

На правах рукописи



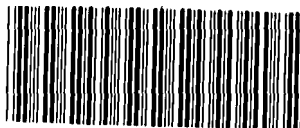
Дилиахметова Диана Радиковна

**МЕХАНИЗМ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА,
СТИРОЛА И АЛЛИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀**

02.00.04 – Физическая химия

30 ЯНВ 2019

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**



008700126

Уфа – 2018

Работа выполнена в Уфимском Институте химии - обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Научный руководитель: **Фризен Анна Константиновна**
доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории стереорегулярных полимеров Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Вакулин Иван Валентинович**
доктор химических наук, профессор кафедры органической и биоорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет»

Хаматгалимов Айрат Рансович
доктор химических наук, заместитель научного руководителя по научной работе Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Защита диссертации состоится «28» февраля 2019 года в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.013.10 на базе ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» по адресу: 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, Химический факультет, ауд. 311. e-mail: mustafina_SA@mail.ru

С диссертацией и авторефератом диссертации можно ознакомиться в Научной библиотеке ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» и на сайте www.bashedu.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 20_ г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук, профессор



Мустафина С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из актуальных направлений современной химии высокомолекулярных соединений является получение полимеров с уникальными оптическими, магнитными, электронными свойствами. К таковым относятся, в частности, фуллеренсодержащие полимеры, а наиболее простым и доступным способом получения таких полимеров является свободно-радикальная полимеризация ряда мономеров в присутствии фуллерена C_{60} . Однако целостной картины механизма участия C_{60} в процессе радикальной полимеризации до сих пор нет, поскольку ряд его аспектов исследовать экспериментальными методами просто невозможно, а имеющихся в литературе результатов экспериментальных и теоретических исследований для этого недостаточно. В вопросах, касающихся механизма указанного процесса, существуют значительные пробелы, не позволяющие получить полное представление о нём, что, в свою очередь, необходимо для определения условий целенаправленного синтеза полимера с требуемыми свойствами.

Благодаря псевдоароматической структуре фуллерена при радикальной полимеризации виниловых и аллиловых мономеров могут протекать реакции многократного присоединения радикалов к C_{60} . Существует гипотеза, что фуллерен C_{60} образует в этих условиях звездообразные структуры, однако в большинстве работ доказано лишь присоединение двух полимерных цепей к C_{60} . Противоречивы данные и о механизме начальных стадий радикальной полимеризации виниловых и аллиловых мономеров в присутствии C_{60} . Однозначно не определены реакционные способности компонентов полимеризационной смеси (радикалов инициатора, мономеров и радикалов роста) по отношению к C_{60} и фуллеренильным радикалам. В связи с этим представляется актуальным определение роли и механизма участия фуллерена C_{60} в начальных стадиях радикальной полимеризации виниловых и аллиловых мономеров с использованием методов квантово-химического моделирования.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ УФИХ РАН по теме: «Высокоэффективные каталитические системы ионо-координационной и радикально-координационной (со)полимеризации 1,3-диенов и виниловых мономеров с регулируемой стереоспецифичностью и полицентровостью» (№ ГР 01201458025, 2014-2016 гг.), «Развитие фундаментальных основ управления структурой полимеров и кинетикой процесса в каталитической полимеризации, направленной модификации синтетических и биогенных полимеров и получение полимерных систем для биомедицинских приложений» (№ ГР АААА-А17-117011910026-3, 2018-2020 гг.).

Цель работы: установление механизма участия фуллерена C_{60} в начальных стадиях процессов радикальной полимеризации ММА, стирола и аллилхлорида методами квантово-химического моделирования.

Задачи исследования:

1. Квантово-химическое моделирование гипотетически возможных элементарных актов, протекающих в системе «мономер – инициатор – фуллерен C_{60} », и расчет их термодинамических параметров (активационных барьеров, тепловых эффектов).

2. Сравнение реакционной способности ряда радикалов (инициирующего изоцианпропильного радикала; коротких радикалов роста ММА, стирола и аллилхлорида, содержащих от 1 до 4 мономерных звеньев) по отношению к фуллерену C_{60} и к молекулам исследуемых мономеров.

3. Оценка возможности участия фуллеренильных радикалов в реакциях димеризации и продолжения цепи при полимеризации ММА и стирола.

4. Квантово-химическое моделирование последовательного четырехкратного присоединения радикалов роста стирола и ММА к фуллерену C_{60} .

5. Сопоставление полученных результатов с литературными экспериментальными данными и составление схем процессов радикальной полимеризации ММА, стирола и аллилхлорида, протекающих в присутствии фуллерена C_{60} .

Научная новизна. Впервые на основании результатов квантово-химического моделирования показано, что:

- реакционная способность коротких радикалов роста, содержащих от 1 до 4 мономерных звеньев, по отношению к фуллерену C_{60} , различна: активационный барьер реакции роста цепи ($R' + M$) меньше активационного барьера реакции $R' + C_{60}$ в случае полимеризации ММА, а в случае полимеризации стирола наблюдается обратная закономерность;
- при радикальной полимеризации ММА, стирола и аллилхлорида в присутствии фуллерена C_{60} реакция присоединения радикала инициатора к мономеру ($I' + M$) термодинамически вероятнее, чем реакция присоединения радикала инициатора к фуллерену ($I' + C_{60}$);
- различия в схеме последовательного присоединения радикалов роста стирола и ММА к фуллерену C_{60} появляются начиная с присоединения третьего радикала. Кратность присоединения радикалов роста ММА к фуллерену C_{60} не более трех, а для радикалов роста стирола она достигает четырех и, возможно, больше;
- при радикальной полимеризации стирола и ММА фуллерен C_{60} встраивается в цепь по механизму сополимеризации;
- фуллеренильные радикалы, содержащие полистирольные и полиметилметакрилатные цепи, способны взаимодействовать друг с другом с образованием 1,4-4',1' и 1,4-11',1'-димеров, соответственно.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

Полученные результаты формируют представления о механизме участия фуллерена C_{60} в начальных стадиях радикальной полимеризации стирола, ММА и аллилхлорида. Результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы для разработки математических моделей кинетики полимеризационных процессов, которые, в свою очередь, позволяют определять оптимальные условия синтеза фуллеренсодержащих полимеров с требуемыми свойствами.

Методология и методы исследования. Для достижения цели и решения поставленных задач применена методология моделирования химических реакций при помощи квантово-химических расчетов. Основные результаты получены с использованием метода РВЕ/3 ζ , реализованного в программе Priroda 09.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Относительная реакционная способность иницирующих радикалов и радикалов роста по отношению к фуллерену C_{60} :

- реакция иницирования цепи ($I^{\cdot} + M$) преобладает над реакцией обрыва иницирующих радикалов на фуллерене C_{60} ($I^{\cdot} + C_{60}$);
- в начальной стадии радикальной полимеризации короткие радикалы роста стирола и аллилхлорида активнее присоединяются к фуллерену C_{60} , чем к мономеру, в отличие от коротких радикалов роста ММА, которые преимущественно присоединяются к мономеру.

2. Многократное присоединение радикалов роста стирола и ММА наиболее вероятно по вершинам радиена в фуллерене C_{60} . Кратность присоединения радикалов роста ММА к фуллерену C_{60} равна трем, а радикалов роста стирола больше или равна 4.

3. Реакционная способность мономеров (стирол, аллилхлорид и ММА) по отношению к фуллеренильным радикалам. Стирол и ММА способны присоединяться к фуллеренильным радикалам, продолжая рост цепи. Активационные барьеры таких реакций в среднем в два раза выше барьеров обычного роста цепи. Присоединение аллилхлорида к фуллеренильным радикалам имеет барьер в 3.5 раза выше барьера обычного роста цепи, поэтому такой рост цепи маловероятен.

4. Димеризация фуллеренильных радикалов, образующихся в результате присоединения стирольных и метилметакрилатных радикалов роста к C_{60} , приводит к образованию 1,4-4',1' и 1,4-11',1'-димеров, соответственно.

5. Схемы процессов радикальной полимеризации стирола, ММА и аллилхлорида, протекающей в присутствии фуллерена C_{60} .

Степень достоверности результатов и апробация работы. Применение современных надежных методов квантово-химического моделирования обеспечивает достоверность и надежность результатов, которая подтверждается хорошим соответствием результатов и выводов, полученных в настоящей работе, литературным и экспериментальным данным по радикальной полимеризации виниловых и аллиловых мономеров в присутствии фуллерена C_{60} .

Основные результаты диссертационной работы докладывались на VI, VIII, IX Международной школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (Уфа, 2013, 2015, 2016 гг.), V Всероссийской научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов «Иностранный язык в профессиональной коммуникации» (Уфа, 2015), Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2015), III, IV, V, VI Всероссийской научной конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2015, 2016, 2017, 2018 гг.), X Международной конференции молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017» (Санкт-Петербург, 2017), Всероссийской конференции по квантовой и математической химии (Уфа, 2017).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и включенных в базу данных Web of Science, 4 статьи в сборниках материалов конференций и тезисы 16 докладов на конференциях различного уровня.

Личный вклад автора. Автором самостоятельно выполнены все квантово-химические расчеты, апробация результатов и их оформление в виде научных публикаций. В совместных публикациях автору принадлежат все результаты, полученные с помощью квантово-химических расчетов. Диссертация написана автором самостоятельно.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 32 таблицы, 7 рисунков и 24 схемы. Состоит из введения, литературного обзора, описания теоретических методик, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (173 наименования) и приложения.

Расчеты выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УфИХ УФИЦ РАН. Автор выражает благодарность заведующему лабораторией стереорегулярных полимеров д.х.л., проф. Колесову С.В. за помощь, поддержку и полезные советы при выполнении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи работы, определена научная новизна и практическая значимость исследования.

В литературном обзоре (глава 1) обобщены имеющиеся экспериментальные и теоретические данные об участии фуллерена C_{60} в радикальной полимеризации виниловых и аллиловых мономеров, о взаимодействии фуллерена C_{60} с радикалами и некоторыми компонентами полимеризационной смеси.

В главе 2 описаны методики проведения расчетов. Квантово-химические расчеты выполнены в программе PGrida 09 с использованием функционала плотности PBE и базиса 3 ζ , который был выбран на основании сопоставления геометрических и энергетических параметров фуллерена C_{60} рассчитанных квантово-химическими методами B3LYP/6-31G(d, p), TPSS/TPSS/TZVP, M06L/TZVP и PBE/3 ζ с экспериментальными данными. Оптимизацию строения исследуемых структур проводили без ограничения на симметрию. Переходные состояния и продукты реакций были найдены релаксированным сканированием поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции и дальнейшей оптимизацией геометрических и энергетических параметров структур, далее для определения типа стационарной точки решалась колебательная задача. Тепловые эффекты/энтальпии активации реакций рассчитывались как разница абсолютных энтальпий продуктов/переходных состояний и исходных реагентов при температуре 298 К.

Третья глава (обсуждение результатов) содержит результаты квантово-химического моделирования.

1. Моделирование элементарных актов радикальной полимеризации стирола, MMA, аллилхлорида, аллилбензола, аллилацетата

Проанализирована возможность координации молекул стирола по поверхности фуллерена C_{60} . Стабильных комплексов обнаружено не было. Проведено моделирование гипотетически возможных элементарных актов радикальной полимеризации стирола (Ст), метилметакрилата (ММА), аллилхлорида (АХ), аллилбензола (АБ), аллилацетата (АА) в присутствии фуллерена C_{60} и определены

термодинамические характеристики данных реакций (табл. 1). Радикалы роста Ст, MMA, AX, AA и AB моделировали мономерным звеном, к которому присоединена метильная группа, моделирующая остальную часть цепи.

Таблица 1. Термодинамические характеристики ($\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$, кДж/моль) элементарных актов полимеризации Ст, MMA, AX, AA, AB

Реакция	Мономер (М)				
	Ст	MMA	AX	AA	AB
Иницирование цепи					
$\text{Me}_2\text{C}^\bullet\text{CN} + \text{M} \rightarrow \text{Me}_2\text{C}(\text{CN})-\text{M}^\bullet$	-61.4/18.8	-54.9/22.1	-35.3/28.2	-28.1/32.6	-30.8/31.6
$(\text{PhCOO})^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{PhC}(\text{O})\text{O}-\text{M}^\bullet$	-88.1/1.9	-94.2/1.6	-71.7/2.4	-75.4/-0.6	-70.8/-3.0
Рост цепи					
$\text{CH}_3\text{M}^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{MM}^\bullet$	-63.8/18.6	-49.5/18.1	-74.6/16.1	-75.7/17.0	-70.5/22.4
Присоединение радикалов роста к фуллерену C_{60}					
$\text{CH}_3\text{M}^\bullet + \text{C}_{60} \rightarrow \text{CH}_3\text{MC}_{60}^\bullet$	-46.4/9.5	-29.0/18.3	-66.6/11.7	-79.9/8.1	-83.8/5.4

Присоединение изоцианпропильного радикала к фуллерену C_{60} характеризуется: $\Delta H^\circ = -32.2$ кДж/моль, $\Delta H^\ddagger = 23.6$ кДж/моль. Присоединение бензоилок-сильного радикала к фуллерену C_{60} характеризуется: $\Delta H^\circ = -74.7$ кДж/моль, $\Delta H^\ddagger = 3.9$ кДж/моль. Кроме рассмотренных реакций в случае полимеризации аллильных мономеров протекают реакции деградиционного переноса цепи с образованием стабильных аллильных радикалов, спиновая плотность в которых равномерно распределена по CH_2 - и CHR -группам (табл. 2). Также рассмотрена возможность участия данных радикалов в реакциях эффективного переноса цепи, присоединение стабильных радикалов аллильного типа к C_{60} (табл. 2).

Энергетические барьеры присоединения радикалов инициатора к C_{60} выше, чем реакции иницирования цепи Ст и MMA. Энергетические барьеры реакции иницирования цепи AX, AB, AA незначительно выше барьеров присоединения $\text{Me}_2\text{C}^\bullet\text{CN}$ к C_{60} . Т.к. концентрация мономера в полимеризационной смеси намного больше концентрации фуллерена C_{60} , то очевидно, что в начальной стадии радикальной полимеризации всех рассмотренных мономеров должна преобладать реакция иницирования цепи. Следовательно, наличие индукционного периода в

полимеризации Ст и сополимеризации с АХ, а также замедление полимеризации ММА и сополимеризации с АХ, не связано с присоединением радикалов инициатора к C_{60} .

Таблица 2. Термодинамические характеристики ($\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$, кДж/моль) образования и превращений стабильного радикала аллильного типа

Реакция	Мономер (М)		
	АХ, R = Cl	АБ, R = Ph	АА, R = OC(O)CH ₃
Деградиционный перенос цепи			
$CH_2=CH-CH_2R + Me_2C^{\cdot}CN \rightarrow$ $^{\cdot}CH_2-CH=CHR + Me_2C(CN)H$	-10.6/40.8	-44.3/27.0	-25.1/33.7
$CH_2=CH-CH_2R + CH_3M^{\cdot} \rightarrow$ $^{\cdot}CH_2-CH=CH_2R + CH_3MH$	-50.5/21.9	-94.5/12.4	-71.0/11.6
Рост цепи на стабильном радикале аллильного типа			
$R(H)C=CH-CH_2^{\cdot} + M \rightarrow$ $R(H)C=CH-CH_2M^{\cdot}$	-39.4/30.5	-9.7/45.5	-29.7/33.9
$CH_2=CH-(H)(R)C^{\cdot} + M \rightarrow$ $CH_2=CH-(H)(R)CM^{\cdot}$	-38.1/36.9	19.9/62.6	-15.4/45.3
Присоединение к фуллерену C_{60}			
$R(H)C=CH-CH_2^{\cdot} + C_{60} \rightarrow$ $R(H)C=CH-CH_2-C_{60}^{\cdot}$	-46.2/17.2	-33.0/17.8	-47.3/12.9
$CH_2=CH-(H)(R)C^{\cdot} + C_{60} \rightarrow$ $CH_2=CH-(H)(R)C-C_{60}^{\cdot}$	-35.4/25.9	1.2/31.1	-26.6/23.0

Отличия в кинетике данных процессов обусловлены различной реакционной способностью радикалов роста по отношению к C_{60} и к мономерам. Так, барьер присоединения радикалов роста Ст, АХ, АБ и АА к C_{60} ниже, чем для реакции роста цепи, следовательно, практически все короткие цепи будут присоединяться к C_{60} , поэтому в полимеризации Ст и его сополимеризации с аллильными мономерами присутствует индукционный период. Реакционная способность по отношению к C_{60} в ряду мономеров АХ→АА→АБ увеличивается, что подтверждает гипотезу об антибатности ряда реакционной способности радикалов роста по отношению к C_{60} к ряду их активности в радикальной полимеризации, выдвинутой на основании кинетических зависимостей радикальной полимеризации и сополимеризации виниловых и аллиловых мономеров [Юмагулова, Р.Х. Закономерности формирования структуры фуллерен(C_{60})содержащих полимеров в системах радикальной (со)полимеризации: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.06.

Уфа, 2017 – 300с.]. Значения энергетических барьеров реакции роста цепи ММА и присоединения ПММА-радикалов к C_{60} близки, поэтому данные процессы равновероятны, что приводит лишь к замедлению процесса полимеризации ММА и сополимеризации с аллиловыми мономерами. В случае радикальной полимеризации аллильных мономеров протекают реакции деградиационного переноса цепи с образованием стабильных радикалов аллильного типа, которые присоединяются к C_{60} с меньшими энергетическими барьерами, чем к мономеру. Этим можно объяснить увеличение количества аллильных звеньев в сополимерах, полученных радикальной сополимеризацией в присутствии C_{60} .

2. Многократное присоединение радикалов к фуллерену C_{60}

2.1. Многократное присоединение изоцианпропильного радикала к фуллерену C_{60}

Присоединение первого иницирующего радикала ($Me_2C^{\bullet}CN$) к C_{60} протекает с $\Delta H^{\circ} = -32.2$ кДж/моль, $\Delta H^{\ddagger} = 23.6$ кДж/моль. Термодинамические характеристики и направления присоединения $Me_2C^{\bullet}CN$ к $Me_2C(CN)C_{60}^{\bullet}$ показаны на рисунке 1.

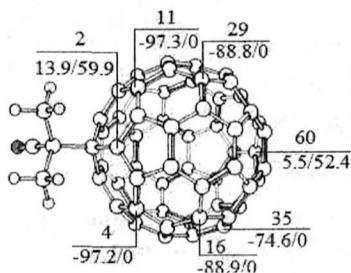


Рисунок 1. Термодинамические характеристики ($\Delta H^{\circ}/\Delta H^{\ddagger}$, кДж/моль) реакций присоединения $Me_2C^{\bullet}CN$ к моноаддукту $Me_2C(CN)C_{60}^{\bullet}$ и номера соответствующих атомов.

Образование $1,2-C_{60}(C(CN)Me_2)_2$ затруднено вследствие стерических препятствий. Присоединение $Me_2C^{\bullet}CN$ радикала к $Me_2C(CN)C_{60}^{\bullet}$ по атомам с нулевым значением спиновой плотности и отдаленным от заместителя идет с энергетическим барьером и меньшим тепловым эффектом. Дальнейшее присоединение $Me_2C^{\bullet}CN$ к $1,4-C_{60}(C(CN)Me_2)_2$ протекает согласно схеме 1. Барьер реакции при-

соединения третьего радикала немного ниже барьера присоединения первого радикала к C_{60} .

Присоединение пятого $Me_2C^{\bullet}CN$ к $1,11,4,30-C_{60}(C(CN)Me_2)_4$ по более отдаленному от заместителей атому (34) характеризуется $\Delta H^{\circ} = -38.8$ кДж/моль и $\Delta H^{\ddagger} = 10.5$ кДж/моль, причем энергетический барьер меньше, чем для присоединения к $1,11,4,30$ - и $1,11,15,4-C_{60}(C(CN)Me_2)_4$ с образованием циклопентадиенильного радикала. Присоединение шестого радикала по атому с максимальным значением спиновой плотности (51 атом) в $1,11,4,30,34$ -аддукте протекает без барьера с $\Delta H^{\circ} = -90.6$ кДж/моль.

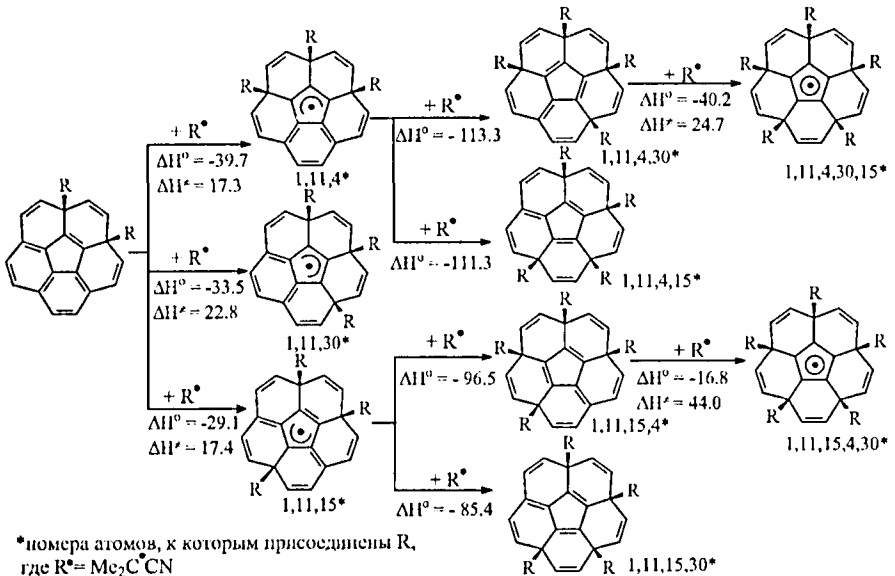


Схема 1. Термодинамические характеристики (ΔH° и $\Delta H^{\ddagger}$, кДж/моль) последовательного присоединения $Me_2C^{\bullet}CN$ -радикалов к $1,4-C_{60}(C(CN)Me_2)_2$

Таким образом, с термодинамической точки зрения возможно многократное присоединение радикала инициатора к C_{60} . Однако в условиях радикальной полимеризации преимущественно протекает реакция иницирования ($I^{\bullet} + M$), т.к. концентрация мономера значительно превышает концентрацию фуллерена C_{60} .

2.2. Многократное присоединение модельных ПММА- и ПС-радикалов к фуллерену C₆₀

Присоединение модельных радикалов роста к C₆₀ имеет следующие тепловые характеристики: для ПС-радикалов $\Delta H^\circ = -46.4$ кДж/моль, а $\Delta H^\ddagger = 9.5$ кДж/моль; для ПММА-радикалов $\Delta H^\circ = -29.0$ кДж/моль, а $\Delta H^\ddagger = 18.3$ кДж/моль. Поскольку к C₆₀ присоединяются и относительно длинные цепи, то возрастает роль стерических факторов, поэтому целесообразно рассмотреть присоединение вторых радикалов как по атомам с максимальным значением спиновой плотности (2, 4, 11), так и по отдаленным от ранее присоединенных цепей атомам (табл. 3).

Таблица 3. Термодинамические характеристики ($\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$, кДж/моль) реакции $RC_{60}^\bullet + R^\bullet \rightarrow C_{60}R_2$, где R – ПС и ПММА

R	Моноаддукт $RC_{60}^\bullet$						
	2	4	11	16	29	35	60
ПС	-23.2/28.3	-136.3/0	-130.3/0	-101.4/0	-100.9/0	-87.5/0	-13.2/29.4
ПММА	21.3/63.7	-87.7/0	-87.4/0	-85.3/0	-85.5/0	-60.0/0	-0.2/49.8

По данным таблицы 3 видно, что присоединение модельных ПС- и ПММА-радикалов к моноаддуктам протекает без энергетических барьеров, кроме присоединения по атому 2, что обусловлено стерическими затруднениями, и по атому 60, что, по-видимому, обусловлено низкой спиновой плотностью на атоме 60.

Присоединение третьего и четвертого радикалов протекает по вершинам радилена (схема 2 для ПС, схема 3 для ПММА) и по отдаленным от первых двух присоединенных цепей атомам бисаддуктов (табл. 4) и трисаддуктов (табл. 5).

Из схемы 3 и таблицы 4 видно, что ПС-радикал присоединяется по положениям 4 относительно первых присоединенных цепей 1,4-C₆₀ПС₂. Таким образом, заместители в бисаддукте не создают значительных стерических препятствий.

Таблица 4. Термодинамические характеристики ($\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$, кДж/моль) реакции $C_{60}R_2 + R^\bullet \rightarrow R_3C_{60}^\bullet$, где R – ПС и ПММА

R [•]	Трисаддукт $R_3C_{60}^\bullet$		
	1,4,39	1,4,41	1,4,58
ПС	-39.5/15.4	-39.1/14.4	-41.7/14.9
ПММА	-25.6/22.2	-25.6/23.1	-26.7/22.0

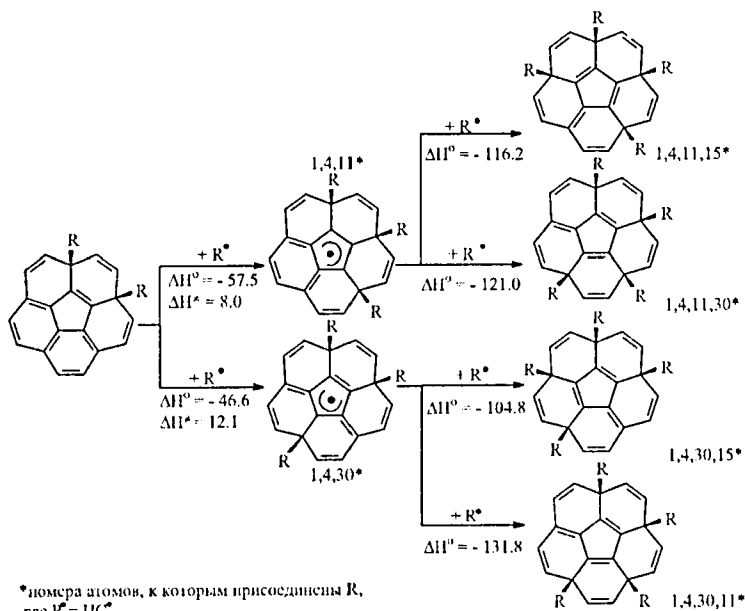


Схема 2. Термодинамические характеристики (ΔH° и ΔH^* , кДж/моль) последовательного присоединения PC-радикалов к 1,4- $C_{60}PC_2$

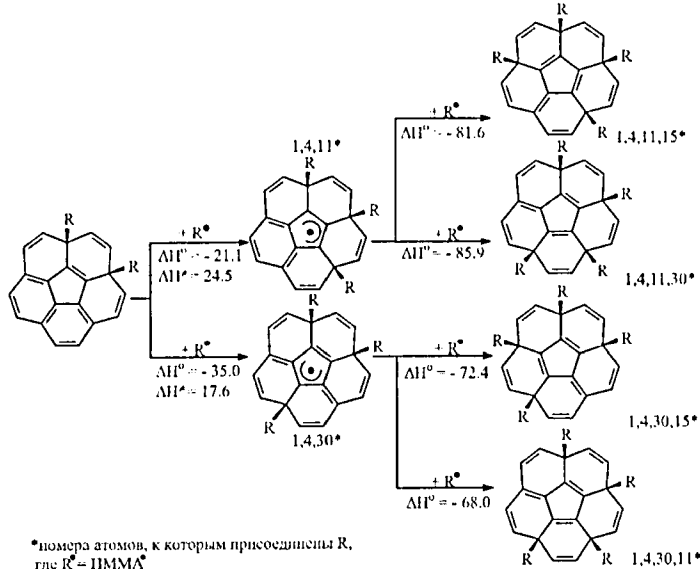


Схема 3. Термодинамические характеристики (ΔH° и ΔH^* , кДж/моль) последовательного присоединения PMMA-радикалов к 1,4- $C_{60}PMMA_2$

Таблица 5. Термодинамические характеристики ($\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$, кДж/моль) реакции $R_3C_{60}^\bullet + R^\bullet \rightarrow C_{60}R_4$, где R – ПС и ПММА

R [•]	Тетракисаддукт C ₆₀ R ₄			
	1,4,11,23	1,4,11,55	1,4,30,45	1,4,30,55
ПС	-37.8/21.3	-18.1/33.4	-40.5/16.1	-43.5/20.3
ПММА	-24.3/34.0	-5.5/46.7	-26.6/29.7	-28.5/32.9

В случае же присоединения ПММА-радикала к бисаддукту 1,4-C₆₀ПММА₂ более вероятно образование 1,4,30-ПММА₃C₆₀[•] трисаддукта, в котором атомы с максимальным значением спиновой плотности экранируются ранее присоединенными цепями. Поэтому уменьшается вероятность образования тетракисаддуктов, что проявляется в уменьшении значений тепловых эффектов реакций присоединения четвертого ПММА-радикала по атомам с наибольшим значением спиновой плотности (табл. 5). Присоединение четвертых радикалов протекает по схемам 2 и 3, а для присоединения по отдаленным атомам трисаддуктов характерно наличие энергетического барьера, причем значение барьера такой реакции выше, чем барьер роста цепи.

Таким образом, при радикальной полимеризации Ст и ММА в присутствии фуллерена C₆₀ возможно присоединение от 1 до 3 радикалов роста к C₆₀. Четвертый радикал роста присоединяется лишь по атомам с максимальным значением спиновой плотности трисаддуктов, а присоединение по отдаленным от заместителей атомам трисаддукта маловероятно. Следовательно, при радикальной полимеризации ММА в присутствии фуллерена C₆₀ преимущественно образуются трисаддукты фуллерена C₆₀ с радикалами роста, а при полимеризации Ст возможно образование и тетракисаддуктов.

2.3. Анализ реакционной способности радикалов по отношению к аддуктам фуллерена C₆₀ в зависимости от строения их аддендов

Моделирование перекрестного присоединения радикалов ПС и Me₂C[•]CN на моно- и бисаддуктах (табл. 6 и 7) позволяет судить о природе реакционной способности производных фуллерена C₆₀, а именно – зависит ли она от природы их аддендов или от природы присоединяемого радикала.

Из табл. 3, 6 и рис. 1 видно, что тепловые эффекты реакций рекомбинации в большей степени зависят от строения присоединяемого к моноаддукту радикала.

Таблица 6. Термодинамические параметры ($\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$, кДж/моль) реакций перекрестного обрыва $PC^\bullet$ и $Me_2C^\bullet CN$ на $RC_{60}^\bullet$, где R – PC и $Me_2C^\bullet CN$

Реакция	Атомы в $RC_{60}^\bullet$		
	2	4	16
$Me_2C(CN)C_{60}^\bullet + PC^\bullet \rightarrow Me_2C(CN)C_{60}PC$	-22.5/10.2	-133.7/0	-103.0/0
$PC-C_{60}^\bullet + Me_2C^\bullet CN \rightarrow PC-C_{60}(C(CN)Me_2)$	0.2/58.9	-102.3/0	-88.5/0

Таблица 7. Термодинамические параметры ($\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$, кДж/моль) реакций перекрестного обрыва $PC^\bullet$ и $Me_2C^\bullet CN$ на $C_{60}R_2$, где R – PC и $Me_2C^\bullet CN$

Реакция	Трисаддукт	
	1,4,11-	1,4,30-
$C_{60}(C(CN)Me_2)_2 + PC^\bullet \rightarrow (Me_2C(CN))_2C_{60}PC$	-49.8/11.0	-53.2/6.3
$C_{60}PC_2 + Me_2C^\bullet CN \rightarrow PC_2C_{60}^\bullet(C(CN)Me_2)$	-12.5/42.3	-36.2/24.0

Из табл. 7 и схем 1, 2 видно, что на реакционную способность бисаддуктов в некоторой степени влияет и строение аддендов. Энергетический барьер присоединения PC-радикалов к $C_{60}(C(CN)Me_2)_2$ близок к таковому для $C_{60}PC_2$. Однако ранее присоединенные цепи создают стерические затруднения для присоединения радикалов инициатора.

3. Реакционная способность коротких радикалов роста по отношению к фуллерену C_{60} и мономерам

По результатам моделирования всех гипотетически возможных элементарных актов радикальной полимеризации Ст, MMA, АХ в присутствии фуллерена C_{60} видно, что различия в кинетике обусловлены разной реакционной способностью коротких растущих цепей по отношению к мономеру и C_{60} . Поэтому проведено моделирование формирования коротких цепей MMA (схема 4), Ст (St на схеме 5) и АХ (схема 6) последовательным присоединением от 1 до 4 молекул мономера к $Me_2C^\bullet CN$ (на схемах I'), а также моделирование взаимодействия данных радикалов с фуллереном C_{60} .

Схема 4. Термодинамические характеристики ($\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$, кДж/моль) начальных стадий роста цепи ПММА и присоединения коротких цепей к C_{60}

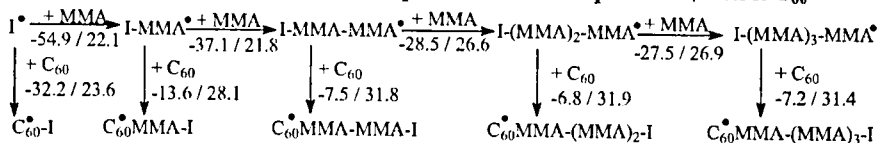


Схема 5. Термодинамические характеристики ($\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$, кДж/моль) начальных стадий роста цепи ПС и присоединения коротких цепей к C_{60}

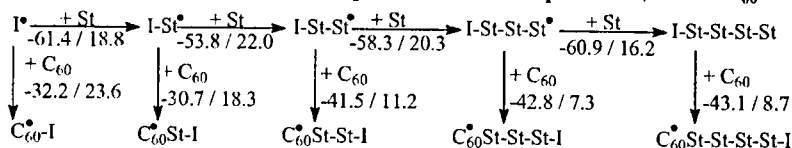
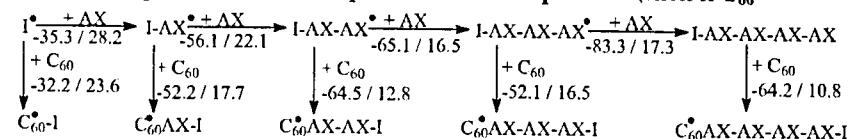


Схема 6. Термодинамические характеристики ($\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$, кДж/моль) начальных стадий роста цепи АХ и присоединения коротких цепей к C_{60}



Из схемы 4 видно, что реакция роста цепи преобладает над реакциями присоединения коротких радикалов роста ММА к фуллерену C_{60} , что объясняет отсутствие индукционного периода в полимеризации ММА в присутствии C_{60} .

Из схем 5 и 6 видно, что реакционная способность коротких радикалов роста Ст и АХ больше по отношению к C_{60} , чем к мономерам. Поэтому в радикальной полимеризации Ст и АХ в присутствии C_{60} в начальных стадиях протекает реакция присоединения радикалов роста к C_{60} , что является причиной возникновения индукционного периода в радикальной полимеризации Ст и его сополимеризации с АХ. При этом различие в реакционной способности по отношению к C_{60} и мономеру более выражено в случае радикалов роста Ст, нежели АХ, поэтому при сополимеризации АХ с ММА наблюдается лишь замедление процесса.

При этом реакции присоединения вторых радикалов роста к соответствующим моноаддуктам экзотермичны (табл. 8). С увеличением числа мономерных звеньев в радикалах роста Ст и АХ увеличивается тепловой эффект данных реак-

ции, что говорит об отсутствии экранирования 4 и 11 атомов ранее присоединенными цепями.

Таблица 8. Термодинамические характеристики реакции образования бисаддуктов 1,4 и 1,4'-C₆₀R₂ по реакции RC₆₀• + R' → C₆₀R₂

R'	ΔH° , кДж/моль					
	M = MMA		M = Ст		M = AX	
	1,4-C ₆₀ R ₂	1,11-C ₆₀ R ₂	1,4-C ₆₀ R ₂	1,11-C ₆₀ R ₂	1,4-C ₆₀ R ₂	1,11-C ₆₀ R ₂
IM'	-69.0	-69.6	-121.9	-121.7	-148.2	-145.3
IMM'	-54.4	-59.9	-146.2	-146.3	-171.8	-173.7
IMMM'	-62.3	-60.0	-144.5	-121.3	-168.6	-145.1

Заметного изменения значений энергетического барьера образования трисаддуктов C₆₀ с короткими радикалами роста по сравнению с образованием моноаддуктов не наблюдается (табл. 9).

Таблица 9. Термодинамические характеристики (в кДж/моль) реакции образования трисаддуктов C₆₀R₃ по реакции C₆₀R₂ + R' → R₃C₆₀•

R'	M = MMA		M = Ст		M = AX	
	ΔH°	$\Delta H^\ddagger$	ΔH°	$\Delta H^\ddagger$	ΔH°	$\Delta H^\ddagger$
IM'	-7.4	31.5	-49.7	7.8	-71.2	13.9
IMM'	10.5	46.3	-53.8	8.4	-79.5	6.3

Барьер реакции присоединения радикалов роста MMA к бисаддуктам по положению 4 относительно ранее присоединенных цепей возрастает при увеличении числа звеньев от 1 до 2, и при этом остается выше, чем для реакции роста цепи. В случае Ст и AX преимущественно протекает присоединение радикалов роста к соответствующим бисаддуктам по сравнению с реакциями роста цепи.

Таким образом, в случае радикальной полимеризации MMA в присутствии C₆₀ с термодинамической точки зрения наиболее вероятны реакции иницирования и роста цепи; именно этим обусловлено замедление полимеризации и отсутствие в данном процессе индукционного периода. В случае полимеризации Ст и AX в присутствии C₆₀ наиболее вероятен обрыв коротких радикалов роста на C₆₀ и фуллеренильных аддуктах, нежели реакции роста цепи; этим обусловлено наличие индукционного периода. Однако экранирование некоторых радикальных центров в трисаддуктах C₆₀ с радикалами роста приводит к образованию стабиль-

ных фуллеренильных радикалов и к преобладанию роста цепи, что проявляется в том, что расходование мономера начинается после индукционного периода.

4. Димеризация фуллеренильных радикалов

Рассмотрены реакции димеризации $\text{ПС-C}_{60}^{\cdot}$ и $\text{ПММА-C}_{60}^{\cdot}$ с образованием 1,4-4',1', 1,4-11',1'- и 1,16-16',1'-димеров (табл. 10). Из литературных данных известно, что при полимеризации Ст и ММА может протекать димеризация фуллеренильных радикалов, к тому же в экспериментальной работе в начальной стадии полимеризации Ст в присутствии C_{60} наблюдается наличие осадка, труднорастворимого в большинстве растворителей C_{60} и ПС. Образование других димеров путем связывания фуллеренильных ядер через атомы, не имеющие большой спиновой плотности и ничем не экранированные, невозможно вследствие больших энергетических барьеров. Образование 1,2-2',1'-димеров стерически затруднено.

Таблица 10. Термодинамические характеристики ($\Delta H^{\circ}/\Delta H^{\ddagger}$, кДж/моль) реакции $2\text{RC}_{60}^{\cdot} \rightarrow \text{RC}_{60}-\text{C}_{60}\text{R}$ с образованием симметричных димеров.

R	Димер		
	1,4-4',1'	1,4-11',1'	1,16-16',1'
ПС	-22.0/4.2	-32.5/31.5	-0.6/17.3
ПММА	-3.3/14.0	-12.4/7.1	-0.9/16.8

Таким образом, в радикальной полимеризации Ст и ММА в присутствии фуллерена C_{60} наиболее вероятно протекание обратимой димеризации фуллеренильных радикалов за счет взаимодействия ядер C_{60} по положениям 4 (1,4-4',1'- ПС- C_{60} - C_{60} -ПС, 1,4-11',1'- ПММА- C_{60} - C_{60} -ПММА). Однако в моноаддуктах с аддепдами в виде длинной цепи положение 4 будет экранировано, следовательно, образование димеров характерно лишь для моноаддуктов с короткими цепями.

5. Возможность участия фуллеренильных радикалов в реакциях продолжения цепи

Фуллеренильные радикалы потенциально способны участвовать в реакциях роста цепи, присоединяя молекулы мономера по атомам с большими значениями

спиновой плотности. В табл. 11 приведены рассчитанные термодинамические характеристики реакций присоединения молекул ММА, Ст и АХ к фуллеренильным радикалам по 1,4- и 1,16-положениям.

Таблица 11. Термодинамические характеристики ($\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$, кДж/моль) реакции присоединения Ст, АХ и ММА к моноаддуктам $RC_{60}^\bullet$ ($R^\bullet$ - радикал Ст, ММА и АХ)

$C_{60}R$	атом С аддукта $RC_{60}^\bullet$					
	ММА		Ст		АХ	
	4	16	4	16	4	16
$R^\bullet C_{60}^\bullet$	19.4/48.0	53.6/66.8	7.6/38.0	42.5/56.7	32.5/60.2	72.5/86.9
$PhC(O)OC_{60}^\bullet$	15.8/41.3	54.9/67.9	1.4/26.7	40.8/53.3	34.7/56.9	72.2/85.6
$Me_2C(CN)C_{60}^\bullet$	20.5/49.5	53.0/66.3	8.0/37.2	40.4/54.0	37.9/65.5	71.9/86.5

Как видно из таблицы 11, все реакции присоединения мономеров к аддуктам $RC_{60}^\bullet$ эндотермичны. Однако, активационные барьеры реакций присоединения мономеров к $RC_{60}^\bullet$ больше, чем барьеры обычных реакций роста цепи как минимум в 1.4, 2.3 и 3.5 раза для Ст, ММА и АХ, соответственно. Т.к. в случае полимеризации Ст идет преимущественное присоединение ПС-радикалов к C_{60} , то образуется большее число ПС- $C_{60}^\bullet$: следовательно, вероятность протекания реакции роста цепи ПС на аддуктах $RC_{60}^\bullet$ выше по сравнению с реакцией роста цепи ПММА на аддуктах $RC_{60}^\bullet$. Рост цепи АХ на аддуктах $АХ-C_{60}^\bullet$ маловероятен вследствие больших энергетических барьеров. Полученные аддукты $RC_{60}M^\bullet$ являются радикалами роста с фуллереновым фрагментом в цепи и способны участвовать в дальнейшем росте, при этом энергетические барьеры таких реакций близки к таковым для обычного роста цепи.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что ключевые особенности механизма радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА), стирола (Ст) и аллилхлорида (АХ) в присутствии фуллерена C_{60} , предложенного в настоящей работе и объясняющего обнаруженные ранее кинетические закономерности полимеризационного процесса,

обусловлены различной реакционной способностью радикалов роста по отношению к фуллерену C_{60} и к мономерам:

- Последовательное присоединение радикалов роста Ст и ММА к фуллерену C_{60} протекает по вершинам радилена. Возможно присоединение до трех радикалов роста ММА к C_{60} и более трех радикалов роста Ст к C_{60} ;

- Короткие радикалы роста Ст и АХ имеют большую реакционную способность по отношению к C_{60} , чем к мономеру;

- Короткие радикалы роста ММА имеют большую реакционную способность по отношению к мономеру, чем к C_{60} .

2. На основании результатов квантово-химического моделирования элементарных актов полимеризации ряда алиловых мономеров (АХ, АА и АВ) подтверждено правило антибатности ряда реакционной способности радикалов роста по отношению к C_{60} ряду их активности в радикальной полимеризации.

3. Энергетические барьеры реакций присоединения молекул Ст и ММА к фуллеренильным радикалам ($RC_{60}^{\bullet} + M$) превышают барьеры реакций роста цепи ($R^{\bullet} + M$) примерно в 2 раза.

4. Радикалы инициатора более активны в реакциях присоединения к мономерам, чем в реакциях присоединения к C_{60} .

5. Фуллеренильные радикалы, содержащие полистирольную или полиметилметакрилатную цепь, способны димеризоваться путем присоединения по атомам с максимальным значением спиновой плотности, а именно – по положениям 4, 4' и 16. Образованию 1,2-2',1'-димеров препятствует стерический фактор.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. **Diniakhmetova, D. R.** Quantum Chemical Modeling of the Addition Reactions of 1-n-Phenylpropyl Radicals to C_{60} Fullerene / **D. R. Diniakhmetova**, A. K. Friesen, S. V. Kolesov // International Journal of Quantum Chemistry. – 2016. – V. 116. – Iss. 7. – P. 489–496.

2. Юмагулова, Р.Х. О начальной стадии радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии фуллерена C_{60} / Р.Х. Юмагулова, С.И. Кузнец

цов, Д.Р. Диниахметова, А.К. Фризен, В.А. Крайкин, С.В. Колесов // Кинетика и катализ. – 2016. – Т. 57. – № 3. – С. 383-391.

3. Диниахметова, Д.Р. Квантовохимический анализ механизма участия фуллера C_{60} в процессе радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата, инициированной пероксидом бензоила или динитрилом азобисизомасляной кислоты / Д.Р. Диниахметова, А.К. Фризен, С.В. Колесов // Химическая физика. – 2017. – Т. 36. – № 5. – С. 75-81.

4. Диниахметова, Д.Р. Моделирование потенциально возможных реакций на начальных стадиях свободнорадикальной полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии фуллера C_{60} / Д.Р. Диниахметова, А.К. Фризен, Р.Х. Юмагулова, С.В. Колесов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2018. – Т. 60. – №3. – С. 259-266.

5. Диниахметова, Д.Р. DFT исследование взаимодействия фуллера C_{60} с титаноцидхлоридом и стиролом / Д.Р. Диниахметова, И.И. Насибуллин, А.К. Фризен // VI Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»: сб. статей. Иваново, 2013. – С. 188-192.

6. Диниахметова, Д.Р. О взаимодействии фуллера C_{60} с полистирольными радикалами / Д.Р. Диниахметова, А.К. Фризен // VI Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании»: сб. трудов в 3 т. Т. Химия. Уфа, 2013. – С. 40-44.

7. Диниахметова, Д.Р. Фуллерен C_{60} и инициирующие радикалы / Д.Р. Диниахметова, А.К. Фризен // VII Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»: сб. статей. Иваново, 2015. – С. 80-83.

8. Диниахметова, Д.Р. Квантово-химическое моделирование пятикратного присоединения изоцианпропильных радикалов к фуллерену C_{60} / Д.Д. Саньяров, Д.Р. Диниахметова, А.К. Фризен // IX Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании»: сб. материалов. Уфа, 2016. – С. 178-183.

9. Диниахметова, Д.Р. Квантово-химическое моделирование реакций фуллера C_{60} с полистирольными радикалами [Электронный ресурс] / Д.Р. Диниахметова, А.К. Фризен // Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2013». – М., 2013. – С.44. Режим доступа: <http://lomonosov-msu.ru>.

10. Диниахметова, Д.Р. DFT исследование взаимодействия фуллера C_{60} с полистирольными радикалами / Д.Р. Диниахметова, А.К. Фризен // II Всерос-

сийская студенческая конференция с международным участием, посвященная 50-летию факультета химии РГПУ им. А.И. Герцена и 100-летию со дня рождения профессора В.В. Перекалина «Химия и химическое образование XXI века»: сб. материалов. СПб, 2013. – С. 34.

11. Диннахметова, Д.Р. О взаимодействии фуллерена C_{60} с полистирольными радикалами / Д.Р. Диннахметова, А.К. Фризен // VI Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании»: сб. тезисов. Уфа, 2013. – С. 182.

12. Диннахметова, Д.Р. DFT исследование взаимодействия фуллерена C_{60} с полиметилметакрилатными радикалами / Д.Р. Диннахметова, А.К. Фризен // VII Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2014. – С. 190.

13. Диннахметова Д. Influence of fullerene C_{60} on early stages of free-radical polymerization of vinyl monomers (Влияние фуллерена C_{60} на начальную стадию свободно-радикальной полимеризации виниловых мономеров) / Д. Диннахметова // V Всероссийская научно-практическая конференция студентов, магистрантов, аспирантов «Иностранный язык в профессиональной коммуникации»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2015. – С. 274.

14. Диннахметова, Д.Р. Влияние фуллерена C_{60} на начальную стадию свободно-радикальной полимеризации виниловых мономеров / Д.Р. Диннахметова, А.К. Фризен // Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2015. – С.311-312.

15. Диннахметова, Д.Р. Радикальная полимеризация стирола в присутствии фуллерена C_{60} / Д.Р. Диннахметова, А.К. Фризен // VIII Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании»: сб. тезисов. Уфа, 2015. – С. 116.

16. Василюк, К.С. Взаимодействие фуллеренильного радикала $RC_{60}^{\bullet}$ с виниловыми мономерами / К.С. Василюк, Д.Р. Диннахметова, А.К. Фризен // III Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2015. – С. 77.

17. Диннахметова, Д.Р. Димеризация фуллеренильных радикалов $C_{60}^{\bullet}PS$ / Д.Р. Диннахметова, А.К. Фризен // III Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2015. – С. 83.

18. Диниахметова, Д.Р. Обратимая димеризация фуллеренильных радикалов / Д.Р. Диниахметова, А.К. Фризен // IX Международная школа - конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2016. – С. 160-161.
19. Саньяров, Д.Д. Квантово-химическое моделирование пятикратного присоединения изоцианпропильных радикалов к фуллерену C_{60} / Д.Д. Саньяров, Д.Р. Диниахметова, А.К. Фризен // IX Международная школа - конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2016. – С. 166.
20. Diniakhmetova, D.R. Influence of Fullerene C_{60} on Early Stages of Free-Radical Polymerization / D.R. Diniakhmetova, A.K. Friesen, S.V. Kolesov // X Международная конференция молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017»: сб. тезисов докладов. СПб, 2017. – С. 395.
21. Саньяров, Д.Д. Квантово-химическое моделирование реакций трехкратного присоединения полистирольных радикалов роста различной длины к фуллерену C_{60} / Д.Д. Саньяров, Д.Р. Диниахметова, А.К. Фризен // III Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2017. – С. 412-413.
22. Диниахметова, Д.Р. Начальная стадия радикальной полимеризации аллилхлорида в присутствии фуллерена C_{60} / Д.Р. Диниахметова, А.К. Фризен, С.В. Колесов // V Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2017. – С. 70-71.
23. Диниахметова, Д.Р. Начальные стадии радикальной полимеризации метилметакрилата, стирола и аллилхлорида в присутствии фуллерена C_{60} / Д.Р. Диниахметова, А.К. Фризен, С.В. Колесов // Всероссийская конференция по квантовой и математической химии: сб. тезисов докладов. Уфа, 2017. – С. 35.
24. Диниахметова, Д.Р. Радикальная полимеризация аллилбензола в присутствии фуллерена C_{60} / Д.Р. Диниахметова, А.К. Фризен, С.В. Колесов // VI Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2018. – С. 17.

Диннахметова Диана Радиковна

**МЕХАНИЗМ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА,
СТИРОЛА И АЛЛИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

*Лицензия на издательскую деятельность
ЛР № 021319 от 05.01.99 г.*

Подписано в печать 24.12.2018 г.

Формат 60х84/16. Усл. печ. л. 1,38. Уч.-изд. л. 1,44 .

Тираж 110 экз. Заказ 511.

*Редакционно-издательский центр
Башкирского государственного университета
450074, РБ, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.*

*Отпечатано на множительном участке
Башкирского государственного университета
450074, РБ, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32*

