95	43	1.9
31		Et <sub>3</sub> N	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2	75	78	1.8
32		ТЭА	100 / 1 / 0.01 / 0.5	1.3	56	78	1.8
33		PMDETA	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	60	86	1.9
34		bipy	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	53	144	1.8

При облучении и общим белым светом, и светом с  $\lambda_{\max} \sim 450/510$  нм значения  $M_n$  по ходу полимеризации снижаются (**рис. 48**, зависимости 1-2), что свойственно процессам с участием одного инициатора (**см. главы II. 5 и II. 6**).

В случае же УФ-облучения выход ПММА достигает предельного значения даже при 0.1 мол.% МС, при этом с увеличением конверсии  $M_n$  не изменяется (**рис. 48**, зависимости 3-4). По-видимому, в используемых условиях АК является дополнительным источником иницирующих радикалов.

Установлено, что влияние аминов на кинетические закономерности полимеризации ММА, иницируемой системой МС / ЭБИБ, и молекулярно-массовые характеристики ПММА зависят, преимущественно, от их состава (**табл. 17**).

Так,  $iPrNH_2$  и  $(iPr)_2NH$  снижают выходы ПММА и при УФ-облучении, и под воздействием видимого света. При этом значения  $M_n$  оказываются ниже, чем для процессов без восстановителя (**табл. 17**, примеры 22 и 25).



**Рисунок 48.** Зависимость  $M_n$  ПММА от конверсии мономера.

Облучение  $\lambda$ , нм: 1 - 450/510; 2 - 400-700; 3-4 - 365.

Соотношение ММА / ДМСО = 1 / 1 (v/v).

Соотношение ММА / ЭБИБ / МС / АК:

1-3 - 100 / 1 / 0.01 / 5; 4 - 100 / 1 / 0.1 / 5.

Выход ПММА и его молекулярно-массовые характеристики при введении 0.5 мол.% PhNH<sub>2</sub> практически не изменяются ни при использовании УФ-облучении, ни при воздействии белого света. В случае же остальных ароматических аминов их роль будет определяться количеством фенильных групп. Так, при облучении светом с  $\lambda_{\max} \sim 365$  нм последовательное увеличение числа фенильных заместителей и в ряду PhNH<sub>2</sub> – Ph<sub>2</sub>NH – Ph<sub>3</sub>N, и для PhN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – Ph<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub> – Ph<sub>3</sub>N способствует увеличению выходов ПММА. Наблюдаемое снижение  $M_n$  указывает на стимулирование реакции инициирования полимеризации. При использовании «циан» света ароматические амины вне зависимости от их состава снижают выходы полимера (**табл. 17, примеры 24, 26-29**). Численные значения ММ образцов ПММА, как правило, возрастают.

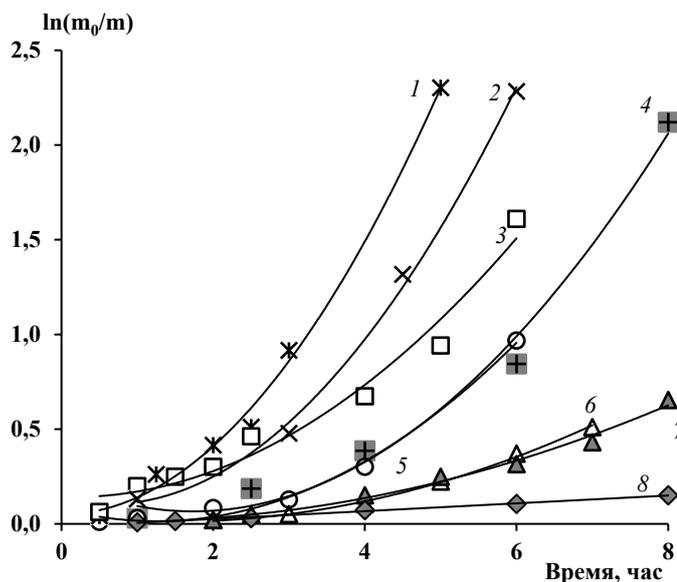
Третичные алкиламины увеличивают общую скорость полимеризации ММА, иницируемой системами МС / ЭБИБ вне зависимости от их строения и длины волны используемой для облучения (**табл. 17, примеры 30-32**). Снижение значений  $M_n$  наблюдается только при использовании видимого света. Таким образом, в области видимого света третичные амины увеличивают иницирующую способность системы МС / ЭБИБ.

Использование пентаметилдиэтилентриамина (PMDETA) и 2,2'-бипиридила (bipy) также способствует увеличению скорости и снижению численных значений ПММА (**табл. 18, примеры 33-34**).

Кинетические закономерности полимеризации ММА при введении аминов различного состава в условиях облучения светом с  $\lambda_{\max} \sim 450/510$  нм представлены на **рис. 49**.

Третичные алкиламины (Et<sub>3</sub>N, ТЭА, Bu<sub>3</sub>N) и триамин (PMDETA) существенно увеличивают скорость полимеризации ММА и снижают время достижения высоких степеней превращения мономера (**рис. 49, зависимости 1-3**). Введение смешанных алкилфениламинов PhN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Ph<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub> не влияет на скорость полимеризации ММА, но увеличивает предельную степень превращения мономера (**рис. 49, зависимость 4**). Использование же

0.5 мол.%  $\text{Ph}_3\text{N}$  или  $\text{Ph}_2\text{NH}$  приводит к снижению степени превращения ММА, за 8 часов она не превышает 25 % (рис. 49, зависимость 8). Введение первичных и вторичных  $\text{OctNH}_2$ ,  $\text{PhNH}_2$ ,  ${}^i\text{PrNH}_2$  и  ${}^i\text{Pr}_2\text{NH}$  в концентрации 0.5 мол.% снижают общую скорость полимеризации (рис. 49, зависимости 6-7).

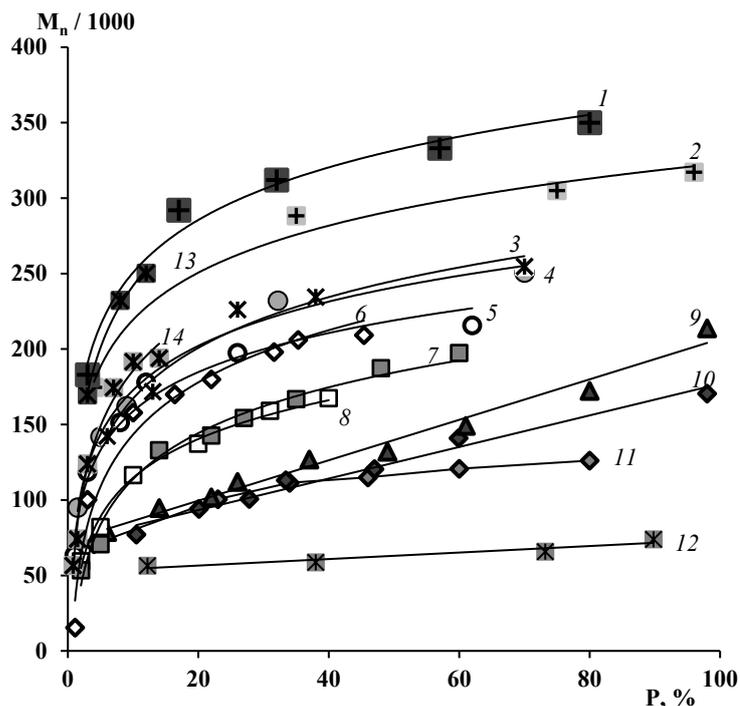


**Рисунок 49.** Зависимость  $\ln(m_0/m)$  ММА от времени синтеза. Объемное соотношение ММА / ДМСО = 1 / 1. Облучение  $\lambda \sim 450/510$  нм. Соотношение ММА / ЭБИБ / МС / амин: 1-4, 6-8 - 100 / 1 / 0.01 / 0.5; 5 - 100 / 1 / 0.01 / 0. Амины: 1 - ТЭА, 2 - PMDETA, 3 -  $\text{Et}_3\text{N}$ , 4 -  $\text{PhN}(\text{CH}_3)_2$ ; 6 -  ${}^i\text{PrNH}_2$ , 7 -  $({}^i\text{Pr})_2\text{NH}$ , 8 -  $\text{Ph}_2\text{NH}$ .

Интересным оказалось влияние строения амина на молекулярно-массовые характеристики ПММА. Зависимость  $M_n$  ПММА, синтезируемого с применением МС / ЭБИБ, имеет 2 участка с разным темпом роста ММ (рис. 50, зависимость 5). Значения  $\bar{M}$  при этом от конверсии мономера не зависят и остаются  $\sim 1.9-2.0$ .

Ароматические амины, несмотря на различие во влиянии на кинетические закономерности полимеризации ММА (рис. 49), вне зависимости от их состава увеличивают  $M_n$  образцов ПММА относительно процесса без добавок (рис. 50, зависимости 1-3, 13-14). Последовательный рост числа Ph-заместителей в ряду  $\text{PhNH}_2$  -  $\text{Ph}_2\text{NH}$  -  $\text{Ph}_3\text{N}$  и для алкилфенильных аминов  $\text{PhN}(\text{CH}_3)_2$  -  $\text{Ph}_2\text{NCH}_3$  -  $\text{Ph}_3\text{N}$  способствует

увеличению численных значений ММ. Наличие двух участков с разным темпом роста ММ сохраняется (рис. 50, зависимости 1-3). При этом до 10-15% конверсии наблюдается не только резкое возрастание ММ получаемых образцов ПММА, но и увеличение значений их  $\bar{D}$  с  $\sim 1.5$  до  $\sim 2.0-2.2$ , которые в дальнейшем не изменяются. Аналогичный вид кривой наблюдается и в случае применения *bipy* (рис. 50, зависимость 4).



**Рисунок 50.** Зависимость  $M_n$  ПММА от конверсии мономера. Объемное соотношение MMA / ДМСО = 1 / 1. Облучение  $\lambda \sim 450/510$  нм.

Соотношение MMA / ЭБИБ / МС / амин:

1-4, 6-14 - 100 / 1 / 0.01 / 0.5; 5 - 100 / 1 / 0.01 / 0.

Амины:

1 – Ph<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>; 2 – PhN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 3 – PhNH<sub>2</sub>; 4 – *bipy*; 6 – OctNH<sub>2</sub>; 7 – (iPr)<sub>2</sub>NH; 8 – <sup>i</sup>PrNH<sub>2</sub>; 9 – Et<sub>3</sub>N; 10 – Bu<sub>3</sub>N; 11 – ТЭА; 12 – PMDETA; 13 – Ph<sub>2</sub>NH; 14 – Ph<sub>3</sub>N.

Алифатические амины, как правило, снижают значения  $M_n$  образцов ПММА относительно процесса без добавок (рис. 50, зависимости 6-12). Закономерности изменения ММ в течение времени синтеза определяются составом амина. Так, зависимость  $M_n$  от конверсии для образцов полимера, полученного при использовании МС / ЭБИБ / OctNH<sub>2</sub>, совпадает с зависимостью, характерной для полимеризации с участием только МС /

ЭБИБ (**рис. 50**, зависимости 5-6). В отличие от  $\text{OctNH}_2$ ,  ${}^i\text{PrNH}_2$  снижает не только скорость полимеризации (**рис. 49**), но и значения  $M_n$  образцов ПММА относительно процесса без добавок (**рис. 50**, зависимость 8). Следует отметить, что по ходу полимеризации  $\bar{D}$  образцов ПММА, получаемых при введении  $\text{OctNH}_2$ ,  ${}^i\text{PrNH}_2$  и  ${}^i\text{Pr}_2\text{NH}$  плавно возрастают от  $\sim 1.4$  до  $\sim 2.0$ .

Увеличение разветвленности алкильного заместителя, количества заместителей и аминогрупп в алкилаmine способствует снижению  $M_n$  образцов ПММА. Различие в темпах нарастания  $M_n$  на обоих участках зависимости  $M_n$  от конверсии сглаживается, и при использовании  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{Bu}_3\text{N}$  и PMDETA уже в концентрации 0.5 мол.% они приобретают линейный вид (**рис. 50**, зависимости 9-12).

График зависимости  $M_n$  ПММА от конверсии мономера при использовании ТЭА имеет 2 участка. До конверсии  $\sim 40\%$  наблюдается линейный рост, при этом практически совпадает с аналогичными зависимостями, получаемыми при введении  $\text{Bu}_3\text{N}$  и  $\text{Et}_3\text{N}$  (**рис. 50**, зависимости 9-11). Однако в дальнейшем изменения  $M_n$  не происходит. Значения  $\bar{D}$  образцов ПММА при введении  $\text{Bu}_3\text{N}$  и  $\text{Et}_3\text{N}$  не зависят от конверсии мономера и остаются  $\sim 1.8$ , в случае ТЭА монотонно возрастают от  $\sim 1.7$  до  $\sim 2.1$ .

Таким образом, система *МС* / ЭБИБ / амин в условиях облучения видимым светом способствует не только инициированию полимеризации, но и позволяет линейно наращивать  $M_n$  полимера с конверсией мономера.

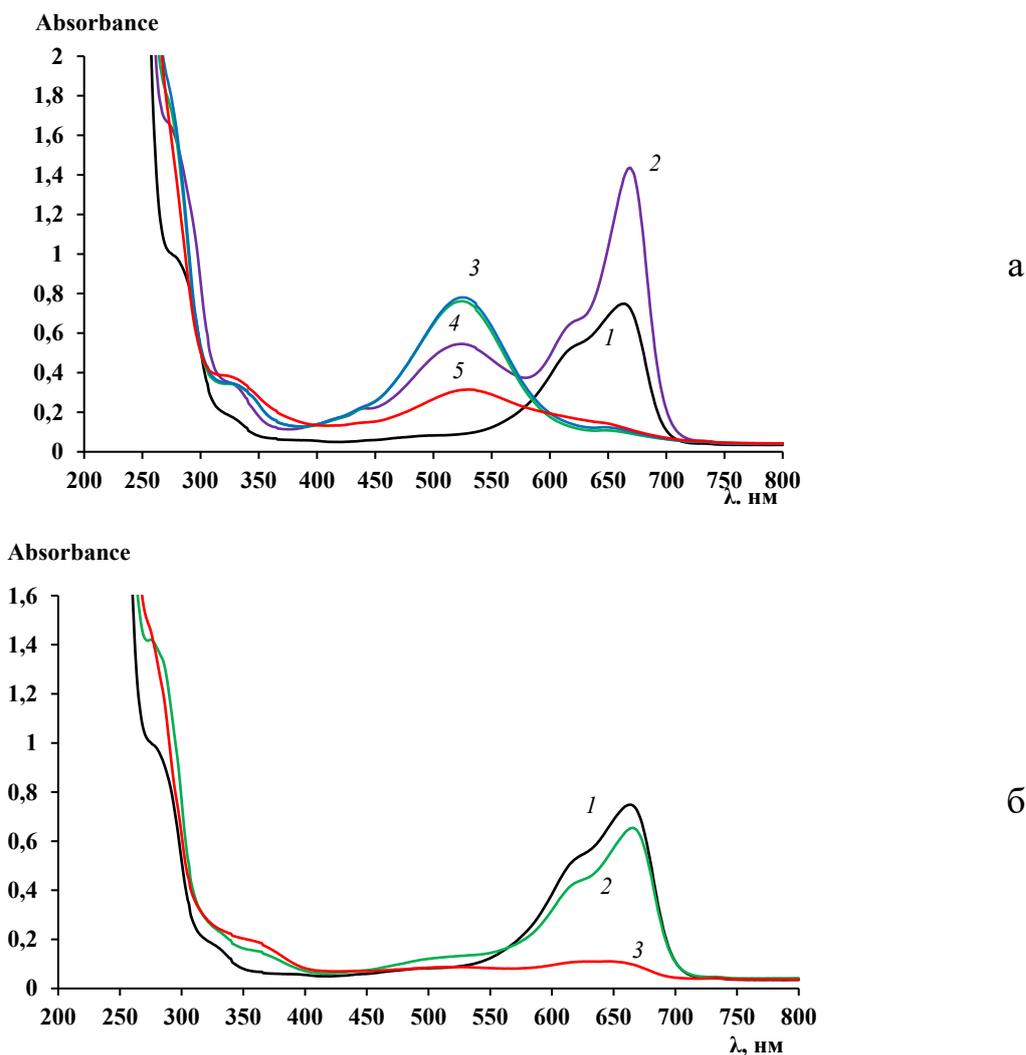
*Механизм взаимодействия компонентов каталитической системы  
метиленовый синий + броморганическое соединение + амин*

*МС* представляет собой ионное соединение с хромофорной группой, способное существовать в нескольких редокс-состояниях. Как правило, выделяют окисленную форму ( $\text{МС}^+$ ), «полувосстановленную» форму (радикал  $\text{МС}^\bullet$ ) и восстановленную лейко-форму ( $\text{ЛМС}$ ). Переход между ними возможен за счет ступенчатого восстановления [196]:



Количественное соотношение мономерных и ассоциированных форм в протонированном и непротонированном состоянии зависит от полярности растворителя, его склонности к образованию водородных связей, а также от наличия электронодонорных добавок.

На **рис. 51** представлены спектры поглощения *МС* в ДМСО, зафиксированные при последовательном добавлении компонентов каталитической системы и облучении.

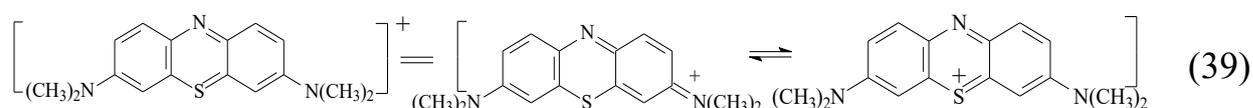


**Рис. 51.** Спектры поглощения *МС* в ДМСО.

- а) 1 - раствор *МС*; 2 - раствор *МС* после добавления  ${}^i\text{PrNH}_2$ ;  
 3 - раствор *МС* с  ${}^i\text{PrNH}_2$  после облучения белым светом в течение 5 минут;  
 4 - облученный раствор *МС* с  ${}^i\text{PrNH}_2$  после добавления ТББ;  
 5 - раствор *МС* с  ${}^i\text{PrNH}_2$  и ТББ после облучения белым светом в течение 5 минут.
- б) 1 - раствор *МС*; 2 - раствор *МС* после добавления  $\text{Vb}_3\text{N}$ ; 3 - раствор *МС* с  $\text{Vb}_3\text{N}$  после облучения белым светом в течение 5 минут.

Спектр *МС* в ДМСО и смеси ДМСО / ММА (при объемном соотношении 1 / 1) аналогичен спектру в воде [197], и имеет классический вид с двумя максимумами в области видимого света и двумя - в УФ-области (рис. 51а, зависимость 1). Полосы с  $\lambda_{\max} \sim 660$ ,  $\sim 610$  и  $\sim 290$  нм соответствуют окисленной форме *МС* в мономерном (*МС*<sup>+</sup>) и димерном (*(2МС)*<sup>2+</sup>) виде, а с  $\lambda_{\max} \sim 330$  нм – восстановленной ЛМС (табл. 18).

Выраженный «хвост» в области 530-600 нм указывает на локализацию заряда в части молекул *МС*<sup>+</sup> на гетероатомном цикле [201]:



Таким образом, в растворе ДМСО до облучения *МС* находится, преимущественно, в окисленной форме.

При введении *i*PrNH<sub>2</sub> раствор *МС* в ДМСО становится фиолетовым. В спектре поглощения наблюдается гиперхромный эффект и появляются новые широкие полосы с  $\lambda_{\max} \sim 430$  и  $\sim 520$  нм (рис. 51а, зависимость 2). После облучения общим белым светом раствор приобретает красный цвет. Полосы с  $\lambda_{\max} \sim 610$  и  $\sim 660$  нм, соответствующие окисленной форме *МС*, исчезают (рис. 51а, зависимость 3). Добавление ТББ не оказывает влияния на цвет раствора и вид спектра. Однако при последующем облучении интенсивность сигнала с  $\lambda_{\max} \sim 520$  нм существенно снижается, а в спектре снова появляется полоса с  $\lambda_{\max} \sim 660$  нм. При полимеризации ММА, инициируемой *МС* / R-Br / *i*PrNH<sub>2</sub>, наблюдается аналогичное изменение окраски реакционной смеси: изначально фиолетовый раствор под воздействием света становится красным, с течением времени интенсивность окраски снижалась, а через несколько часов раствор становился голубым.

При добавлении Вu<sub>3</sub>N синий цвет раствора не изменяется, однако в спектре поглощения наблюдается снижение интенсивности полос с  $\lambda_{\max} \sim 610$  и  $\sim 660$  нм и гиперхромный эффект – для полос с  $\lambda_{\max} \sim 290$  и  $\sim 320$  нм. Кроме того, аналогично спектру с первичным амином, появляется широкая

малоинтенсивная полоса с  $\lambda_{\max} \sim 520$  нм (**рис. 51б**, *зависимость 2*). При облучении раствор *МС* с  $\text{Vb}_3\text{N}$  в ДМСО обесцвечивается за несколько секунд, а после выдерживания в течение 5ти минут сигнал в видимой области спектра практически исчезает. Добавление ТББ с последующим облучением в течение 5-10 минут не приводит к существенному изменению вида спектра или появлению окраски раствора. В условиях полимеризации ММА, фотоинициируемой *МС* / ЭБИБ /  $\text{Vb}_3\text{N}$ , в среде ДМСО также наблюдалось обесцвечивание реакционной среды.

После добавления аминов интенсивность пика с  $\lambda_{\max} \sim 320$  нм несколько возрастает, однако при всех последующих воздействиях наблюдается только его смещение в длинноволновую область. Это может свидетельствовать об образовании в системе N-замещенных производных *МС*.

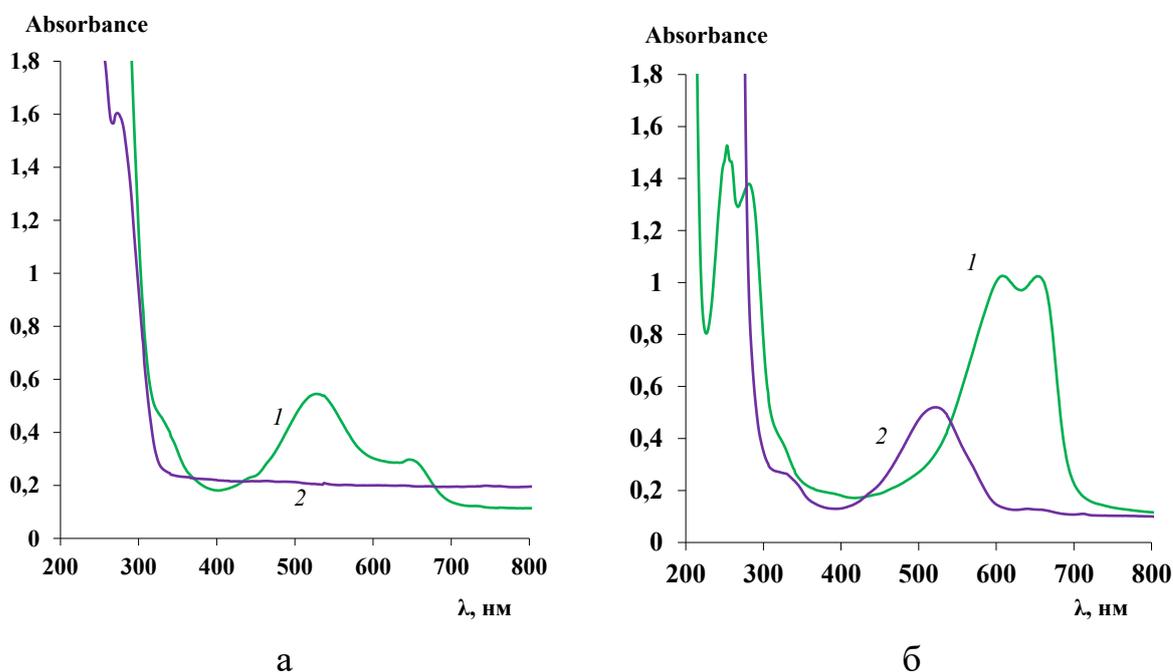
Согласно полученным спектрам поглощения (**рис. 51**) и литературным данным (**табл. 18**), даже в присутствии избытка амина в полимеризационной системе *МС* присутствует во всех 3х редокс-состояниях ( $\text{MS}^+$  /  $\text{MS}^\bullet$  /  $\text{LMS}$ ). Потенциально инициировать процесс полимеризации за счет взаимодействия с R-Br способны все три формы *МС*. При этом очевидно, что их реакционная способность по отношению и к алкилгалогенидам, и полимерным радикалам различна.

Аналогично методике с *НС*, было проведено разделение всех форм *МС* методом экстракции. Спектры поглощения растворов, содержащих продукты реакции *МС* с ТББ и  $\text{Vb}_3\text{N}$  после экстракции, представлены на **рис. 52**.

Как уже указывалось выше, в ДМСО преобладающими формами *МС* являются  $\text{MS}^+$ ,  $\text{MS}^\bullet$  и  $\text{MS}^0$  (**рис. 52а**, *зависимость 1*). После экстракции продуктов взаимодействия *МС* с ТББ и  $\text{Vb}_3\text{N}$  пентаном, в спектре поглощения их раствора в ДМСО сохраняется и количество полос поглощения, и их положение (**рис. 51б**, *зависимость 5*, **рис. 52а**, *зависимость 1*). Спектр поглощения выделенных продуктов в пентане имеет

только один пик с  $\lambda_{\max} \sim 280$  нм, что подтверждает наличие полностью восстановленного ЛМС (рис. 52а, зависимость 2).

Вид спектра поглощения продуктов взаимодействия МС с ТББ и  $\text{Vb}_3\text{N}$  в воде после экстракции представлен на рис. 52б. Наблюдаемые полосы с  $\lambda_{\max} \sim 255, 290, 615$  и  $658$  нм указывают на наличие в растворе МС в окисленной ( $\text{МС}^+$ ,  $(2\text{МС})^{2+}$ ) и восстановленной (ЛМС+) формах (рис. 52б, зависимость 1). Экстракт в бензоле позволяет однозначно идентифицировать форму  $\text{МС}\bullet$ , имеющую широкую полосу поглощения в интервале 510-540 нм (рис. 52б, зависимость 2) [196].



**Рисунок 52.** Спектры поглощения продуктов взаимодействия МС с ТББ и  $\text{Vb}_3\text{N}$  после облучения  $\lambda \sim 400-700$  нм в течение 10 минут. Растворители: а - 1 – ДМСО, 2 – пентан; б – 1 – вода, 2 – бензол.

Следует отметить, что при облучении изменяется цвет раствора (рис. 53-54) в среде каждого из использованных растворителей.

Так, изначально синий раствор в воде в течение всего времени облучения постепенно обесцвечивается, что косвенно указывает на переход МС в ЛМС (рис. 53). При этом цвет органического слоя из розового переходит в красный (характерный для  $\text{МС}\bullet$ ), а затем постепенно обесцвечивается.



**Рисунок 53.** Раствор **МС** с ТББ и  $Vu_3N$  в воде и бензоле:  
 а - до облучения; б - после облучения  $\lambda \sim 400-700$  нм в течение 5 минут;  
 в – после облучения  $\lambda \sim 400-700$  нм в течение 10 минут

В случае ДМСО обесцвечивание раствора менее выражено. Однако с течением времени облучения изначально прозрачный слой гептана приобретает светло-зеленую окраску, характерную для ЛМС (рис. 54).



**Рисунок 54.** Раствор **МС** с ТББ и  $Vu_3N$  в ДМСО и пентане:  
 а - до облучения; б - после облучения  $\lambda \sim 400-700$  нм в течение 10 минут.

Таким образом, сопоставление экспериментально полученных спектров и изменений цвета растворов с литературными данными позволяет однозначно идентифицировать формы **МС** в исследуемых условиях.

Форма ЛМС (как аналог **ФТ**) проявляет эффективность в плане инициирования процесса полимеризации при использовании света с  $\lambda_{max} \sim 365$  нм. В области 400-700 нм поглощают только окрашенные формы катализатора (табл. 18), поэтому в условиях облучения белым светом инициирование полимеризации обеспечивают именно **МС+** и **МС•**.

В то же время **МС•** способен акцептировать С-центрированные



Это способствует увеличению скорости процесса и снижению значений  $M_n$  полимера за счет стимулирования реакции инициирования. Дополнительная стабилизация (схема 41) препятствует диспропорционированию  $MC\bullet$ , что позволяет в условиях облучения видимым светом наблюдать линейный рост  $M_n$  ПММА с увеличением конверсии. Обесцвечивание растворов с течением времени свидетельствует о частичном восстановлении  $MC$  до ЛМС, что характерно для циклических процессов с участием  $MC$  и аминов [203].

*Полимеризация виниловых мономеров с использованием системы метиленовый синий / этил-2-бромизобутират / амин*

Для сравнения влияния каталитических систем на основе  $MC$  / ЭБИБ / амин на полимеризацию различных мономеров был проведен синтез образцов ПМА, ПАН, ПБМА и ПБЗМА.

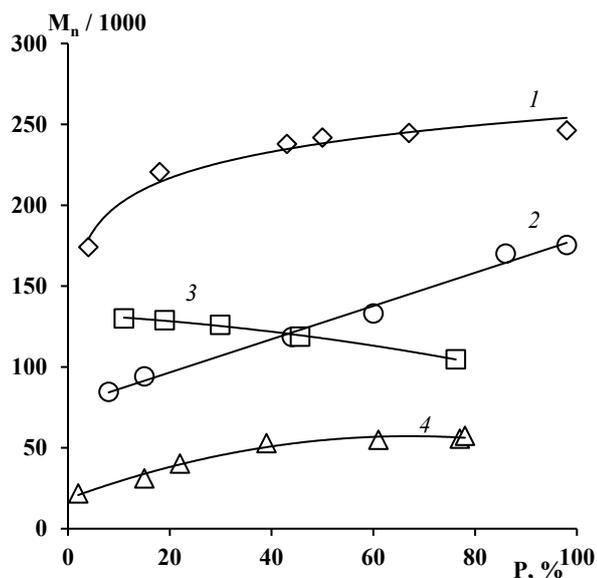
Как следует из представленных в табл. 19 данных, предложенные каталитические системы на основе  $MC$  способны инициировать не только полимеризацию ММА, но и ряда других (мет)акриловых мономеров.

**Таблица 19.** Полимеризация (мет)акриловых мономеров. Соотношение ММА /  $MC$  / ЭБИБ / амин = 100 / 0.01 / 1 / 0.5. Облучение  $\lambda_{max} \sim 450 / 510$  нм.

№	Мономер	$\lambda_{max}$ , нм	Амин	t, час	P, масс.%	$M_n$ , кДа	Đ
1	МА	365	$Bu_3N$	2.5	76	120	2.03
2		450 / 510	$Bu_3N$	2.5	46	119	1.80
3	АН	450 / 510	$iPrNH_2$	3.5	39	57	1.92
4	н-БМА	365	$Et_3N$	2.5	10	98	1.83
5		450 / 510	$Et_3N$	2.5	15	94	1.61
6		400-700	$Et_3N$	2.5	67	85	2.00
7	БЗМА	365	$Et_3N$	2.5	65	141	2.42
8		450 / 510	$Et_3N$	2.5	50	242	2.30
9		400-700	$Et_3N$	2.5	83	138	2.34

Как видно из табл. 19, процесс полимеризации МА при использовании источника с  $\lambda_{max} \sim 365$  нм отличается наибольшим выходом ПМА в

сравнении с видимой областью спектра (табл. 19, примеры 1 и 2). Предельная степень превращения мономера и в том, и в другом случае составляет ~ 80%. Процесс полимеризации характеризуется снижением ММ образцов ПМА с ростом конверсии мономера, вне зависимости от используемого источника (рис. 55, зависимость 3). Параметр  $\bar{D}$  для каждого случая остается в пределах ~ 2.0.



**Рисунок 55.** Зависимость  $M_n$  полимера от конверсии мономера.

Объемное соотношение мономер / ДМСО = 1 / 1.

Облучение  $\lambda \sim 450 / 510$  нм.

Мономеры: 1 – БзМА; 2 – *n*-БМА; 3 – МА; 4 – АН.

Соотношение мономер / ЭБИБ / амин / МС: 100 / 1 / 0.5 / 0.01.

Амин: 1, 2 –  $\text{Et}_3\text{N}$ ; 3 –  $\text{Bu}_3\text{N}$ ; 4 –  ${}^i\text{PrNH}_2$ .

Увеличение мощности и длины волны источника, используемого для облучения, в случае полимеризации *n*-БМА приводит к росту выхода полимера за заданный промежуток времени. Варьирование области спектра позволяет получать ПБМА в широком диапазоне ММ (табл. 19). Зависимость  $M_n$  от конверсии мономера носит линейный характер (рис. 55, зависимость 2). Значения  $\bar{D}$  возрастают с 1.6 до 2.2.

Полимеризация АН при иницировании системой МС / ЭБИБ /  ${}^i\text{PrNH}_2$  в условиях облучения светом с  $\lambda_{\text{max}} \sim 450/510$  нм характеризуется наличием периода индукции, при этом выход полимера достигает 80%. Значения  $M_n$

ПАН до конверсии ~ 40% линейно возрастают, а затем выходят на постоянное значение (**рис. 55**, зависимость 4). Кривые ММР унимодальны,  $\bar{D}$  не превышает ~ 2.0.

Процесс полимеризации БзМА независимо от области спектра, используемой для облучения, характеризуется высокими скоростями и выходами ПБзМА, близкими к предельным. Конверсия мономера достигает ~ 95-99%. Закономерности изменения  $M_n$  с конверсией БзМА аналогичны зависимости для ПАН (**рис. 55**, зависимость 1), значения  $\bar{D}$  находятся в интервале 2.2-2.5.

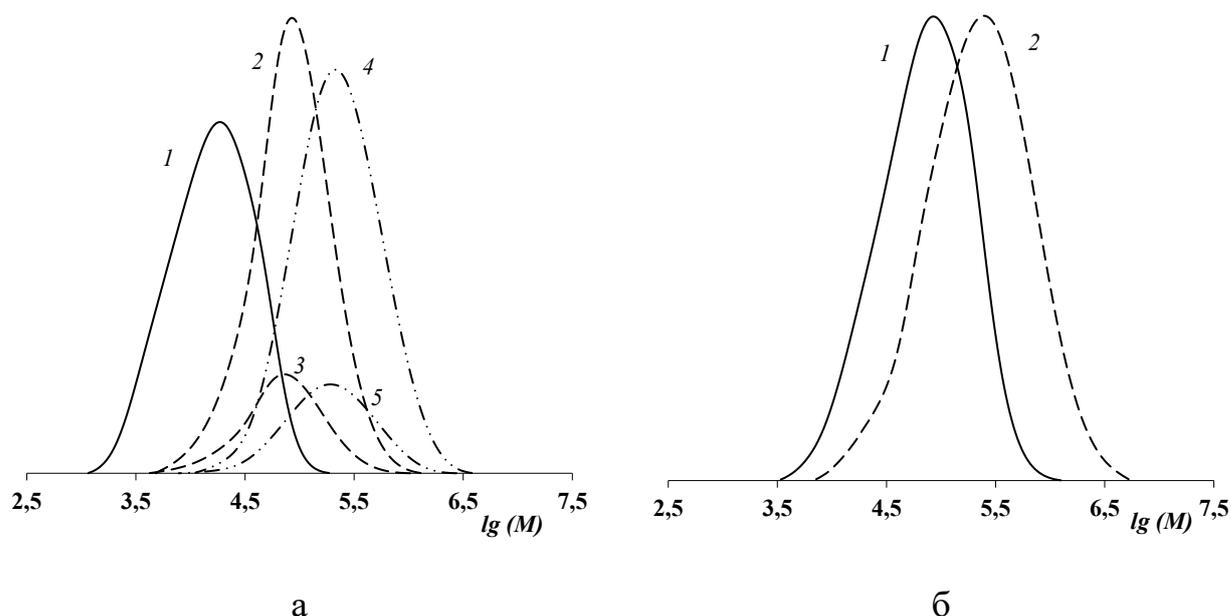
#### *Постполимеризация и блок-сополимеризация*

Для подтверждения прохождения полимеризации ММА с использованием систем *МС* / R-Br в режиме «живых» цепей образцы ПММА были использованы в качестве макроинициаторов для синтеза пост- и блок-сополимеров. Результаты представлены в **табл. 20** и на **рис. 56**.

**Таблица 20.** Данные о пост- и блок-сополимеризации на основе ПММА. Время синтеза 2.5 часа. Концентрация МИ 50 мг на 1 мл. Облучение  $\lambda \sim 400-700$  нм. Объемное соотношение мономер / ДМСО = 1/1.

№	Характеристики МИ					Состав мол.%*	M2	Продукт полимеризации		
	Состав мол.%	t, час	$P_{M1}$ , %	$M_n$ , кДа	$\bar{D}$			$P_{M2}$ , %	$M_n$ , кДа	$\bar{D}$
1	0.01 <i>МС</i> / 4 <i>СBr4</i>	5	89	9.6	1.94	0.01 <i>МС</i> / 0.5 $Bu_3N$	ММА	73	110	1.87
2							БзМА	97	143	2.20
3							БМА	78	144	2.04
4							Ст	17	57	2.00
5	0.01 <i>ЕУ</i> / 0.5 $Bu_3N$	10	97	42	2.30	0.01 <i>МС</i> / 0.5 $Bu_3N$	ММА	60	31	2.10
6							БзМА	69	40	1.84
7							БМА	66	109	1.68
8							Ст	13	40	2.23
9	0.01 <i>МС</i> / 1 ТББ / 0.5 МК	10	97	42	2.30	0.01 <i>МС</i> / 0.5 $Bu_3N$	ММА	19	142	2.02
10							БМА	14	99	2.77
11							Ст	3	62	1.83

Согласно полученным результатам, образцы ПММА, синтезированные с участием системы  $MC / R-Br$ , выступают в качестве МИ. Полимер, полученный в присутствии  $MC / CBr_4$ , успешно реинициирует полимеризацию ММА, БзМА и *n*-БМА. Каждый продукт сополимеризации имеет унимодальное ММР. При этом кривые их ММР смещены в область больших ММ в сравнении с МИ (рис. 56).



**Рисунок 56.** Кривые ММР МИ и продуктов его сополимеризации.

Облучение общим белым светом.

а) ПММА-инициатор (1) и продукты сополимеризации со Ст (2-3, табл.20, пример 4) и с БзМА (4-5, табл.20, пример 2).

Детекторы: 1, 2, 4 – рефрактометр, 3, 5 – УФ-детектор.

б) - ПММА-инициатор (1) и продукты сополимеризации с *n*-БМА (2, табл.20, пример 10).

Использование УФ-детектора для анализа блок-сополимеров с БзМА и Ст позволяет зафиксировать образование полимера, содержащего звенья БзМА и Ст, соответственно (рис. 56, зависимости 3 и 7). Совпадение максимумов кривых ММР продуктов сополимеризации от рефрактометрического и УФ-детекторов свидетельствует о линейном удлинении изначального МИ за счет прививки БзМА и Ст и образовании именно блок-сополимеров ПММА-*б*-ПБзМА и ПММА-*б*-ПСт.

Как было указано в литературном обзоре (см. главу I), системы эозин (EY) / третичный алкиламин способны проводить полимеризацию ММА под действием видимого света в контролируемом режиме [149]. В связи с этим данная система была использована на стадии реинициирования полимеризации для сравнения с системами на основе *МС*. Установлено, что в используемых нами условиях, система EY /  $\text{Cu}_3\text{N}$  позволяет инициировать полимеризацию ММА, *n*-БМА, БзМА и Ст при использовании в качестве инициатора полимера, полученного с участием *МС* (табл. 20, примеры 5-8). Использование системы *МС* /  $\text{Cu}_3\text{N}$  позволяет достигать больших выходов продуктов сополимеризации в сравнении с системой EY /  $\text{Cu}_3\text{N}$ . При этом значения  $\bar{D}$  и при использовании *МС*, и EY сопоставимы и составляют  $\sim 2.0$ .

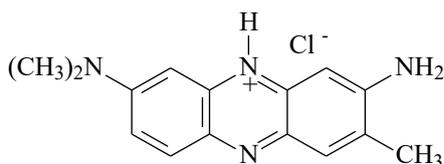
Таким образом, *МС* в сочетании с R-Br в условиях облучения видимым светом позволяет инициировать радикальную полимеризацию ММА. При этом введение в полимеризационную систему электронодонорных активаторов различного строения способствует повышению эффективности процесса синтеза полимеров, в том числе в плане регулирования молекулярно-массовых характеристик полимеров, и обуславливает протекание полимеризации в режиме «живых» цепей.

## **II.10. Фотополимеризация метилметакрилата с участием систем на основе феназина и броморганических соединений**

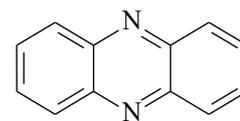
N,N-(диарил)-дигидрофеназины, наряду с N-(арил)гидрофеноксазинами и N-(арил)гидрофенотиазинами, в последние несколько лет активно исследуются в роли фотокатализаторов при проведении широкого спектра органических реакций [39]. Не стала исключением и область контролируемого синтеза полимеров по механизму O-ATRP [142].

В настоящей работе для изучения процессов полимеризации в условиях фотооблучения были выбраны феназин (*ФЗ*) и катионный краситель на его основе - нейтральный красный (*НК*).

**НК** нашел широкое применение в аналитической химии, микробиологии, гистологии и бактериологии, а также в промышленности при создании чернил и в процессах крашения [204-205]. Как и МС, феназиновые красители могут применяться в качестве фотосенсибилизатора при синтезе полимеров с участием трехкомпонентных иницирующих систем фотосенсибилизатор / амин / йодониевая соль [26].



3-амино-7-диметиламино-2-метилфеназина гидрохлорид (нейтральный красный, **НК**)



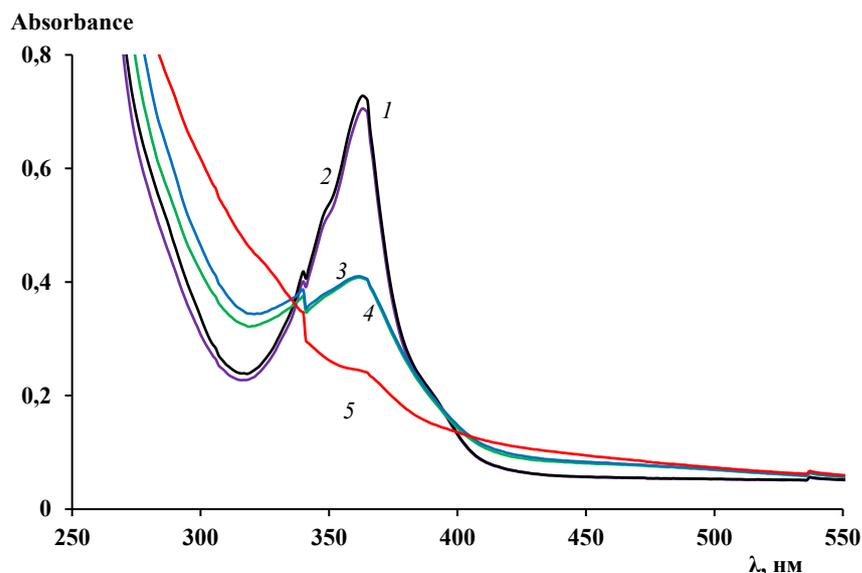
9,10-диазаантрацен (феназин, **ФЗ**)

*Синтез полиметилметакрилата с участием феназина при облучении светом с  $\lambda_{max} \sim 365$  нм*

В спектрах поглощения **ФЗ** в ДМСО в области ближнего УФ-диапазона наблюдается несколько слаборазрешенных пиков ( $\sim 340, 350, 370$  и  $390$  нм). Для удобства дальнейших сравнений за основной был принят пик с  $\lambda_{max} \sim 370$  нм (**рис. 57**, зависимость 1).

Проведенные исследования показали, что при смешении **ФЗ** и  $Vu_3N$  изменение вида спектра не происходит, однако после облучения раствора УФ-светом наблюдается снижение интенсивности данного сигнала и появление широкого «плеча» в интервале 400-500 нм (**рис. 57**, зависимости 2-3).

Введение ТББ к указанной выше системе не влияет на положение максимума поглощения и его интенсивность. При последующем облучении пик с  $\lambda_{max} \sim 370$  нм постепенно исчезает, а интенсивность полосы 400-500 нм увеличивается (**рис. 57**, зависимости 4-5). При изменении порядка добавления ТББ и  $Vu_3N$  наблюдаются аналогичное снижение интенсивности сигнала без существенных изменений положения полос поглощения.



**Рисунок 57.** Спектры поглощения **ФЗ** в ДМСО. Облучение:  $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$  нм.  
 1 - раствор **ФЗ**; 2 - раствор **ФЗ** после добавления  $\text{VU}_3\text{N}$ ;  
 3 - раствор **ФЗ** с  $\text{VU}_3\text{N}$  после облучения в течение 5 минут;  
 4 - облученный раствор **ФЗ** с  $\text{VU}_3\text{N}$  после добавления ТББ;  
 5 - раствор **ФЗ** с  $\text{VU}_3\text{N}$  и ТББ после облучения в течение 5 минут.

Результаты исследования процессов полимеризации ММА в присутствии **ФЗ** под облучением светом с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 365$  нм представлены в **табл. 21** и на **рис. 58-59**. Установлено, что **ФЗ** в сочетании с броморганическими соединениями инициирует полимеризацию ММА (**табл. 21**, *примеры 1-10*). Кинетические закономерности процесса и ММХ образцов ПММА будут определяться природой инициатора и концентрацией **ФЗ**.

Так, сочетание **ФЗ** с ЭБИБ в соотношении 1 / 10 не позволяет получать полимер с высокой конверсией ни при дегазации реакционной среды, ни в присутствии кислорода (**табл. 21**, *примеры 1-2*). Уменьшение концентрации **ФЗ** приводит к значительному увеличению выхода ПММА за заданный промежуток времени (**табл. 21**, *примеры 3-4*). Увеличение выходов ПММА сопровождается значительным снижением ММ, что косвенно подтверждает инициирование полимеризации именно системой **ФЗ** / ЭБИБ. Без дегазации вне зависимости от количества **ФЗ**, ММ полимера оказывается выше, а значения  $\bar{M}_n$  ниже, чем для процессов, проходящих в отсутствие кислорода воздуха (**табл. 21**, *примеры 1-4*).

**Таблица 21.** Полимеризация ММА с участием ФЗ / R-Br /  $\text{Vу}_3\text{N}$  при облучении светом с  $\lambda_{\text{max}} \sim 365$  нм. Объемное соотношение ММА / ДМСО = 1/1.

№	R-Br	Амин	Дегазация	ММА / R-Br / ФЗ / $\text{Vу}_3\text{N}$	t, час	P, %	$M_n$ , кДа	Đ	
1	ЭБИБ	-	+	100 / 1 / 0.1 / 0	5	3	18	3.04*	
2		-	-	100 / 1 / 0.1 / 0	5	3	70	1.55	
3		-	+	100 / 1 / 0.01 / 0	5	85	84	2.31	
4		-	-	100 / 1 / 0.01 / 0	6	32	108	1.79	
5		$\text{Vу}_3\text{N}$	+	+	100 / 1 / 0.01 / 0.5	6	88	49	1.97
6			-	-	100 / 1 / 0.01 / 0.5	6	75	70	1.74
7	CBr <sub>4</sub>	-	+	100 / 1 / 0.01 / 0	4	89	38	1.63	
8		-	-	100 / 1 / 0.01 / 0	4	72	47	1.67	
9		$\text{Vу}_3\text{N}$	+	+	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	91	30	1.60
10			-	-	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	55	38	1.68

\* 2 моды.

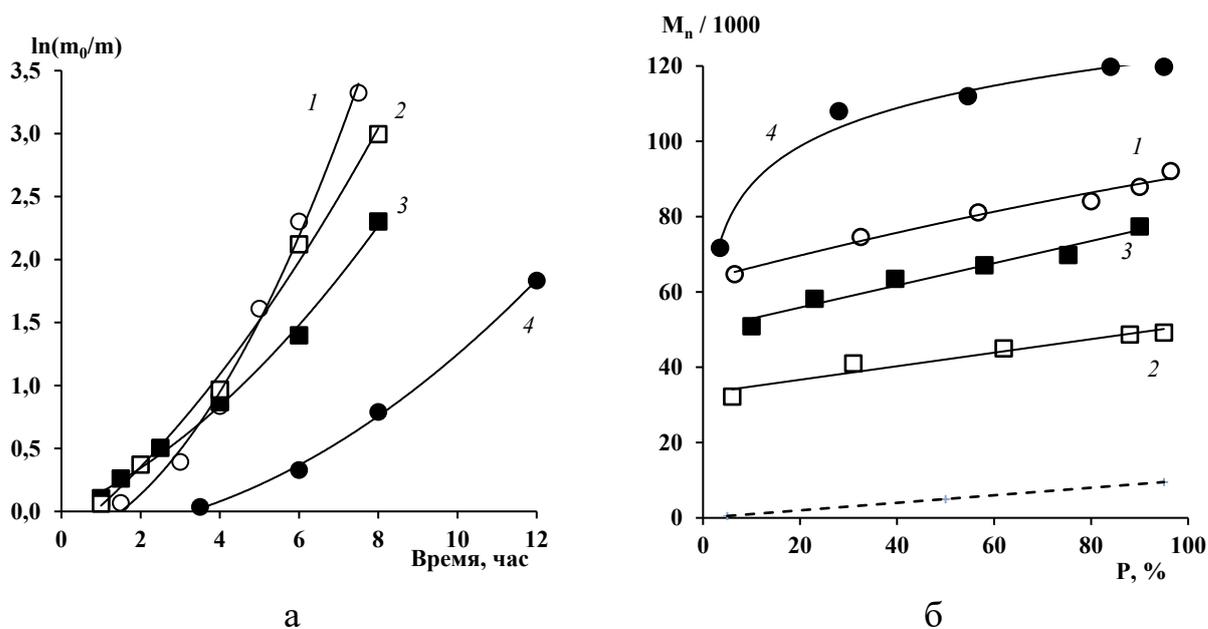
В случае использования CBr<sub>4</sub> как инициатора и источника углеродцентрированных радикалов в присутствии ФЗ как катализатора наблюдается снижение выходов ПММА и увеличение значений  $M_n$  относительно полимеризации только с участием CBr<sub>4</sub> (табл. 10, табл. 21, примеры 7-8). Данные закономерности сохраняются вне зависимости от проведения дегазации.

Введение  $\text{Vу}_3\text{N}$  как электронодонорного агента в условиях предварительной дегазации реакционной среды увеличивает выходы ПММА за заданный промежуток времени и при использовании для инициирования полимеризации композиции ФЗ / ЭБИБ, и в случае системы ФЗ / CBr<sub>4</sub> (табл. 21, примеры 5 и 9). При этом  $M_n$  полученных образцов ПММА оказываются ниже, чем в отсутствие  $\text{Vу}_3\text{N}$ , а значения Đ остаются сопоставимыми. Следует отметить, что  $\text{Vу}_3\text{N}$  существенно ускоряет процесс полимеризации ММА даже в присутствии кислорода воздуха (табл. 21, примеры 6 и 10).

Таким образом, ФЗ в сочетании с ЭБИБ и CBr<sub>4</sub> при облучении светом УФ-области спектра позволяет инициировать полимеризацию ММА. При этом очевидно, что ФЗ может выступать в качестве фотокатализатора процессов как окислительного, так и восстановительного типов MF ATRP. В

этой связи нами на примере  $\text{Vb}_3\text{N}$  было исследовано влияние аминов как электронодоноров на синтез ПММА в присутствии композиции  $\Phi\text{З}$  / R-Br более подробно.

На **рис. 58а** представлены зависимости выхода ПММА от времени синтеза в полулогарифмических координатах с использованием систем  $\Phi\text{З}$  / ЭБИБ и  $\Phi\text{З}$  / ЭБИБ /  $\text{Vb}_3\text{N}$  при УФ-облучении. Установлено, что в условиях дегазации реакционной среды при иницировании полимеризации системой  $\Phi\text{З}$  / ЭБИБ наблюдается период индукции (**рис. 58а**, зависимость 1), однако конверсия мономера достигает  $\sim 95\%$ . В отсутствие дегазации увеличиваются и период индукции, и время достижения глубоких степеней превращения MMA (**рис. 58а**, зависимость 4).



**Рисунок 58.** Зависимость  $\ln(m_0/m)$  MMA от времени синтеза (*а*) и  $M_n$  ПММА от конверсии мономера (*б*). Облучение  $\lambda_{\text{max}} \sim 365$  нм. Объемное соотношение MMA / ДМСО = 1 / 1. Дегазация: 1, 2 - есть; 3, 4 - нет.

Соотношение MMA / ЭБИБ /  $\Phi\text{З}$  /  $\text{Vb}_3\text{N}$ :

1, 4 - 100 / 1 / 0.01 / 0; 2, 3 - 100 / 1 / 0.01 / 0.5.

Пунктирная линия  $-M_n$  (теор) для концентрации ЭБИБ 1 мол. %.

Третичный амин ( $\text{Vb}_3\text{N}$ ) на начальном этапе увеличивает выходы ПММА относительно процесса без аминов вне зависимости от наличия

кислорода в реакционной среде (**рис. 58а**, зависимости 2 и 3). Период индукции при этом практически исчезает.

Молекулярно-массовые характеристики ПММА и их изменение по ходу процесса при иницировании системой  $\Phi 3$  / ЭБИБ зависят от наличия амина и кислорода воздуха (**табл. 21**, **рис. 58б**). Так,  $M_n$  образцов, полученных в условиях дегазации с использованием только  $\Phi 3$  и ЭБИБ, линейно возрастает в представленном диапазоне конверсии (**рис. 58б**, зависимость 1). В присутствии кислорода численные значения ММ образцов, полученных на данной системе, оказываются выше, чем в его отсутствии (**рис. 58б**, зависимость 4).

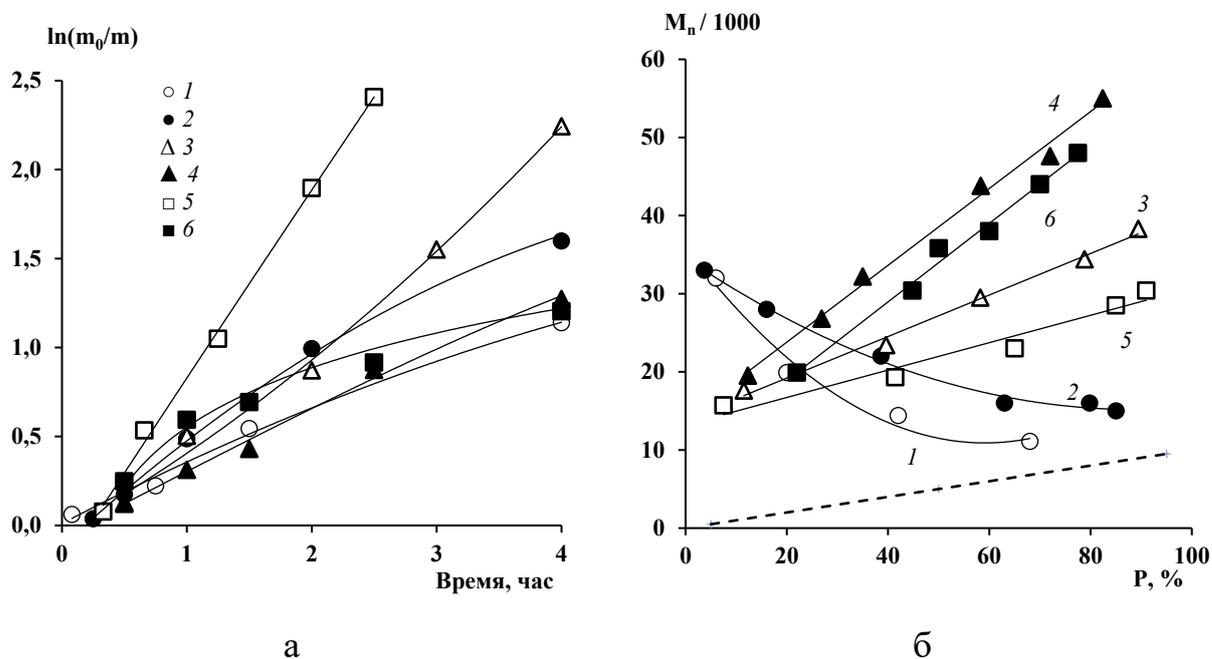
Введение в реакционную среду  $Vu_3N$  снижает ММ образцов ПММА. Линейная зависимость  $M_n$  от конверсии ММА, характерная для процессов контролируемой радикальной полимеризации, сохраняется как в аэробных, так и анаэробных условиях (**рис. 58б**, зависимости 2-3).

Следует отметить, что полидисперсность синтезированных образцов на глубоких конверсиях достаточно высока для процессов, протекающих в контролируемом режиме ( $D \sim 1.8-2.0$ ). Только в случае сочетания  $\Phi 3$  / ЭБИБ /  $Vu_3N$  в присутствии кислорода воздуха параметр  $D$  снижается и не превышает 1.6.

Таким образом, системы  $\Phi 3$  / ЭБИБ и  $\Phi 3$  / ЭБИБ /  $Vu_3N$  при облучении светом с  $\lambda_{\max} \sim 365$  нм способны иницировать полимеризацию ММА даже при наличии кислорода в реакционной среде. В ряде случаев наблюдается линейный рост  $M_n$  с конверсией мономера, характерный для процессов КРП. В то же время значения ММ синтезированных образцов превышают теоретически рассчитанные, исходя из используемой концентрации ЭБИБ (**рис. 58б**, пунктирная линия). Возможно, это связано с невысокой эффективностью ЭБИБ как инициатора в используемых условиях [113].

Установлено, что  $SVr_4$ , в отличие от ЭБИБ (глава 2.6, **табл. 10**), при облучении светом с  $\lambda_{\max} \sim 365$  нм иницирует полимеризацию ММА как при дегазации реакционной среды, так и без нее (**рис. 59а**). Общая скорость

полимеризации ММА в аэробных условиях оказывается несколько выше, чем в анаэробных. Выход ПММА достигает выше 70% менее чем за 4 часа (рис. 59а, зависимости 1-2).



**Рисунок 59.** Зависимость  $\ln(m_0/m)$  ММА от времени синтеза (а) и  $M_n$  ПММА от конверсии мономера (б).  
 Облучение  $\lambda_{\max} \sim 365$  нм. Объемное соотношение ММА / ДМСО = 1 / 1.  
 Соотношение ММА /  $CBr_4$  /  $\Phi_3$  /  $Vu_3N$ :  
 1, 2 - 100 / 1 / 0 / 0; 3, 4 - 100 / 1 / 0.01 / 0; 5, 6 - 100 / 1 / 0.01 / 0.5.  
 Дегазация: 1, 3, 5 - есть; 2, 4, 6 - нет.  
 Пунктирная линия –  $M_n$  (теор) для концентрации  $CBr_4$  1 мол.%.  
 а б

В отсутствие кислорода  $\Phi_3$  в сочетании с  $CBr_4$  сокращает время достижения высоких конверсий, а зависимость выхода от времени облучения в полулогарифмических координатах приобретает линейный вид (рис. 59а, зависимость 3), что также характерно для процессов, протекающих в режиме «живых» цепей. Добавление  $Vu_3N$  способствует дальнейшему увеличению общей скорости процесса (рис. 59а, зависимость 5). Выходы ПММА при применении и  $\Phi_3 / CBr_4$ , и  $\Phi_3 / CBr_4 / Vu_3N$  за 3-4 часа превышают 90%. В присутствии кислорода общие скорости полимеризации, инициируемой  $\Phi_3 / CBr_4$  и  $\Phi_3 / CBr_4 / Vu_3N$ , ниже, чем при предварительной дегазации (рис. 59а, зависимости 4 и 6).

Характер изменения молекулярно-массовых характеристик образцов ПММА, синтезированных в условиях фотополимеризации с использованием  $\text{CBr}_4$  в присутствии  $\Phi\text{З}$  и без него резко отличаются (рис. 59б). Так, численные значения ММ образцов ПММА, полученных при облучении светом с  $\lambda_{\text{max}} \sim 365$  нм раствора ММА только в присутствии  $\text{CBr}_4$ , снижаются по ходу процесса как в анаэробных, так и в аэробных условиях (рис. 59б, зависимости 1-2). Такое изменение сопровождается уширением кривых ММР за счет повышения вклада низкомолекулярных фракций (рис. 36в).

При использовании каталитических композиций  $\Phi\text{З} / \text{CBr}_4$  и  $\Phi\text{З} / \text{CBr}_4 / \text{Bu}_3\text{N}$  зависимости  $M_n$  полимерных образцов от конверсии ММА приобретают линейный вид (рис. 59б, зависимости 3-6). Добавление  $\text{Bu}_3\text{N}$  способствует не только увеличению скорости процесса полимеризации, но и снижению численных значений ММ получаемого ПММА. Для процессов в аэробных условиях значения ММ оказываются выше как в присутствии амина, так и без него. Линейный рост  $M_n$  с увеличением конверсии сохраняется (рис. 59б, зависимости 3-4, 5-6).

Кривые ММР образцов ПММА, полученных с использованием систем  $\Phi\text{З} / \text{CBr}_4$  и  $\Phi\text{З} / \text{CBr}_4 / \text{Bu}_3\text{N}$ , как в условиях дегазации, так и без неё, унимодальны и смещаются в область больших ММ по ходу процесса. Значения  $\bar{D}$  при этом снижаются с  $\sim 2.6$  до  $\sim 1.5-1.6$ .

#### *Синтез постполимеров и блок-сополимеров с участием феназина*

Одним из основных подтверждений осуществления полимеризации в контролируемом режиме является способность полимера, выделенного на любой стадии превращения, выступать в качестве макроинициатора. В этой связи была исследована возможность проведения постполимеризации с использованием образцов ПММА, синтезированного на каталитической системе  $\Phi\text{З} / \text{CBr}_4$ , а также его блок-сополимеризация с БЗМА.

Установлено, что образцы ПММА, полученные в условиях фотооблучения в присутствии композиций  $\Phi\text{З} / \text{CBr}_4$  и  $\Phi\text{З} / \text{CBr}_4 / \text{Bu}_3\text{N}$ ,

способны выступать в роли МИ (табл. 22, рис. 60). Использование в качестве катализатора  $\Phi 3$  позволяет проводить пост-полимеризацию ММА и блок-сополимеризацию с БзМА даже в отсутствии дегазации реакционной среды (табл. 22, примеры 1 и 3, 4 и 6).

**Таблица 22.** Данные о пост-полимеризации и блок-сополимеризации. Облучение  $\lambda_{\max} \sim 365$  нм. Время реиницированной полимеризации 2.5 часа, без предварительной дегазации.

№	Характеристики МИ*				Характеристики продуктов реиницированной полимеризации**				
	Состав системы ***	$P_{M1}$ , масс. %	$M_n$ , кДа	Đ	M2	Состав системы ***	$P_{M2}$ , масс. %	$M_n$ , кДа	Đ
1	0.01 $\Phi 3$ / 1 CBr <sub>4</sub>	58	32	2.1	ММА	0.01 $\Phi 3$	10	47	2.2
2					0.01 $\Phi 3$ / 0.5 Bu <sub>3</sub> N	30	49	1.7	
3					БзМА	0.01 $\Phi 3$	7	36	2.1
4	0.01 $\Phi 3$ / 1 CBr <sub>4</sub>	85	27	1.9	ММА	0.01 $\Phi 3$	11	50	1.7
5					0.01 $\Phi 3$ / 0.5 Bu <sub>3</sub> N	30	56	1.6	
6	/ 0.5 Bu <sub>3</sub> N				БзМА	0.01 $\Phi 3$	4	35	2.0

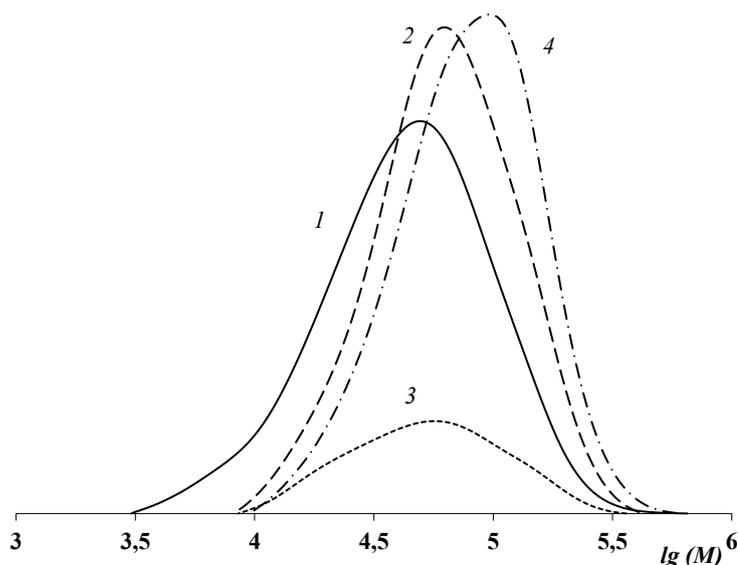
\* облучение в анаэробных условиях, 2 часа

\*\* концентрация МИ 50 мг на 1 мл

\*\*\* концентрация в мол. %

Совместное использование  $\Phi 3$  и Bu<sub>3</sub>N на стадии реиницирования способствует увеличению выхода полимерного продукта и снижению Đ синтезированных образцов по сравнению с процессами пост-полимеризации и блок-сополимеризации с участием только  $\Phi 3$  (табл. 22, примеры 1-2 и 4-5).

Вне зависимости от природы добавляемого мономера, ММ продуктов реиницированной полимеризации выше, чем образцов ПММА-инициатора (табл. 22). Кривые их ММР унимодальны (рис. 60). Смещение кривых ММР продуктов сополимеризации (рис. 60, зависимости 2-3) и постполимеризации (рис. 60, зависимость 4) в область больших ММ свидетельствует о линейном удлинении макромолекул МИ за счет прививки звеньев БзМА и ММА. Присутствие звеньев БзМА в составе блок-сополимера однозначно подтверждено методом ГПХ с использованием УФ-детектора (рис. 60, зависимость 3).



**Рисунок 60.** Кривые ММР образцов ПММА (1) и продуктов реинициированной полимеризации. Облучение  $\lambda_{\max} \sim 365$  нм.

1 - ПММА-инициатор (табл. 22, пример 4);

2-3 - продукт блок-сополимеризации 1 с БзМА (табл. 22, пример 6);

4 - продукт постполимеризации (табл. 22, пример 5).

Детекторы: 1, 2, 4 – рефрактометрический, 3 – УФ-детектор.

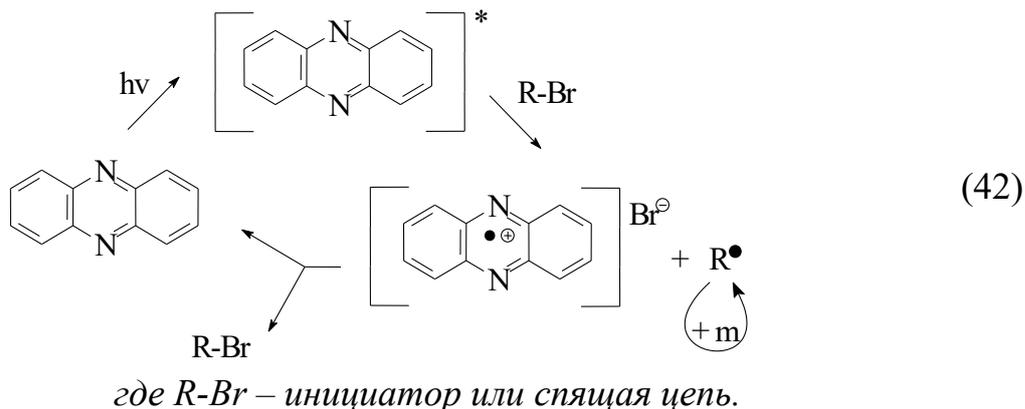
Максимумы кривых ММР продукта сополимеризации, полученных с применением рефрактометрического и УФ-детекторов, совпадают. Это указывает на удлинение макромолекул изначального ПММА за счет прививки БзМА и свидетельствует о получении линейного блок-сополимера ПММА-*b*-ПБзМА.

#### *Схема взаимодействия феназина и компонентов каталитической системы*

Генерирование иницирующих радикалов в случае применения **ФЗ** в сочетании с броморганическими соединениями при облучении светом с  $\lambda_{\max} \sim 365$  нм, вероятно, происходит по схеме окислительного типа MF ATRP (аналогично схеме 19).

В присутствии третичных аминов полимеризация с участием **ФЗ** / броморганическое соединение протекает по восстановительному типу MF ATRP (схема 21). Вне зависимости от наличия амина активация радикалов обратима, о чем свидетельствуют линейное возрастание  $M_n$  и снижение  $\bar{D}$

полимерных образцов с ростом конверсии мономера, а также возможность проведения пост-полимеризации и блок-сополимеризации.



Несоответствие теоретически рассчитанных и экспериментально полученных значений  $M_n$  образцов ПММА, а также относительно высокие для процессов контролируемого синтеза макромолекул величины  $\bar{D}$  могут быть связаны с недостаточной мощностью используемых источников облучения, а также с побочными процессами, происходящими в системе с участием  $\Phi 3$ . В частности, с реакциями присоединения иницирующих радикалов непосредственно к катализатору, к которым, согласно литературным данным [206-207] в условиях MF ATRP склонны даже  $N,N$ - (диарил)замещенные дигидрофеназины.

### II.11. Фотополимеризация метилметакрилата с участием систем на основе нейтрального красного и броморганических соединений

Результаты исследований процессов фотополимеризации ММА с участием  $HK$  / броморганическое соединение и  $HK$  / броморганическое соединение / амин представлены в **табл. 23**. Следует напомнить, что при облучении общим белым светом ТББ способствует получению ПММА, а ЭБИБ полимеризацию ММА не иницирует (**см. главу II.6, табл. 11**).

Установлено, что сочетание  $HK$  с ЭБИБ приводит к значительному увеличению выхода ПММА относительно процессов без красителя как при дегазации полимеризационной системы, так и в присутствии кислорода

(табл. 23, примеры 1-2). За заданный промежуток времени выход полимера в аэробных условиях оказывается выше, чем в анаэробных.

**Таблица 23.** Влияние природы амина на процессы фотополимеризации ММА с участием систем **НК** / R-Br. Облучение  $\lambda \sim 400-700$  нм. Объемное соотношение ММА / ДМСО = 1 / 1.

№	R-Br	Амин	Дегазация	ММА / R-Br / НК / амин	T, ч	P, %	M <sub>n</sub> , кДа	Đ	
1	ЭБИБ	-	+	100 / 1 / 0.01 / 0	2	30	176	2.63	
2		-	-	100 / 1 / 0.01 / 0	2.5	71	208	2.22	
3		Bu <sub>3</sub> N	+	+	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	49	18	1.99
4			-	-	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2	58	37	1.56
5		<sup>i</sup> PrNH <sub>2</sub>	+	+	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2.5	24	83	2.20
6			-	-	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2	7	85	1.98
7	ТББ	-	+	100 / 1 / 0.01 / 0	2.5	55	35	1.66	
8		-	-	100 / 1 / 0.01 / 0	1.25	57	27	2.07	
9		Bu <sub>3</sub> N	+	+	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2	10	42	1.53
10			-	-	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2	38	49	1.57
11			+	+	100 / 1 / 0.01 / 0.25	5	84	65	2.41*
12			+	+	100 / 1 / 0.01 / 0.5	5	75	105	2.15
13		+	+	100 / 1 / 0.01 / 1	5	3	486	3.33	
14		<sup>i</sup> PrNH <sub>2</sub>	+	+	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2	23	29	1.87
15			-	-	100 / 1 / 0.01 / 0.5	2	63	53	1.96
16			+	+	100 / 1 / 0.01 / 0.25	5	75	42	2.52*
17	+		+	100 / 1 / 0.01 / 0.5	5	65	52	2.28	
18		+	+	100 / 1 / 0.01 / 1	5	2	20	2.90	

\*2 моды.

При синтезе ПММА с участием **НК** / ЭБИБ в условиях дегазации реакционной среды присутствие Bu<sub>3</sub>N, как правило, увеличивает, а <sup>i</sup>PrNH<sub>2</sub> - снижает выходы продукта за аналогичный период времени (табл. 23, примеры 3-6). В случае первичного амина скорость процесса в анаэробных условиях выше, чем в аэробных. Для Bu<sub>3</sub>N в присутствии кислорода характерно увеличение общей скорости полимеризации.

В случае полимеризации ММА, инициируемой ТББ, **НК** в отсутствие кислорода не оказывает существенного влияния на выход и молекулярно-массовые характеристики полимера (табл. 11, пример 17, табл. 23, пример 7). В аэробных условиях общая скорость полимеризации в присутствии **НК** увеличивается относительно процессов в анаэробных условиях (табл. 23, пример 8).

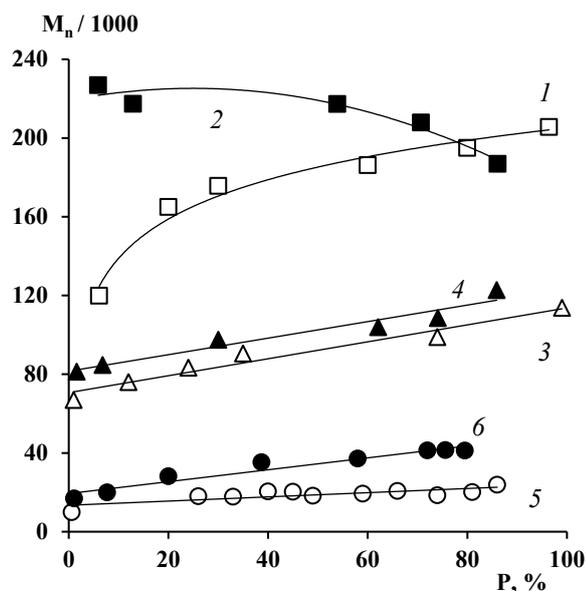
Как и ожидалось, кинетические закономерности полимеризации ММА в присутствии системы **НК** / ТББ зависят от присутствия кислорода и наличия амина в системе (**табл. 23**). Введение аминов вне зависимости от их природы увеличивает значения  $M_n$  получаемых образцов.

Интересно, что увеличение концентрации аминов способствует снижению выхода ПММА за заданный промежуток времени вне зависимости от их природы (**табл. 23, примеры 10-13, 16-18**). Такое влияние может быть признаком протекания побочных реакций с участием вводимых аминов. Образцы ПММА, полученные при участии аминов в концентрации 0.25 мол.%, характеризовались бимодальными кривыми ММР. В связи с этим для дальнейшего изучения процессов фотополимеризации была выбрана оптимальная концентрация, равная 0.5 мол.%.

Полимеризация ММА с участием **НК** / ЭБИБ / амин вне зависимости от природы амина и наличия кислорода на начальном этапе, проходит до глубоких степеней превращения мономера (~ 80% и выше) (**табл. 23**).

Характеристики получаемых образцов ПММА также определяются природой компонентов каталитической системы и наличием кислорода на начальном этапе. На **рис. 57** представлены зависимости ММ от степени превращения мономера с участием систем **НК** / ЭБИБ и **НК** / ЭБИБ / амин синтезированных при облучении белым светом.

График зависимости  $M_n$  от конверсии при полимеризации ММА с участием **НК** / ЭБИБ при дегазации характеризуется наличием 2-х участков с разным темпом возрастания ММ (**рис. 57, зависимость 2**). На начальном этапе (до ~ 20% конверсии) ММ образцов ПММА увеличивается быстрее, чем при дальнейшей полимеризации. Различие в темпах возрастания  $M_n$  указывает на постепенное установление в реакционной среде равновесия между компонентами каталитической системы и полимерными радикалами. Значения  $\bar{D}$  достаточно высоки и составляют ~ 2.5-2.7.



**Рисунок 57.** Зависимость  $M_n$  ПММА от конверсии мономера. Объемное соотношение MMA / ДМСО = 1 / 1. Облучение  $\lambda \sim 400-700$  нм.  
 Соотношение MMA / ЭБИБ / **НК** / амин:  
 1-2 - 100 / 1 / 0.01 / 0; 3-6 - 100 / 1 / 0.01 / 0.5.  
 Амины: 3-4 -  $i\text{PrNH}_2$ ; 5-6 -  $\text{Bu}_3\text{N}$ . Дегазация: 1, 3, 5 – есть; 2, 4, 6 – нет.

ММ образцов ПММА, полученных в присутствии **НК** / ЭБИБ без дегазации, оказываются выше, чем синтезируемые в отсутствие кислорода. При этом с течением времени наблюдается снижение их  $M_n$  (рис. 57, зависимость 1). Такое изменение связано с уширением кривых ММР: параметр  $\bar{D}$  возрастает с  $\sim 1.8-2.0$  до 2.3.

Добавление аминов вне зависимости от их строения способствует снижению численных значений ММ относительно процессов, проходящих без их участия (рис. 57). И первичный, и третичный амины приводят к линейному росту  $M_n$  с конверсией MMA (рис. 57, зависимости 3-6). Как и в случае полимеризации с участием **НК** / ЭБИБ, в присутствии кислорода ММ образцов ПММА оказывается выше, чем в процессе с предварительной дегазацией (рис. 57, зависимости 3-4, 5-6), однако тенденция к линейному росту сохраняется.

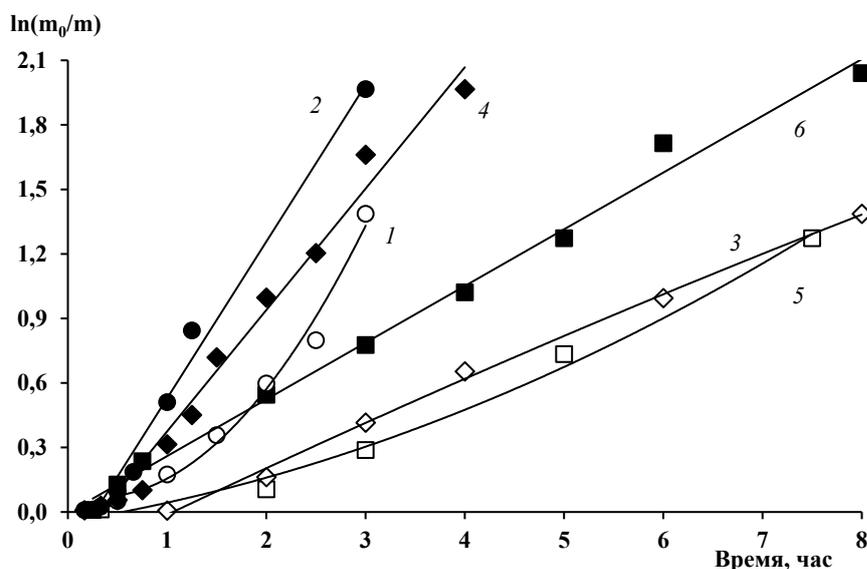
Вне зависимости от наличия кислорода в результате использования  $i\text{PrNH}_2$  значения коэффициентов полидисперсности  $\bar{D}$  остаются на уровне  $\sim$

2.0. При введении  $\text{Bu}_3\text{N}$  наблюдается снижение  $\text{D}$  в интервалах 2.2-1.6 и 2.8-1.5 с дегазацией и в ее отсутствие соответственно.

*Полимеризация ММА с использованием систем нейтральный красный / трет-бутилбромид / амин при облучении видимым светом*

Как уже упоминалось ранее, ТББ инициирует полимеризацию ММА при облучении видимым светом (см. главу II.6). Общие скорости процесса практически не зависят от наличия кислорода, и за 6 часов синтеза конверсия достигает 70-75%.

При дегазации реакционной среды сочетание **НК** с ТББ на начальном этапе несколько замедляет полимеризацию ММА, однако с течением времени скорость в присутствии красителя становится выше, чем при полимеризации с участием одного ТББ (рис. 58, зависимость 1).



**Рисунок 58.** Зависимость  $\ln(m_0/m)$  ММА от времени синтеза мономера. Объемное соотношение ММА / ДМСО = 1 / 1. Облучение  $\lambda \sim 400-700$  нм.

Соотношение ММА / ТББ / **НК** / амин:

1, 2 - 100 / 1 / 0.01 / 0; 3-6 - 100 / 1 / 0.01 / 0.5.

Амин: 3, 4 –  $i\text{PrNH}_2$ ; 5, 6 -  $\text{Bu}_3\text{N}$ .

Дегазация: 1, 3, 5 - есть; 2, 4, 6 - нет.

Введение аминов в систему вне зависимости от их строения приводит к снижению общей скорости процесса (рис. 58, зависимость 2). В отсутствие

кислорода графики зависимости выхода ПММА от времени в полулогарифмических координатах для процессов с участием **НК** / ТББ /  $i\text{PrNH}_2$  и **НК** / ТББ /  $\text{Bu}_3\text{N}$  в используемых концентрациях совпадают (**рис. 58**, зависимости 3 и 5).

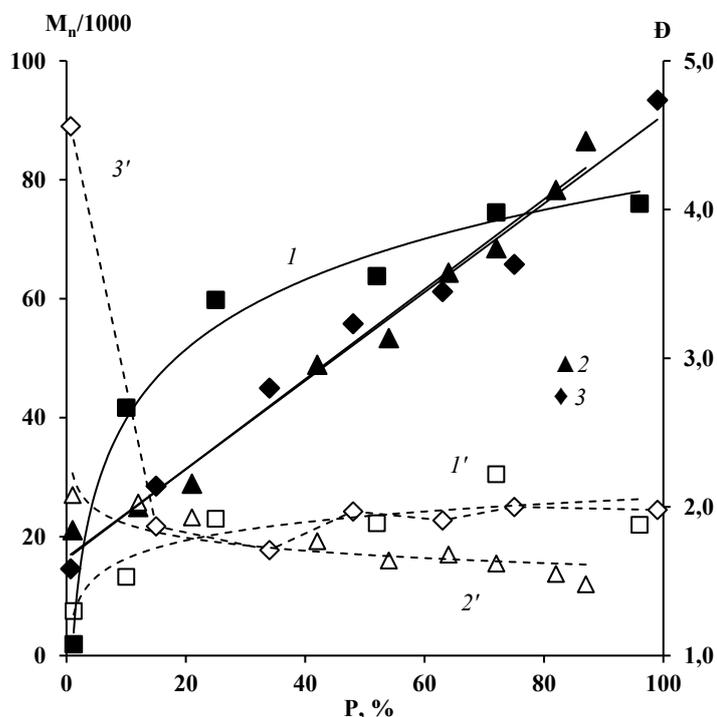
В присутствии кислорода существенно увеличивается скорость полимеризации, инициируемой **НК** / ТББ, и степень превращения мономера вне зависимости от наличия амина в системе и его состава (**рис. 58**, зависимости 1-2). Как и в случае предварительной дегазации, в присутствии аминов время достижения высоких конверсий увеличивается (**рис. 58**, зависимости 3-4, 5-6).

Молекулярно-массовые характеристики образцов ПММА, полученного при использовании системы **НК** / ТББ под облучением общим белым светом, представлены на **рис. 59**. Как и в случае **НК** / ЭБИБ, закономерности их изменения определяются составом каталитической системы и наличием кислорода.

Так, ММ образцов ПММА, получаемых при инициировании полимеризации только ТББ и **НК** / ТББ вне зависимости от наличия или отсутствия кислорода, совпадают. По ходу процесса наблюдается снижение ММ до  $\sim 20\text{-}30\%$  конверсии мономера, затем значения ММ не изменяются, либо несколько возрастают (**рис. 36а**). При полимеризации ММА, инициируемой одним ТББ, вне зависимости от наличия кислорода в реакционной среде с течением времени повышается доля низкомолекулярных фракций (**рис. 36б**). Образцы полимеров унимодальны, но имеют широкое ММР (значения  $\bar{D} \sim 2.5$  и выше). Аналогичное изменение вида кривых ММР наблюдается и при полимеризации ММА, инициируемой системой **НК** / ТББ.

График зависимости  $M_n$  от конверсии при полимеризации ММА с участием **НК** / ТББ /  $\text{Bu}_3\text{N}$  характеризуется наличием 2-х участков с разным темпом увеличения ММ (**рис. 59**, зависимость 1): до  $\sim 15\text{-}20\%$  конверсии ММ образцов растет быстрее, чем при дальнейшей полимеризации. На

начальном этапе  $\bar{D}$  увеличиваются с  $\sim 1.3$  до  $\sim 1.9$  и в дальнейшем не изменяются (рис. 59, зависимость 4).



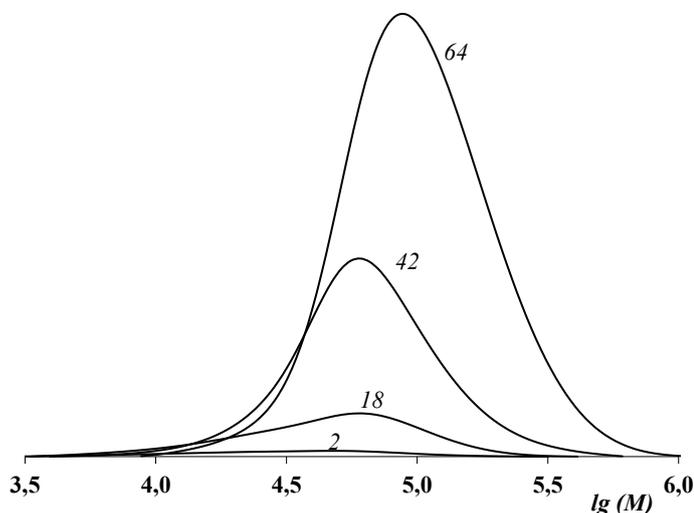
**Рисунок 59.** Зависимость  $M_n$  (1-3) и  $\bar{D}$  (1'-3') ПММА от конверсии мономера. Облучение  $\lambda \sim 400-700$  нм. Объемное соотношение MMA / ДМСО = 1 / 1. Соотношение MMA / ТББ / НК / амин равно 100 / 1 / 0.01 / 0.5. Амины: 1, 2 –  $\text{Bu}_3\text{N}$ ; 3 –  ${}^i\text{PrNH}_2$ . Дегазация: а – 1, 1', 3, 3' – есть; 2, 2' – нет.

Интересно, что в присутствии кислорода сочетание НК с ТББ и  $\text{Bu}_3\text{N}$  позволяет наблюдать линейный рост  $M_n$  с конверсии (рис. 59, зависимость 2). При этом увеличение ММ сопровождается снижением параметра  $\bar{D}$  с 2.0 до  $\sim 1.4-1.5$  (рис. 59, зависимость 5).

Кривые ММР унимодальны и смещаются в область больших ММ с течением времени (рис. 60). Смещение кривых ММР при этом сопровождается их сужением, что указывает на снижение значений  $\bar{D}$ .

Образцы ПММА, получаемые с участием  ${}^i\text{PrNH}_2$  в условиях дегазации, характеризуются линейным ростом  $M_n$  с конверсией мономера (рис. 59 зависимость 3). Значения  $\bar{D}$  по ходу процесса остаются  $\sim 1.9-2.0$  (рис. 59,

зависимость б). В присутствии кислорода использование первичного амина приводит к образованию полимера с бимодальными кривыми ММР.



**Рисунок 60.** Кривые ММР образцов ПММА с нормировкой на конверсию (указана у кривых). Облучение  $\lambda \sim 400-700$  нм. Объемное соотношение MMA / ДМСО = 1 / 1. Соотношение MMA / ТББ / НК /  $\text{Bu}_3\text{N}$  равно 100 / 1 / 0.01 / 0.5. Дегазации нет.

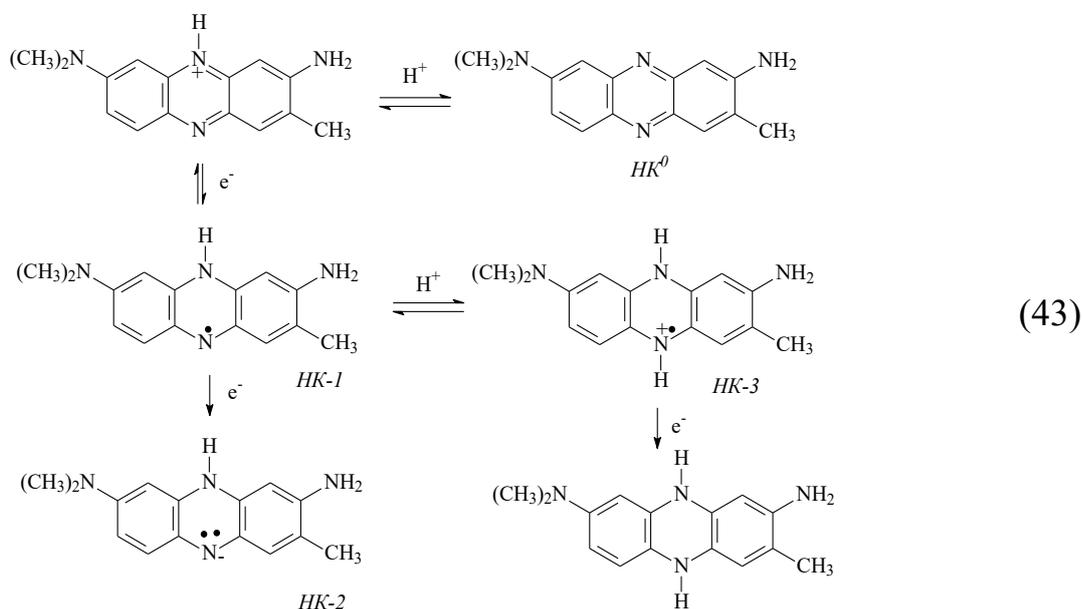
Таким образом, при проведении процесса в условиях облучения общим белым светом, варьируя состав и соотношение компонентов системы **НК** / броморганическое соединение / амин, можно не только инициировать полимеризацию MMA, но и проводить ее в контролируемом режиме, в том числе в присутствии кислорода воздуха.

#### *Влияние природы растворителя на процесс полимеризации*

Согласно полученным результатам, **НК** в сочетании с R-Br при облучении общим белым светом способен инициировать полимеризацию метилметакрилата в условиях MF ATRP и с окислительным, и восстановительным типом гашения возбужденного состояния катализатора (схемы 19 и 21). Логично предположить, что эффективность каталитической системы **НК** / броморганическое соединение / амин зависит от реакций

между ее компонентами как до облучения, так и во время воздействия светом.

**НК** является катионным производным феназина и при взаимодействии с Н-донорными соединениями путем последовательного присоединения электронов и Н<sup>+</sup> переходит в дигидрофеназины [208-212]. Образующиеся на промежуточных стадиях «полувосстановленные» формы имеют неспаренный электрон (схема 43), а их стабильность и склонность к побочным реакциям (например, к диспропорционированию) определяется составом и полярностью среды [208-212].

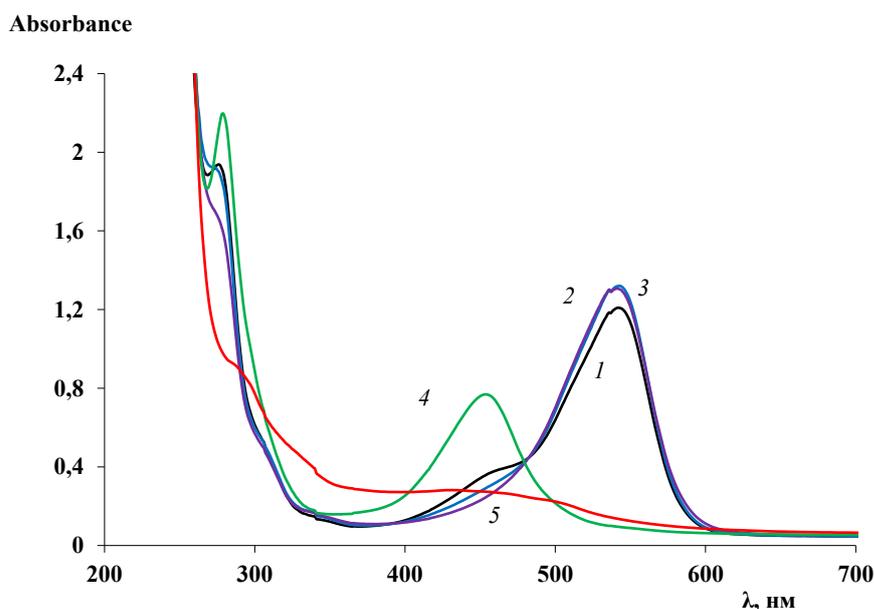


Следует отметить, что для полного превращения в соответствующий дигидрофеназин **НК** необходимы протон и 2 электрона. В то же время для восстановления ароматической структуры феназинового ядра **НК** должен «избавиться» от протона (**НК<sup>0</sup>**, схема 43). Для установления механизма взаимодействия **НК** с аминами и броморганическими соединениями были изучены спектры поглощения растворов используемых катализаторов.

Спектр поглощения **НК**, зарегистрированный в ДМСО, характеризуется двумя широкими полосами с максимумами ~ 450 и ~ 540 нм разной интенсивности в видимой области спектра (рис. 61, зависимость 1). Сочетание полос типично для **НК** и свидетельствует о наличии молекул

красителя в протонированной (**НК**,  $\lambda_{\max} \sim 540$  нм) и непротонированной форме (**НК<sup>0</sup>**,  $\lambda_{\max} \sim 450$  нм) [210-211].

Введение ТББ приводит к незначительному гипохромному эффекту пика с  $\lambda_{\max} \sim 450$  нм и гиперхромному эффекту пика с  $\lambda_{\max} \sim 540$  нм (**рис. 61**, *зависимость 2*). Облучение общим белым светом в течение 5-ти минут способствует сглаживанию пика с  $\lambda_{\max} \sim 450$  нм (**рис. 61**, *зависимость 3*). Такое изменение вида спектра может свидетельствовать о взаимодействии **НК<sup>0</sup>** с ТББ по схеме MF ATRP по окислительному типу аналогично *схеме 19*. При последующем введении амина к раствору **НК** и ТББ он приобретает желтую окраску. В спектре поглощения при этом наблюдается гипсохромный сдвиг основного пика в область 400-500 нм (**рис. 61**, *зависимость 4*).



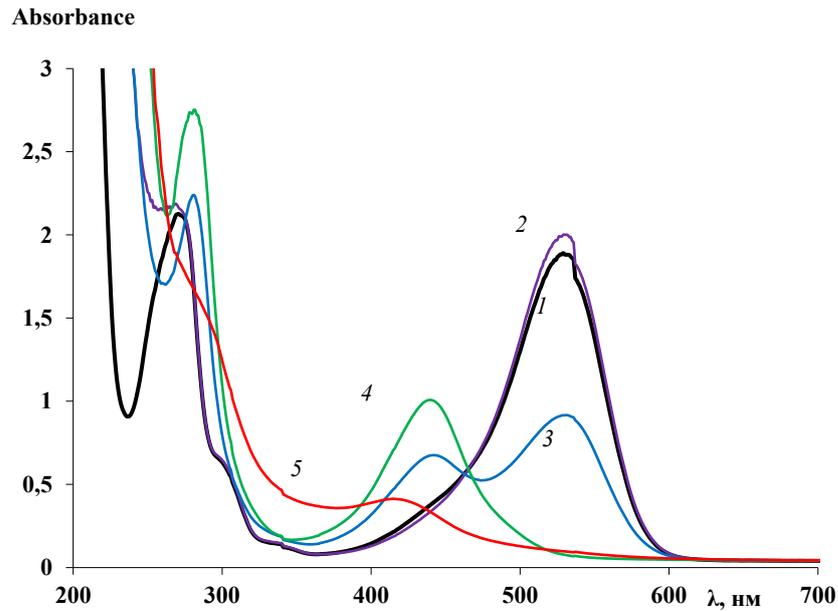
**Рисунок 61.** Спектры поглощения **НК** в ДМСО. Облучение  $\lambda \sim 400-700$  нм.

1 - раствор НК; 2 - раствор НК после добавления ТББ;

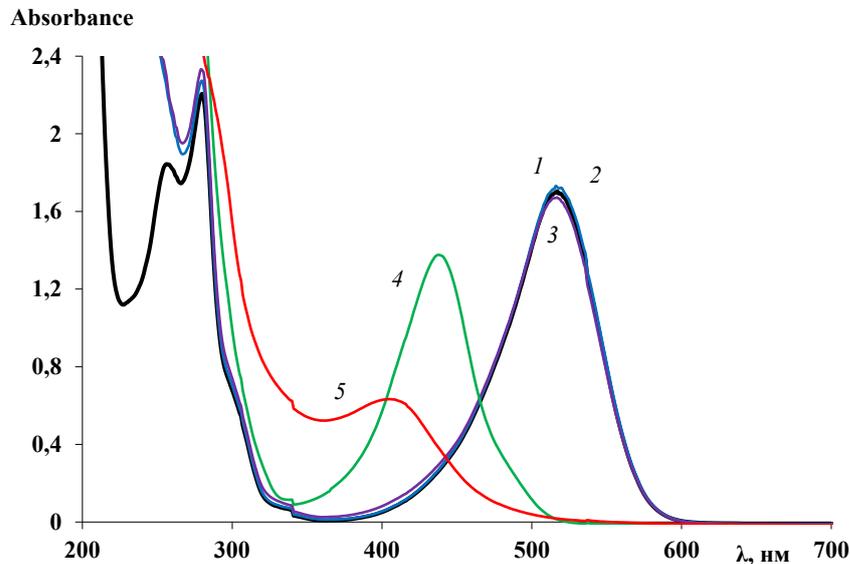
3 - раствор НК с ТББ после облучения в течение 5 минут;

4 - облученный раствор НК с ТББ после добавления  $\text{Vb}_3\text{N}$ ;

5 - раствор НК с ТББ и  $\text{Vb}_3\text{N}$  после облучения в течение 5 минут.



**Рисунок 62.** Спектры поглощения **НК** в АЦН. Облучение  $\lambda \sim 400-700\text{нм}$ .  
 1 - раствор НК; 2 - раствор НК после добавления ТББ;  
 3 - раствор НК с ТББ после облучения в течение 5 минут;  
 4 - облученный раствор НК с ТББ после добавления  $\text{Vу}_3\text{N}$ ;  
 5 - раствор НК с ТББ и  $\text{Vу}_3\text{N}$  после облучения в течение 5 минут.



**Рисунок 63.** Спектры поглощения **НК** в ДО. Облучение  $\lambda \sim 400-700\text{нм}$ .  
 1 - раствор НК; 2 - раствор НК после добавления ТББ;  
 3 - раствор НК с ТББ после облучения в течение 5 минут;  
 4 - облученный раствор НК с ТББ после добавления  $\text{Vу}_3\text{N}$ ;  
 5 - раствор НК с ТББ и  $\text{Vу}_3\text{N}$  после облучения в течение 10 минут.

Очевидно, что при введении амина протонированная форма **НК** переходит в нейтральную **НК<sup>0</sup>**. После облучения белым светом раствора,

содержащего **НК**, ТББ и  $\text{Vb}_3\text{N}$ , он практически обесцвечивается. В спектре поглощения снижается интенсивность всех пиков, а в интервале  $\sim 350\text{-}410$  нм возникает плато (**рис. 61**, зависимость 5). Появление сигнала в данной области может указывать на образование «полувосстановленных» форм **НК-1-НК-3** (схема 43) [208-211]. Аналогичные изменения в спектре наблюдаются и при наличии в реакционной среде ММА (соотношение с ДМСО 1 / 1 по объему).

Спектр поглощения **НК** в АЦН и ДО в видимой области имеет один максимум с  $\lambda_{\text{max}} \sim 540$  и  $\sim 530$  нм соответственно (**рис. 62** и **63**, зависимости 1). После облучения системы **НК** / ТББ в АЦН наблюдается появление максимума с  $\lambda_{\text{max}} \sim 440$  нм, при этом происходит гипохромный эффект полосы с  $\lambda_{\text{max}} \sim 540$  нм (**рис. 63**, зависимость 3). При последующем добавлении  $\text{Vb}_3\text{N}$  в спектре остается только полоса с максимумом  $\sim 440$  нм (**рис. 63**, зависимость 4). После введения ТББ и  $\text{Vb}_3\text{N}$  к раствору **НК** в ДО, в спектрах поглощения наблюдаются изменения, аналогичные зафиксированным в ДМСО (**рис. 63**, зависимости 2-6).

В каждом из растворителей в области  $\sim 250\text{-}320$  нм фиксировались несколько полос, характерных для ароматических гетероциклических соединений, в том числе для феназинов.

Изменения в положении полос и их сочетаний в спектрах поглощения **НК** в ДМСО, АЦН и ДО свидетельствуют о частичном переходе катионной формы **НК** в нейтральную форму **НК<sup>0</sup>**, что хорошо согласуется с литературными данными [211, 213]. Следует отметить, что для **НК** характерно существование в нескольких редокс-состояниях (окисленной, полувосстановленной и лейко-форме), которые легко протонируются и переходят из одного состояния в другое (схема 43) [209-211]. Как правило, в реакционной среде все формы находятся в равновесии, а их количественное соотношение зависит от условий (температуры, полярности среды, наличия облучения, активирующих добавок и т.д.)

Поскольку для **НК**, как и для других красителей, характерен сольватохромизм, каталитические активности иницирующих систем на его основе должны отличаться. Для определения влияния природы растворителя на фотополимеризацию ММА с участием системы **НК** / ТББ /  $Vu_3N$  проведено сравнение процессов в ДО, диметиловом эфире диэтиленгликоля (ДГ), этилацетате (ЭА), циклогексаноне (ЦГ), диметилацетамиде (ДМАА) и АЦН (табл. 24).

Как следует из полученных результатов, во всех используемых растворителях **НК** / ТББ /  $Vu_3N$  при облучении общим белым светом инициирует полимеризацию ММА. Конверсии мономера за 5-6 часов составляют ~ 70% и более. Однако молекулярно-массовые характеристики ПММА существенно зависят от природы растворителя.

Зависимости  $M_n$  от степени превращения мономера в ДМСО, ДМАА, ДО, ДГ и АЦН имеют линейный вид (рис. 59, зависимость 2, рис. 64). При этом образцы ПММА, полученные при иницировании полимеризации системой НК / ТББ /  $Vu_3N$  в ДМСО, имеют наибольшие численные значения ММ среди используемых растворителей (рис. 59, зависимость 2, табл. 24).

**Таблица 24.** Влияние природы растворителя на полимеризацию ММА, инициируемую системой **НК** / ТББ /  $Vu_3N$  в соотношении 0.01 / 1 / 0.5.

Облучение  $\lambda \sim 400-700$  нм. Дегазации нет.

Объемное соотношение ММА / растворитель = 1 / 1.

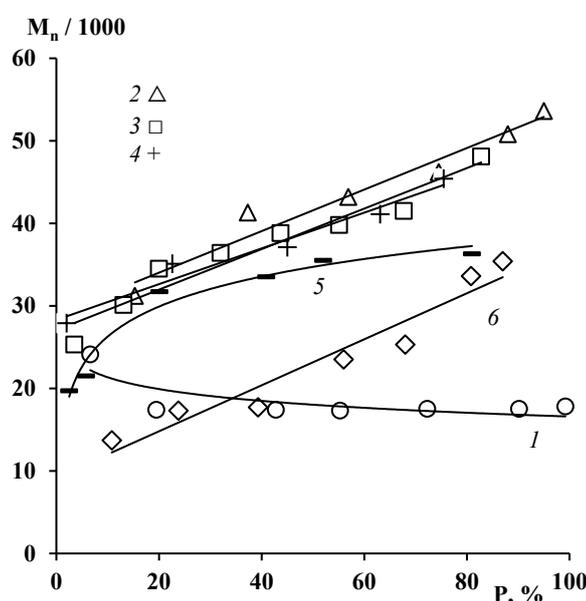
№	Р-ль	$\epsilon$	$\mu, D$	НК <sup>0</sup> $\tau, \text{нс}$ [211].	НК $\tau, \text{нс}$ [213].	t, час	P, %	$M_n, \text{кДа}$	$\bar{D}$
1	ДО	2.2	0.45	2.75	2.03	6	83	48	1.66
2	ДГ	5.8	1.92	-	-	5	76	41	1.72
3	ЭА	6.0	1.88	3.4	1.97	6	81	36	2.22
4	ЦГ	18.3	2.90	-	-	6	99	18	1.99
6	ДМАА	37.8	3.72	-	-	5	88	51	1.81
7	АЦН	38.8	3.94	4.15	0.98	6	68	25	2.18
8	ДМСО	48.9	3.90	4.14	1.02	5	72	69	1.62

Графики зависимостей  $M_n$  ПММА от конверсии, получаемые в ДМАА, ДО и ДГ практически совпадают (рис. 64б, зависимости 2-4). Как и в случае

ДМСО, линейный рост ММ образцов сопровождается уменьшением их  $\bar{D}$  с  $\sim 2.1$  до  $\sim 1.6$  для каждого из этих растворителей.

В АЦН интервал рост  $M_n$  составляет 14-35 кДа (рис. 63б, зависимость б), а значения  $\bar{D}$  составляют  $\sim 2.0-2.1$ .

Для ПММА, полученного в ЭА, до конверсии  $\sim 20\%$  наблюдается рост ММ, а затем она выходит на постоянное значение (рис. 64б, зависимость 5). В случае же ЦГ значения  $M_n$  по ходу процесса снижаются до  $\sim 20$  кДа (рис. 64б, зависимость 1), значения  $\bar{D}$  не меняются с течением времени и составляют 2.0-2.1.



**Рисунок 64.** Зависимость  $M_n$  ПММА от конверсии мономера.

Объемное соотношение MMA / растворитель = 1 / 1.

Соотношение MMA / ТББ / НК /  $Vu_3N$  = 100 / 1 / 0.01 / 0.5.

Растворители: 1 – ЦГ, 2 – ДМАА; 3 – ДО, 4 – ДГ, 5 – ЭА, 6 – АЦН.

Облучение  $\lambda \sim 400-700$  нм. Аэробные условия.

Зависимость кинетических закономерностей полимеризации ММА и ММХ получаемых образцов от природы растворителя подтверждает ключевую роль в инициировании процесса системой НК / ТББ /  $Vu_3N$  нейтральной формы НК ( $NK^0$ ). Действительно, согласно литературным данным, при возрастании диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и полярности

растворителя ( $\mu$ ) время жизни возбужденного состояния непротонированной формы ( $HK^0$ ) возрастает, а катионной ( $HK$ ) - снижается (табл. 24).

*Апробация каталитической системы нейтральный красный / ЭБИБ /  $Vu_3N$   
для инициирования полимеризации других мономеров*

С целью расширения возможной области применения каталитических систем на основе  $HK$  нами были проведены исследования полимеризации широкого круга (мет)акриловых мономеров: МА, АН, *n*-БМА и ГМА. Облучение проводилось как общим белым светом, так и различными комбинациями синего, зеленого и красного света в отдельности. Все представленные образцы получены без предварительной дегазации реакционной среды.

В табл. 25 представлены результаты исследования процессов полимеризации различных мономеров, иницируемых каталитической системой  $HK$  / ЭБИБ /  $Vu_3N$ . Как следует из полученных данных, предложенная система способна инициировать не только полимеризацию ММА, но и ряда других акриловых и метакриловых мономеров.

**Таблица 25.** Полимеризация различных мономеров с использованием каталитических систем  $HK$  / ЭБИБ /  $Vu_3N$  в соотношении 100 / 1 / 0.01 / 0.5. Облучение  $\lambda \sim 400-700$  нм. Дегазации нет.

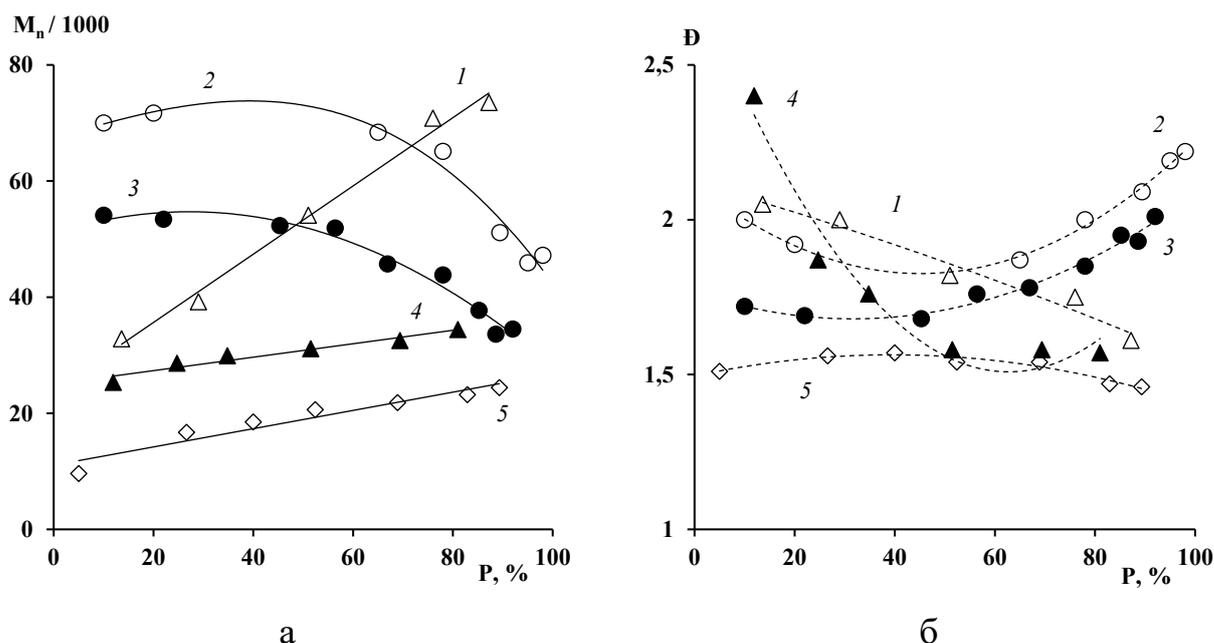
№	Мономер	Р-ль	t, час	Р, масс. %	$M_n$ , кДа	Đ
1	МА	ДМСО	1	89	47.2	2.09
2		АЦН	1.5	78	43.8	1.85
3	АН	ДМСО	1	69	21.8	1.54
4		ДМСО	3	72	70.8	1.61
5	<i>n</i> -БМА	АЦН	3	69	32.5	1.58
6		ГМА	ДМСО	1	78	-*

\*не удалось определить ММХ (образцы нерастворимы).

В случае инициирования полимеризации МА системой  $HK$  / ЭБИБ /  $Vu_3N$  вне зависимости от природы растворителя наблюдаются достаточно высокие скорости процесса. Конверсия мономера  $\sim 80\%$  достигается за 0.5 и

1.5 часа в среде ДМСО и АЦН, соответственно (табл. 25, примеры 1 и 2). Предельная степень превращения МА достигает ~ 95% вне зависимости от природы растворителя. Численные значения ММ от конверсии МА вне зависимости от природы растворителя снижаются по ходу процесса полимеризации. При этом ММ полимера, полученного в среде АЦН, оказываются ниже, чем в ДМСО (рис. 65а, зависимости 2-3).

Полимеризация АН в среде ДМСО с участием системы НК / ЭБИБ /  $Vu_3N$  также проходит с достаточно высокой скоростью (табл. 25, пример 3) и до глубоких степеней превращения. Выход ПАН ~ 90% достигается за 3 часа. Полимеризация АН характеризуются линейным ростом ММ с конверсией (рис. 65а, зависимость 5), при этом параметр  $\bar{D}$  снижается по ходу процесса от 1.51 до 1.42 (рис. 65б, зависимость 5).



**Рисунок 65.** Зависимость  $M_n$  полимера от конверсии мономера.

Объемное соотношение мономер / растворитель = 1 / 1.

Облучение  $\lambda \sim 400-700$  нм. Дегазации нет.

Мономеры: 1, 4 - *n*-БМА; 2, 3 – МА; 5 – АН.

Соотношение мономер / ЭБИБ /  $Vu_3N$  / НК: 100 / 1 / 0.5 / 0.01.

Растворители: 1, 2, 5 – ДМСО; 3, 4 – АЦН.

Скорости процесса полимеризации *n*-БМА с участием системы НК / ЭБИБ /  $Vu_3N$  в среде ДМСО и АЦН практически совпадают (табл. 25,

примеры 4 и 5). Конверсия мономера в обоих случаях достигает ~ 80-90%. Вне зависимости от природы растворителя при соотношении **НК** / ЭБИБ /  $\text{Vn}_3\text{N}$  зависимость  $M_n$  от конверсии *n*-БМА имеет линейный вид (**рис. 65а**, зависимости 1, 2). При этом, как и в случае полимеризации ММА (**рис. 59** и **64**) и МА, численные значения ММ образцов, полученных в АЦН, оказываются ниже, чем в ДМСО (**рис. 65а**, зависимости 1 и 4). Вне зависимости от природы растворителя  $\bar{D}$  снижаются до ~ 1.6 (**рис. 65б**, зависимости 1 и 4).

Система **НК** / ЭБИБ /  $\text{Vn}_3\text{N}$  так же способна инициировать процессы полимеризации ГМА в среде ДМСО. Процесс характеризуется высокими скоростями, выход ПГМА достигает ~ 80% за 1 час. Однако образцы ПГМА характеризуются сшитой структурой и являются нерастворимыми (**табл. 25**, пример б), что затрудняет определение их молекулярно-массовых характеристик.

#### *Постполимеризация и блок-сополимеризация с участием нейтрального красного*

Как было показано ранее, полимеры, полученные с участием систем **ФЗ** / R-Br способны выступать в качестве макроинициаторов, что позволяет синтезировать БСП различного состава (**табл. 22**, **рис. 60**).

В **табл. 26** представлены результаты реинициированной полимеризации образцов ПММА, синтезированных с участием систем **НК** / ЭБИБ /  $\text{Vn}_3\text{N}$  и **НК** / ТББ /  $\text{Vn}_3\text{N}$  в среде АЦН.

Как видно из представленных данных, получаемый с участием **НК** ПММА способен выступать инициатором полимеризации ММА и *n*-БМА вне зависимости от природы R-Br. Эффективность реинициирования полимеризации зависит от характеристик МИ, его концентрации, природы добавляемого мономера и растворителя. Так, увеличение количества МИ приводит к увеличению выхода продукта сополимеризации и снижению его  $M_n$ . Выходы и ММ продуктов сополимеризации полученных в АЦН

оказываются ниже, чем в ДМСО. Это связано с различием в скоростях гомополимеризации *n*-БМА в ДМСО и АЦН (табл. 25, рис. 65).

**Таблица 26.** Данные о пост-полимеризации и блок-сополимеризации в присутствии **НК**. Облучение  $\lambda_{\max} \sim 450 / 510$  нм. Время синтеза 2.5 часа.

№	Характеристики МИ*			M2	Состав системы**	С <sub>МИ</sub> , мас. %	Продукт сополимеризации					
	Состав системы*	M <sub>n</sub> , кДа	Đ				P <sub>M2</sub> , %	M <sub>n</sub> , кДа	Đ			
1	1 ЭБИБ 0.01 <b>НК</b> 0.5 Bu <sub>3</sub> N (АЦН)	21	1.87	ММА	0.01 НК	2	19	27	1.92			
2					0.5 Bu <sub>3</sub> N	14	25	27	1.90			
3					ДМСО	29	47	26	1.93			
4				БМА	32	2.3	ММА	0.01 НК	2	3	61	2.37
5								0.5 Bu <sub>3</sub> N	10	10	51	2.03
6								ДМСО	20	27	23	2.16
7							БМА	0.01 НК	2	2	34	2.04
8								0.5 Bu <sub>3</sub> N	10	4	27	1.92
9								АЦН	20	6	26	1.96
10	1 ТББ 0.01 <b>НК</b> 0.5 Bu <sub>3</sub> N (АЦН)	32	2.3	ММА	0.01 НК	3	36	64	1.96			
11					0.5 Bu <sub>3</sub> N	16	47	59	1.77			
12					ДМСО	32	59	37	2.08			
13				БМА	32	2.3	ММА	0.01 НК	2	6	50	1.60
14								0.5 Bu <sub>3</sub> N	11	15	51	1.92
15								ДМСО	22	22	34	2.20
16							БМА	0.01 НК	2	2	27	2.30
17								0.5 Bu <sub>3</sub> N	11	5	37	1.93
18								АЦН	22	13	33	2.15

\* МИ получен при облучении в течение 10 часов.

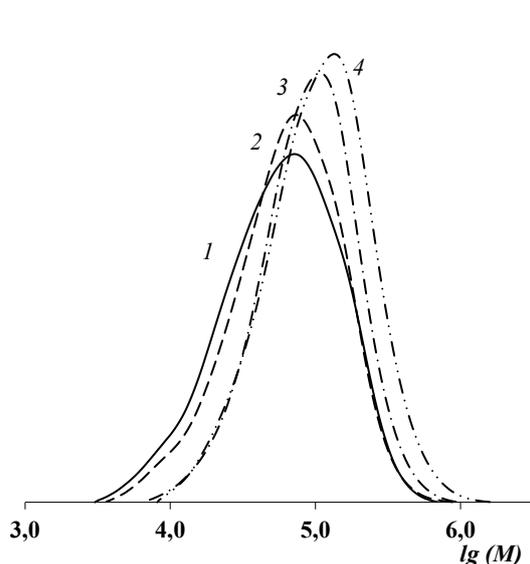
\*\* концентрация в мол. %

Кривые ММР продуктов постполимеризации унимодальны и смещены в область больших ММ относительно изначального МИ (рис. 66, зависимости 2-4). В случае реинициирования полимеризации *n*-БМА наблюдаются аналогичные закономерности (рис. 66, зависимости 2-3).

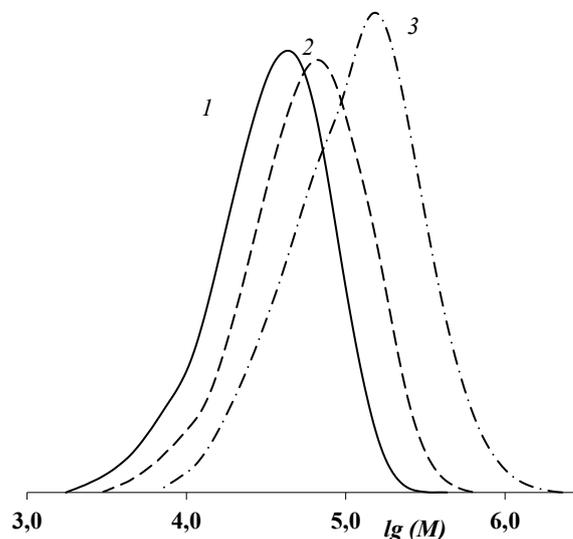
Смещение кривых ММР продуктов сополимеризации в область больших ММ свидетельствует о линейном удлинении части макромолекул ПММА-инициатора за счет прививки мономерных звеньев ММА или *n*-БМА.

Таким образом, полимеры, полученные в присутствии систем НК / R-Br / амин способны выступать в качестве МИ. Варьируя условия синтеза

возможно получение продуктов сополимеризации с относительно низкими значениями  $\bar{D} \sim 1.6-1.8$ .



**Рисунок 66.** Кривые ММР образцов ПММА (1) и продуктов ПП (2-4). Облучение  $\lambda_{\max} \sim 450/510$  нм. 1 - МИ (табл. 27, пример 10); 2-3 - продукт постполимеризации (табл. 27, примеры 10-12). Концентрация МИ, масс. %: 2 – 32; 3 – 16; 4 – 3.



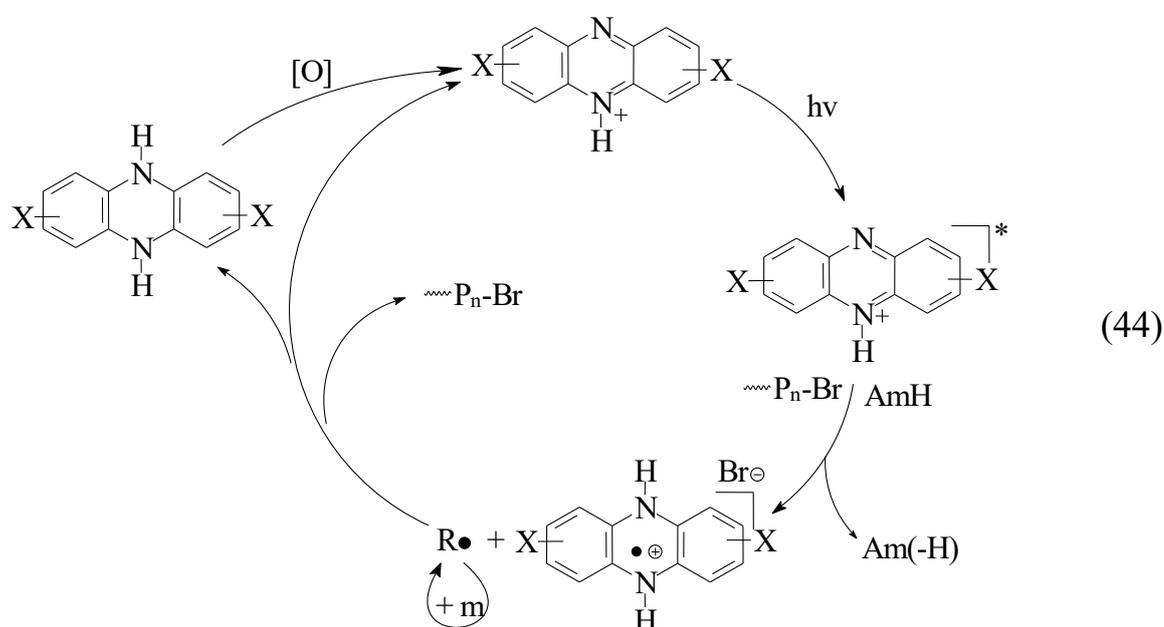
**Рисунок 67.** Кривые ММР образцов ПММА (1) и продуктов БСП с *n*-БМА (2-3). Облучение  $\lambda_{\max} \sim 450 / 510$  нм. 1 - МИ (табл. 27, пример 1); 2-3 - продукт блок-сополимеризации с *n*-БМА (табл. 27, примеры 4 и 7). Растворитель: 2 - АЦН, 3 – ДМСО

*Схема взаимодействия нейтрального красного с растущими радикалами*

Представленные данные однозначно свидетельствуют о том, что **НК** в присутствии аминов различного строения при облучении видимым светом способны взаимодействовать с броморганическими соединениями. В ряде случаев удастся не только эффективно инициировать полимеризацию ММА, но и наблюдать характерные для контролируемого синтеза линейный рост  $M_n$  полимерных образцов, сопровождающийся снижением их  $\bar{D}$ .

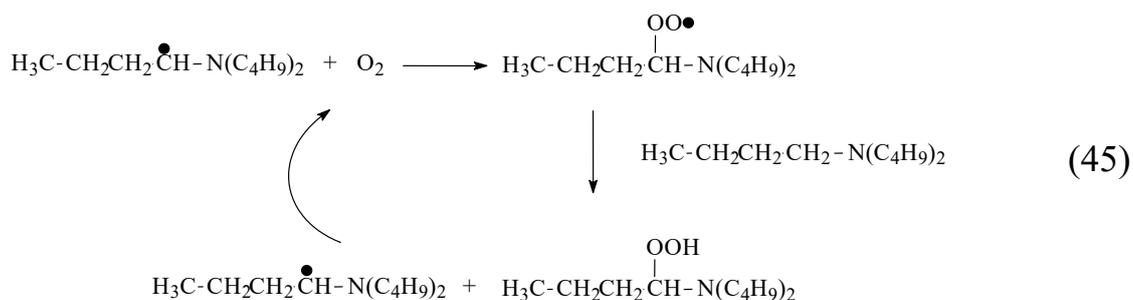
В контексте анализа представленного материала можно предположить, что **НК** в сочетании с аминами позволяет проводить фотополимеризацию ММА согласно восстановительному механизму MF ATRP (схема 21). Конкретизированную схему взаимодействия между компонентами

исследуемой каталитической системы можно представить следующим образом (схема 44). Под воздействием видимого света феназиновый краситель способен взаимодействовать с амином с образованием катион-радикала, который отрывает атом брома от инициатора (или полимерного радикала, содержащего галоген на конце цепи). Затем феназиновый радикал диспропорционирует до соответствующих катионных форм красителей и дигидрофеназинов, а атом брома «возвращается» к растущему радикалу. В присутствии кислорода воздуха дигидрофеназины окисляются до катионной формы и снова вовлекаются в реакцию.



где  $R$  и  $X$  – заместители, соответствующие структуре НК;  
 $AmH$  –  $iPrNH_2$  или  $Bu_3N$ ,  $\sim P_n$  – полимерный радикал.

Относительная толерантность предложенных каталитических систем к кислороду может быть связана как с «включением» кислорода в цикл окисления/восстановления феназинового катализатора, так и с его участием в побочных радикальных процессах, протекающих в присутствии аминов [190].



Таким образом, феназин и нейтральный красный способны проводить полимеризацию ряда (мета)акриловых мономеров в контролируемом режиме под действием света УФ- и видимой области спектра. Отличительной особенностью данных систем является возможность проведения синтеза полимеров без предварительной дегазации реакционной смеси.

*На основании детального исследования особенностей термической полимеризации, инициируемой ДАК, с участием 4,6-ди-трет-бутил-N-(арил)-о-иминобензохинонов показаны возможность гомополимеризации метакриловых мономеров в режиме обратимого ингибирования [214-217]. Установлено, что поли(мет)акрилаты способны выступать в качестве макроинициаторов для синтеза узкодисперсных диблок- и триблок-сополимеров широкого спектра составов [218-219].*

*Синтетические красители (нильский синий, метиленовый синий и нейтральный красный) в сочетании с R-Br в условиях облучения видимым светом позволяют инициировать радикальную полимеризацию ММА, в том числе в присутствии кислорода воздуха [220]. При этом введение в полимеризационную систему электронодонорных добавок различного строения способствует повышению эффективности процесса синтеза полимеров в плане регулирования молекулярно-массовых характеристик полимеров [221-222].*

## ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### III.1. Подготовка исходных веществ

#### III.1.1. Растворители

Используемые растворители, сушили над гидроксидом калия (хлоридом кальция) и дважды перегоняли, собирая фракции с определенными температурами кипения (табл. 27). Хранили в темном сосуде. В работе использовали свежеперегнанные растворители. Физико-химические характеристики соответствовали литературным данным [223].

Таблица 27. Температуры кипения используемых растворителей.

Растворитель	Сокращение	T <sub>кип</sub> / P, °C / мм рт ст
Ацетонитрил	АЦН	82 / 760
Бензол		80 / 760
N, N-диметилацетамид	ДМАА	55 / 5
Диметилсульфоксид	ДМСО	63 / 7
N, N-диметилформамид	ДМФА	41 / 5
Диметиловый эфир диэтиленгликоля	ДГ	66 / 10
1,4-Диоксан	ДО	45 / 15
Изопропиловый спирт		82 / 760
Петролейный эфир		40-70 / 760
Тетрагидрофуран	ТГФ	66 / 760
Толуол		110 / 760
Циклогексанон	ЦГ	40 / 10
Хлористый метилен		40 / 760
Этилацетат	ЭА	77 / 760
Этиловый спирт		78 / 760

#### III.1.2. Мономеры

(Мет)акриловые мономеры и стирол предварительно очищали от стабилизатора (гидрохинона) многократным промыванием 10%-ным водным раствором гидроксида натрия до обесцвечивания водной фазы, а затем водой до нейтральной реакции. Сушили над прокаленным хлоридом кальция. Перегоняли при пониженном давлении, собирая фракцию с определенной температурой кипения (табл. 28).

**Таблица 28.** Температуры кипения используемых мономеров.

Мономер	Сокращение	Формула	R:	T <sub>кип</sub> / ρ, °C / мм рт ст	
Бутилакрилат	БА		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80 / 7	
Метилакрилат	МА		CH <sub>3</sub>	35 / 5	
Метил метакрилат	ММА		CH <sub>3</sub>	38 / 15	
Этил метакрилат	ЭМА		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	52 / 17	
<i>n</i> -Бутил метакрилат	<i>n</i> -БМА		<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	68 / 13	
<i>трет</i> -Бутил метакрилат	<i>т</i> -БМА		<i>т</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	47 / 15	
Октил метакрилат	ОМА		C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	105 / 5	
Цетил метакрилат	ЦМА		C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	240 / 16	
Стеарил метакрилат	СМА		C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Использовался без очистки	
Глицидил метакрилат	ГМА				75 / 10
Гидроксиэтил метакрилат	ГЭМА				95 / 7
Аллил метакрилат	АМА			57 / 9	
Изоборнил метакрилат	ИБМА			112 / 3	
Бензил метакрилат	БзМА			120 / 1	
Феноксиэтил метакрилат	ФЭМА			127 / 2	
Стирол	Ст			48 / 20	
<i>N</i> -винил пирролидон	ВП			сушили над гидроксидом калия (96 / 7)	
Акрилонитрил	АН			сушили над гидридом кальция (77 / 760)	
Винилацетат	ВА			сушили над гидридом кальция (73 / 760)	

Физико-химические характеристики мономеров соответствовали литературным данным [224-226].

### III.1.3. Инициаторы

В качестве инициатора радикальной полимеризации использовали динитрил азоизомасляной кислоты (*ДАК*). *ДАК* очищали перекристаллизацией из этанола при 50°C и хранили при пониженной температуре (-15 ÷ -10°C) [227].

В качестве инициаторов полимеризации по типу О-АТРР использовались бромсодержащие соединения: этиловый эфир бромфенилуксусной кислоты (*ЭБФА*), 1-фенилэтилбромид (*ФЭБ*), этил-2-бромизобутират (*ЭБИБ*), *трет*-бутилбромид (*ТББ*) и четырехбромистый углерод (*CBr<sub>4</sub>*).

*CBr<sub>4</sub>* (ч.д.а.) - коммерческий продукт, использовался без дополнительной очистки.

*ФЭБ*, *ЭБИБ* и *ТББ* - сушили над прокаленным хлоридом кальция, перегоняли и хранили в темном сосуде. *ТББ* перегоняли при атмосферном давлении, собирая фракцию с температурой кипения 73°C. *ЭБИБ* и *ФЭБ* перегоняли при пониженном давлении, собирая фракцию с определенной температурой кипения (52°C / 5 мм рт ст для *ЭБИБ* и 32°C / 5 мм рт ст для *ФЭБ*).

#### *Синтез этилового эфира бромфенилуксусной кислоты*

*ЭБФА* был получен по методике, аналогичной описанной в работе [228]. В круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещали 3 г бромфенилуксусной кислоты, 4 мл этилового спирта и 22.5 мл бензола. Для ускорения реакции туда же добавляли 0.5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь кипятили на водяной бане в течение 5 часов. После кипячения смесь остудили и перенесли в делительную воронку. Последовательно промыли: 50 мл воды, 50 мл 1%-ного раствора двууглекислого натрия и снова 50 мл воды. Затем смесь

осушили безводным сульфатом магния и перегнали при пониженном давлении, собирая фракцию с температурой кипения 99°C / 10 мм рт.ст. Выход ЭБФА составил 0.9 г (~ 26%).

### III.1.4. Катализаторы и регуляторы полимеризации

4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диметилфенил)-*о*-иминобензохинон (**1**), 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2-метил-6-этилфенил)-*о*-иминобензохинон (**2**), 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диэтилфенил)-*о*-иминобензохинон (**3**), 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*о*-иминобензохинон (**4**), 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-ди-*трет*-бутилфенил)-*о*-иминобензохинон (**5**), 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутилфеноксазин-1-он (**6**) и 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутилфеноксазин-10-ил (**7**) синтезированы в лаборатории химии элементоорганических соединений Института металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН<sup>1</sup> по методикам [151, 153, 229]. Физико-химические контакты всех указанных соединений соответствовали литературным данным.

Нильский синий (**НС**), фенотиазин (**ФТ**), метиленовый синий (**МС**), феназин (**ФЗ**), нейтральный красный (**НК**) – коммерческие продукты марки ч.д.а., использовались без дополнительной очистки.

#### *Синтез эозина*

Эозин синтезирован по методике, описанной в [230]. В трехгорлую круглодонную колбу объемом 50 мл, снабженную термометром, обратным холодильником и капельной воронкой помещали 1 г измельченного флуоресцеина и 15 мл этилового спирта. В капельную воронку помещали 0.7 мл (2.17 г) брома. Бром постепенно прикапывали. Температуру реакции поддерживали ниже 40°C. Флуоресцеин растворялся при помешивании, и из раствора постепенно выпадал эозин. После двухчасового стояния осадок отфильтровали через заранее высушенный и взвешенный фильтр, промыли

---

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность к.х.н. Чегереву М.Г. и д.х.н., профессору РАН Пискунову А.В. за синтез *о*-иминохинонов **1-7**.

три раза небольшими порциями холодного спирта и высушили в вакуумном шкафу. Выход составил 1.35 г (~ 69%).

### III.1.5. Восстановители

Аскорбиновая кислота (*AK*), муравьиная кислота (*МК*), глюкоза, изопропиламин (*iPrNH<sub>2</sub>*), октиламин (*OctNH<sub>2</sub>*), диизопропиламин (*(iPr)<sub>2</sub>NH*), анилин (*PhNH<sub>2</sub>*), дифениламин (*Ph<sub>2</sub>NH*), диметиланилин (*PhN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*), метилдифениламин (*Ph<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>*), трифениламин (*Ph<sub>3</sub>N*), трибутиламин (*Bu<sub>3</sub>N*), триэтиламин (*Et<sub>3</sub>N*), триэаноламин (*ТЭА*), пентаметилдиэтилентриамин (*PMDETA*) и бипиридил (*bipy*) - коммерческие продукты марки ч.д.а., использовались без дополнительной очистки.

## III.2. Методика эксперимента

### III.2.1. Приготовление растворов для проведения полимеризации

На аналитических весах брали точные навески катализатора, инициатора и восстановителя (если данные соединения являлись кристаллическими соединениями) или вводили их в реакционную систему с помощью микрошприца (если данные соединения являлись жидкостями) в строгом соответствии с определенной концентрацией каждого из соединений. Затем полученные навески растворяли в расчетном количестве предварительно перегнанного мономера и растворителя и помещали в стеклянные ампулы для проведения процессов гомо- и сополимеризации.

*Проведение процесса с предварительной дегазацией:* ампулу с реакционной смесью трижды дегазировали для освобождения от кислорода, перемораживая в жидком азоте и откачивая воздух. Остаточное давление в ампуле составляло ~ 1.3 Па. После дегазации ампулу перепайвали и проводили синтез полимеров.

При поведении процесса полимеризации *без предварительной дегазации* реакционной смеси доступ воздуха к раствору реагентов перекрывали резиновой септой.

### III.2.2. Проведение полимеризации в условиях термического инициирования и фотооблучения

В качестве источника света с максимумом испускания 400-700 нм использовалась LED лента с количеством светодиодов 60 шт/м. Размер светодиода 5630. Длина ленты составляла 2 м. Лента размещалась внутри стеклянного стакана объемом 400 мл, диаметр спиральной намотки составил 9 см (**рис. 68а**). Спектр испускания аналогичен солнечному свету (**рис. 68б**).

В качестве источника с максимумами испускания ~ 450/510 нм использовалась LED лента RGB-типа с количеством светодиодов 60 шт/м. Размер светодиода 5050. Длина ленты 2 м. Лента размещалась внутри стеклянного стакана объемом 400 мл, диаметр спиральной намотки составил 9 см (**рис. 68в**). Спектр испускания представлен на **рис 68г**.

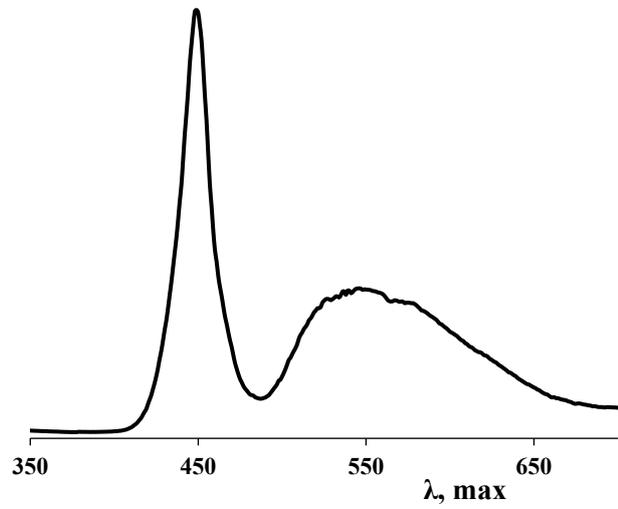
Спектры испускания LED лент зафиксированы с помощью спектрофлуориметра Shimadzu RF-6000.

В качестве источника УФ-излучения использовалась установка, состоящая из двух люминесцентных ламп Philips 40W/10R R-UVA (УФ-А, максимум испускания ~ 365 нм) (**рис. 68д-е**). Лампы располагались параллельно друг другу на расстоянии 20 см. Мощность лампы: 40 Вт, мощность UV-A 7.4 Вт.

Ампулу с раствором компонентов, приготовленным по описанной выше методике, помещали в термостат с определенной температурой или фотореактор на строго определенное время. По окончании полимеризации ампулу вынимали, замораживали в жидком азоте для прерывания полимеризации и вскрывали. Полученные полимеры переосаждали из хлористого метилена или ДМФА в соответствующий осадитель. После осаждения полимера раствор декантировали, подвергали синтезированный полимер повторной очистки путем переосаждения, а затем образец высушивали при пониженном давлении до постоянного веса.



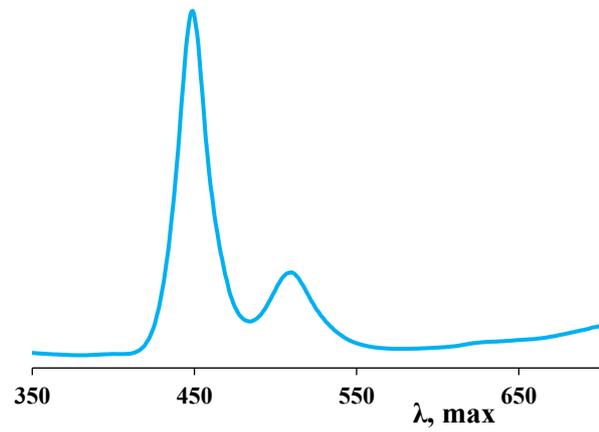
а



б



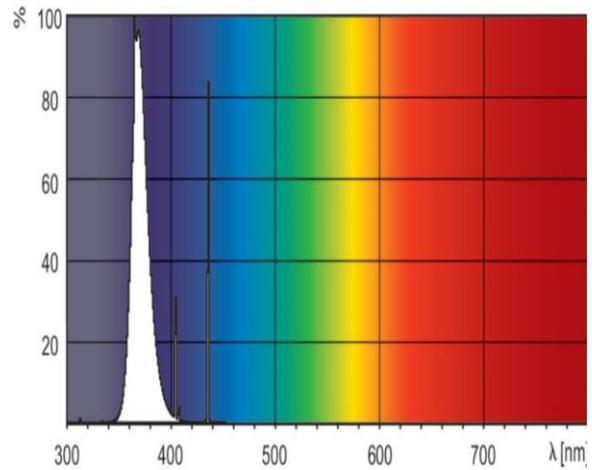
в



г



д



е

**Рисунок 68.** Фотореакторы и спектры испускания источников, используемых для: а-б – общий белый LED; в-г – RGB LED (циан); д-е – УФ-облучения.

Контроль кинетики полимеризации осуществляли гравиметрическим методом. Выход полимера рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{m(\text{полученного полимера})}{m(\text{исходного мономера})} \times 100\%$$

### III.2.3. Постполимеризация и блок-сополимеризация

Макроинициатор получали полимеризацией соответствующего (мет)акрилового или винилового мономера в присутствии ДАК и различных  $\text{imQ}$ . При этом варьировали соотношение концентраций  $\text{imQ}$  / ДАК и температуру синтеза с целью достижения оптимальных результатов. Макроинициатор отделяли из мономера высаживанием в петролейный эфир или этиловый спирт. После декантирования растворителя образцы полимеров сушили в вакуумном шкафу при пониженном давлении до постоянного веса. Затем добавляли второй мономер и проводили пост- или блок-полимеризацию в соответствующих условиях. Концентрация макроинициатора в мономере составляла 10, 20 или 50 масс.%. Триблок-сополимеры синтезировали по методике, описанной выше, в качестве макроинициатора использовался соответствующий диблок-сополимер.

При проведении экспериментов в условиях фотоиницирования макроинициатор получали полимеризацией метилметакрилата в присутствии соответствующих синтетических красителей, броморганических соединений как инициаторов и источников углеродцентрированных радикалов, а также аминов. Макроинициатор выделяли из мономера высаживанием в смесь петролейного эфира с изопропиловым спиртом в соотношении 10 к 1. После декантирования растворителя полимерные образцы сушили в вакуумном шкафу до постоянного веса. Затем добавляли соответствующий катализатор, растворитель, второй мономер и продолжали полимеризацию. Синтез проводился в широком диапазоне концентраций макроинициатора в мономере (2-35 масс.%).

### III.3. Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров методом гель-проникающей хроматографии

Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии по описанным в литературе методикам [231-232]. Анализ образцов поли(мет)акрилатов, ПСт и ПВА проводили на установке “Knauer” с каскадом линейных колонок ( $10^2$ – $10^3$ – $10^5$  Å, “Phenomenex”, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр (RI Detektor K-2301) и УФ-детектор (UV Detektor K-2501). Элюентом служил тетрагидрофуран ( $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ). Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА и ПСт.

Анализ образцов ПАН и ПВП проводили на установке “Knauer” с каскадом линейных колонок ( $10^3$ – $10^5$  Å, “Phenomenex”, США). В качестве детектора использовали дифференциальный проточный рефрактометр (RI Detektor K-2300). Элюентом служил 0.01 М LiBr в ДМФА ( $70.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ). Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА. Для пересчета значения молекулярных масс использовали константы Марка-Куна-Хаувинка для ПАН и ПММА, а также ПВП и ПММА, соответственно [222].

### III.4. Анализ спектров поглощения красителей

Для анализа спектров поглощения использованных в работе красителей применяли спектрофотометр UV-mini 1240 (рис. 69) - компактный однолучевой прибор для анализов, выполненный в виде моноблока со встроенным процессором и жидкокристаллическим дисплеем [233]. Управление осуществляется с помощью встроенной клавиатуры. Имеет спектральный диапазон от 190 до 1100 нм, а также обладает очень низкой величиной погрешности. Стандартный объем кюветы 3 мл.



**Рисунок 69.** Спектрофотометр Shimadzu UV mini-1240

При проведении исследований взаимодействия компонентов использованных каталитических систем фотокатализаторы растворяли в предварительно перегнанном растворителе в концентрации 0.1 мг / мл. Далее добавляли соответствующие броморганические соединения и восстановители в концентрациях, аналогичных процессам полимеризации, и облучали реакционную систему. Происходящие изменения в спектрах анализировали с помощью указанного выше прибора.

### **III.5. Анализ продуктов взаимодействия *o*-иминобензохинонов с иницирующими радикалами методом времяпролетной масс-спектрометрии MALDI-TOF<sup>2</sup>**

Продукты взаимодействия imQ и ДАК получали следующим образом: навески соответствующего imQ (0.58 ммоль) и ДАК (в мольном соотношении imQ / ДАК, равном 1 / 1, 1 / 1.5 или 1 / 2) помещали в ампулу, добавляли 3 мл предварительно перегнанного растворителя. Ампулу с раствором трижды дегазировали, отпаивали и помещали в термостат при температуре 90°C или 110°C. По истечении заданного времени ампулу вскрывали и удаляли растворитель. Продукты реакции анализировали методом времяпролетной масс-спектрометрии.

Регистрацию масс-спектров проводили на приборе «Bruker Microflex LT» с использованием матрично-активированной лазерной десорбцией / ионизацией с матрицей LSTB. Запись спектров проводили в линейном режиме при положительных значениях потенциала ионизации. Образец (1 мг) растворяли в 100 мкл соответствующего растворителя, наносили 1 мкл полученного раствора на подложку из нержавеющей стали и сушили на воздухе, после чего проводили регистрацию спектра. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения “Bruker flexControl” и “flexAnalysis”.

---

<sup>2</sup> Автор выражает благодарность д.х.н. Гришину И.Д. за регистрацию и помощь в интерпретации спектров MALDI TOF.

### **III.6. Изучение элементарных стадий процесса полимеризации метилметакрилата методом ЭПР<sup>3</sup>**

В специальных ампулах готовили растворы мономеров с необходимыми концентрациями инициатора и о-иминохинона. Реакционную систему выдерживали в термостате при 70°C в течение 10-20 минут. Регистрацию спектров ЭПР проводили при комнатной температуре на радиоспектрометре Bruker-ER-200D-SRC (рабочая частота ~ 9.5 ГГц) с термостатирующим блоком ER-4111VT. В качестве стандарта при определении g-фактора использовали дифенилпикрилгидразил ( $g = 2.0037$ ) [234].

### **III.7. Определений редокс-форм красителей в растворах методом экстракции**

В ДМСО (или воде) растворяли синтетический краситель, ТББ и амин в концентрациях, аналогичных процессам полимеризации. Затем прибавляли пентан (или бензол). Раствор облучали общим белым светом в течение 10 минут. Для каждого растворителя фиксировали спектр на спектрофотометре UV mini-1240 по описанной выше методике.

---

<sup>3</sup> Автор выражает признательность д.х.н., профессору РАН Пискунову А.В. за помощь в регистрации и интерпретации спектров ЭПР.

## ВЫВОДЫ

1. Азотцентрированные радикалы, образующиеся *in situ* из пространственно-затрудненных 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(арил)-*о*-иминобензохинонов, способны обратимо взаимодействовать с радикальными частицами и в этой связи представляют интерес в качестве агентов контролируемой радикальной полимеризации (мет)акриловых мономеров, протекающей в режиме обратимого ингибирования в мягких температурных условиях (50-70°C).

2. Полимеры, полученные с участием 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(арил)-*о*-иминобензохинонов, способны к реиницированию полимеризации и могут быть использованы в качестве макроинициаторов для синтеза линейных ди- и три-блок-сополимеров широкого спектра составов с относительно узким молекулярно-массовым распределением (коэффициенты полидисперсности продуктов сополимеризации на 1.3-1.4).

3. На примере нильского синего, метиленового синего и нейтрального красного показано, что синтетические красители в сочетании с броморганическими соединениями и аминами способны эффективно инициировать радикальную полимеризацию метакриловых мономеров при облучении видимым светом.

4. Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии нильского синего в сочетании с динитрилом азоизомасляной кислоты и третичными аминами в условиях облучения протекает по схеме обратимого ингибирования. Фотополимеризация метилметакрилата, инициируемая системами [нильский синий + броморганический инициатор + амин], проходит в неконтролируемом режиме.

5. Метиленовый синий в сочетании с броморганическими соединениями способен инициировать полимеризацию виниловых мономеров в условиях облучения видимым светом. При этом в присутствии электронодонорных добавок синтез полимеров проходит в контролируемом режиме.

6. В условиях облучения светом видимой области спектра полимеризация виниловых мономеров с участием систем [нейтральный красный + броморганическое соединение + амин] протекает в контролируемом режиме как при предварительной дегазации реакционной смеси, так и без нее.

7. Исследованы радикальные реакции, протекающие в ходе полимеризации с участием *o*-иминобензохинонов, а также красителей феноксазинового, фенотиазинового и феназинового ряда как источников *N*-центрированных радикалов, и предложены наиболее вероятные схемы протекания указанных процессов.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao, Z. Synthetic Polymer Chemistry: Innovation and Outlook / Z. Zhao, R. Hu, A. Qin and B. Z. Tang, // Royal Society of Chem. – 2019. – 352 p.
2. Munmaya, M. Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology, Second Edition (Plastics Engineering) / M. Munmaya, Y. Yagci – 2. – London: Taylor & Francis G, 2009. – 784 p.
3. Крыжановский, В. К. Технология полимерных материалов: Синтез, модификация, стабилизация, рециклинг, экологические аспекты: Учебное пособие / В.К. Крыжановский, А.Ф. Николаев, В.В. Бурлов – СПб: Профессия, 2011. – 536 с.
4. George Odian Principles of Polymerization / George Odian – Canada: John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved, 2004. – 839 p.
5. Dietliker, K. Industrial applications of photochemistry: automotive coatings and beyond / K. Dietliker, A. Braig, A. Ricci // Photochemistry. – 2011. – № 38. – P. 344–368.
6. Dietliker, K. Photoinitiators / K. Dietliker, J. Baro // Handbook of Industrial Inkjet Printing. – 2017. – P. 59-116.
7. Kuhlmann, R. Flash photolysis investigation on primary processes of the sensitized polymerization of vinylmonomers / R. Kuhlmann, W. Schnabel // Angew. Makromol. Chem. – 1978. – V.70. – № 1. – P. 145–157.
8. Len'shinaa, N. A. Photoreduction Reaction of Carbonyl-Containing Compounds in the Synthesis and Modification of Polymers / N. A. Len'shinaa, M. P. Shuryginaa, and S. A. Chesnokov // Polymer Science, Series B. – 2021. – V. 63. – № 6. – P. 657–690.
9. Dietliker, K. Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints / K. Dietliker, // SITA Technology, London – 1991. –V. 3. – P. 76–78.
10. Ledwith, A., Exciplex interactions in photoinitiation of polymerization by fluorenone-amine systems / A. Ledwith, J. A. Bosley, M. D. Purbrick // J. Oil Colour Chem. Assoc. – 1978. – V.61. – P. 95–104.

11. Hutchison J., Mechanism and relative efficiencies in radical polymerization photoinitiated by benzoin, benzoin methyl ether and benzyl / J. Hutchison, A. Ledwith // *Polymer*. 1973. – V. 14. – №19. – P. 405–408.
12. Kayaman, N., Photosensitized free radical polymerization using pyridinium salts / N. Kayaman, A. Onen, Y. Yagci, W. Schnabel // *Polym. Bull.* – 1994. – V. 32. – P. 589–596.
13. Fouassier, J. P., Photoinitiation processes of radical polymerization in the presence of a three component system based on ketone amine bromo compound / J. P. Fouassier, A. Erddalane, F. Morletsavary, I. Sumiyoshi, M. Harada, M. Kawabata // *Macromolecules* – 1994. – V. 27. – P. 3349–3356.
14. Jakubiak, J., Camphorquinone–amines photoinititating systems for the initiation of free radical polymerization / J. Jakubiak, X. Allonas, J.P. Fouassier, A. Sionkowska, E. Andrzejewska, L.A. Linden, J.F. Rabek // *Polymer*. – 2003. - V.44. - №.18. – P.5219–5226.
15. Pullen, G.K., Anthraquinone photoinitiators for free radical polymerisation: Structure dependence on photopolymerisation activity / G.K. Pullen, N.S. Allen, M. Edge, I. Weddell, R. Swart, F. Catalina, S. Navaratnam // *Europ. Polym. J.* – 1996 – V.32. – №8. – P.943–955.
16. Ledwith, A. Polymerization of Methyl Methacrylate Photoinitiated by Anthraquinone and 2-tert-Butylanthraquinone / A. Ledwith, G. Ndaalio, A.R. Taylor // *Macromolecules*. – 1975. – V.8. – №1. – P.1–7.
17. Li, Z. Effect of solvent on anthraquinone-sensitized photopolymerization of methyl methacrylate / Z. Li, H. Kubota, Y. Ogiwara // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1977. – V.27. – №5. – P.1465 – 1470.
18. Чесноков, С.А., Влияние природы о-бензохинона на инциирование радикальной фотополимеризации метакриловых эфиров системой о-бензохинон – третичный амин / С.А. Чесноков, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов, О.Н. Мамышева, Ю.В. Чечет, В.И. Неводчиков // *Известия АН. – Сер. хим.* – 2001. – №12. – С.2258-2263.

19. Чесноков, С.А. Полимеризация мономеров (мет)акрилового ряда под действием видимого света, инициируемая о-хинонами: дис. доктор. хим. наук: 02.00.06 / Чесноков Сергей Артурович. – ИМХ РАН им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород, 2014. – 285 с.
20. Keskin, S 2-Mercaptothioxanthone as sensitizer and coinitiator for acylphosphine oxide photoinitiators for free radical polymerization / S. Keskin, S. Jockusch, N. J. Turro, N. Arsu // *Macromolecules* – 2008. – V. 41. – P. 4631–4634.
21. Balta, D. K., Thioxanthone–Anthracene: A New Photoinitiator for Free Radical Polymerization in the Presence of Oxygen / D. K. Balta, N. Arsu, Y. Yagci, S. Jockusch, N. J. Turro // *Macromolecules* – 2007. – V. 40. – №12. – P. 4138–4141.
22. Aydin, M., One-Component Bimolecular Photoinitiating Systems / M. Aydin, N. Arsu, Y. Yagci // *Macromolecular Rapid Communications*. — 2003. — V. 24. — №12. — P.718-723.
23. Oster, G., Yang, N.-L Photopolymerization of vinyl monomers / G. Oster, N.-L. Yang // *Chemical Reviews*. – 1968. – V. 68. – №2. – P. 125–151.
24. Lalevée, J. Dyes and Chromophores in Polymer Science / J. Lalevée, J.-P. Fouassier // John Wiley & Sons, Inc. – 2015. – V.4. – P.123–158.
25. Crivello, J.V. Iodonium and sulfonium salt photoinitiators. / J.V. Crivello // *Initiators – Poly-Reactions – Optical Activity, Advances in Polymer Science*, Springer, Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, – 1984. – P.1–48.
26. ПАТЕНТ № US3729313A. Novel photosensitive systems comprising diaryliodonium compounds and their use: № 205392 : заявл. 1971-12-06: опубл. 1973-04-24 / George H. Smith, St. Paul. – 5 с.
27. Balcerak, A., The photooxidative sensitization of bis(p-substituted diphenyl)iodonium salts in the radical polymerization of acrylates / A. Balcerak, J. Kabatc, // *RSC Advances*. – 2019. – V. 9. – №49. – P. 28490–28499.
28. He, J. Radical photopolymerization using aryliodonium salt/tertiary amine complex system as the photoinitiator / J. He, E. Wang // *Chinese J. Polym. Sci.* – 1990. – V. 8. – №1 – P. 36-43.

29. D. Wang, P. Indole-based charge transfer complexes as versatile dual thermal and photochemical polymerization initiators for 3D printing and composites / D. Wang, P. Garra, J. P. Fouassier, B. Graff, Y. Yagci, J. Lalevee // *Polym. Chem.* – 2019. – V. 10. – P. 4991-5000.
30. Kabatc, J. The Influence of a Radical Structure on the Kinetics of Photopolymerization / J. Kabatc // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2017. – V. 55. – P. 1575–1589
31. Dadashi-Silab, S., Doran, S., & Yagci, Y. Photoinduced Electron Transfer Reactions for Macromolecular Syntheses / S. Dadashi-Silab, S. Doran, Y. Yagci // *Chemical Reviews.* – 2016. – V. 116. – №17. – P. 10212–10275.
32. Tar, H. Panchromatic Type II Photoinitiator for Free Radical Polymerization Based on Thioxanthone Derivative / H. Tar, D. Sevinc Esen, M; Aydin, C. Ley, N. Arsu, X. Allonas, // *Macromolecules.* – 2013. – V. 46. – P. 3266–3272.
33. Tarzi, O. I. Pyrromethene derivatives in three-component photoinitiating systems for free radical photopolymerization / O. I. Tarzi, X. Allonas, C. Ley and J. P. Fouassier // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2010. – V. 48. – P. 2594–2603.
34. Morlet-Savary, F. The Camphorquinone / Amine and Camphorquinone / Amine / Phosphine Oxide Derivative Photoinitiating Systems: Overview, Mechanistic Approach, and Role of the Excitation Light Source / F. Morlet-Savary, J. E. Klee, F. Pfeffernkorn, J. P. Fouassier, J. Lalev'ee, *Macromol. Chem. Phys.* – 2015. – V. 216. – P. 2161–2170.
35. Bromme, T. New iodonium salts in NIR sensitized radical photopolymerization of multifunctional monomers / T. Br'omme, D. Oprych, J. Horst, P. S. Pinto, B. Strehmel // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5 – P. 69915–69924.
36. Bouzrati-Zerelli, M. A novel photoinitiating system producing germyl radicals for the polymerization of representative methacrylate resins: Camphorquinone / R<sub>3</sub>GeH / iodonium salt / M. Bouzrati-Zerelli, M. Maier, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, J. E. Klee, J. Lalev'ee // *Dent. Mater.* – 2016. – V. 32 – P. 1226–1234.

37. Qiu, J. Thioxanthone photoinitiator containing polymerizable N-aromatic maleimide for photopolymerization / J. Qiu, J. Wei // *J. Polym. Res.* – 2014. – V. 21. – №9. – P.1–7.
38. Abdallah, M. Coumarin derivatives as versatile photoinitiators for 3D printing, polymerization in water and photocomposite synthesis / M. Abdallah, A. Hijazi, B. Graff, J. P. Fouassier, G. Rodeghiero, A. Gualandi, F. Dumur, P. G. Cozzi, J. Lalev'ee // *Polym. Chem.* – 2019. – V. 10. – №7. – P. 872–884.
39. Candish, L. Photocatalysis in the Life Science Industry / L. Candish, K.D. Collins, G.C. Cook, J.J. Douglas, A. Gómez-Suárez, A. Jolit, S. Keess // *Chem. Rev.* – 2022. – V. 122. – №2. – P. 2907–2980.
40. Catalog Sigma-Aldrich / [Электронный ресурс] // Sigma-Aldrich : [сайт]. – URL: <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en>.
41. Shanmugam, S. Reversible Deactivation Radical Polymerization: State-of-the-Art in 2017. Reversible Deactivation Radical Polymerization: Mechanisms and Synthetic Methodologies / S. Shanmugam, K. Matyjaszewski // *Am. Chem. Soc.* – 2018. – P. 1–39.
42. Ouchi M. Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Discovery and Perspective / M. Ouchi, M. Sawamoto // *Macromolecules* – 2017. – V.50. – P. 2603–2614.
43. Pan, X. Externally controlled atom transfer radical polymerization / X. Pan, M. Fantin, F. Yuan, K. Matyjaszewski // *Chem. Soc. Rev.* – 2018. – V.47. – №14. – P. 5457–5490.
44. Гришин, Д.Ф. Современные тенденции контролируемого синтеза функциональных полимеров: фундаментальные аспекты и практическое применение / Д.Ф. Гришин, И.Д. Гришин // *Успехи химии.* – 2021. – Т. 90. – № 2. – С.231–264.
45. Otsu, T. Controlled synthesis of polymers using the iniferter technique: developments in living radical polymerization / T. Otsu, A. Matsumoto // *Adv. Polym. Sci.* – 1998. – V.136. – P.75-137.

46. Nicolas, J. Nitroxide-Mediated Polymerization / J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes // *Prog. Polym. Sci.* – 2013. – V. 38. – P. 63–235.
47. Колякина, Е.В. Нитроксильные радикалы, образующиеся *in situ*, как регуляторы роста полимерной цепи / Е.В. Колякина, Д.Ф. Гришин // *Успехи химии.* – 2009. – Т.78. – № 6. – С. 579–614.
48. Georges, M.K. Taming the free radical polymerization process / M.K. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier, G.K. Hamer // *Trends Polym. Sci.* – 1993. – V.2. – P.66–72.
49. Georges, M.K. Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process / M.K. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier, G.K. Hamer // *Macromolecules.* – 1993. – 26. – №11. – P. 2987–2988.
50. Hawker, J. Radical Crossover in Nitroxide Mediated “Living” Free Radical Polymerizations / C. J. Hawker, G. G. Barclay, J. L. Dao // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V.118. – P.11467–11471.
51. Li J. Stable free radical polymerization of styrene with 4-sulphonate-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl as mediators / J. Li, Z. Zhang, X. Zhu, J. Zhu, Z. Cheng, and W. Xu // *Polym. Bull.* – 2010. – V.64. – №1. – P.1–13.
52. Nicolas, J. Nitroxide-mediated polymerization / J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux // *Progress in Polymer Science.* – 2013. – V.38. – P.63 – 235.
53. Ballard, N. New Class of Alkoxyamines for Efficient Controlled Homopolymerization of Methacrylates / N. Ballard, M. Aguirre, A. Simula, A. Agirre, J.R. Leiza, J. Asua, and S. van Es // *ACS Macro Lett.* – 2016. – V.5. – P.1019–1022.
54. Scaiano, J. C. Exploratory Study of the Quenching of Photosensitizers by Initiators of Free Radical “Living” Polymerization / J. C. Scaiano, T. J. Connolly, N. Mohtat, C. N. Pliva // *Can. J. Chem.* – 1997. – V. 75. – P.92–97.
55. Hu, S. Exploring Chromophore Tethered Aminoethers as Potential Photoinitiators for Controlled Radical Polymerization / S. Hu, J. H. Malpert, X. Yang, D. C. Neckers // *Polymer* – 2000. – V. 41. – P. 445–452.

- 56.** Goto, A. Photolysis of an Alkoxyamine Using Intramolecular Energy Transfer from a Quinoline Antenna - Towards Photo-Induced Living Radical Polymerization / A. Goto, J. C. Scaiano, L. Maretti // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2007. – V. 6. – P. 833–835.
- 57.** Guillaneuf, Y. Toward Nitroxide-Mediated Photopolymerization / Y. Guillaneuf, D. Bertin, D. Gigmes, D.-L. Versace, J. Lalevee, J.-P. Fouassier // *Macromolecules* – 2010. – V.43. – P.2204–2212.
- 58.** Versace, D.-L. Structural Effects on the Photodissociation of Alkoxyamines / D.-L. Versace, Y. Guillaneuf, D. Bertin, J. P. Fouassier, J. Lalevee, D. Gigmes // *Org. Biomol. Chem.* – 2011. – V. 9. – P.2892–2898.
- 59.** Guillaneuf, Y. Light Sensitive Alkoxyamines: Applications in Nitroxide Mediated Photopolymerization / Y. Guillaneuf, D.-L. Versace, D. Bertin, J. Lalevee, J.-P. Fouassier, D. Gigmes // *Polym. Prepr.* – 2011. – V. 52. P.527–528.
- 60.** Su, J. Photo-Induced Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Mediated by Photosensitive Nitroxides / J. Su, X. Liu, J. Hu, Q. You, Y. Cui, Y. Chen // *Polym. Int.* – 2015. – V. 64. – P.867–874.
- 61.** Demetriou, A. Benzotriazinyl-mediated controlled radical polymerization of styrene / A. Demetriou, A. Berezin, P.A. Koutentis, Th. Krasia-Christoforou // *Polym. Int.* – 2014. – V. 63. – P.674–679.
- 62.** Areephong, J. Triazine-mediated controlled radical polymerization: new unimolecular initiators / J. Areephong, K. M. Mattson, N. J. Treat, S. O. Poelma, J. W. Kramer, H. A. Sprafke, A. A. Latimer, J. Read de Alaniza, C. J. Hawker // *Polym. Chem.* – 2016. – V. 7. – P.370–374.
- 63.** Moad, G. Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis / G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang // *Polymer.* – 2008. – V.49. – №11. – P.1079-1131.
- 64.** Destarac, M. On the Critical Role of RAFT Agent Design in Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization / M. Destarac // *Polymer Rev.* – 2011. – V.51. – №2. – P.163–187.
- 65.** Gregory, A. Complex Polymer Architectures Via RAFT Polymerization: From Fundamental Process to Extending the Scope Using Click Chemistry and Nature's

- Building Blocks / A. Gregory, M. H. Stenzel // *Prog. Polym. Sci.* – 2012. – V. 37. – P.38–105.
- 66.Otsu, T. Role of Initiator-Transfer Agent-Terminator (Iniferter) in Radical Polymerizations: Polymer Design by Organic Disulfides as Iniferters / T. Otsu, M. Yoshida // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* – 1982. – V.3. – P.127–132.
- 67.Otsu, T. Iniferter Concept and Living Radical Polymerization / T. Otsu // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2000. - V. 38. – P.2121–2136.
- 68.Otsu, T. A Model for Living Radical Polymerization / T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki // *Chem., Rapid Commun.* – 1982. – V.3. – P.133–140.
- 69.Lambrinos, P. The Mechanism of the Polymerization of n-Butyl Acrylate Initiated with N,N-Diethyldithiocarbamate Derivatives / P. Lambrinos, M. Tardi, A. Polton, P. Sigwalt // *Eur. Polym. J.* – 1990. – V. 26. – P.1125–1135.
- 70.You, Y.-Z., PhotoInitiated Living Free Radical Polymerization in the Presence of Dibenzyl Trithiocarbonate / Y.-Z. You, C.-Y. Hong, R.-K. Bai, C.-Y. Pan, J. Wang // *Macromol. Chem. Phys.* – 2002. – V. 203. – P.477–483.
- 71.Wu, D.-C. Study on Controlled Radical Alternating Copolymerization of Styrene with Maleic Anhydride under UV Irradiation / D.-C. Wu, C.-Y. Hong, C.-Y. Pan, W.-D, He // *Polym. Int.* – 2003. – V.52. – P.98–103.
- 72.Chen, M. Visible-light-controlled living radical polymerization from a trithiocarbonate iniferter mediated by an organic photoredox catalyst. / M. Chen, M. J. MacLeod, J. A. Johnson // *ACS Macro Lett.* – 2015. – V. 4. – P.566-569.
- 73.Xu, J. Organo-photocatalysts for photoinduced electron transfer-reversible addition–fragmentation chain transfer (PET-RAFT) polymerization / J. Xu, S. Shanmugam, H. T. Duong, C. Boyer // *Polym. Chem.* 2015. – V. 6. – P.5615-5624.
- 74.Discekici, E.H. Dual-pathway chain-end modification of RAFT polymers using visible light and metal-free conditions / E.H. Discekici, S.L. Shankel, A. Anastasaki, B. Oschmann, I.-H. Lee, J. Niu, A.J. McGrath, P.G. Clark, D.S. Laitar, J.R. de Alaniz, C.J. Hawker, D.J. Lunn // *Chem. Commun.* – 2017. – V. 53. – P.1888-1891.

75. McKenzie, T.G. Investigation into the photolytic stability of RAFT agents and the implications for photopolymerization reactions / T.G. McKenzie, L.P. d. M. Costa, Q. Fu, D.E. Dunstan, G.G. Qiao // *Polym. Chem.* – 2016. – V. 7. – P.4246-4253.
76. Fu, Q. Tertiary amine catalyzed photo-induced controlled radical polymerization of methacrylates / Q. Fu, T. G. McKenzie, S. Tan, E. Nam, G. G, Qiao // *Polymer Chemistry* – 2015. – V.6. – № 30. – P. 5362–5368.
77. Allegrezza, M. L. Visible and sunlight driven RAFT photopolymerization accelerated by amines: kinetics and mechanism / M. L. Allegrezza, Z. M. DeMartini, A. J. Kloster, Z. A. Digby, D. Konkolewicz // *Polym. Chem.* – 2016. – V.7. – P.6626–6636.
78. Tatemoto, M., Iodine transfer polymerization / M. Tatemoto, J.C. Salamone // *Polymeric Materials Encyclopedia* – 1996. – V.5. – P.3847-3860.
79. Lacroix-Desmazes, P. Degenerative Transfer with Alkyl Iodide / P. Lacroix-Desmazes, J. Tonnar // *Polymer Science: A Comprehensive Reference* – 2012. – V.3 – P.159–180.
80. Goto, A. Living Radical Polymerizations with Germanium, Tin, and Phosphorus Catalysts – Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerizations (RTCPs) / A. Goto, H. Zushi, N. Hirai, T. Wakada, Y. Tsujii, T. Fukuda // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V.129 – P.13347-13354.
81. Goto, A. Germanium- and Tin-Catalyzed Living Radical Polymerizations of Styrene / A. Goto, H. Zushi, Y. Kwak, T. Fukuda // *ACS Symposium Series.* – 2006. – V.40 – P.595-603.
82. Goto, A. Reversible Complexation Mediated Living Radical Polymerization (RCMP) Using Organic Catalysts / A. Goto, T. Suzuki, H. Ohfuji, M. Tanishima, T. Fukuda, Y. Tsujii, H. Kaji // *Macromolecules.* – 2011. – V.44 – P.8709–8715.
83. Goto, A. Reversible Generation of a Carbon-Centered Radical from Alkyl Iodide Using Organic Salts and Their Application as Organic Catalysts in Living Radical Polymerization / A. Goto, A. Ohtsuki, H. Ohfuji, M. Tanishima, H. Kaji // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V.135 – №.30 – P.11131-11139.

- 84.** Sarkar, J. Living radical polymerization with alkali and alkaline earth metal iodides as catalysts / J. Sarkar, L. Xiao, A. Goto // *Macromolecules*. – 2016. – V.49 – P.5033-5042.
- 85.** Ouchi, M. Transition Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Toward Perfection in Catalysis and Precision Polymer Synthesis / M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto // *Chem. Rev.* – 2009. – V.109 – №.11 – P.4963-5050.
- 86.** Koumura, K. Manganese-based controlled/living radical polymerization of vinyl acetate, methyl acrylate, and styrene: highly active, versatile, and photoresponsive systems / K. Koumura, K. Satoh, M. Kamigaito // *Macromolecules*. – 2008. – V.41. –P.7359-7167.
- 87.** Simpson, C. P. Metal and ligand effects of photoactive transition metal carbonyls in the iodine degenerative transfer controlled radical polymerization and block copolymerization of vinylidene fluoride,  $Mn_2(CO)_{10}$ -Photomediated Synthesis of Poly(Vinylidene Fluoride)-*b*-Poly(Styrene Sulfonate) / C. P. Simpson, O. I. Adebolu, J.-S. Kim, V. Vasu, A. D. Asandei // *Macromolecules*. – 2015. – V. 48. – P.6404 – 6420.
- 88.** Ohtsuki, A. Visible-Light-Induced reversible complexation mediated living radical polymerization of methacrylates with organic catalysts / A. Ohtsuki, A. Goto, H. Kaji // *Macromolecules*. – 2013. – V.46. – P.96-102.
- 89.** Liu, X. Straightforward catalyst/solvent-free iodine-mediated living radical polymerization of functional monomers driven by visible light irradiation / X. Liu, L. Zhang, Z. Cheng, X. Zhu // *Chem. Commun.* – 2016. - V. 52. – P.10850-10853.
- 90.** Ohtsuki A., Photocontrolled Organocatalyzed Living Radical Polymerization Feasible over a Wide Range of Wavelengths // A. Ohtsuki, L. Lei, M. Tanishima, A. Goto, H. Kaji // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V.137 – №.16 – P.5610–5617.
- 91.** Wang, C.-G. Recent development in halogen-bonding catalyzed living radical polymerization / C.-G. Wang, A. Ming, L. Chong, H. M. Pan, J. Sarkar, X. T. Tay, A. Goto // (Minireview) *Polym. Chem.* – 2020 – V.11. – №.16 – P.5559-5571.
- 92.** Corbin, D. A., Photoinduced Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization (O-ATRP): Precision Polymer Synthesis Using Organic

- Photoredox Catalysis / D. A. Corbin, G. M. Miyake // *Chem. Rev.* – 2022. – V.122 – P.1830–1874.
- 93.** Wang, J. S. Controlled Living Radical Polymerization - Atom-Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes / J. S. Wang, K. Matyjaszewski // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V.117. – №20. – P.5614–5615.
- 94.** Krys, P. Kinetics of Atom Transfer Radical Polymerization / P. Krys, K. Matyjaszewski, // *European Polymer Journal.* – 2018. – V. 89. – P.482–523.
- 95.** Pan, X. Externally controlled atom transfer radical polymerization / X. Pan, M. Fantin, F. Yuana, K. Matyjaszewski // *Chem. Soc. Rev.* – 2018. – V. 47. – P.5457–5490.
- 96.** Jakubowski, W. Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom-Transfer Radical Polymerization of (Meth)acrylates and Related Block Copolymers / W. Jakubowski, K. Matyjaszewski // *Angew. Chem.* – 2006. – V. 45. – P.4482–4486.
- 97.** Matyjaszewski, K. Diminishing catalyst concentration in atom transfer radical polymerization with reducing agents / K. Matyjaszewski, W. Jakubowski, K. Min, W. Tang, J. Huang, W. A. Braunecker, N. V. Tsarevsky, *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2006. – V.103. – №42. – P.15309–15314.
- 98.** Abreu, C. M. R. Inorganic sulfites: Efficient reducing agents and supplemental activators for atom transfer radical polymerization / C. M. R. Abreu, P. V. Mendonca, A. C. Serra, A. V. Popov, K. Matyjaszewski, T. Guliashvili, J. F. J. Coelho // *ACS Macro Lett.* – 2012. – V.1. – №11. – P.1308–1311.
- 99.** Konkolewicz, D. SARA ATRP or SET-IRP. end of controversy? / D. Konkolewicz, Y. Wang, P. Krys, M. Zhong, A. A. Isse, A. Gennaro, K. Matyjaszewski // *Polym. Chem.* – 2014. – V.5. – №15. – P.4396–4417.
- 100.** Chmielarz, P. Electrochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization (eATRP) / P. Chmielarz, M. Fantin, S. Park, A.A. Isse, A. Gennaro, A.J.D. Magenau, A. Sobkowiak, K. Matyjaszewski // *Progress in Polymer Science.* – 2017. – V.69. – P.47-78.

- 101.** Yamago, S. Recent progress in the use of photoirradiation in living radical polymerization / Yamago, S., Nakamura, Y. // *Polymer* – 2013. – V. 54. – № 3. – P.981–994.
- 102.** Zhang, T. Lights on! A significant photoenhancement effect on ATRP by ambient laboratory light / T. Zhang, D. Gieseler, R. Jordan // *Polym. Chem.* – 2016. – V. 7. – № 4. – P. 775–779.
- 103.** De Bon, F. Large volume and oxygen tolerant photoinduced aqueous atom transfer radical polymerization / F. De Bon, A.B. Barbosa, R. G. Fonseca, M. Fantin, A.C. Serra, J.F.J Coelho // *Chemical Engineering Journal* – 2023. – V. 451. – № 14. – P.138777-138786.
- 104.** Pan, X. Photoinduced atom transfer radical polymerization with ppm-level Cu catalyst by visible light in aqueous media / X. Pan, N. Malhotra, A. Simakova, Z. Wang, D. Konkolewicz, K. Matyjaszewski // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V.137. – № 49. – P.15430–15433.
- 105.** Konkolewicz, D. Visible light and sunlight photoinduced ATRP with ppm of Cu catalyst / D. Konkolewicz, K. Schröder, J. Buback, S. Bernhard, K. Matyjaszewski // *ACS Macro Lett.* – 2012. – V.1 – № 10. – P.1219–1223.
- 106.** Ribelli, T.G. Contribution of photochemistry to activator regeneration in ATRP / T.G. Ribelli, D. Konkolewicz, X. Pan, K. Matyjaszewski // *Macromolecules* – 2014. – V.47. – № 18. – P.6316–6321.
- 107.** Discekici, E. H. Evolution and Future Directions of Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization / E. H. Discekici, A. Anastasaki, J. R. de Alaniz, C. J. Hawker // *Macromolecules* – 2018. – V.54. – P.7421–7434.
- 108.** Gonçalves, S. A. Metal-Free Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization: Synthesis, Applications, and Future Perspectives / S. A. Gonçalves, P. R. Rodrigues, R. P. Vieira // *Macromol. Rapid Commun.* – 2021. – V.42. – № 15. – P.2100221–2100243.
- 109.** Fors, B.P. Control of a Living Radical Polymerization of Methacrylates by Light / B.P. Fors, C.J. Hawker // *Angew. Chem.* – 2012. – V.51. – P.8850 –8853.

- 110.** Miyake, G.M. Perylene as an Organic Photocatalyst for the Radical Polymerization of Functionalized Vinyl Monomers through Oxidative Quenching with Alkyl Bromides and Visible Light / G.M. Miyake, J.C. Theriot // *Macromolecules*. – 2014. – V.47. – P.8255-8261.
- 111.** Патент № US9156921B2. Organocatalyzed photoredox mediated polymerization using visible light : № 14/331,323 : заявл. 2014-07-15: опубли. 2015-10-13 / Garret M. MIYAKE – 19 с.
- 112.** Treat, N.J. Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization / N.J. Treat, H. Sprafke, J.W. Kramer, P.J. Clark, B.E. Barton, J.R. Alaniz, B.P. Fors, C.J. Hawker // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – № 45. – P.16096–16101.
- 113.** Allushi, A. Photoinitiated metal-free controlled/living radical polymerization using polynuclear aromatic hydrocarbons / A. Allushi, S. Jockusch, G. Yilmaz and Y. Yagci // *Macromolecules* – 2016. – V. 49. – P.7785-7792.
- 114.** Lalevée, J. Metal and metal-free photocatalysts: mechanistic approach and application as photoinitiators of photopolymerization / J. Lalevée, S. Telitel, P. Xiao, M. Lepeltier, F. Dumur, F. Morlet-Savary, D. Gigmes, J. P. Fouassier // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2014. – V. 41. – P.863-876.
- 115.** Dumur, F. Recent advances on pyrene-based photoinitiators of polymerization / F. Dumur // *European Polymer J.* – 2020. – V. 126. – P.109564-109584.
- 116.** Huang, C. Perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic acid diimides: synthesis, physical properties, and use in organic electronics /C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder // *J. Org. Chem.* – 2011. – V. 76. – №. 8. – P.2386-2407.
- 117.** Pan, X. Photoinduced Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile / X. Pan, M. Lamson, J. Yan, K Matyjaszewski // *ACS Macro Lett.* – 2015. – V. 4. – P.192–196.
- 118.** Dadashi-Silab, S. Phenyl Benzo[b]phenothiazine as a Visible Light Photoredox Catalyst for Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization / S. Dadashi-Silab, X. Pan, K. Matyjaszewski // *Chemistry – A European Journal*. – 2017. – V. 23. – № 25. – P.5972–5977.

- 119.** Wang, G.-X. Photo-induced metal-free ATRP of MMA with 2,7-bi-(N-penothiazinyl)fluorenone as photocatalyst / G.-X. Wang, M. Lu, M.-J. Zhou // *Journal of Macromolecular Science, Part A.* – 2018. – V. 55. – №. 1. – P85–89.
- 120.** Nguyen, T. H. Synthesis of poly(3-hexylthiophene) based rod–coil conjugated block copolymers via photoinduced metal-free atom transfer radical polymerization / T. H., Nguyen, L.-T. T. Nguyen, V. Q. Nguyen, N.T. Phan, L., Zhang, G., Yokozawa // *Polymer Chemistry.* – 2018. – V. 9. – №. 18. – P.2484–2493.
- 121.** Discekici, E. H. A highly reducing metal-free photoredox catalyst: design and application in radical dehalogenations / E. H. Discekici, N. J. Treat, S. O. Poelma, K. M. Mattson, Z. M. Hudson, Y. Luo, C. J. Hawker, J. R. de Alaniz // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51. – №. 58. – P.11705-11708.
- 122.** Poelma, S. O. Chemoselective Radical Dehalogenation and C-C Bond Formation on Aryl Halide Substrates Using Organic Photoredox Catalysts / S. O. Poelma, G. L. Burnett, E. H. Discekici, K. M. Mattson, N. J. Treat, Y. Luo, Z. M. Hudson, S. L. Shankel, P. G. Clark, J. W. Kramer // *J. Org. Chem.* – 2016. – V. 81. – № 16. – P.7155-7160.
- 123.** Schirmer, R. H. “Lest we forget you — methylene blue ....” / R. H. Schirmer, H. Adler, M. Pickhardt, E. Mandelkow // *Neurobiology of Aging* – 2011. – V. 32. – №. 13. – P.2325.e7–2325.e16.
- 124.** Some drugs and herbal products / Methylene blue // *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans* – 2016. – V. 108. – P.155-184.
- 125.** Padon, K.S. Spectroscopic Investigation of Three-Component Initiator Systems / K.S. Padon, D. Kim, M. El-Maazawil, A.B. Scranton // *ACS Symposium Series* – 2000. – V. 874. – P.15-26.
- 126.** Aguirre-Soto, A. Visible-Light Organic Photocatalysis for Latent Radical-Initiated Polymerization via  $2e^-/1H^+$  Transfers: Initiation with Parallels to Photosynthesis / A. Aguirre-Soto, C.-H. Lim, A. T. Hwang, C. B. Musgrave, J. W. Stansbury // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – № 20. – P.7418–7427.

- 127.** Патент № US7226957B1. Method for producing polymers with controlled molecular weight and end group functionality using photopolymerization in microemulsions : № US10/699,994 : заявл. 2003-11-03 : опубл. 2007-06-05 / Alec Scranton Kaveri Jain. – 20 с.
- 128.** Pitre, S. P. Mechanistic insights and kinetic analysis for the oxidative hydroxylation of arylboronic acids by visible light photoredox catalysis: a metal-free alternative / S. P. Pitre, C. D. McTiernan, H. Ismaili, J. C. Scaiano // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – № 36. – P.13286–13289.
- 129.** Pitre, S.P. Library of Cationic Organic Dyes for Visible-Light-Driven Photoredox Transformations / S.P. Pitre, C.D. McTiernan, J.C. Scaiano // *ACS Omega* – 2016. – V. 1. – № 1. – P.66–76.
- 130.** Theriot, J.C. Organocatalyzed atom transfer radical polymerization driven by visible light / J.C. Theriot, C.-H. Lim, H. Yang, M.D. Ryan, C.B. Musgrave, G.M. Miyake // *Science* – 2016. – V. 352. – № 6289. – P.1082-1086.
- 131.** Masuda, Y. Radical-substituted dihydrophenazine radical cation salts: Molecular packing structure and bulk magnetic property / Y. Masuda, H. Takeda, M. Kuratsu, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Okada // *Pure and Applied Chemistry* – 2010. – V. 82. – № 4. – P.1025–1032.
- 132.** Leow, D. Phenazinium Salt-Catalyzed Aerobic Oxidative Amidation of Aromatic Aldehydes / D. Leow // *Org. Lett.* – 2014. – V. 16. – P.5812–5815.
- 133.** Патент № US4735632A. Coated abrasive binder containing ternary photoinitiator system : № 4,735,632 : заявл. 1987-04-02 : опубл. 1988-04-05 / Joel D. Oxman F. Andrew Ubel, III Eric G. Larson – 10 с.
- 134.** Lim, C.-H. Intramolecular Charge Transfer and Ion Pairing in N,N-Diaryl Dihydrophenazine Photoredox Catalysts for Efficient Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization / C.-H. Lim, M. D. Ryan, B. G. McCarthy, J. C. Theriot, S. M. Sartor, N. H. Damrauer, C. B. Musgrave and G. M. Miyake // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – P. 348–355.
- 135.** Ryan, M. D. Solvent effects on the intramolecular charge transfer character of N,N-diaryl dihydrophenazine catalysts for organocatalyzed atom transfer radical

- polymerization / M. D. Ryan, J. C. Theriot, C.-H. Lim, H. G. Yang, A. Lockwood, N. G. Garrison, G. M. Miyake // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* – 2017. – V.55. – № 18. – P.3017–3027.
- 136.** Cole, J. P. Photoinduced Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization Using Low ppm Catalyst Loading / J. P. Cole, C.R. Federico, C.-H. Lim, G.M. Miyake // *Macromolecules*. – 2019. – V.52. – № 2. – P.747–754.
- 137.** Price, M. J. Structure–property relationships of core-substituted diaryl dihydrophenazine organic photoredox catalysts and their application in O-ATRP / M. J. Price, K.O. Puffer, M. Kudisch, D. Knies, G.M. Miyake // *Polym. Chem.* – 2021. – V.12. – № 42. – P.6110–6122.
- 138.** Pearson, R. M. Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization Using N-Aryl Phenoxazines as Photoredox Catalysts / R. M. Pearson, C.-H. Lim, B. G. McCarthy, C. B. Musgrave, G. M. Miyake // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V.138. – № 35. – P.11399–11407.
- 139.** McCarthy, B.G. Structure–Property Relationships for Tailoring Phenoxazines as Reducing Photoredox Catalysts / B.G. McCarthy, R.M. Pearson, C.-H. Lim, S.M. Sartor, N.H. Damrauer, G.M. Miyake // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – V.140. – P.5088–5101.
- 140.** Swisher, N.A. Synthesis, Characterization, and Reactivity of N-Alkyl Phenoxazines in Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization / N.A. Swisher, D.A. Corbin, G.M. Miyake // *ACS Macro Lett.* – 2021. – V.10. – P.453–459.
- 141.** McCarthy, B. Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization Catalyzed by Core Modified N-Aryl Phenoxazines Performed under Air / B. McCarthy, G.M. Miyake // *ACS Macro Lett.* – 2018. – V.7. – P.1016–1021.
- 142.** Wu, C. Rational Design of Photocatalysts for Controlled Polymerization: Effect of Structures on Photocatalytic Activities / C. Wu, N. Corrigan, C.-H. Lim, W. Liu, G. Miyake, and C. Boyer // *Chem. Rev.* – 2022. – V.122. – P.5476–5518.
- 143.** Corbin, D.A Effects of the Chalcogenide Identity in N-Aryl Phenochalcogenazine Photoredox Catalysts / D.A. Corbin, C. Cremer, B.S. Newell, F.W. Patureau,

- G.Miyake, K.O. Puffer // Chem.Cat.Chem. – 2022. –V.14. – P.202200485e1–202200485e9.
- 144.**Buss, B.L. Dimethyl Dihydroacridines as Photocatalysts in Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylate Monomers / B.L. Buss, C.-H. Lim, G.M. Miyake // Angew. Chem. – 2020. –V.59. – P.3209 – 3217.
- 145.**Kutahya, C., Photoinduced Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization Using Highly Conjugated Thienothiophene Derivatives / C. Kutahya, A. Allushi, R. Isci, J. Kreutzer, T. Ozturk, G. Yilmaz and Y. Yagci // Macromolecules. – 2017. –V. 50. – P.6903–6910.
- 146.**Huang, Z. C., Metal-free atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate with ppm level of organic photocatalyst / Z. C. Huang, Y. Gu, X. D. Liu, L. F. Zhang, Z. P. Cheng, X. L. Zhu // Macromol.r Rapid Comm. – 2017. –V. 38. – №10. – P.1600461–1600469.
- 147.**Allushi, A. Conventional Type II photoinitiators as activators for photoinduced metal-free atom transfer radical polymerization / Allushi, A., Kutahya, C., Aydogan, C., Kreutzer, J., Yilmaz, G., & Yagci, Y. // Polymer Chemistry – 2017. – V. 8 – №12. – P.1972–1977.
- 148.**Liu, X. Metal-free photoinduced electron transfer-atom transfer radical polymerization (PET-ATRP) via a visible light organic photocatalyst / X. Liu, L. Zhang, Z. Cheng and X. Zhu // Polym. Chem. – 2016. – V.7. – P.689-700.
- 149.**Kutahya, C. LED and visible light-induced metal free ATRP using reducible dyes in the presence of amines / C. Kutahya, F. S. Aykac, G. Yilmaz and Y. Yagci // Polym. Chem. – 2016. – V. 7. – P.6094-6098.
- 150.**Гришин, Д.Ф. Экспериментальное исследование и квантово-химическое моделирование полимеризации метилметакрилата в присутствии хинонов / Д.Ф. Гришин, А.А. Щепалов, В.К. Черкасов // Высокомогл. соедин. – 2001. – Т.43А. – №10. – С.1742-1749.
- 151.**Patai, S. The Chemistry of Quinoid Compounds / S. Patai, Z. Rappoport // New York: J. Wiley and Sons. – 1988. – P.1712.

152. Piskunov, A.V. New tin(IV) *o*-iminosemiquinone complexes / A.V. Piskunov, I.N. Meshcheryakova, E.V. Baranov, G.K. Fukin, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // Russ. Chem. Bull. – 2010. – V. 59. – P.361-370.
153. Абакумов, Г.А. Исследование продуктов термического превращения замещенных *N*-арил-*o*-хинониминнов методом ЯМР / Г.А. Абакумов, Н.О. Дружков, Ю.А. Курский, А.С. Шавырин // Известия АН. – Сер. химическая. – 2003. – №3. – С.682-687.
154. Мищенко, О. Г. Кинетика термических и фотохимических превращений хинониминнов и их производных / О. Г. Мищенко. И. В. Спирина, С. В. Масленников, А. В. Пискунов, И. Н. Мещерякова, С. В. Пантелеев, Р. В. Кроик // Журн. общ. хим. – 2014. – Т84. – №4. – С.562-566.
155. Abakumov, G. A. Quinone imines and aminophenols as precursors of new heterocycle / G. A. Abakumov, N. O. Druzhkov, Yu. A. Kurskii, L. G. Abakumova, A. S. Shavyrin, G. K. Fukin, A. I. Poddel'skii, V. K. Cherkasov, and L. S. Okhlopko // Russian Chemical Bulletin International Edition – V. 54. – №. 11. – P.2571 – 2577.
156. Chegerev, M.G. Chemistry of Complexes of Group 14 Elements Based on Redox-Active Ligands of the *o*-Iminoquinone Type / M.G. Chegerev, A.V. Piskunov // Russ. J. Coord. Chem. – 2018. – V. 44. – № 4. – P.258–271.
157. Piskunov, A.V. Redox-induced C–C bond formation reaction between mono-*o*-amidophenolate tin complexes and allylhalides / A.V. Piskunov, M.G. Chegerev, G.K. Fukin // J. Organomet. Chem. – 2016. – V. 803. – P.51-57.
158. Piskunov, A.V. Addition of allyl halides to the new bis-*o*-amidophenolate gallium (III) complex / A.V. Piskunov, I.V. Ershova, G.K. Fukin, A.S. Shavyrin // Inorg. Chem. Commun. – 2016. – V. 38. – № 12. – P.127–130.
159. Piskunov, A.V. The new C–C bond formation in the reaction of *o*-amidophenolate indium (III) complex with alkyl iodides / A.V. Piskunov, I.N. Meshcheryakova, G.K. Fukin, A.S. Shavyrin, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // Dalton Trans. – 2013. – V. 42. – № 29. – P.10533–10539.

- 160.** Беркович, А.К. Синтез полимеров на основе акрилонитрила, технология получения ПАН и углеродных волокон / А.К Беркович, В.Г. Сергеев, В.А. Медведев, А.П. Малахо // Учебное пособие — Москва: МГУ, 2010. – 63 с.
- 161.** Utracki, L. A. Polymer Blends Handbook / L. A. Utracki, C. A. Wilkie – Second Edition. – Springer. New York: Heidelberg – Dordrecht – London, 2003. – P.2375.
- 162.** Zaremski, M. Yu. A Concept for Quasiliving Nitroxide-Mediated Radical Copolymerization / M.Yu. Zaremski, A.V. Plutalova, M.B. Lachinov, V.B. Golubev // *Macromolecules*. – 2000. – V. 33. – P.4365–4372.
- 163.** Poon, J.-F. Recent Insights on Hydrogen Atom Transfer in the Inhibition of Hydrocarbon Autoxidation / J.-F. Poon, D.A. Pratt // *Acc. Chem. Res.* – 2018. – V. 51. – P.1996–2005.
- 164.** Poon, J.-F. Temperature-dependence of radical-trapping activity of phenoxazine, phenothiazine and their aza-analogues clarifies the way forward for new antioxidant design / J.-F. Poon, L.A. Farmer, E.A. Haidasz, D.A. Pratt // *Chem. Sci.* – 2021 – V. 12. – P.11065-11079.
- 165.** Nakazumi, H. Chemistry and Applications of Leuco Dyes / H. Nakazumi, R. Muthyala // M Company. St. Paul, Minnesota KL KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS. – 2002. – P.312.
- 166.** Sadhu, C., Synthetic, biological and optoelectronic properties of phenoxazine and its derivatives: a state of the art review / C. Sadhu, A. Mitra // *Molecular Diversity* – 2023 – V(0123456789). – P.1-43.
- 167.** Treat, N.J. Controlled Radical Polymerization of Acrylates Regulated by Visible Light / N.J. Treat, B.P. Fors, J.W. Kramer, M. Christianson, C.-Y. Chiu, J. Read de Alaniz, C.J. Hawker // *ACS Macro Lett.* – 2014. – V. 3. – P.580–584.
- 168.** Pan, X. Mechanism of photoinduced metal-free atom transfer radical polymerization: experimental and computational studies / X. Pan, C. Fang, M. Fantin, N. Malhotra, W. Young So, L.A. Peteanu, A.A. Isse, A. Gennaro, P. Liu, K. Matyjaszewski // *Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – P.2411–2425.

169. Dunnigan, M. G. Chromatographic Separation and Photometric Analysis of the Components of Nile Blue Sulphate / M. G. Dunnigan // *Stain Technology*. – 1968. – V. 43. – №5. – P.243–248.
170. Douhal, A. Photophysics of Nile Blue A in Proton-Accepting and Electron-Donating Solvents / A. Douhal // *J. Phys. Chem.* – 1994 – V. 98. – P.13131–13137.
171. Yoshiharam, K. Femtosecond intermolecular electron transfer in condensed systems / K. Yoshiharam, Y. Nagasawa, A. Yartse, S. Kumazak, H. Candor, A. E. Johnson, K. Tominaga // *Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 1994. – V. 80. – P.169–175.
172. Fan, N. Electrochemical and SERS Studies of Chemically Modified Electrodes: Nile Blue A, a Mediator for NADH Oxidation / N. Fan, H. Feng, L. Gorton, T. M. Cotton // *Langmuir*. – 1990 – V. 6. – P.66–73.
173. Wilson, A. J. Visualizing Site-Specific Redox Potentials on the Surface of Plasmonic Nanoparticle Aggregates with Superlocalization SERS Microscopy / A. J. Wilson, K. A. Willets // *Nano Lett.* – 2014. – V. 14. – P.939–945.
174. Butenandt, A. Über Ommochrome, XIX. Modellversuche zur Konstitution der Ommochrome: Anilinochinone als Zwischenstufen der Phenoxazonsynthese / A. Butenandt, E. Biekert, W. Schäfer // *Justus Liebigs Annalen Der Chemie*. – 1960. – V. 632. – №.1. – P.143–157.
175. Krihak, M M. A Spectroscopic Study of the Effects of Various Solvents and Sol-Gel Hosts on the Chemical and Photochemical Properties of Thionin and Nile Blue A / M. M. Krihak, M.T. Murtagh, M.R. Shahriari // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 1997. – V. 10. – P.153–163.
176. Jose, J. Benzophenoxazine-based fluorescent dyes for labeling Biomolecules / J. Jose, K. Burgess // *Tetrahedron*. – 2006. – V. 62. – P.11021–11037.
177. Martinez, V. Nile Red and Nile Blue: Applications and Syntheses of Structural Analogues / Vincent Martinez and Maged Henary // *Chem. Eur. J.* – 2016. – V. 22. – P.1 – 20.

- 178.** Jose, J. Water-Soluble Nile Blue Derivatives: Syntheses and Photophysical Properties / J. Jose, Y. Ueno, K. Burgess // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15. – P.418 – 423.
- 179.** Grofcsik, A. Intermolecular photoinduced proton transfer in nile blue and oxazine 720 / A. Grofcsik, M. Kubinyi, W. J. Jones // *Chemical Physics Letters.* – 1996. – V. 250. – P.261-265.
- 180.** Yamashita, M. Methylene blue and dimebon inhibit aggregation of TDP-43 in cellular models / M. Yamashita, T. Nonaka, T. Arai, F. Kametani, V.L. Buchman, N. Ninkina, S.O. Bachurin, H. Akiyama, M. Goedert, M. Hasegawa // *FEBS Lett.* – 2009 – V. 583. – P.2419 –2424.
- 181.** Atamna, H. Protective role of methylene blue in Alzheimer's disease via mitochondria and cytochrome c oxidase / H. Atamna, R. Kumar // *J. Alzheimers Dis.* – 2010. – V. 20. – P.439–S452.
- 182.** Gut, F. Cation exchange resins as pharmaceutical carriers for methylene blue: binding and release / F. Gut, W. Schiek, W.E. Haefeli, I. Walter-Sack, J. Burhenne // *Eur. J. Pharm. Biopharm* – 2008. – V. 69. – P.582–587.
- 183.** Harvey, B.H. Role of monoamine oxidase, nitric oxide synthase and regional brain monoamines in the antidepressant-like effects of methylene blue and selected structural analogues / B.H. Harvey, I. Duvenhage, F. Viljoen, N. Scheepers, S.F. Malan, G. Wegener, C.B. Brink, J.P. Petzer // *Biochem. Pharmacol.* – 2010. – V. 80. – P.1580–1591.
- 184.** Патент № US20170240660A1. Using organic photoredox catalysts to achieve metal free photoregulated controlled radical polymerization : № PCT / US2015 / 054196 : заявл. 2015-10-06 : опубл. 2017-08-24 / J. W. Kramer, C. J. Hawker, B. P. Fors, N. J. Treat, T.H. Paul G. Clark, Javier READ de ALANIZ – 24 с.
- 185.** Levy, L. Inhibition of Acrylic Acid Polymerization by Phenothiazine and p-Methoxyphenol. II. Catalytic Inhibition by Phenothiazine / L. Levy // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* – 1992. – V. 30. – P.569–576.
- 186.** Патент № US8227460B2. Methylene blue : № 2010/021691.6 A1 : заявл. 2010-05-04 : опубл. 2012-07-24 / Aaldert Molenberg – 9 с.

- 187.** Патент № EP3072879A1. Method for prevention of premature polymerization : № 15000894.4 : заявл. 2015-03-26 : опубл. 2016-09-28 / Greet Bossaert, Monica Gomes, Bart Forier – 17 с.
- 188.** Патент № US5545676A. Ternary photoinitiator system for addition polymerization : № 365,494 : заявл. 1994-12-28 : опубл. 1996-08-13 / Michael C. Palazzotto, F. Andrew Ubel, Joel D. Oxman, M. Zaki Ali – 12 с.
- 189.** Padon, K. S. A Mechanistic Investigation of a Three-Component Radical Photoinitiator System Comprising Methylene Blue, N-Methyldiethanolamine, and Diphenyliodonium Chloride / K. S. Padon, A. B. Scranton // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2000. – V. 38. – № – 11. – P.2057–2066.
- 190.** Padon, K. S. The Effect of Oxygen on the Three-Component Radical Photoinitiator System: Methylene Blue, N-Methyldiethanolamine, and Diphenyliodonium Chloride / K. S. Padon, A. B. Scranton // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry – 2000 – V. 38. – № 18. – P.3336–3346.
- 191.** Kim, D. A. The Role of Diphenyl Iodonium Salt (DPI) in Three-Component Photoinitiator Systems Containing Methylene Blue (MB) and an Electron Donor / D. Kim, A. Scranton // Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry – 2004 – V. 42. – № 23. – P.42, 5863–5871.
- 192.** Pitre, S. P. Metal-Free Photocatalytic Radical Trifluoromethylation Utilizing Methylene Blue and Visible Light Irradiation / S. P. Pitre, C. D. McTiernan, H. Ismaili // J. C. ACS Catal. – 2014 – V. 4. – № 8. – P.2530–2535.
- 193.** Pitre, S. P. Understanding the Kinetics and Spectroscopy of Photoredox Catalysis and Transition-Metal-Free Alternatives / S. P. Pitre, C. D. McTiernan, J. C. Scaiano // Acc. Chem. Res. Acc. Chem. Res. – 2016. – V. 49. – № 6. – P.1320–1330.
- 194.** Патент № US2836615A. Methylene blue removal from acrylic monomers : № 572,800 : заявл. 1956-03-21 : опубл. 1958-05-27 / Heininger Samuel, Allen Edward, L. Doerr – 3 с.

- 195.** Патент № US2715101A. Methylene blue as a polymerization inhibitor for diacetylene : № 39,755 : заявл. 1953-11-12 : опубл. 1955-08-09 / Herbert H. Nelson – 2 с.
- 196.** Морозов, А. Н. Влияние низкочастотных колебаний на процесс восстановления метиленового синего / А. Н. Морозов, Г. Н. Фадеев, Н. А. Богатов, В. С. Болдырев, Н. А. Задорожный, С. Л. Тимченко // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2022. – № 1. – С.141–156.
- 197.** Impert, O. Kinetics and mechanism of a fast leuco-Methylene Blue oxidation by copper(II)-halide species in acidic aqueous media / O. Impert, A. Katafias, P. Kita, A. Mill, A. Pictkiemicz-Graczyk, G. Wrzeszcz // Dalton Trans. – 2004. – V. 3. – P.348–353.
- 198.** Grossweiner, L.I. The Application of Pulse Radiolysis to the Radiation Chemistry of Organic Dyes / L.I. Grossweiner // Radiation Chemistry. – 1968. – V. 21. – P.309-320.
- 199.** Mills, A. Photobleaching of methylene blue sensitised by TiO<sub>2</sub>: an ambiguous system? / A. Mills, J. Wang // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1999. – V.127. – P.123–134
- 200.** Lee, S.-K. Novel photochemistry of leuco-Methylene Blue / S.-K. Lee, A. Mills // Chemical Communications. – 2003. – V.18. – P.2366–2367.
- 201.** Fernandez-Pérez, A. Visible light spectroscopic analysis of Methylene Blue in water; the resonance virtual equilibrium hypothesis / A. Fernandez-Perez, T. Valdes-Solís, G. Marban // Dyes and Pigments. – 2019. – V. 161. – P.448-456.
- 202.** Galagan, Y. Reversible photoreduction of methylene blue in acrylate media containing benzyl dimethyl ketal / Y. Galagan, W.-F. Su // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2008 – V.195. – №2–3. – P.378–38.
- 203.** Kayser, R.H. The photoreduction of methylene blue by -I. A flash photolysis study of the reaction between triplet methylene blue and amines / R.H. Kayser, R.H. Young J. // J. Photochemistry and Photobiology. – 1976. – V.24. – №1. – P.395-401.

- 204.** Фрайштат, Д. М. Реактивы и препараты для микроскопии / Д. М. Фрайштат – 1-е изд. – Москва: Химия, 1980. – 480 с.
- 205.** Венкатараман, К. Химия синтетических красителей. Том 2 / К. Венкатараман. 1-е изд. – Ленинград: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1957. – 805-1664 с.
- 206.** Corbin, D.A. Radical Addition to N,N-Diaryl Dihydrophenazine Photoredox Catalysts and Implications in Photoinduced Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization / D.A. Corbin, K.O. Puffer, K.A. Chism, J.P. Cole, J.C. Theriot, B.G. McCarthy, B.L. Buss, C.-H. Lim, S.R. Lincoln, B.S. Newell, G.M. Miyake // *Macromolecules*. – 2021. – V.54. – P.4507 – 4516.
- 207.** McCarthy, B. Solvent Effects and Side Reactions in Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization for Enabling the Controlled Polymerization of Acrylates Catalyzed by Diaryl Dihydrophenazines / B. McCarthy, S. Sartor, J. Cole, N. Damrauer, G.M. Miyake // *Macromolecules*. – 2020. – V.53. – №21. – P.9208–9219.
- 208.** Pauliukaite, R. Poly(neutral red): Electrosynthesis, Characterization, and Application as a Redox Mediator / R. Pauliukaite, C.M.A. Brett // *Electroanalysis*. – 2008. – V.20. – №12. – P.1275-1285.
- 209.** Marks, G. T. Transient photochemistry of neutral red / G. T. Marks, E. D. Lee, D. A. Aikens, H. H. Richtol // *Photochemistry and Photobiology*. – 1984. – V.39. – №3. – P.323–328.
- 210.** Azarian, A.N. Electrochemical behaviour of neutral red / A.N. Azarian, S. Berchmans, V. Yegnaraman // *Bull. Electrochem.* – 1998. – V.14. – №10. – P. 309–314.
- 211.** Singh, M. K. Dual Solvatochromism of Neutral Red / M. K. Singh, H. Pal, A. C. Bhasikuttan, A. V. Sapre // *Photochemistry and Photobiology*. – 1998. – V.68. – №1. – P.32–38.
- 212.** Chew, V. S. Photochemistry of 5-methylphenazinium salts in aqueous solution. 2. Optical flash photolysis and fluorescence results and a proposed mechanism / V.

- S. Chew, J. R. Bolton, R. G. Brown, G. Porter // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1980. – V.84. – №15. – P.1909–1916.
- 213.** Singh, M. K. Photophysical Properties of the Cationic Form of Neutral Red / M. K. Singh, H. Pal, A. C. Bhasikuttan, A. V. Sapre // *Photochemistry and Photobiology*. – 1999. – V.69. – №5. – P.529-535.
- 214.** Патент № RU2604538. Способ получения полиметилметакрилата. : № 2015132545 : заявл. 04.08.2015 : опубл. 10.12.2016 / Ваганова Л.Б., Лизякина О.С., Чегерев М.Г., Пискунов А.В., Гришин Д.Ф. – 13 с.
- 215.** Ваганова, Л.Б. Полимеризация метилметакрилата в присутствии различных о-иминохинонов: условия обратимого и необратимого ингибирования / Л.Б. Ваганова, О.С. Лизякина, М.Г. Чегерев, А.В. Пискунов, Д.Ф. Гришин // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2017 – Т.59. – №5. – С.326-336.
- 216.** Гришин, Д.Ф. N-(арил)-о-иминохиноны в синтезе полиметилметакрилата / Д.Ф. Гришин, Л.Б. Ваганова, А.В. Пискунов, О.С. Лизякина, М.Г. Чегерев // *Доклады Академии наук. Серия «Химия»*. – 2017. – Т.475. – №1. – С.156-162.
- 217.** Лизякина, О.С. Полимеризация виниловых мономеров в присутствии 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диизопропилфенил)-о-иминобензохинона / О.С. Лизякина, Л.Б. Ваганова, М.Г. Чегерев, А.В. Пискунов, Д.Ф. Гришин // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2019. – Т.61. – №2. – С.99–115.
- 218.** Патент № RU2794531. Способ получения линейных блок-сополимеров (мет)акриловых мономеров : № 2017107422 : заявл. 06.03.2017 : опубл. 26.01.2018 / Ваганова Л.Б., Лизякина О.С., Чегерев М.Г., Пискунов А.В., Гришин Д.Ф. – 20 с.
- 219.** Лизякина, О.С. Синтез линейных блок-сополимеров на основе метакриловых мономеров с использованием 4,6-ди-трет-бутил-п-(2,6-диизопропилфенил)-о-иминобензохинона / О.С. Лизякина, Л.Б. Ваганова, А.В. Пискунов, Д.Ф. Гришин // *Известия Академии наук. Серия химическая* – 2020. – №8. – С.1478-1485.
- 220.** Патент № RU2794531. Новые каталитические системы для синтеза полиметилметакрилата в условиях фотооблучения : № 2021136595 : заявл.

- 12.12.2021 : опубл. 20.04.2023 / Лизякина О.С., Ваганова Л.Б., Гришин Д.Ф. – 15 с.
- 221.**Grishin, D.F. Radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of methylene blue and organobromides under visible light irradiation / D.F. Grishin, O.S. Lizyakina, L.B. Vaganova, A.A. Kalytenberg, I.D. Grishin // Iranian Polymer Journal (English Edition). – 2021. – V.30. – P.1117-1126.
- 222.**Лизякина, О.С. Особенности полимеризация метилметакрилата с участием метиленового синего и этил-2-бромизобутирата в условиях фотооблучения / О.С. Лизякина, Л.Б. Ваганова, Д.Ф. Гришин // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2023. – Т.65. – №. 3. – С.189-203.
- 223.**Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: «Химия», 1978. - 392с.
- 224.**Энциклопедия полимеров, Т.1. / Под ред. В.А. Каргина - М.: Издательство «Советская энциклопедия», 1972. – 1224 с.
- 225.**Энциклопедия полимеров, Т.2. / Под ред. В.А. Кбанова - М.: Издательство «Советская энциклопедия», 1974. – 1032 с.
- 226.**Энциклопедия полимеров, Т.3. / Под ред. В.А. Кбанова - М.: Издательство «Советская энциклопедия», 1977. – 1152 с.
- 227.**Синтезы органических препаратов / Под ред. Казанского Б.А. – М.: Изд-во иностр. лит, 1953. – 245 с.
- 228.**Синтезы органических препаратов / Под ред. Казанского Б.А. – М.: Изд-во иностр. лит, 1953. – С. 504-505 с.
- 229.**Poddel'sky, A.I., Triphenylantimony(V) *o*-amidophenolates with unsymmetrical *N*-aryl group for a reversible dioxygen binding / A.I. Poddel'sky, Y.A. Kurskii, A.V. Piskunov, N.V. Somov, V.K. Cherkasov. G.A. Abakumov // Appl. Organometal. Chem. – 2011. – V.25. – P.180–189.
- 230.**Практикум по органической химии / Прянишников Н.Д. Под ред. А.Е. Успенского. – М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. лит, 1956. – С. 193-194.

- 231.**Беленький, Б.Г. Хроматография полимеров / Б.Г. Беленький, Л.З. Виленчик – М.: Химия, 1978. – 344 с.
- 232.**Polymer characterization: laboratory techniques and analysis / by N.P. Cheremisinoff, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1997. – 251p.
- 233.**Instruction Manual Data File Managemen Software for Shimadzu UV-Visible Spectrophotometer UV mini-12 40 UV Data Manager (Instruction Manual).
- 234.**Керингтон, А. Магнитный резонанс и его применение в химии / А. Керингтон, Э. Мак-Лечлан. – М.: Мир, 1970. – 477 с.