Кулай Ігор Володимирович. Назва дисертаційної роботи: "СИНТЕЗ ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ НОВИХ ГЕТЕРОЕЛЕМЕНТВМІСНИХ РЕГУЛЯТОРІВ ДЛЯКОНТРОЛЬОВАНОЇ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ"

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

КУЛАЙ ІГОР ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 54.057::547.99+541.64

СИНТЕЗ ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ НОВИХ

ГЕТЕРОЕЛЕМЕНТВМІСНИХ РЕГУЛЯТОРІВ ДЛЯ

КОНТРОЛЬОВАНОЇ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

02.00.03 – органічна хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Наукові керівники:

ВОЙТЕНКО ЗОЯ ВСЕВОЛОДІВНА

доктор хімічних наук, професор

ДЕСТАРАК МАТІАС

габілітований доктор, професор

(Університет Поля Сабатьє, Тулуза, Франція)

Київ-2016

2

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ................................................................... 5

ВСТУП......................................................................................................................... 7

РОЗДІЛ 1 РЕГУЛЯТОРИ ДЛЯ RAFT ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

(Огляд літератури).................................................................................................. 15

1.1. Загальне уявлення про RAFT полімеризацію ............................................. 15

1.2. Методи синтезу основних класів RAFT агентів ......................................... 22

1.2.1. Алкілювання карбодитіоат-аніонів ....................................................... 22

1.2.2. Реакції тіоацилювання............................................................................ 27

1.2.3. Тіонування карбонових кислот та їх естерів........................................ 29

1.2.4. Кетоформна реакція................................................................................ 30

1.2.5. Лужна трансестерифікація ..................................................................... 32

1.2.6. Приєднання дитіокарбонових кислот до алкенів ................................ 32

1.2.7. Радикальне заміщення в біс(тіоацил)дисульфідах .............................. 34

1.2.8. Радикальна трансестерифікація............................................................. 35

1.3. Методи синтезу мінорних класів RAFT агентів ......................................... 35

1.3.1. Флуорокарбодитіоати та сульфонілметандитіоати ............................. 35

1.3.2. Селеновмісні RAFT агенти .................................................................... 36

1.3.3. Фосфорорганічні RAFT агенти.............................................................. 39

1.4. Стананкарбодитіоати та методи їх синтезу................................................. 40

1.5. Висновки до розділу 1 ................................................................................... 41

РОЗДІЛ 2 СИНТЕЗИ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ

RAFT АГЕНТІВ....................................................................................................... 42

2.1. Синтез фосфорилметандитіоатів .................................................................. 42

2.2. Синтези триарилстананкарбодитіоатів ........................................................ 47

2.2.1. Алкілювання триарилстананкарбодитіоатів натрію............................ 47

2.2.2. Спроба синетзу біс(триарилстанілкарбонотіоїл)дисульфідів ............ 52

2.2.3. Спроба синтезу (три-п-толілстаніл)трифенілстананкарбодитіоату.... 56

3

2.2.4. Взаємодія (трифенілстаніл)трифенілстананкарбодитіоату

з алкілбромідами ............................................................................................... 59

2.3. Термічна стабільність триарилстананкарбодитіоатів ................................ 61

2.3.1. Вивчення кінетики термічної деструкції.............................................. 62

2.3.1. Ідентифікація продуктів термічної деструкції..................................... 67

2.3.3. Обговорення механізму термічної деструкції...................................... 72

2.4. Термічна стабільність фосфорилметандитіоатів ........................................ 74

2.5. Висновки до розділу 2 ................................................................................... 75

РОЗДІЛ 3 ЕФЕКТИВНІСТЬ НОВИХ RAFT АГЕНТІВ

У РАДИКАЛЬНІЙ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ............................................................... 77

3.1. Полімеризації за участю фосфорилметандитіоатів .................................... 78

3.1.1. Полімеризації в класичних умовах ....................................................... 78

3.1.2. Полімеризації з напів-онлайн 1H та 31P ЯМР моніторингом.............. 83

3.1.2.1. Полімеризації стирену..................................................................... 84

3.1.2.2. Полімеризації бутилакрилату ......................................................... 91

3.1.2.3. Блок-кополімеризація St та BA в присутності сполуки 2.4 c...... 99

3.2. Полімеризації за участю трифенілстананкарбодитіоатів ........................ 103

3.2.1. Полімеризації в класичних умовах ..................................................... 103

3.2.2. Полімеризації з варіацією температури.............................................. 109

3.2.3. Полімеризації з напів-онлайн 1H та 119Sn ЯМР моніторингом......... 112

3.2.4. Полімеризації за участю продуктів термічного розкладу ................ 116

3.2.5. Визначення констант передачі ланцюга............................................. 119

3.3. Висновки до розділу 3 ................................................................................. 122

РОЗДІЛ 4 СИНТЕЗИ ФЛУОРЕСЦЕНТНИХ RAFT АГЕНТІВ................... 124

4.1. Основні положення ...................................................................................... 124

4.2. Синтез флуоресцентних RAFT агентів ...................................................... 125

4.3. Синтез 3-(4-амінофеніл)-7-(діетиламіно)-2-етокси-2Hбензо[e][1,2]оксафосфінін-2-оксиду.................................................................. 129

4.4. Синтез флуоресцентних полімерів............................................................. 131

4.5. Вивчення флуоресцентних властивостей синтезованих полімерів ........ 136

4

4.6. Висновки до розділу 4 ................................................................................. 139

РОЗДІЛ 5 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА............................................ 140

5.1. Матеріали та устаткування.......................................................................... 140

5.2. Синтез цільових сполук............................................................................... 143

5.2.1. Загальна методика синтезу сполук 2.4 a-f.......................................... 143

5.2.2. Загальна методика синтезу сполук 2.7 i-j........................................... 146

5.2.3. Спроба синетзу біс(триарилстанілкарбонотіоїл)дисульфідів .......... 151

5.2.4. ((Три-п-толілстанілсульфаніл)(трифенілстаніл)метил)трифенілстананкарбодитіоат 2.10 ................................................................................. 151

5.2.5. (Бензилсульфаніл)трифенілстанан 2.13.............................................. 152

5.2.6. Біс(трифенілстаніл)сульфід 2.14 ......................................................... 152

5.2.7. 3-(4-Амінофеніл)-7-(діетиламіно)-2H-хромен-2-он 4.5 .................... 153

5.2.8. 2-Бромо-N-(4-(7-(діетиламіно)-2-оксо2H-хромен-3-іл)феніл)пропанамід 4.6 .......................................................... 154

5.2.9. (1-((4-(7-(Діетиламіно)-2-оксо-2H-хромен-3-іл)феніл)аміно)-1-

оксопропан-2-іл)-O-етилкарбонодитіоат 4.7.................................................... 155

5.2.10. (1-((4-(7-(Діетиламіно)-2-оксо-2H-хромен-3-іл)феніл)аміно)-1-

оксопропан-2-іл)(ди(піперидин-1-іл)фосфорил)метандитіоат 4.8............. 156

5.2.11. 7-(Діетиламіно)-2-етокси-3-(4-нітрофеніл)-

2H-бензо[e][1,2]оксафосфінін-2-оксид 4.11 ................................................. 157

5.2.12. 3-(4-Амінофеніл)-7-(діетиламіно)-2-етокси2H-бензо[e][1,2]оксафосфінін-2-оксид 4.12 ................................................. 158

ВИСНОВКИ ........................................................................................................... 159

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .......................................................... 160

ДОДАТОК............................................................................................................... 181

5

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

BA/PBA бутилакрилат/полібутилакрилат

CI хімічна іонізація

CTA агент передачі ланцюга

Ctr константа передачі ланцюга

Ð = Mw/Mn дисперсність полімеру

ESI електроспрей-іонізація

DMAA/PDMAA N,N-диметилакриламід/полі(N,N-диметилакриламід)

DPn середньочисловий ступінь полімеризації

EHA/PEHA 2-етилгексилакрилат/полі(2-етилгексилакрилат)

LR реагент Лауссона

MA/PMA метилакрилат/поліметилакрилат

MALDI-TOF матрично-активована лазерна десорбція/іонізація з часопролітним детектуванням

Mn середньочислова молярна маса полімеру

Mn теор теоретично розрахована молярна маса полімеру

NIPAM/PNIPAM N-ізопропілакриламід/полі(N-ізопропілакриламід)

RAFT передача ланцюга зворотним приєднанням та

фрагментацією

St/PSt стирен/полістирен

t час

TCDI тіокарбонілдиімідазол

TOA/PTOA N-трет-октилакриламід/полі(N-трет-октилакриламід)

Tol п-толіл

xω частка активних дитіоформіат ω-кінцевих груп полімеру

АІБН азобісізобутиронітрил

ГПХ гель-проникаюча хроматографія

д. дублет

д.д. дублет дублетів

6

д.т. дублет триплетів

ДМСО диметилсульфоксид

ДМФА N,N-диметилформамід

ДХМ дихлорометан

ІЧ інфрачервоний

к. квартет

к.д. квартет дублетів

конв. конверсія

М мономер

м. мультиплет

ММР молекулярно-масовий розподіл

МСВР мас-спектрометрія високої роздільної здатності

п.т. псевдотриплет

розш. розширений сигнал

РСД рентгеноструктурні дослідження

с. синглет

т. триплет

ТБАБ тетра-н-бутиламонію бромід

ТГФ тетрагідрофуран

т.д. триплет дублетів

у.о. умовна одиниця

ЯМР ядерний магнітний резонанс

7

ВСТУП

Сучасному етапу розвитку науки притаманні перехід від фундаментального

до прикладного спрямування, а також інтеграційні процеси з дослідженнями на

перетині декількох наук. В якості прикладу варто навести симбіоз органічної та

біологічної хімії в емпіричному пошуку нових біологічно активних речовин

шляхом синтезу бібліотек органічних сполук та тестування їхньої активності. З

просуванням ідей сталого розвитку все більшого значення набуває використання

підходів органічного синтезу не лише для пошуку нових лікарських засобів, але

й у розробці нових матеріалів.

Один із сучасних методів виробництва високомолекулярних сполук із

запрограмованими властивостями — радикальна полімеризація з передачею

ланцюга зворотним приєднанням та фрагментацією, або скорочено RAFT

полімеризація. Вона дозволяє синтезувати полімери з низькою дисперсністю, а

також контрольованою молекулярною масою та архітектурою для більшості

вінілових мономерів зі збереженням універсальності, простоти та дешевизни

класичної радикальної полімеризації. Ключовий елемент цієї

технології — агенти передачі ланцюга на основі α–заміщених дитіоформіатів

загальної формули Z(C=S)SR, об’єднані під загальною назвою “RAFT агенти”.

Ефективність RAFT агентів визначається реакційною здатністю подвійного

C=S та лабільністю простого S–R зв’язку. Отже, для полімеризації певного

мономеру важливо обрати прийнятні R та Z групи, щоб відрегулювати реакційну

здатність тіокарбонільної групи та стабільність проміжних радикалів. Залежно

від природи Z групи виділяють чотири основні класи RAFT агентів: дитіоестери,

дитіокарбамати, ксантати та тритіокарбонати. На сьогодні описано декілька

сотень представників цих сполук, а їхня ефективність систематично вивчена,

причому конкретний RAFT агент може використовуватись лише для

полімеризації вузького ряду мономерів.

У зв’язку з цим, актуальності набув пошук “універсального” RAFT агенту,

який дозволить зняти ці обмеження та контролювати полімеризацію більшості

8

мономерів із однаковою ефективністю. Для цього використовують емпіричний

метод з класичним органічним синтезом нових RAFT агентів та випробуванням

їхньої ефективності в радикальній полімеризації.

Відносно новий напрямок цього пошуку — введення різноманітних

гетероелементів, таких як Флуор, Селен, Фосфор або Станум до α–позиції

дитіоформіатів. Введення атомів з ядрами, які мають нецілий спін, відкриває

додаткові обрії для дослідження кінетики та механізму полімеризації, а також

характеризації отриманих полімерів за допомогою методів гетероядерного ЯМР.

Актуальність теми. Синтез та дослідження взаємозв’язків структураактивність для фосфорилметандитіоатів та триарилстананкарбодитіоатів є

актуальною проблемою, вирішення якої потребує систематичної структурної

варіації (органічний синтез різноманітних ключових модельних сполук) та

послідовного дослідження рівня їх ефективності в контрольованій радикальній

полімеризації.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі органічної хімії хімічного факультету

Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках

наукової теми кафедри “Нові гетероциклічні сполуки – ефективні джерела

біологічно-активних речовин, флуоресцентних зондів, модифікаторів

супрамолекулярних об'єктів” (бюджетна тема № 11БФ037-02), у лабораторіях

IMRCP, UMR CNRS 5623 та LHFA, UMR CNRS 5069 Університету Поля Сабатьє

(м. Тулуза, Франція) в рамках аспірантури зі спільним керівництвом на основі

діючої угоди про міжнародне співробітництво, а також відповідних документів

про спільну аспірантуру.

Мета і завдання дослідження. Дисертаційна робота присвячена розробці

ефективних методів синтезу нових фосфорилметандитіоатів та

триарилстананкарбодитіоатів із активністю в контролі RAFT полімеризації.

Таким чином, метою дослідження є структурний пошук та синтез нових

гетероелементвмісних регуляторів для RAFT полімеризації.

9

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні

завдання:

 Оптимізувати методи синтезу цільових сполук;

 Отримати ряд сполук з диверсифікацією замісників;

 Встановити будову отриманих сполук;

 Визначити їх ефективність у RAFT полімеризації.

Об’єкти дослідження — фосфорилметандитіоати;

триарилстананкарбодитіоати; флуоресценція; RAFT полімеризація.

Предмет дослідження — дизайн структури та експериментальне

випробування нових гетероелементвмісних регуляторів для RAFT полімеризації.

Методи дослідження — органічний синтез, радикальна полімеризація, 1Н,

13С, 19F,

31P,

119Sn ЯМР та ІЧ спектроскопія, мас-спектрометрія,

спектрофотометрія, флуориметрія, гель-проникаюча хроматографія та

рентгеноструктурні дослідження.

Наукова новизна одержаних результатів. Синтезовано 13 нових

фосфорорганічних та стануморганічних RAFT агентів. Вдосконалено методику

синтезу триарилстананкарбодитіоатів, що дозволило скоротити тривалість

реакції та підвищити вихід цільових продуктів.

Виявлено нові приклади SNi заміщення в трансформаціях стануморганічних

сполук, а саме в фрагментації біс(триарилстанілкарбонотіоїл)дисульфідів та

димеризації (три-п-толілстаніл)трифенілстананкарбодитіоату.

Досліджено термічну стабільність алкілтриарилстананкарбодитіоатів.

Визначені кінетичні параметри реакцій термічного розкладу, ідентифіковані

основні продукти, а також висунута гіпотеза про можливий механізм цього

перетворення.

Вперше використано триарилстананкарбодитіоати в ролі RAFT агентів.

Підтверджено ефективність синтезованих фосфорилметандитіоатів та триарилстананкарбодитіоатів за допомогою модельних RAFT полімеризацій.

Розроблено експериментальні підходи для дослідження термічної

стабільності та проведення RAFT полімеризацій в ЯМР ампулах із напів-онлайн

10

1H,

19F, 31Р та 119Sn ЯМР моніторингом. Продемонстровано універсальність

гетероядерного ЯМР у ролі додаткового інструменту для кількісного та якісного

аналізу реакційних сумішей.

Вперше синтезовано функціональний фосфорорганічний RAFT агент із

кумариновим флуорофором та продемонстровано його ефективність у

радикальній полімеризації. Вивчення флуоресцентних властивостей дозволило

виявити лінійну кореляцію між інтенсивністю флуоресценції та ступенем

полімеризації синтезованих полімерів, яка пояснюється гасінням флуоресценції

сірковмісною ω-кінцевою групою.

Структури шістнадцяти сполук, представлених в дисертації, встановлені за

допомогою РСД.

Практичне значення одержаних результатів. Синтезовано нові ефективні

гетероелементвмісні RAFT агенти.

Ідентифіковано дві системи, які можна порекомендувати для використання

в рутинних RAFT полімеризаціях: (дициклогексилфосфорил)метандитіоат та

(ди(піперидин-1-іл)фосфорил)метандитіоат.

Встановлено межі термічної стабільності триарилстананкарбодитіоатів.

Одержано новий конкурентоспроможний флуоресцентний RAFT агент.

Запропоновано критерії підтвердження будови синтезованих сполук за

допомогою ІЧ та ЯМР спектроскопії, а також МСВР.

Особистий внесок здобувача. Систематизацію літературних даних,

основний обсяг експериментальної роботи, узагальнення та оформлення всіх

отриманих результатів, аналіз даних спектральних досліджень та встановлення

будови одержаних сполук було проведено здобувачем особисто. Постановка

завдання дослідження та обговорення результатів проводились з науковими

керівниками д.х.н., проф. З. В. Войтенко та Dr. habil., проф. М. Дестараком. У

вирішенні деяких проблем, що виникали під час проведення синтезів та

ідентифікації продуктів реакцій, а також при аналізі результатів полімеризацій

брали участь доктори С. Мазьєр, С. Гарріссон та О. Кутольє (IMRCP,

Університет Поля Сабатьє). Рентгеноструктурні дослідження здійснено у

11

співпраці з доктором С. Маллет-Ладейра та Н. Сафон (ICT CNRS, Університет

Поля Сабатьє). Спектральні дослідження методом ЯМР виконані у

співробітництві з К. Топан (Service commun de RMN, Університет Поля Сабатьє).

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації були

представлені на міжнародних конференціях: VIIth International Scientific

Conference in Chemistry “Kyiv-Toulouse” (Київ, Україна, 2013), Journée Très Grand

Sud-Ouest de la Société Chimique de France (Тулуза, Франція, 2014), Шістнадцята

міжнародна конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ,

Україна, 2015), VIIIth International Conference in Chemistry “Toulouse-Kyiv”

(Тулуза, Франція, 2015).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 6 статей у міжнародних

фахових періодичних виданнях, 2 статті у наукових фахових виданнях України

та 6 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях.

1. Mazières S. Phosphinoyl and Thiophosphinoylcarbodithioates: Synthesis,

Molecular Structure, and Application as New Efficient Mediators for RAFT

Polymerization / S. Mazières, I. Kulai, R. Geagea, S. Ladeira, M. Destarac // Chem.

Eur. J. – 2015. – Vol. 21. – P. 1726–1734. (Особистий внесок здобувача:

проведення експериментальних досліджень для частини сполук, встановлення

будови отриманих сполук, написання синтетичної частини статті).

2. Kulai I. Unexpected fragmentation of bis(triarylstannanethiocarbonyl)disulfides, formation and X-ray structure of triarylstannyl

triarylstannanecarbodithioates / I. Kulai, O. Brusylovets, N. Saffon, Z. Voitenko,

S. Mazières, M. Destarac // Fr. Ukr. J. Chem. – 2015. – Vol. 3. – P. 53–59.

(Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення

експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук,

написання статті).

3. Kulai I. RAFT polymerization with triphenylstannylcarbodithioates (SnRAFT) / I. Kulai, O. Brusylovets, Z. Voitenko, S. Harrisson, S. Mazières, M. Destarac

// ACS Macro Lett. – 2015. – Vol. 4. – P. 809–813. (Особистий внесок здобувача:

12

збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень,

встановлення будови отриманих сполук, написання статті).

4. Kulai I. One-pot Synthesis and X-ray Structure Determination of 7-

(Diethylamino)-3-(4-aminophenyl)coumarin / I. Kulai, S. Ladeira, V. Kovtunenko,

Z. Voitenko // Chin. J. Struct. Chem. – 2015. – Vol. 34. – P. 1841–1844. (Особистий

внесок здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних

досліджень, встановлення будови отриманих сполук, написання статті).

5. Kulai I. Synthesis and molecular structure of 2-bromo-N-(4-(7-

(diethylamino)-coumarin-3-yl)phenyl)propanamide: New coumarin-based fluorescent

ATRP initiator / I. Kulai, S. Mallet-Ladeira // J. Mol. Struct. – 2016. – Vol. 1104. – P.

14–18. (Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення

експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук,

написання статті).

6. Kulai I. Synthesis and structure characterization of

(tritolylstannylthio)(triphenylstannyl)methyl triphenylstannanecarbodithioate /

I. Kulai, S. Mazières, V. Kovtunenko, Z. Voitenko // Bulletin of Taras Shevchenko

National University of Kyiv. Chemistry. – 2015. – P. 66–68. (Особистий внесок

здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень,

встановлення будови отриманих сполук, написання статті).

7. Кулай І. В. Синтез та рентгеноструктурний аналiз 7-(диетиламiно)-2-

етокси-3-(4-нiтрофенiл)-2H-бензо[e][1,2]оксафосфiнiн-2-оксиду / І. B. Кулай,

С. Маллет-Ладейра, В. О. Ковтуненко, З. В. Войтенко // Доповіді НАН України.

– 2015. – № 12. – С. 83–89. (Особистий внесок здобувача: збір літературних

даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови

отриманих сполук, написання статті).

8. Kulai I. Synthesis and Chemical Properties of New 3-Aryl

Phosphacoumarin with Potential Biological Activity / I. Kulai // Res. Rev. J. Pharm.

Pharm. Sci. – 2015. – Vol. 4. – P. 66–71. (Особистий внесок здобувача: збір

літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення

будови отриманих сполук, написання статті).

13

9. Kulai I., Mazières S., Destarac M., Voitenko Z. Triaryltindithioesters:

Synthesis and behavior in RAFT polymerization. / Materials of reports and

performances of VIIth International Scientific Conference in Chemistry “Kyiv –

Toulouse” [“Kyiv-Toulouse”], (Kyiv, Ukraine, June 2–7, 2013) Taras Shevchenko

national university of Kyiv – Kyiv, 2013. – Р. 40. (Особистий внесок здобувача: збір

літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення

будови отриманих сполук, підготовка доповіді).

10. Kulai I., Geagea R., Voitenko Z., Mazières S., Destarac M.

Phosphorylated dithioesters in RAFT polymerization. / Materials of reports and

performances of Journée Très Grand Sud-Ouest de la Société Chimique de France,

(Toulouse, France, November 27–28, 2014), Université Paul Sabatier – Toulouse,

2014. – P. 45. (Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення

експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук,

підготовка постеру та доповіді).

11. Kulai I., Brusylovets O., Voitenko Z., Mazières S., Destarac M.

Triarylstannanecarbodithioates as potential RAFT agents. / Збірка тез доповідей

шістнадцятої міжнародної конференції студентів та аспірантів [“Сучасні

проблеми хімії”], (Київ, Україна, 20–22 травня 2015 р.) Київ. нац. ун-т імені Т.

Шевченка – Цифровий носій. – С. 50. (Особистий внесок здобувача: збір

літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення

будови отриманих сполук, підготовка доповіді).

12. Kulai I., Voitenko Z., Mazières S., Destarac M. Phosphorus-based

thiocarbonylthio transfer agents: synthesis and evaluation in RAFT polymerization. /

Збірка тез доповідей шістнадцятої міжнародної конференції студентів та

аспірантів [“Сучасні проблеми хімії”], (Київ, Україна, 20–22 травня 2015 р.) Київ.

нац. ун-т імені Т. Шевченка – Цифровий носій. – С. 158. (Особистий внесок

здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень,

встановлення будови отриманих сполук, підготовка доповіді).

13. Kulai I., Brusylovets O., Voitenko Z., Mazières S., Destarac M.

Triarylstannanecarbodithioates as potential RAFT agents. / Materials of reports and

14

performances of VIІIth International Conference in Chemistry “Toulouse – Kyiv”

[“Toulouse-Kyiv”], (Toulouse, France, June 1–4, 2015), Université Paul Sabatier –

Toulouse, 2015. – Р. 65. (Особистий внесок здобувача: збір літературних даних,

проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих

сполук, підготовка доповіді).

14. Kulai I., Voitenko Z., Mazières S., Destarac M. Phosphorus-based

thiocarbonylthio transfer agents: synthesis and evaluation in RAFT polymerization. /

Materials of reports and performances of VIІIth International Conference in Chemistry

“Toulouse – Kyiv” [“Toulouse-Kyiv”], (Toulouse, France, June 1–4, 2015), Université

Paul Sabatier – Toulouse, 2015. – Р. 175. (Особистий внесок здобувача: збір

літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення

будови отриманих сполук, підготовка постеру та доповіді).

Структура та обсяг роботи. Дисертація викладена на 301 сторінці та

складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та

145 додатків. Обсяг основного тексту дисертації складає 151 сторінку

друкованого тексту. Робота ілюстрована 124 рисунками, 61 схемою та 28

таблицями. Список використаних джерел містить 168 найменувань латиною.

Перший розділ є оглядом літератури, що присвячений загальному огляду RAFT

полімеризації та синтезу її регуляторів. У другому розділі описано синтез нових

фосфор- та стануморганічних RAFT агентів, а також дослідження їх термічної

стабільності. Третій розділ присвячений вивченню ефективності синтезованих

сполук в контролі RAFT полімеризації. У четвертому розділі описано синтез

флуоресцентного RAFT агенту та полімерів на його основі. Пятий розділ є

експериментальною частиною, де наведено методики синтезу нових сполук, а

також їх фізико-хімічні та спектральні характеристики.

ВИСНОВКИ

Синтезованоновихфосфорорганічнихтастануморганічних

агентівпричомукластриарилстананкарбодитіоатівуроліагентівпередачі

ланцюгадляполімеризаціїзапропоновановпершеМетодїхсинтезу

вдосконаленовідновленнямтриарилстанілхлоридівнафталенідомнатрію

Знайденоновіприкладизаміщеннявстануморганічнихсполукаха

самефрагментаціябістриарилстанілтіокарбонілдисульфідівтадимеризація

триптолілстанілтрифенілстананкарбодитіоатуякіпоповнилимасивзнаньпро

механізмвнутрішньомолекулярногонуклеофільногозаміщення

Запропонованаметодологіяефективногодослідженняреакційтермічної

деструкціїтаполімеризаціїшляхомпроведенняїхбезпосередньовЯМРампулах

ізреєстрацієюспектрівнаядрах



тащодозволяє

підвищититочністькількісногоаналізутауникнутипобічнихпроцесівівтрат

леткихречовинатакожскорочуєзатратичасутаматеріальнихресурсів

Звикористаннямцієїметодологіїдослідженеспіввідношенняструктура–

термічнастабільністьдлятриарилстананкарбодитіоатівНаприкладвведення

електронодонорнихтолільнихгруппідвищуєстабільністьна–Водночас

визначенокінетичніпараметриструктуриосновнихпродуктівтазапропоновано

імовірниймеханізмреакційтермічногорозкладу

Підтвердженоефективністьсинтезованихагентівумодельних

радикальнихполімеризаціяхадваізнихпродемонструвализначновищий

рівеньконтролюнадмолярноюмасоютадисперсністюупорівнянніз

існуючимианалогамищодозволяєзапропонуватиїхдляподальшого

впровадженняВисунутокритеріївикористаннягетероядерногоЯМРдля

моніторингупроцесуполімеризації

Синтезованооригінальнийфосфорорганічнийагентізкумариновим

флуорофоромтапоказанойогоефективністьурадикальнійполімеризаціїДля

синтезованихполімеріввстановленолінійнукореляціюміжінтенсивністю

флуоресценціїтаступенемполімеризації