

УДК 541(64+515):543.27

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ<sup>1</sup>

© 2001 г. Д. Ф. Гришин, С. К. Игнатов, А. Г. Разуваев, Е. В. Колякина,  
А. А. Щепалов, М. В. Павловская, Л. Л. Семенычева

Научно-исследовательский институт химии  
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского  
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

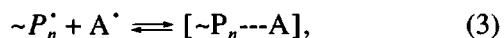
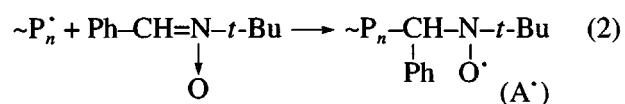
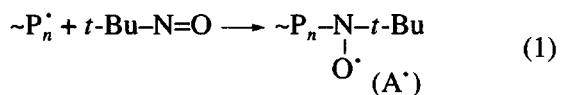
Поступила в редакцию 13.11.2000 г.  
Принята в печать 09.01.2001 г.

Исследованы закономерности радикальной полимеризации акриловых и некоторых виниловых мономеров в присутствии стабильных нитроксильных радикалов и их источников – нитронов и нитрозосоединений. На основании изучения кинетических закономерностей процесса и анализа молекуллярно-массовых характеристик полимеров установлено, что образующиеся в процессе полимеризации пространственно затрудненные нитроксильные макрорадикалы способны регулировать рост полимерной цепи в температурном интервале 50–70°C. Экспериментальные данные подтверждены результатами квантово-химических расчетов полимерных радикалов и их комплексов со стабильными спин-аддуктами, полученными с помощью теории функционала плотности с использованием программ B3LYP/6-31G и B3LYP/6-31G(d).

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка эффективных методов управления временем жизни полимерной цепи с целью синтеза высокомолекулярных соединений заданной структуры – актуальная проблема химии полимеров [1]. Возможный путь ее решения состоит в использовании стабильных радикалов и других активных добавок как регуляторов роста [2–4]. В качестве последних наиболее часто используют пространственно затрудненные нитроксильные радикалы, например 2,2,6,6-тетраметилпиперидилоксил (**ТЕМПО**), 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидилоксил (**ТЕМОПО**) и их аналоги, а также нитрозосоединения и нитроны, которые способны взаимодействовать с полимерными ради-

калами с образованием стабильных нитроксильных спин-аддуктов – регуляторов роста [5–7]



где  $\sim P_n^{\cdot}$  – радикал роста.

Совокупность экспериментальных данных позволяет предположить, что нитроксильные радикалы, получающиеся по реакциям (1), (2), содержащие в своем составе “высокомолекулярный хвост” ( $\sim P_n^{\cdot}$ ), образуют с радикалами роста (уравнение (3)) более лабильную связь, чем их низкомолекулярные аналоги (**ТЕМПО** и т.п.). Как следствие, 2-метил-2-нитрозопропан (**МНП**) и С-фенил-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-33346 и 00-03-32094).

E-mail: grishin@ichem.unn.runnet.ru (Гришин Дмитрий Федорович).

N-*трет*-бутилнитрон (**ФБН**) способны контролировать рост полимерной цепи в более “мягком” температурном интервале (50–70°C), чем ТЕМПО или ТЕМОПО (110–140°C). Кроме того, вполне вероятно, что электронное, и особенно пространственное, строение растущего макрорадикала также будет оказывать непосредственное влияние на реакционную способность связи [~P<sub>n</sub>---A], а значит, и закономерности роста цепи в условиях псевдоживой радикальной полимеризации.

К сожалению, возможности прямого экспериментального исследования растущей цепи в процессах псевдоживой радикальной полимеризации весьма ограничены в методическом отношении. В этой связи представляет несомненный интерес изучение подобных процессов современными методами квантовой химии.

Настоящая работа посвящена сравнительному анализу закономерностей роста цепи при полимеризации широкого круга мономеров в присутствии нитроксильных радикалов различного строения. Цель исследования – изучение структуры и энергетической устойчивости лабильной связи [~P<sub>n</sub>---A] (между растущим макрорадикалом и стабильным нитроксильным спин-аддуктом), образующейся в процессе роста цепи по механизму псевдоживой полимеризации (уравнение (3)). Объектами исследования служили виниловые мономеры различного строения: ММА, бутилметакрилат (**БМА**), бутилакрилат (**БА**), винилхлорид (**ВХ**), винилацетат (**ВА**), стирол, а также МНП, ФБН и ТЕМОПО как регуляторы полимеризации.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

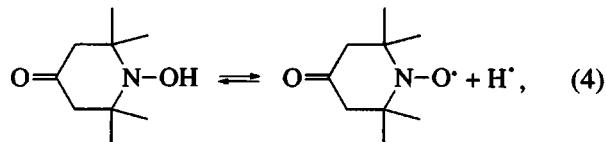
Мономеры очищали по стандартной методике [8]; физико-химические константы использованных соединений соответствовали литературным данным. Контроль за кинетикой полимеризации осуществляли весовым, дилатометрическим [9] и калориметрическим [10] методами. Подготовку образцов и полимеризацию проводили при остаточном давлении 1.3 Па. ММ определяли вискозиметрически [11]. Анализ ММР полимеров проводили методом ГПХ на установке с набором из пяти стирогелевых колонок с диаметром пор 1 × 10<sup>5</sup>, 3 × 10<sup>4</sup>, 1 × 10<sup>4</sup>, 1 × 10<sup>3</sup> и 250 Å (“Waters”, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403 (“Waters”). Элюент – ТГФ. Для калибровки применяли узко-дисперсные ПС-стандарты [12]. Пересчет средних ММ от калибровки по ПС-образцам к исследуемым полимерам проводили по стандартным формулам.

Структурные и энергетические характеристики радикалов и алcoxаминов рассчитывали по

теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP при полной оптимизации молекулярной геометрии в базисе 6-31G. С целью изучения влияния базисного набора на величины энергии разрыва связей часть расчетов выполняли с вариацией базисного набора от 6-31G(d) до 6-311G(d). Энергию разрыва связи оценивали как разность полных энергий алcoxаминов (продуктов реакции (3)) и энергии исходных реагентов (макрорадикалов и нитроксилов) в равновесной конфигурации молекул. Для предварительной оптимизации геометрии полимерных и нитроксильных радикалов, а также их комплексов применяли полуэмпирический метод PM3. Все расчеты выполняли по программе Gaussian-98 [13] со стандартными критериями останова и базисных наборов, имплементированных в данной программе.

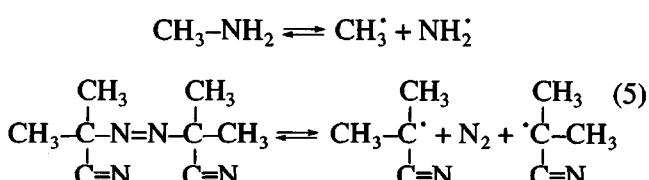
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью оценки корректности использованных нами моделей и методов расчета был осуществлен квантово-химический анализ модельной системы (1-гидрокси-2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидина)



для которой в литературе имеются экспериментальные характеристики энергии связи кислород–водород (O–H) [14].

Аналогичные расчеты были проведены нами для другой модельной системы – ДАК и метиламина, содержащих в своем составе связь C–N



Полная оптимизация геометрии осуществлялась методом PM3 по теории функционала плотности с геометрией, найденной в предыдущем расчете (B3LYP/6-31G//PM3), а также по теории функционала плотности с полной оптимизацией геометрии (B3LYP/6-31G). Результаты представлены в табл. 1.

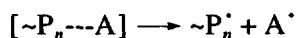
Как следует из приведенных данных, полуэмпирический метод PM3 дает вполне удовлетворительные результаты при описании разрыва связи кислород–водород, однако в случае связи углерод–азот результаты расчета заметно занижены. Расчет

**Таблица 1.** Экспериментальные и рассчитанные энергии некоторых связей (кДж/моль) в 1-гидрокси-2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидине (ГТМОП), ДАК и метиламине (реакция (5)) при полной и частичной оптимизации молекулярной геометрии

Соединение	Связь	Рассчитанная энергия связи методом			Эксперимент [14]
		PM3	B3LYP/6-31G//PM3	B3LYP/6-31G	
ГТМОП	O—H	291.3	295.1	281.7	301.8
ДАК	C—N	3.8	20.5	17.1	—
Метиламин	C—N	285.9	377.9	370.8	376.2

по теории функционала плотности (B3LYP/6-31G) правильнее отражает диссоциацию связи углерод–азот. Расхождения с экспериментальными величинами составляют 2–3% и не превышают ошибку экспериментов.

На рассчитанные значения энергий связи значительное влияние может оказывать полнота базисного набора, использованного в расчете. В связи с этим было проведено исследование влияния базисного набора на результаты расчета энергии разрыва связи в комплексах  $[\sim P_n \cdots A]$  между растущим полимерным радикалом и нитроксильным спин-аддуктом. В качестве модельной системы использовали аддукт метилметакрилатного радикала ( $\sim P_n$ ) и стабильного нитроксила ТЕМОПО ( $A^\cdot$ ). Энергию разрыва связи оценивали как разность рассчитанной энергии аддукта  $E_{\sim P_n \cdots A}$  и суммы энергий мономеров  $E_{\sim P_n} + E_A$  при полной оптимизации геометрии всех участников реакции:



Кроме исходного базисного набора 6-31G (B3LYP/6-31G) в расчетах использовали базис

6-31G, дополненный поляризационными функциями на атомах С и О диссоциирующей связи и атомах их первой координационной сферы (B3LYP/6-31G(aug)); стандартный базис 6-31G(d) (B3LYP/6-31G(d)); стандартный базис 6-311G(d) (B3LYP/6-311G(d)//6-31G(d)). В последнем случае оптимизацию геометрии не проводили, а энергию молекул рассчитывали в конфигурации, оптимизированной на уровне B3LYP/6-31G(d). Результаты следующие:  $E_{cb} = 89.9, 104.5, 104.5, 94.1$  кДж/моль, методы расчета B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G(aug), B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-311G(d)//B3LYP/6-31G(d) соответственно.

Полученные данные свидетельствуют о том, что влияние расширения базисного набора невелико. Вариация рассчитанных значений не превышает 14.6 кДж/моль (10–15%). Таким образом, расчет на уровне B3LYP/6-31G с полной оптимизацией геометрии может рассматриваться как достаточно надежный способ оценки энергии реакций растущих полимерных радикалов с нитроксильными соединениями.

Данные методы были использованы в дальнейшем для оценки влияния строения макрорадикала и нитроксильного спин-аддукта на закономерности роста цепи в условиях псевдоживой полимеризации. В табл. 2 приведены энергии разрыва связи углерод–кислород нитроксильных спин-аддуктов с различными полимерными радикалами, рассчитанные на уровне B3LYP/6-31G при полной оптимизации геометрии всех соединений. В табл. 3 представлены аналогичные величины, полученные при полной оптимизации геометрии методом PM3, а также при расчете B3LYP/6-31G(d) с геометрией, найденной полуэмпирическим методом.

Анализ этих данных показывает, что энергия лабильной связи в аддуктах  $[\sim P_n \cdots A]$  существенно зависит от строения стабильного нитроксильного радикала  $A^\cdot$  как регулятора роста. Так, в

**Таблица 2.** Рассчитанные (B3LYP/6-31G) энергии связи C—O (кДж/моль) в аддуктах  $[\sim P_n \cdots A]$  (полная оптимизация молекулярной геометрии)

Радикал $\sim P_n^\cdot$	Энергия связи C—O, кДж/моль	
	$\sim P_n^\cdot - N-t\text{-Bu}$ O <sup>·</sup>	ТЕМОПО
ПММА	27.6	89.9
ПБМА	—	90.3
ПБА	73.6	112.4
ПВХ	141.3	180.6

Таблица 3. Данные квантово-химических расчетов энергии связи углерод–кислород ( $>\text{C}-\text{O}$ ) в аддуктах  $[\sim \text{P}_n \cdots \text{A}]$ 

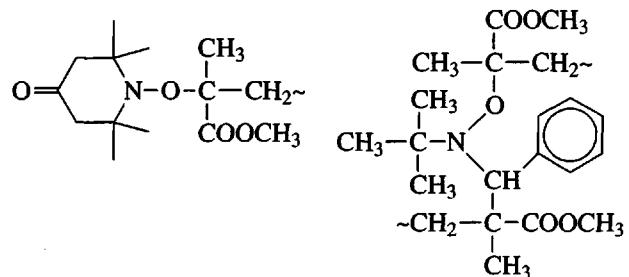
Радикал $\sim \text{P}_n^{\cdot}$	Энергия С–О связи, кДж/моль							
	$\sim \text{P}_n^{\cdot} - \underset{\text{Ph}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \underset{\text{O}^{\cdot}}{\underset{ }{\text{N}}} - t\text{-Bu}$		$\sim \text{P}_n^{\cdot} - \underset{\text{O}^{\cdot}}{\underset{ }{\text{N}}} - t\text{-Bu}$		ТЕМОПО		$\text{CH}_3 - \underset{\text{O}^{\cdot}}{\underset{ }{\text{N}}} - \text{CH}_3$	
	PM3	B3LYP/6-31G(d)(sp)	PM3	B3LYP/6-31G(d)(sp)	PM3	B3LYP/6-31G(d)(sp)	B3LYP/6-31G(d)(sp)	
ПММА	39.7	27.6	47.2	79.8	63.5	88.6	140.9	
ПБМА	39.7	—	56.8	—	65.6	—	—	
ПБА	89.9	73.6	111.2	122.5	97.8	103.7	—	
ПС	45.1	63.5	64.8	109.5	66.0	127.9	—	
ПВХ	96.1	137.9	122.5	208.5	107.4	176.0	—	
ПВА	114.1	146.7	125.8	174.7	115.8	144.2	—	

случае полимеризации акриловых мономеров (ММА, БМА, БА) энергия связи  $[\sim \text{P}_n \cdots \text{A}]$  между растущим макрорадикалом и ТЕМОПО в зависимости от строения макрорадикала составляет величину от 87.8 до 125 кДж/моль (табл. 3). Для метакриловых мономеров в присутствии ФБН энергия связи между растущим макрорадикалом и стабильным нитроксилом, образующимся по реакции (2), составляет значительно меньшую величину – около 24.7–41.8 кДж/моль. Следовательно, при полимеризации указанных мономеров в присутствии ФБН имеет место образование менее прочной, а значит более лабильной связи  $[\sim \text{P}_n \cdots \text{A}]$ . Связь такого типа препятствует обычному бимолекулярному обрыву цепи и спонтанному росту ММ полимера. Она также способна обратимо диссоциировать при более низкой температуре, чем в случае ТЕМОПО и его аналогов, и тем самым дает возможность в более мягких условиях линейно наращивать ММ полимера с конверсией.

Полученные данные хорошо коррелируют с экспериментальными результатами [5–7], в соответствии с которыми при полимеризации MMA в присутствии ФБН как регулирующей добавки, последний обеспечивает контроль роста полимерной цепи (в том числе снятие гель-эффекта и плавный рост ММ с конверсией) уже при 50–70°C, в то время как ТЕМОПО и другие пиперидиноксильные радикалы эффективны в процессах псевдооживой полимеризации – лишь при 100–140°C [15].

Различия в энергиях связи  $[\sim \text{P}_n \cdots \text{A}]$  в случае ФБН и ТЕМОПО, вероятно, обусловлены разли-

чиями электронного и пространственного строения указанных аддуктов:



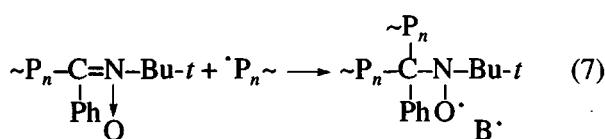
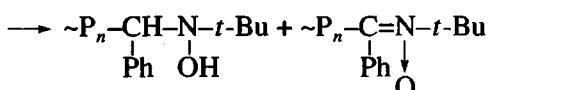
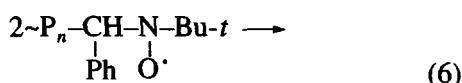
Известно, что стабильность нитроксильных радикалов определяется как степенью делокализации неспаренного электрона по связям заместителя (термодинамический фактор), так и стерическими затруднениями вблизи атомов с высокой спиновой плотностью (кинетический фактор) [16]. В случае ФБН образующийся по реакции (2) стабильный радикал  $\text{A}^{\cdot}$  имеет в своем составе “высокомолекулярный хвост”, создающий существенные стericкие препятствия при образовании связи  $[\sim \text{P}_n \cdots \text{A}]$ , а также электроноакцепторные сложноэфирные группы и фенильное кольцо, стабилизирующие спин-аддукт  $\text{A}^{\cdot}$ . В совокупности это приводит к образованию менее прочной, а значит более лабильной связи между стабильным нитроксилом и растущим макрорадикалом  $[\sim \text{P}_n \cdots \text{A}]$ , чем в случае ТЕМОПО и его аналогов.

Кроме того, не исключено [17, 18], что в случае ФБН имеет место протекание вторичных радикальных процессов, приводящих к образова-

**Таблица 4.** Влияние строения и длины цепи макрорадикала  $\sim P_n^\cdot$  на энергию разрыва связи углерод–кислород в аддуктах  $[\sim P_n^\cdot--A]$  (расчет методом РМ3)

Радикал $\sim P_n^\cdot$	Энергия разрыва связи, кДж/моль			
	$\sim P_n^\cdot-\text{CH}-\text{N}-t\text{-Bu}$		ТЕМОПО	
	Ph	O <sup>·</sup>		
$n$ -звеньев	$(n+1)$ -звено	$n$ -звеньев	$(n+1)$ -звено	
ПММА	39.7	26.3	63.5	51.8
ПБМА	39.7	9.6	65.6	55.2
ПБА	89.9	86.5	97.8	94.1
ПС	45.1	48.1	66.0	60.2
ПВХ	96.1	89.0	107.4	103.2
ПВА	114.4	95.7	115.8	122.9

нию еще более пространственно затрудненных нитроксильных радикалов  $B^\cdot$ :



Таким образом на одном стабильном радикале происходит обрыв нескольких полимерных цепей.

Образующийся по реакции (7) радикал  $B^\cdot$  также способен регулировать рост полимерной цепи. Причем совершенно очевидно, что в данном случае образуется еще более лабильная связь между ним и радикалом роста, чем в случае нитроксида  $A^\cdot$  (реакция (2)).

Тот факт, что длина полимерного радикала оказывает существенное влияние на энергию связи  $[\sim P_n^\cdot--A]$  подтверждается данными квантово-химических расчетов. Так, введение только одного дополнительного мономерного звена в состав нитроксильного макрорадикала  $A^\cdot$  приводит к уменьшению энергии связи  $[\sim P_n^\cdot--A]$  на 8.4–12.5 кДж/моль (табл. 4).

Непосредственное влияние пространственно-го строения нитроксильного радикала  $A^\cdot$  на устойчивость связи  $[\sim P_n^\cdot--A]$  подтверждается и результатами квантово-химического анализа модельной системы ПММА–диметилнитроксил (табл. 3). В данном случае энергия связи между радикалом роста и нитроксильным спин-аддуктом, не содержащим объемных фрагментов в непосредственной близости от реакционного центра, составляет 140.9 кДж/моль, что существенно превышает аналогичные параметры для ТЕМОПО и других пространственно затрудненных нитроксилов. Неслучайно нитроксильные радикалы такого строения в отличие от пиперидиноксильных не применяются в качестве регуляторов роста цепи в условиях радикальной полимеризации.

Строение растущего макрорадикала также оказывает непосредственное влияние на закономерности роста цепи в условиях псевдоживой радикальной полимеризации. Так, для пространственно затрудненных третичных радикалов (ПММА и ПБМА) энергия связи  $[\sim P_n^\cdot--A]$  существенно ниже, чем в случае вторичных концевых радикалов (полибутилакрилата, ПВХ или ПВА) как при использовании ФБН, так и МНП (табл. 3). Особое положение занимают данные, полученные для ПС (табл. 3, 4). Для этого мономера энергия исследуемой связи  $[\sim P_n^\cdot--A]$  имеет некоторое промежуточное значение между вторичными акрилатными и третичными метилметакрилатными макрорадикалами. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными по исследованию влияния ФБН и МНП на закономерности роста цепи в условиях радикальной полимеризации [5–7, 19]. Если в случае полимеризации акриловых мономеров в присутствии спиновых ловушек (например, ФБН) “псевдоживой механизм” реализуется уже при 50°C, то для стирола – лишь при 70°C и выше (рис. 1).

Наиболее вероятным объяснением указанных различий в случае акрилатных радикалов и стирола может служить наличие в макрорадикале последнего бензольного кольца, которое непосредственно влияет на реакционную способность макрорадикала, а следовательно, и на лабильность связи  $[\sim P_n^\cdot--A]$ . Известно [14], что наличие ароматического цикла приводит к существенному перераспределению электронной плотности в области близлежащей ковалентной связи. В результате этого указанная связь ослабевает, и ее энергия значительно уменьшается [14].

Результаты квантово-химических расчетов однозначно объясняют и наблюдаемые различия в полимеризации ММА и винилацетата.

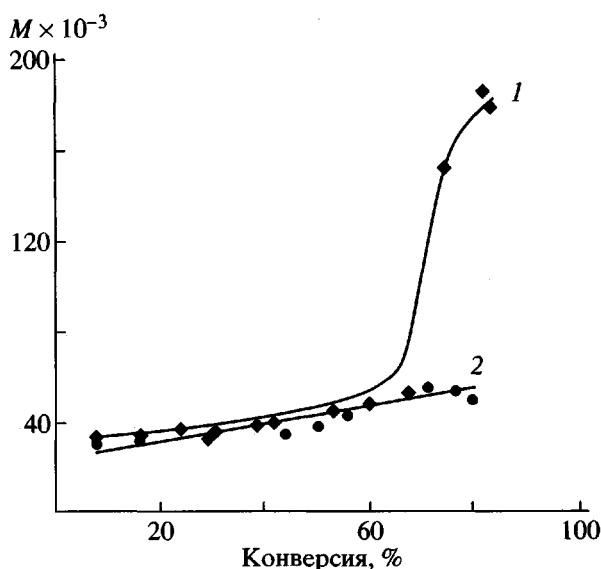


Рис. 1. Зависимость молекулярной массы ПС от конверсии.  $T = 343$  К. Инициатор ДАК (0.1 мол. %),  $[ФБН] = 0$  (1) и 0.01 мол. % (2).

Так, для винилацетата, макрорадикал которого  $\sim\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{CH}}-\text{COC(O)CH}_3$  (вторичный) значительно отличается по электронному и пространственному строению от ПММА радикала (третичный радикал), энергия связи  $[\sim\text{P}_n-\text{A}]$  и в случае ФБН, и в случае ТЕМОПО существенно выше, чем в случае ПММА, и составляет  $\sim 146$  кДж/моль (табл. 4). Это достаточно высокий энергетический барьер. Неслучайно ФБН не оказывает существенного влияния на закономерности роста полимерной цепи в условиях радикальной полимеризации винилацетата. На рис. 2 и 3 для сравнения приведены кинетические кривые полимеризации ВА и ММА в присутствии ФБН, а также молекулярно-массовые характеристики полимеров (зависимости ММ от степени конверсии). Если для полимеризации ММА наблюдаются основные особенности, характерные для роста цепи в условиях псевдоживой полимеризации: отсутствие гель-эффекта (рис. 2а), линейное наращивание ММ с конверсией (рис. 3а), ранее отмеченное последовательное смещение моды в высокомолекулярную область [7], то в случае ВА указанные признаки контролируемой радикальной полимеризации отсутствуют (рис. 2б, 3б). ФБН выступает лишь в качестве ингибитора радикальной полимеризации и незначительно снижает ММ полимера. В литературе также нет сведений относительно реализации механизма псевдоживых цепей для ВА в присутствии ТЕМОПО или других стабильных нитроксильных радикалов. Вероятно, в данном случае в результате вза-

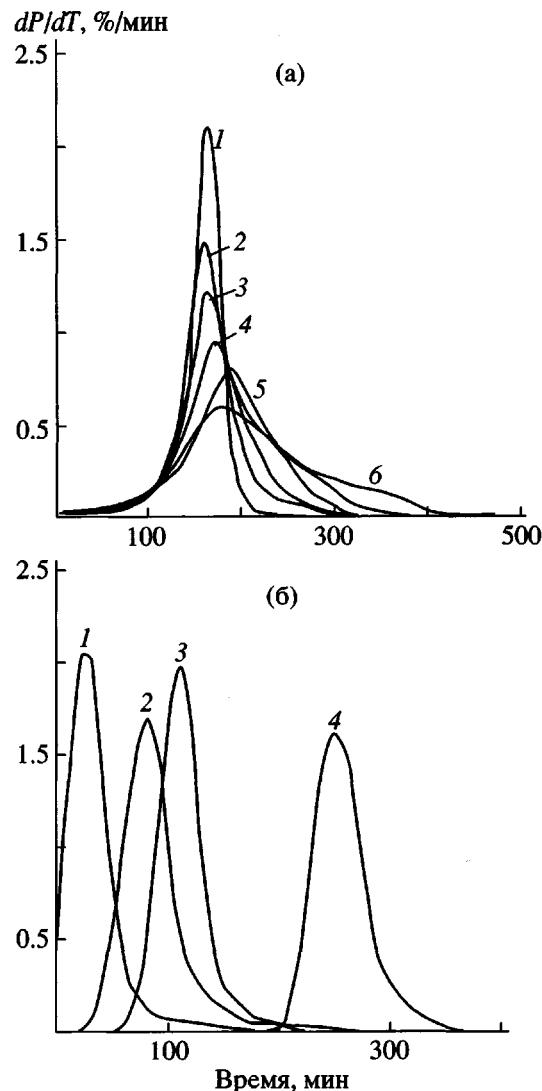


Рис. 2. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации ММА при 333 (а) и ВА при 338 К (б). Инициатор ДАК (0.1 мол. %). а:  $[ФБН] = 0$  (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.2 (4), 0.4 (5) и 0.8 мол. % (6); б:  $[ФБН] = 0$  (1), 0.005 (2), 0.01 (3) и 0.02 мол. % (4).

имодействия радикала роста с нитроксильным радикалом образуется достаточно прочная связь  $[\sim\text{P}_n-\text{A}]$ , и обратимое ингибирование не происходит. Однако не исключено, что наблюдаемые особенности полимеризации ВА связаны и с высоким значением константы передачи цепи на этот мономер [20].

Совокупность экспериментальных данных и результаты квантово-химических расчетов свидетельствуют о том, что пространственно-затрудненные нитроксильные радикалы, содержащие в своем составе третичный полиметил(бутил)метакрилатный радикал, являются более эффективными регуляторами роста в режиме "живых" це-

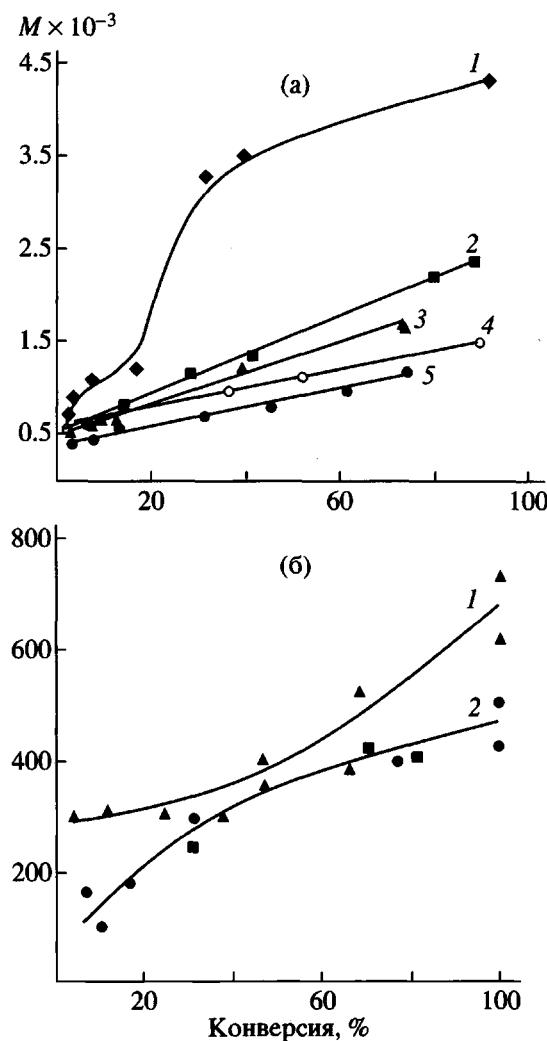


Рис. 3. Зависимость молекулярной массы ПММА (а) и ПВА (б) от конверсии. Инициатор ДАК (0.1 мол. %). а:  $[ФБН] = 0$  (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.4 (4) и 0.8 мол. % (5); б:  $[ФБН] = 0$  (1), 0.01 мол. % (2).

пей, чем низкомолекулярные пиперидиноксильные спин-аддукты.

Псевдоживой механизм полимеризации в присутствии ФБН и МНП в интервале 50–70°C имеет место в случае (мет)акриловых мономеров, но менее вероятен для ВА и стирола вследствие необратимого обрыва растущих цепей указанных мономеров на нитроксильных радикалах.

Метод B3LYP/6-31G(d) дает возможность проводить расчет геометрии радикальных центров и соответствующих аддуктов с достаточно высокой достоверностью. Метод РМЗ, хотя и позволяет оптимизировать геометрию радикалов и молекулярных комплексов, однако приводит к несколько заниженным значениям энергии связей и может быть использован лишь для относительной

характеристики устойчивости промежуточных комплексов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moad G., Solomon D.H. The Chemistry of Free Radical Polymerization. London: Pergamon Press, 1995.
2. Hawker C.J., Barclay G.G., Orella A., Devonport W. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 5245.
3. Youchida E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. P. 2937.
4. Заремский М.Ю., Ляхов А.А., Гарина Е.С., Лачинов М.Б. // Докл. РАН. 1996. Т. 347. № 3. С. 766.
5. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 634.
6. Grishin D.F., Semyoncheva L.L., Kolyakina E.V. // Mendeleev Communications. 1999. № 6. P. 120.
7. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 609.
8. Аналитическая химия полимеров / Под ред. Клейна Г. М.: Мир, 1966.
9. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия, 1990. С. 218.
10. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 932.
11. Рафиков С.Р., Павлов С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1963.
12. Moris S. // J. Liq. Chromatogr. 1990. V. 13. № 9. P. 1719.
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M.W., Johnson B.G., Robb M.A., Cheeseman J.R., Keith T., Petersson G.A., Montgomery J.A., Raghavachari K., Al-Laham M.A., Zakrzewski V.G., Ortiz J.V., Foresman J.B., Cioslowski J., Stefanov B.B., Nanayakkara A., Challacombe M., Peng C.Y., Ayala P.Y., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Replogle E.S., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Binkley J.S., Defrees D.J., Baker J., Stewart J.P., Head-Gordon M., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 94. Revision D.I. Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc., 1995.
14. Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л. Энергия разрыва химических связей. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
15. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
16. Розанцев Э.Г., Шолле В.Д. Органическая химия свободных радикалов. М.: Химия, 1979.

17. Briere R., Rassat A. // Tetrahedron. 1976. V. 32. № 2. P. 2891.
18. Bowman D.T., Gillan T., Ingold K.U. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 24. P. 6555.
19. Колякина Е.В., Семенычева Л.Л., Гришин Д.Ф. // Высокомолек. соед. (в печати).
20. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985.

## Experimental and Quantum-Chemical Study of Controlled Radical Polymerization in the Presence of Nitroxyl Radicals

D. F. Grishin, S. K. Ignatov, A. G. Razuvaev, E. V. Kolyakina,  
A. A. Shchepalov, M. V. Pavlovskaya, and L. L. Semenycheva

Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,  
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

**Abstract**—The free-radical polymerization of acrylic and some vinyl monomers in the presence of stable nitroxyl radicals and their sources, nitrones and nitroso compounds, was studied. Based on the kinetics of the process and the molecular mass characteristics of the synthesized polymers, it was established that sterically hindered nitroxyl macroradicals produced in the course of polymerization may control polymer chain growth in the interval between 50 and 70°C. Experimental data are supported by the results from quantum-chemical calculations of polymer radicals and their complexes with stable spin-adducts which were obtained in terms of the density functional theory using the B3LYP/6-31G and B3LYP/6-31G(d) programs.