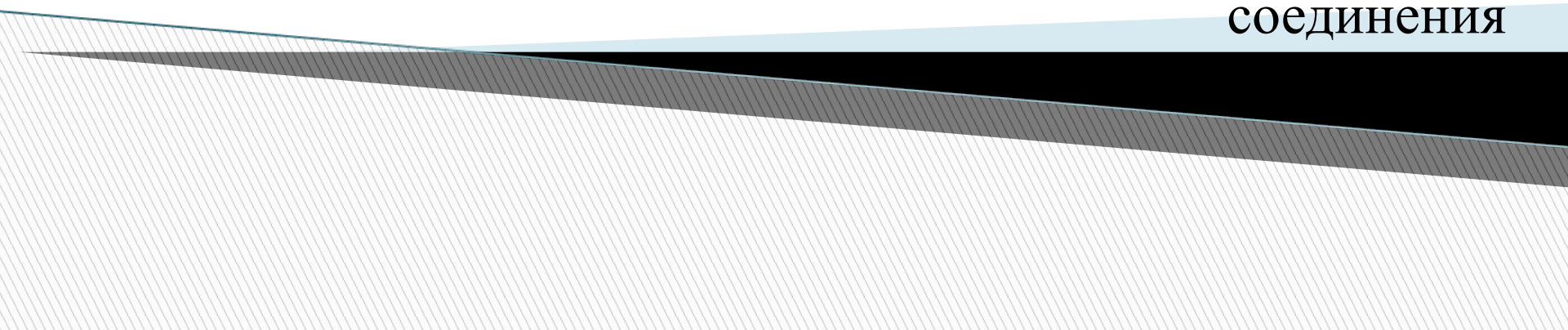


Алыева Алиса Биняминовна

**ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И РАЗВИТИЯ
КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ. УПРАВЛЕНИЕ
РОСТОМ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ
НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ**

Специальность

02.00.06. Высокомолекулярные
соединения



Ранняя история свободно-радикальной полимеризации



Герман Штаудингер

Нобелевская премия, 1953г



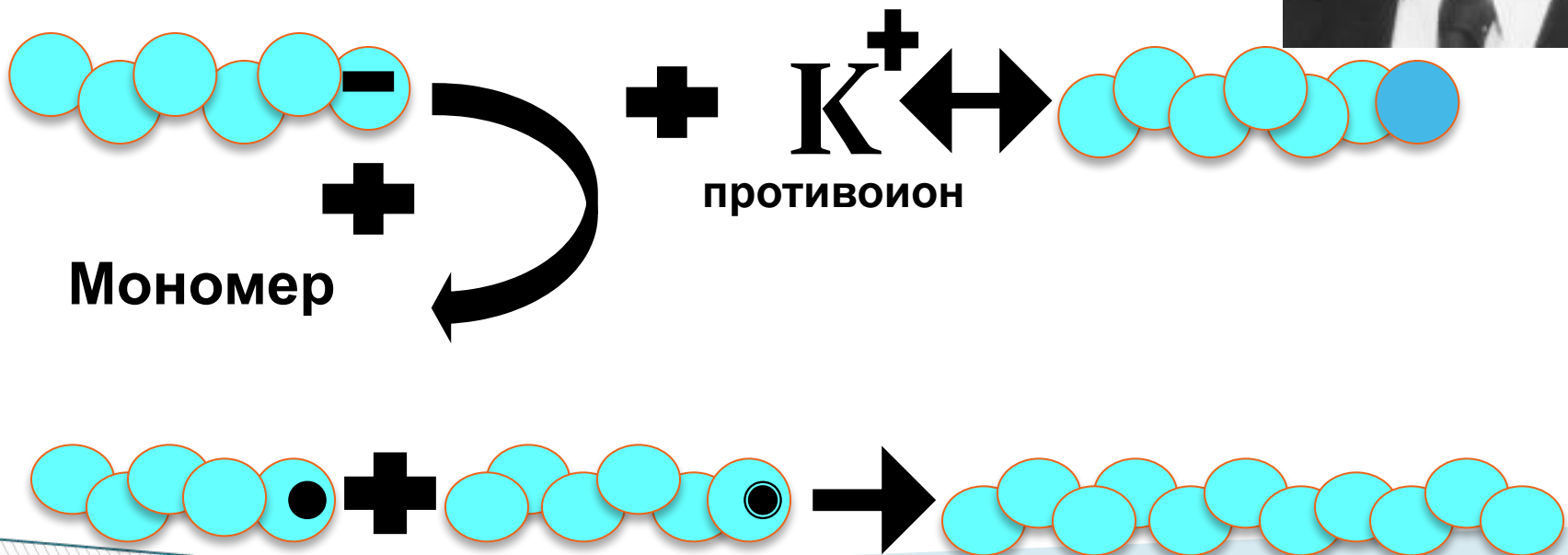
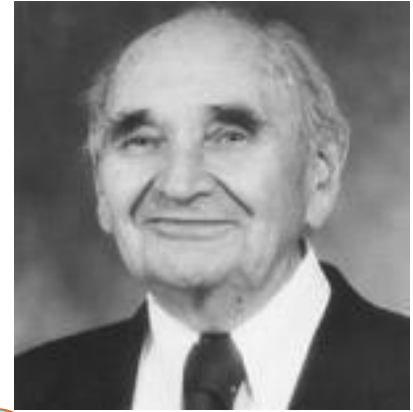
С.В. Лебедев

Орден Ленина, 1932г

Развитие «живой» анионной полимеризации

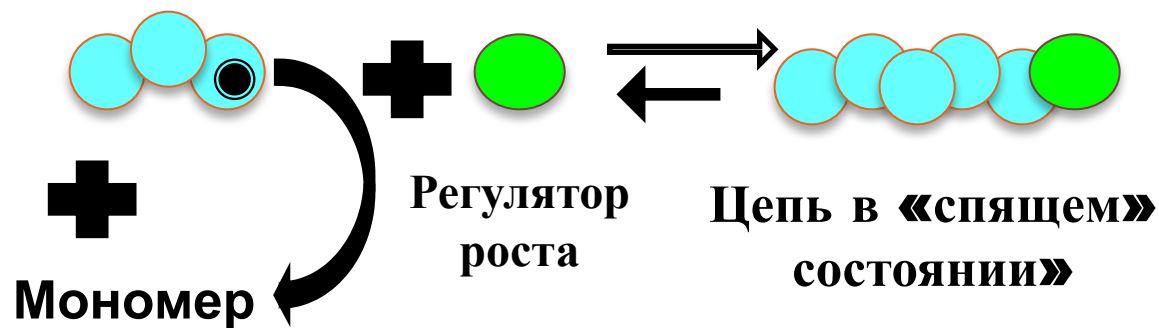
Термин «живая анионная полимеризация»
впервые предложил **50-х гг. XX** века

Michael Szwarc



Возможности анионной полимеризации ограничиваются
высокими реакциями обрыва цепи

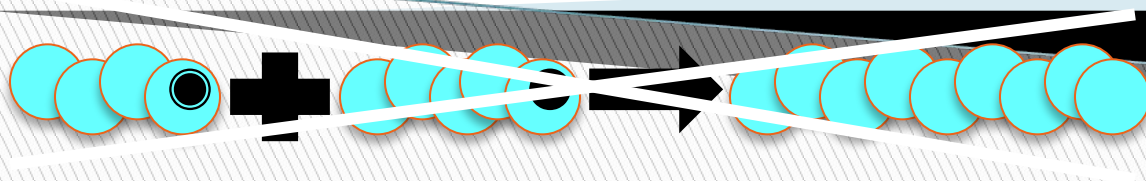
Развитие контролируемой радикальной полимеризации



«Оживление» цепей и возможность участия в росте цепи на протяжении всего процесса полимеризации



**Krzysztof
Matyjaszewski**



В КРП отсутствует реакция необратимого бимолекулярного обрыва.

Способы «оживления» макромолекул

1. Полимеризация с переносом атома, протекающая в присутствии металлоорганических соединений

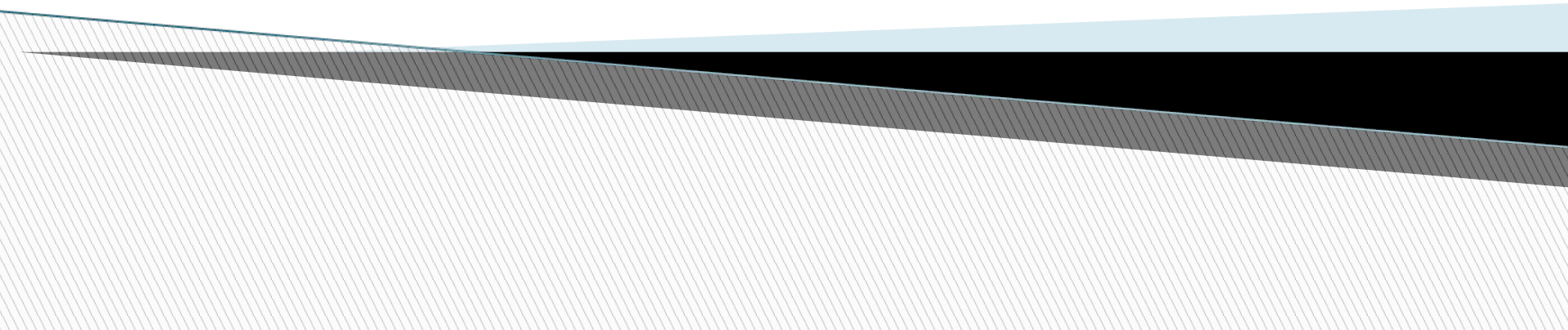
Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP

2. Полимеризация с вырожденной передачей цепи

Degenerative Transfer Processes – DTP

3. Полимеризация в условиях обратимого ингибирования

Stable Free Radical Polymerization- SFRP

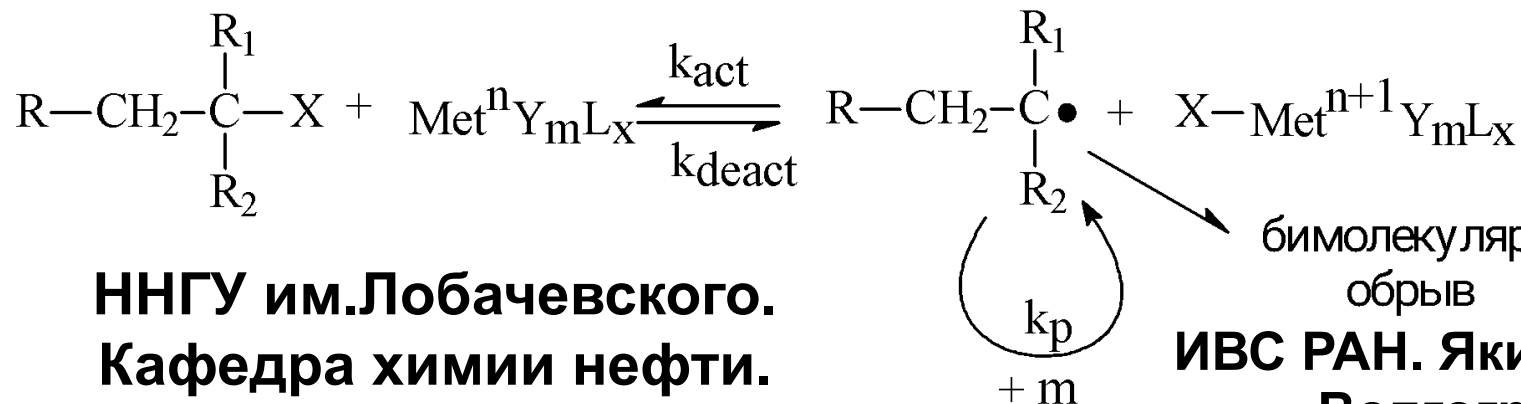


Способы «оживления» макромолекул

Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP

Обратимый перенос атома

1980 год. Matyjaszewski и Sawamoto



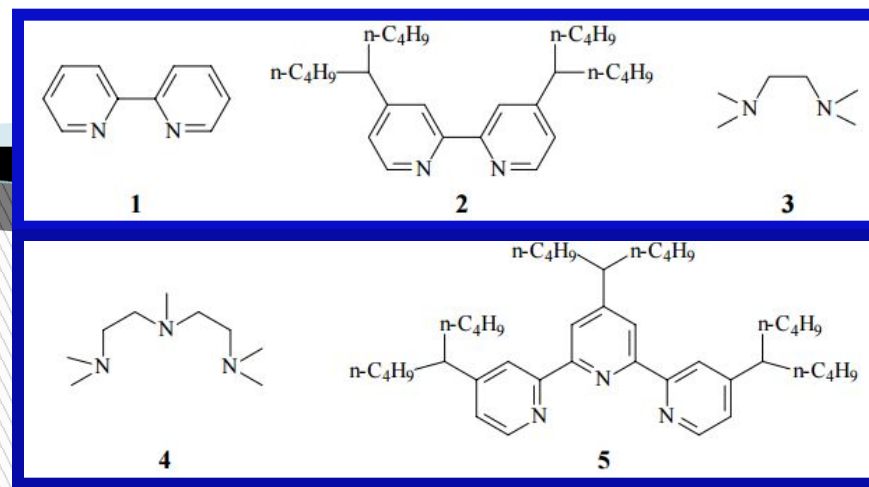
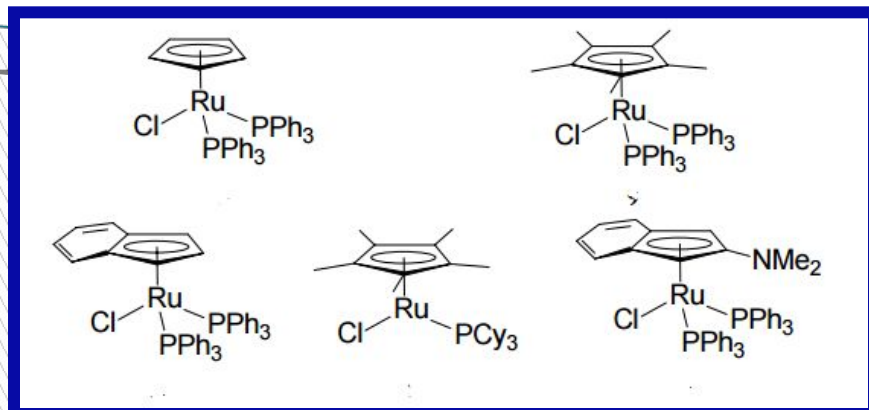
бимолекулярный
обрыв

**ННГУ им.Лобачевского.
Кафедра химии нефти.
Гришин Д.Ф.**

**ИВС РАН. Якиманский А.В.
Волгоградский**

государственный технический

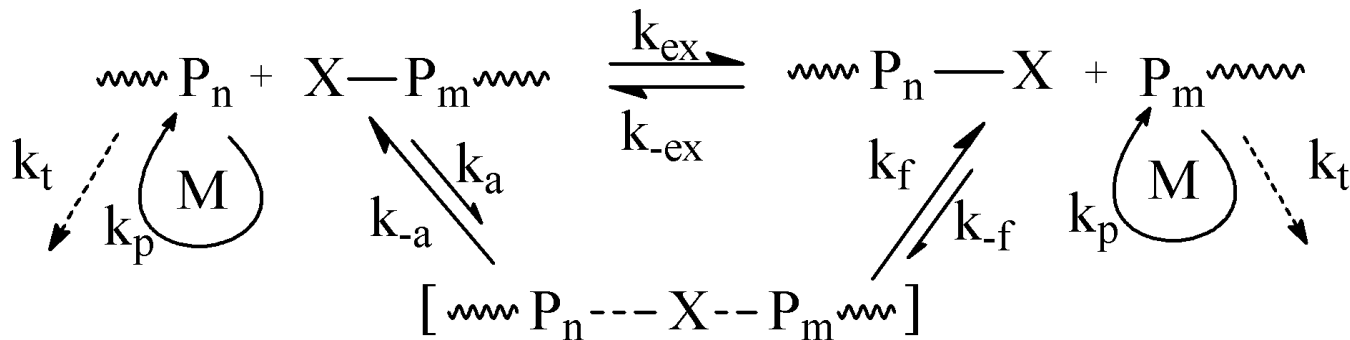
***Эффективные катализаторы ATRP* университет. Навроцкий А.В.**



Способы «оживления» макромолекул

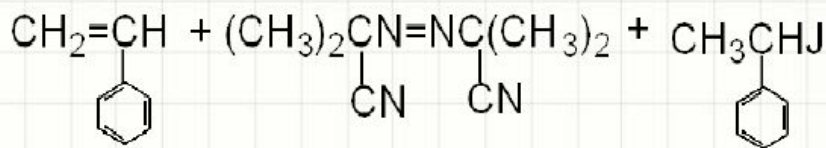
Degenerative Transfer Processes – DTP

Обратимая передача цепи



Вырожденная передача цепи:

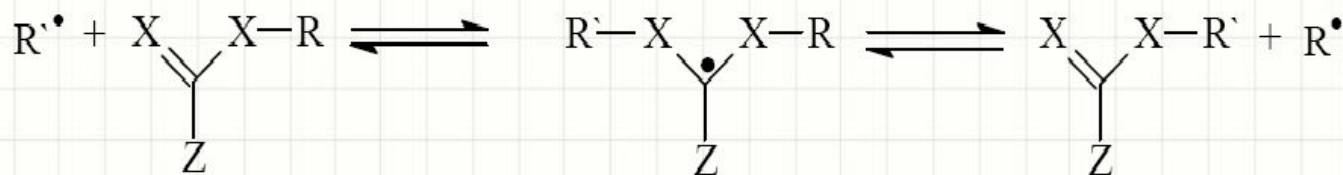
Алқилгалогениды



Кобальт порфирины

Органические соединения *Te, Ti, As, Sb* или *Bi*

Обратимая передача цепи

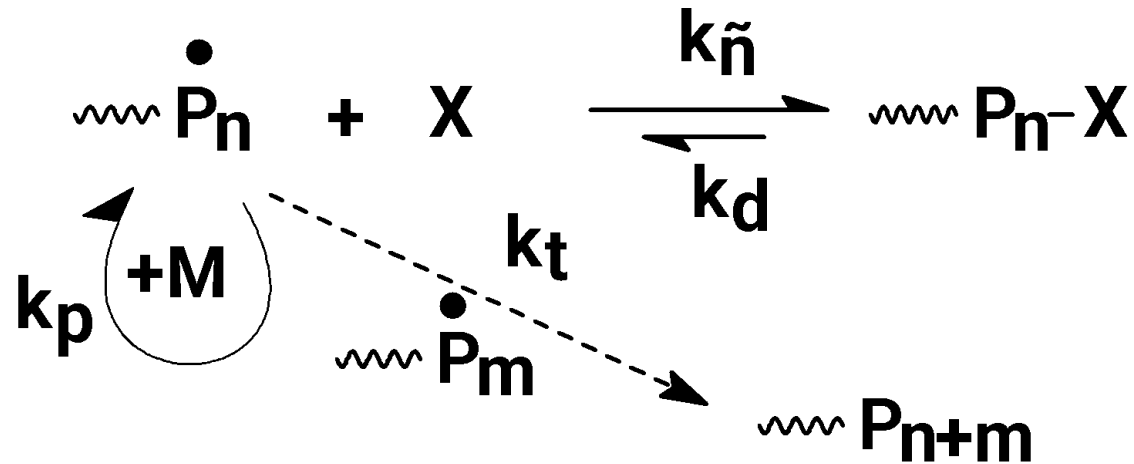


**1998 год.
Группа
австралийских
ученых D.
Rizzardo,
ННГУ им.
Лобачевского
Колякина Е.В.**

Способы «оживления» макромолекул

Stable Free Radical Polymerization- SFRP

Обратимое ингибирование



$\sim P_n^\bullet$ – полимерный радикал

X – регулирующий агент

k_c , k_d , k_p , k_t – константы скоростей рекомбинации, диссоциации, роста и обрыва, соответственно,

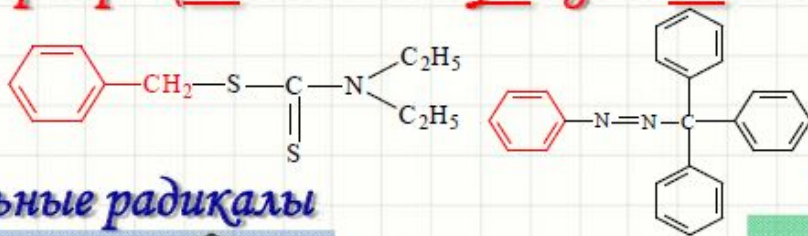
M – мономер

Московский Государственный Университет. Заремский М.Ю,
Черникова Е.В.,
Голубев В.Б

ННГУ им.Лобачевского. Кафедра нефтехимии. Колякина Е.В,
Павловская М.В., Гришин Д.Ф.

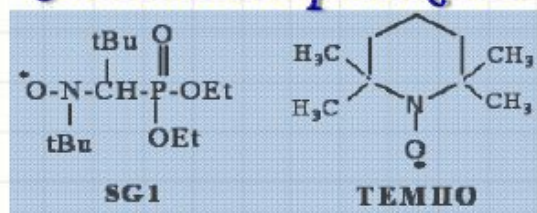
Новосибирский институт органической химии. Багрянская Е.Г.

Инифтертеры (initiator-transfer agent-terminator)



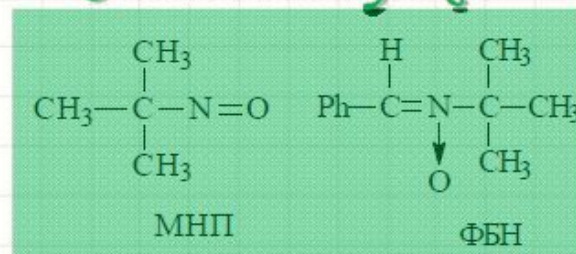
1984 год. Solomon
D.Rizzardo
C. Detrembleur

Стабильные радикалы

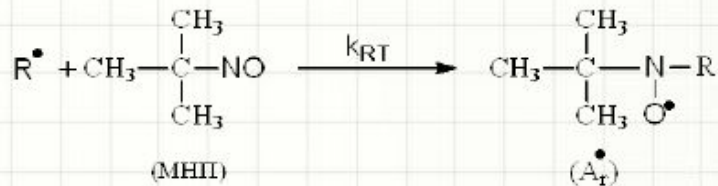
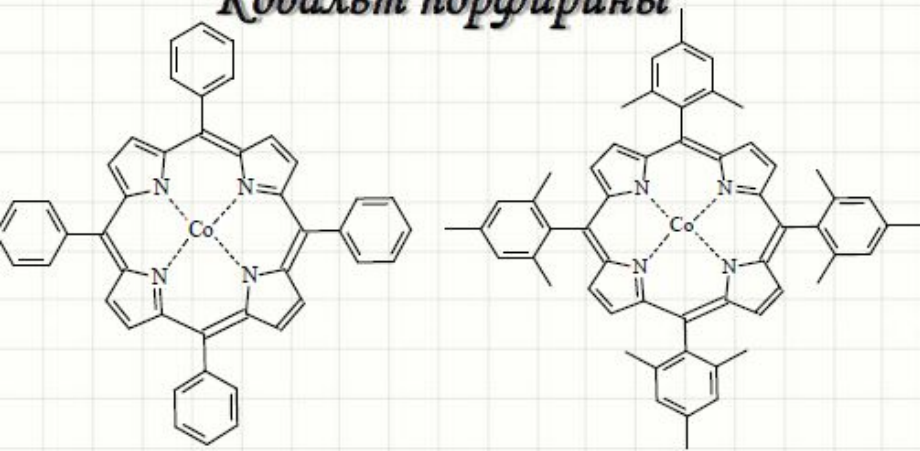


1982 год
Т. Otsu

Стиновые ловушки



Кобальт порфирины

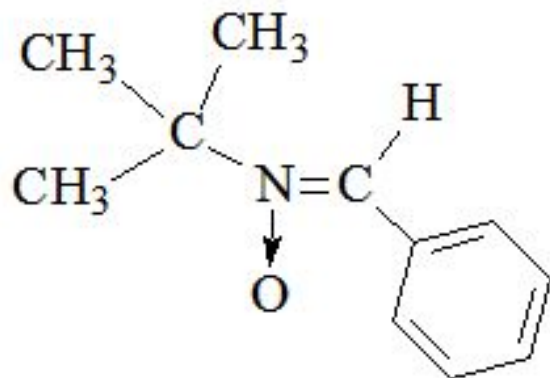


Образования нитроксидов и алкоксиаминов *in situ*

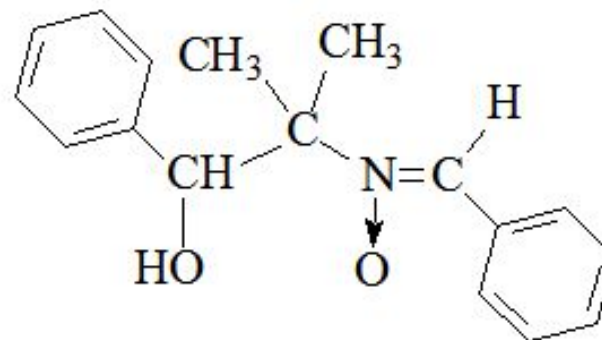


- Е. В. Колякина, Д. Ф. Гришин// Успехи химии.- 2008.- Т78.- №6.- С.579-613.
- М. Ю. Заремский, А. П. Орлова, Е. С. Гарина, А.В. Оленин и др.// Высокомолек. соедин.- 2003.- Т.45А.- №6.- С.871-882.
- С. Detrembleur, V. Sciannamea, C. Koulic, M. Claes, M. Hoebeke, R. Jerome// Macromolecules. 2002.- V. 35.- №19.- P. 7214- 7223.

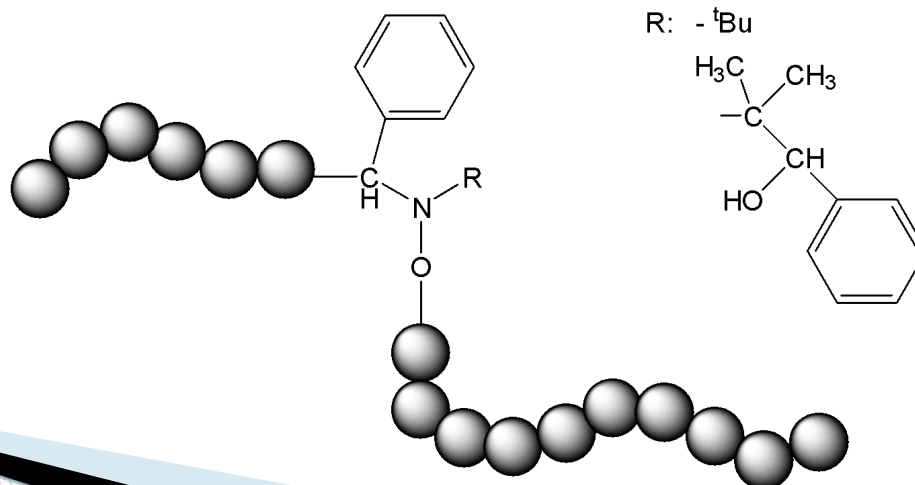
Объекты исследования



S-фенил-*N*-*трет.*-бутилнитрон
(ФБН)

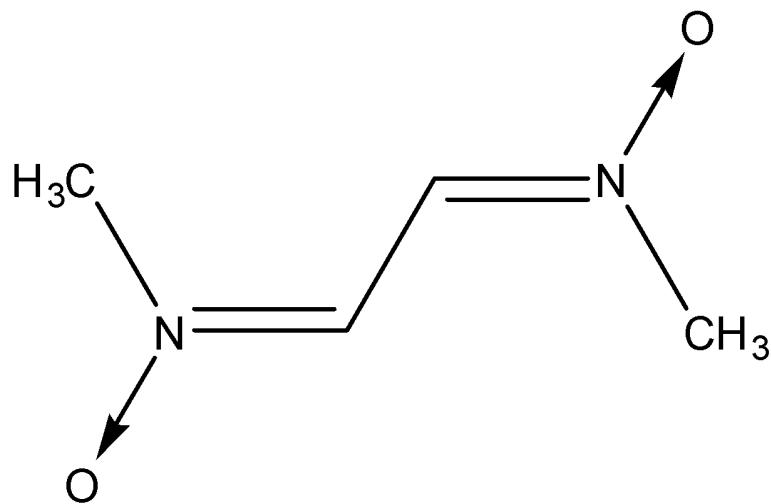


2-(бензилиденамино)-2-метил-1-
фенилпропанол-1-N-оксид
(БМФО)

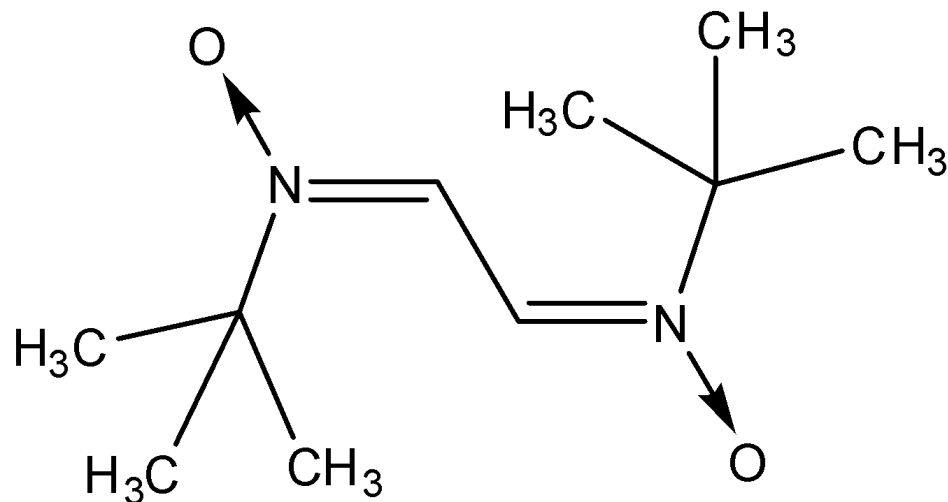


Алкоксиамин

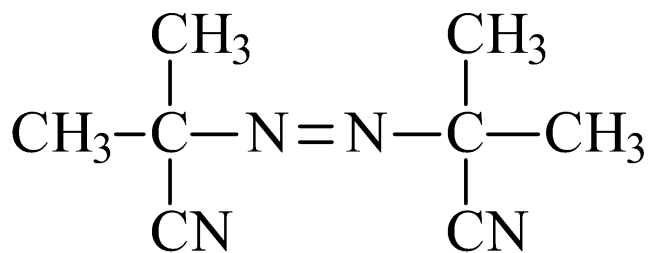
Объекты исследования



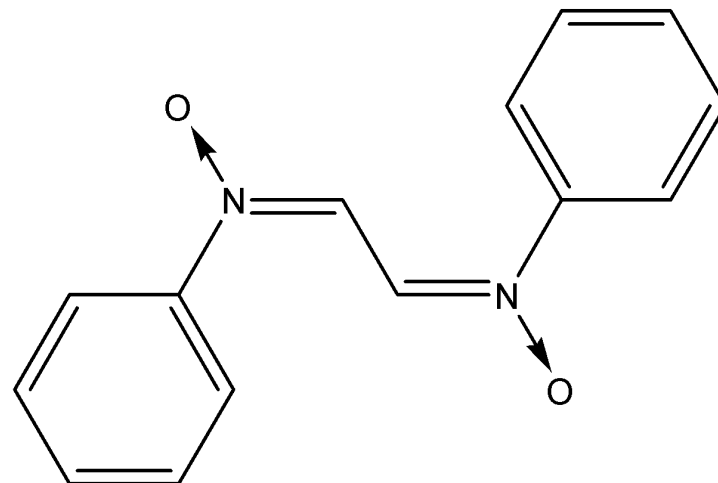
N,N – диметилглиоксальдинитрон (МДН)



N,N – дитердбутилглиоксальдинитрон (БДН)



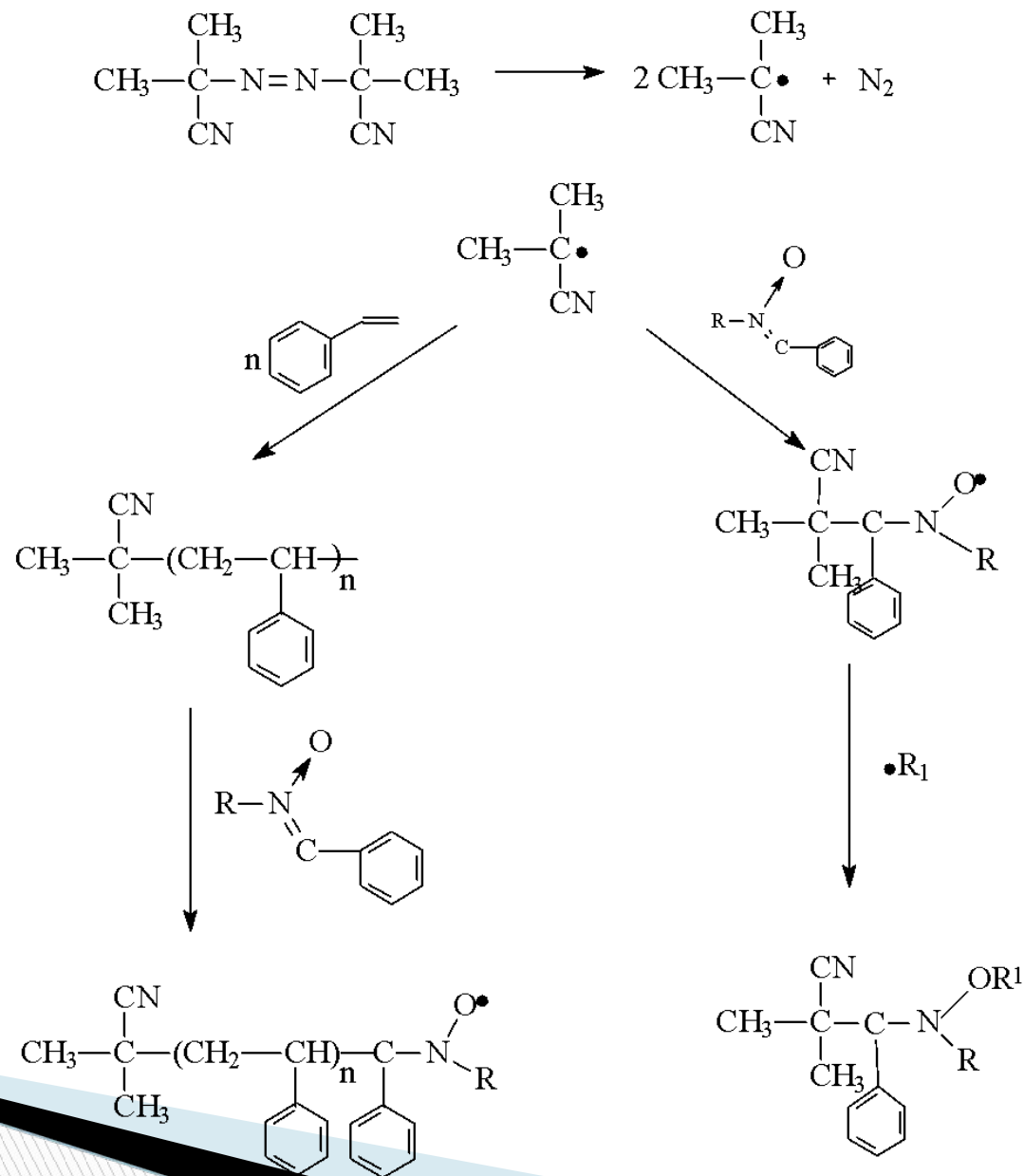
Динитрил
азоизомасленной
кислоты



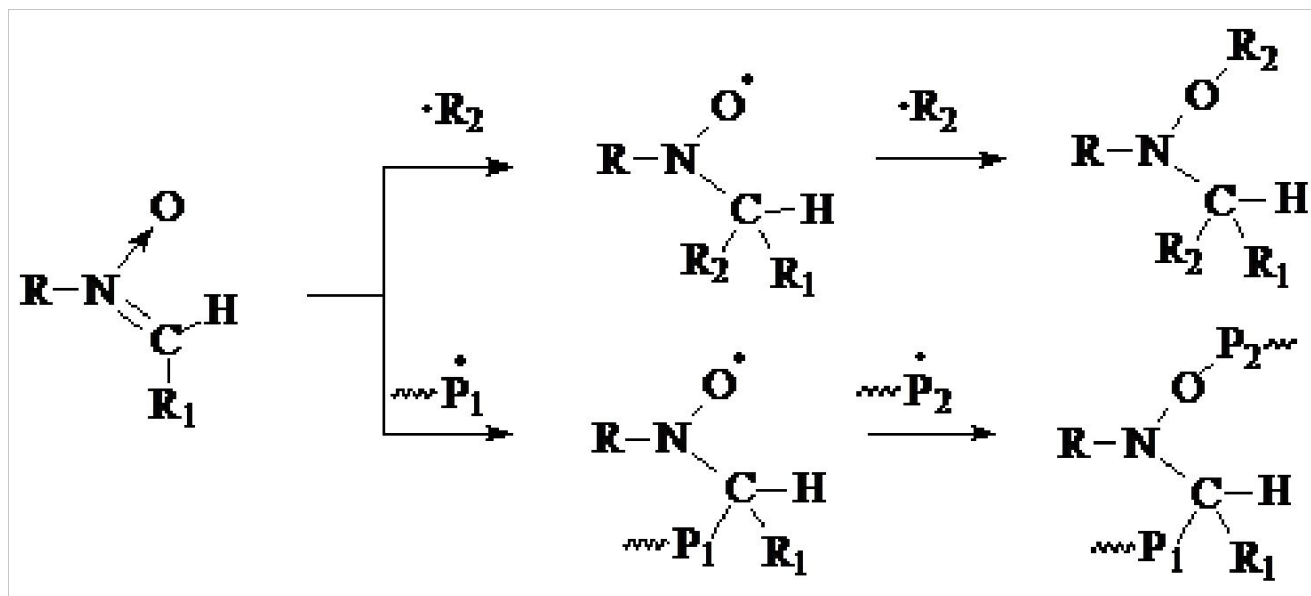
N,N – дифенилглиоксальдинитрон (ФДН)

Спасибо за внимание!

Иницирование полимеризации и образование высокомолекулярных алкоксиаминов



Основные пути превращения нитронов в нитроксильные радикалы

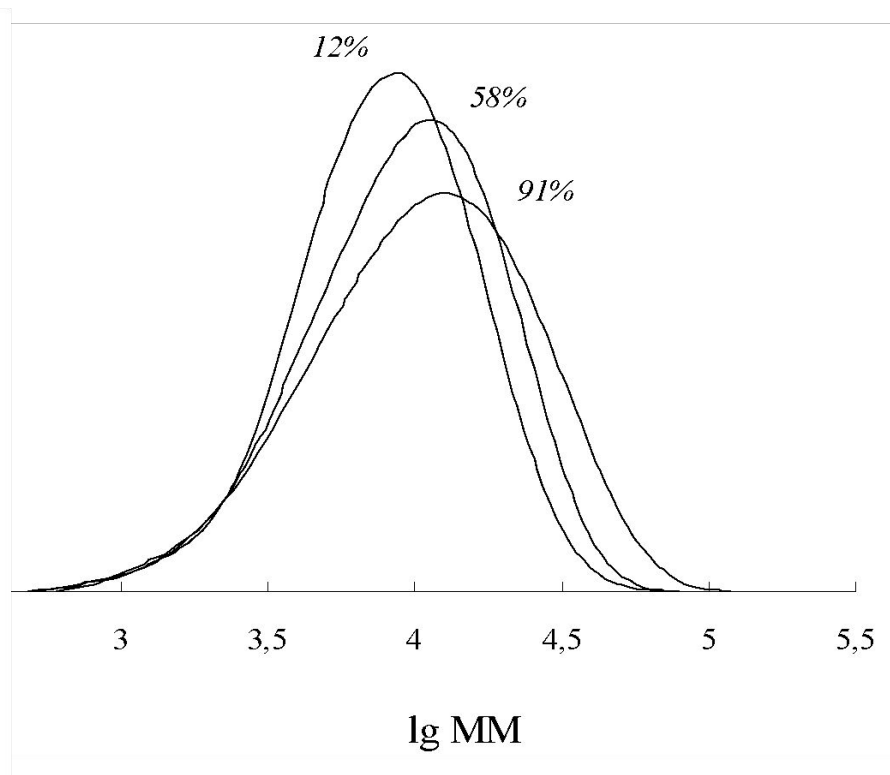
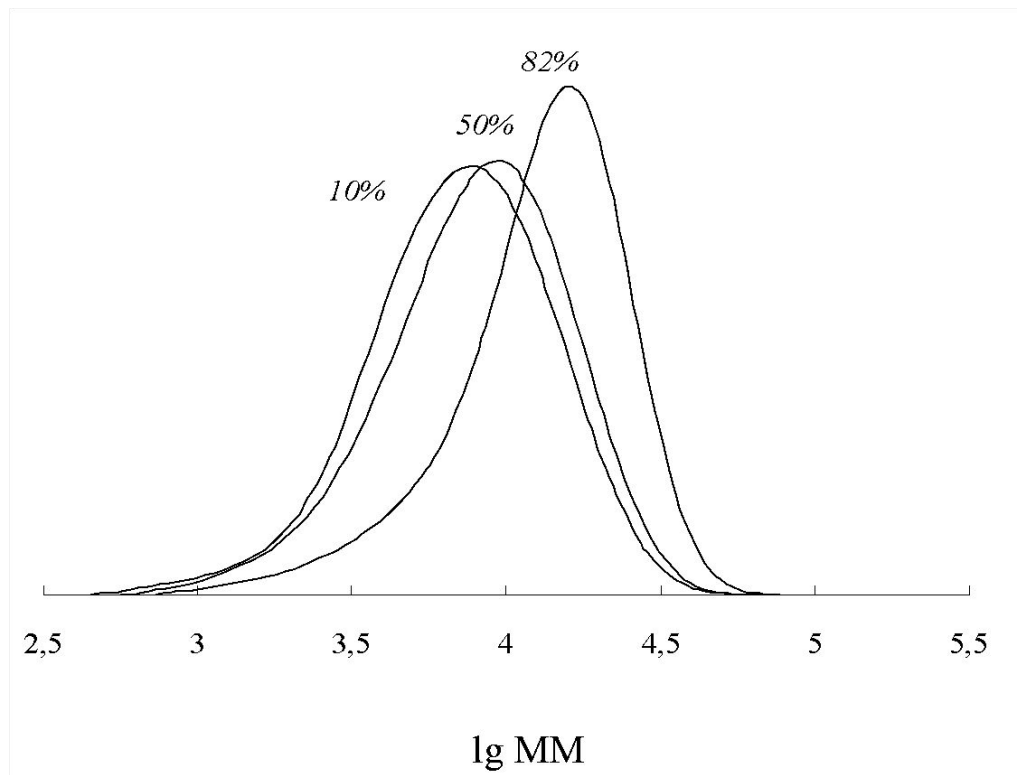


$\sim\dot{\text{P}}$ - растущий макрорадикал; $\cdot\text{R}$ - радикал инициатора.

Молекулярно- массовое распределение ПС

ФБН

БМФО

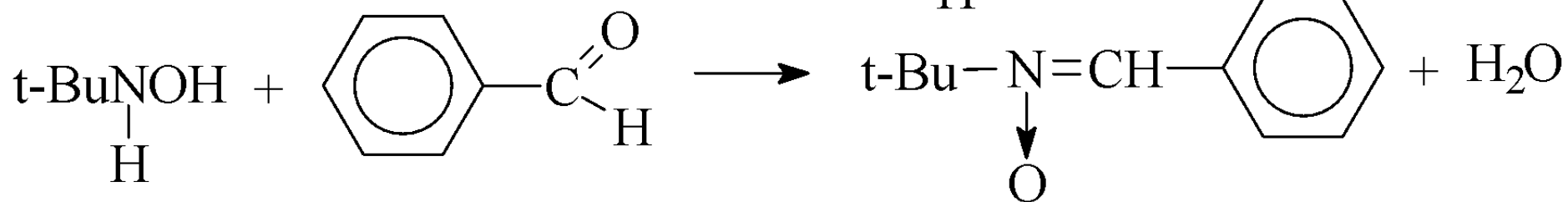
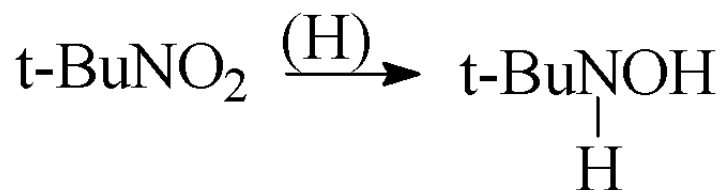
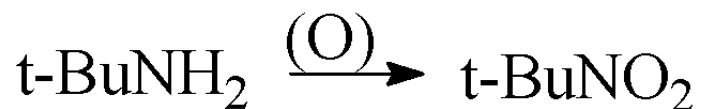


T=90°C

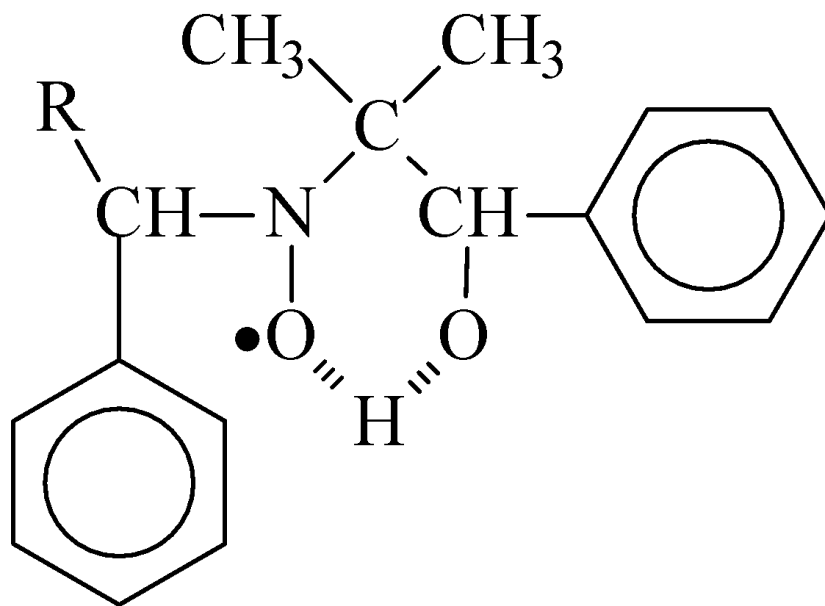
ДАК- 1 мол. %

Нитрон- 1.5 мол. %

Синтез С-фенил-N-трет.бутилнитрона



Эффект взаимодействия гидроксильной группы и нитроксильного радикала



- Y.Q. Steven, Y. R. Chen, L. J. Deterding, Y.C. Fann// Biochem. J.- 2002.- V. 363.- P. 281-288.