

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра органічної хімії
Спеціалізація "Хімія природних сполук"

СИНТЕЗ ТРИТІОКАРБОНАТІВ ТА
ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ У RAFT-ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Кваліфікаційна робота на здобуття
ступеня магістра
студента II курсу ОР «магістр»

Однорога Максима Сергійовича

Науковий керівник:
к.х.н., асистент
Мілохов Демид Сергійович,
д.х.н., доцент
Мазьєр Стефан

Допустити до захисту:
“ _____ ” _____ 2020 р.
зав. кафедри орг. хімії
д.х.н., професор Хиля В.П.

Тулуза 2020

ЗМІСТ

ЗМІСТ	2
СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	3
ВСТУП	5
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	7
1.1. Синтез ксантогендисульфідів	7
1.1.1. Синтез ксантогендисульфідів з ацетилметокси(тіокарбоніл) сульфідом	7
1.1.2. Синтез ксантогендисульфідів за допомогою CBr_4	7
1.1.3. Синтез ксантогендисульфідів окисненням йодом	8
1.2. Синтез третинних тіоціангідринів	8
1.2.1. Синтез тіоціангідринів взаємодією тіокарбонільних сполук з ціанідом натрію	8
1.2.2. Синтез тіоціангідринів з тіоацетонітрилу	9
1.3. Синтез тритіокарбонатів	9
1.3.1. Синтез тритіокарбонатів з тіолів	9
1.3.2. Синтез тритіокарбонатів з алкіл-, арилгалогенідів	11
1.3.3. Синтез тритіокарбонатів за допомогою AIBN	15
2. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ	16
2.1. Ретросинтетичний аналіз	16
2.2. Синтез біс(2-ціанопропан-2-іл) карбонотритіоату (2.1)	18
2.2.1. Синтез O-(3-метилбутан-2-іл) карбонотритіоату калію (2.5)	18
2.2.2. Синтез (3-метилбутан-2-іл)ксантогендисульфідом (2.4)	19
2.2.3. Синтез S-(2-ціанопропан-2-іл) O-(3-метилбутан-2-іл) карбонотритіоату (2.3)	21
2.2.4. Синтез 2-меркапто-2-метилпропаннітрилу (2.2)	22
2.2.5. Синтез біс(2-ціанопропан-2-іл) карбонотритіоату (2.1)	23
2.3. Застосування біс(2-ціанопропан-2-іл) карбонотритіоату (2.1) у реакціях полімеризації	26
2.3.1. Полімеризація метилметакрилату	26
2.3.2. Полімеризація н-бутилакрилату	28
2.3.3. Вплив температури, ініціатору та концентрації розчинника на полімеризацію н-бутилакрилату	29
2.3.4. Блок кополімеризація ПММА-б-ПнБА-б-ПММА	33
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	36
ВИСНОВКИ	41
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	42
ДОДАТКИ	46

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

[bmim]BF ₄	1-н-бутил-3-метилімідазолію тетрафлуороборат
Ac	ацетил
AIBN, АІБН	2,2-азобісізобутиронітрил
alk	алкіл
allyl	аліл
Ar	арил
Bu	бутил
BuLi	бутиллітій
d	дублет
Đ	показник полідисперсності
dd	дублет дублетів
DEAD	діетилазодикарбоксилат
DMF	диметилформамід
DMSO, ДМСО	диметилсульфоксид
eq., екв.	еквівалент
Et	етил
Et ₃ N	триетиламін
EtOH	етанол
h	год (hour – година)
Hal	галоген
Hz	Гц (Герц)
kDa, кДа	кілодальтон
LDA, ЛДА	літій діізопропіламід
m	мультиплет
Me	метил
MeCN	ацетонітрил
MMA	метилметакрилат
Mn	середньочислова молекулярна маса
Mw	середньовагова молекулярна маса
n	кількість речовини
nBA, нБА	н-бутилакрилат
oct	октет
one-pot	без виділення проміжних речовин
pent	пентил
Ph	феніл
PhMe	толуол
quint	квінтет
r.t.	кімнатна температура (room temperature)

RAFT	Reversible addition–fragmentation chain-transfer
s	синглет
SEC	ексклюзивна (витісна) хроматографія
sept	септет
t	триплет
TBAB	тетрабутиламонію бромід
TBAN	тетрабутиламонію гідроксид
TBAI	тетрабутиламонію йодид
TCDI	1,1'-тіокарбоніл діімідазол
Tf	трифлат (трифторметансульфонат)
THF, ТГФ	тетрагідрофуран
Ts	тозил (пара-толуолсульфоніл)
δ	хімічний зсув, м.ч. (ЯМР-спектроскопія)
a.o.m.	атомна одиниця маси
KCCB, J	константа спін-спінової взаємодії, Гц
м.ч.	мільйонна частина
ЯМР	ядерний магнітний резонанс
Δ	нагрівання при температурі кипіння

ВСТУП

Висока потреба в полімерних сполуках у нашому індустріальному світі і постійне підвищення вимог до матеріалів стимулюють науковців до створення таких методів їх виготовлення, які будуть забезпечувати сталий розвиток людства і задовольняти принципи «зеленої хімії».

При синтезі макромолекул досить складно контролювати їх молекулярні маси та дисперсність, а для створення нових і якісних матеріалів необхідно вміти отримувати бажані фізико-хімічні та фізико-механічні властивості. Тому дедалі більшого розвитку набуває RAFT-полімеризація (RAFT – оборотна передача ланцюга по механізмі приєднання-фрагментації) [1].

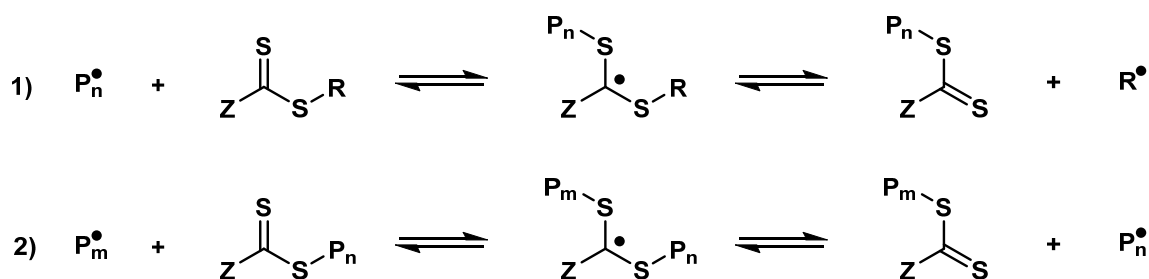
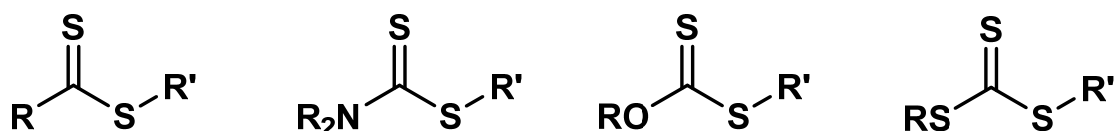


Рис.1. Спрощений вигляд основних стадій RAFT процесу

Інструментом контролю є молекули, які називаються RAFT-агентами, які зазвичай є тіокарбонілітіо-сполуками:



дитіоестери [2] дитіокарбамати [3] ксантати [4] тритіокарбонати [5]

Важливість синтезу більш ефективних агентів полягає також у їх підприємницькому попиті. Комерційно доступні речовини можуть коштувати по 500–1000 євро за грам і залишатись широко використовуваними. Тому створення альтернативних методів синтезу, що дозволить зробити більш дешеві та ефективні аналоги є надзвичайно важливою ціллю.

Серед усіх класів сполук, наведених вище, одними з кращих є тритіокарбонати, так як вони мають високі константи передачі ланцюга, досить стійкі та ефективні [6].

Також дані агенти застосовуються для синтезу блоккополімерів з контрольованою молярною масою кожного компонента, які використовуються при виготовленні термопластичних еластомерів (термопластичні каучуки), що мають унікальні механічні властивості [7]. Ці матеріали знаходять широке застосування в автомобільній промисловості [8] та у сфері побутової техніки. Перевагами даних сполук також є їх здатність до повторного застосування і переробки, що в наш час є однією з найважливіших вимог.

Іншим напрямком використання тритіокарбонатів є створення полімерів природних сполук, наприклад, терпенів. Відомо, що лимонен – це побічний продукт цитрусової промисловості [9] і його світове виробництво перевищує 70 000 тон на рік [10]. То ж не дивно, що лимонен намагалися кополімеризувати з іншими мономерами, такими як: метилметакрилат [11], акрилонітрил [12], стирол [13] та фенілмалеїмід [14]. Їх використовують як адгезивні компоненти [15]. Інший полімеризований терпен – β -пінен – використовують як напівпровідниковий матеріал [16].

Метою нашої роботи є синтез нових RAFT-агентів на основі тритіокарбонатів. Особливо цікавою є розробка саме симетричних агентів, так як у такому випадку ланцюг може рости в обидва боки, що дозволяє легко синтезувати триблоккополімери (АВА) у два етапи, що складно зробити іншими методами. До того ж, так можна синтезувати блоки, які зазвичай важко утворюються один з одним. Інший напрямок дослідження – це полімеризація природних сполук з новими агентами, що дозволить одержувати більш якісні матеріали.

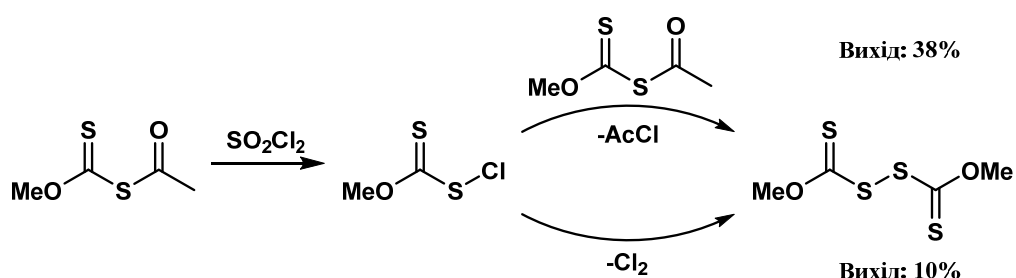
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Синтез ксантогендисульфідів

1.1.1. Синтез ксантогендисульфідів з ацетилметокси(тіокарбоніл)сульфіду

Зазвичай, ксантогендисульфіди використовуються як проміжні речовини для синтезу різних тіокарбонільних сполук. Існує декілька основних підходів для їх одержання. Наприклад, в одному з них виходили з ацетилметокси(тіокарбоніл)сульфіду, який далі перетворювали на (метокси(тіокарбоніл))сульфеніл хлорид [17]. Дана сполука є досить нестабільною і може самочинно димеризуватися (наявні побічні продукти). Для селективного синтезу додають ще еквівалент вихідної речовини (Схема 1.1).

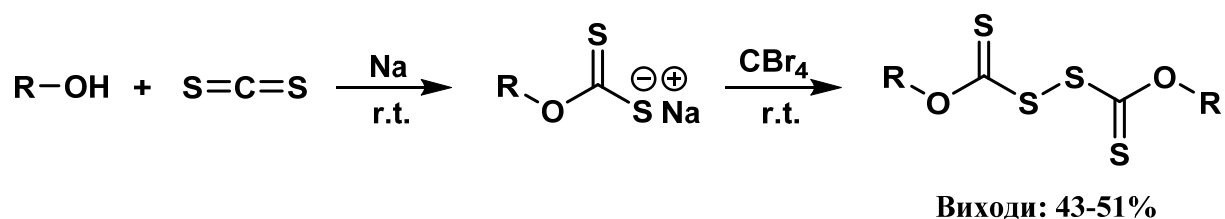
Схема 1.1



1.1.2. Синтез ксантогендисульфідів за допомогою CBr₄

Даний метод більш простий і зручний [18]. Стандартною реакцією спирту з сірковуглецем одержують дитіокарбонат, що далі реагує з тетрабромметаном (Схема 1.2). Варіювати продукти можна за рахунок використання різних спиртів на першому етапі, проте стеричні утруднення знижують виходи фінального продукту.

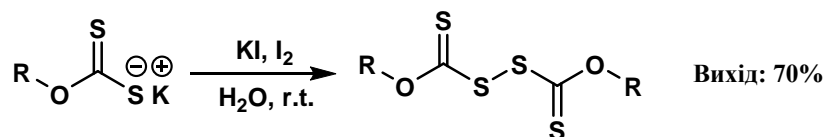
Схема 1.2



1.1.3. Синтез ксантогендисульфідів окисненням йодом

Використання йоду як окисника є дуже зручним і безпечним методом одержання бажаної речовини [19]. Через можливе утворення побічних продуктів, розчин трійодиду калію додається по краплинах дуже повільно, тому, залежно від розмірів замісників, реакція проходить протягом 6-12 годин (Схема 1.3).

Схема 1.3

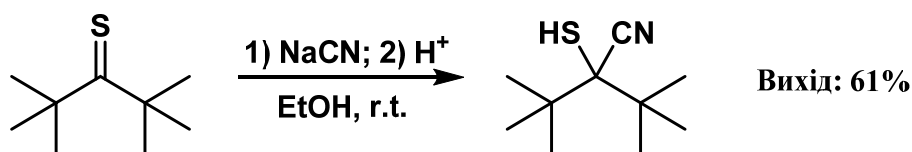


1.2. Синтез третинних тіоціангідринів

1.2.1. Синтез тіоціангідринів взаємодією тіокарбонільних сполук з ціанідом натрію

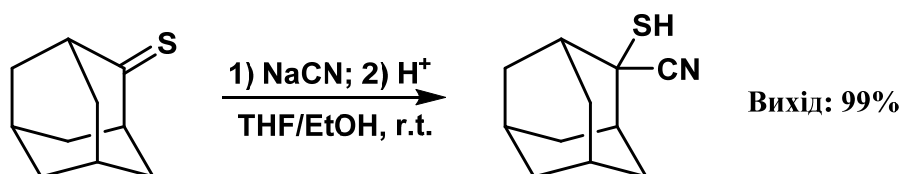
Даний клас речовин не користується особливою популярністю, тому існує обмежена кількість методів синтезу, особливо для третинних тіоціангідринів. Одним з варіантів є застосування тіокарбонільних сполук. Проте значним недоліком є їх токсичність та надзвичайно сильний неприємний запах. При використанні дитрет-бутилтіокетону (Схема 1.4) можна одержати бажану речовину з помірним виходом [20].

Схема 1.4



Інші науковці [21] застосували аналогічний підхід для синтезу циклічного тіоціангідрину на основі адамантантіону з виходом майже 100% (Схема 1.5).

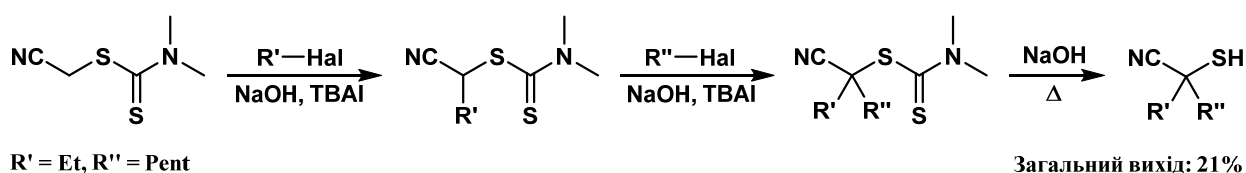
Схема 1.5



1.2.2. Синтез тіоціангідринів з тіоацетонітрилу

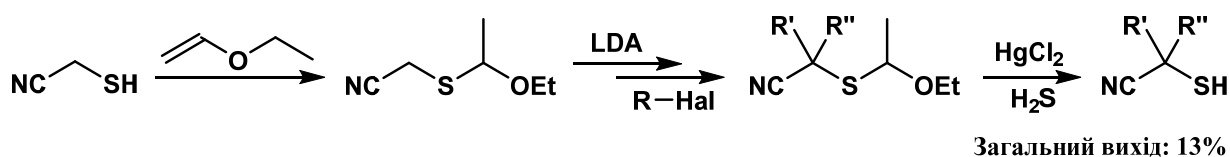
Для того, щоб проалкілювати первинний ціангідрин, автори захистили тіольну групу за допомогою синтезу дитіокарбамату (Схема 1.6). Після успішно проведеного алкілювання, захист був знятий водним розчином гідроксиду натрію. Проте в багатьох випадках гідроліз було складно зупинити на етапі утворення тіоціангідрину, тому замість бажаної сполуки одержували відповідний диалкілкетон. Таким чином, даний метод можна застосовувати лише для обмеженої кількості похідних [22].

Схема 1.6



Для розширення кількості похідних був розроблений інший підхід до захисту тіольної групи та методів алкілювання [23]. Блокування тіолу відбувалося за допомогою вінілетилетеру, а замість гідроксиду натрію для алкілювання використовували ЛДА (Схема 1.7). Дуже серйозним недоліком даного методу є використання HgCl_2 для розриву зв'язку карбон-сульфур, а також посередні виходи на більшості стадій, що робить цей синтез небезпечним та складним для відтворення.

Схема 1.7



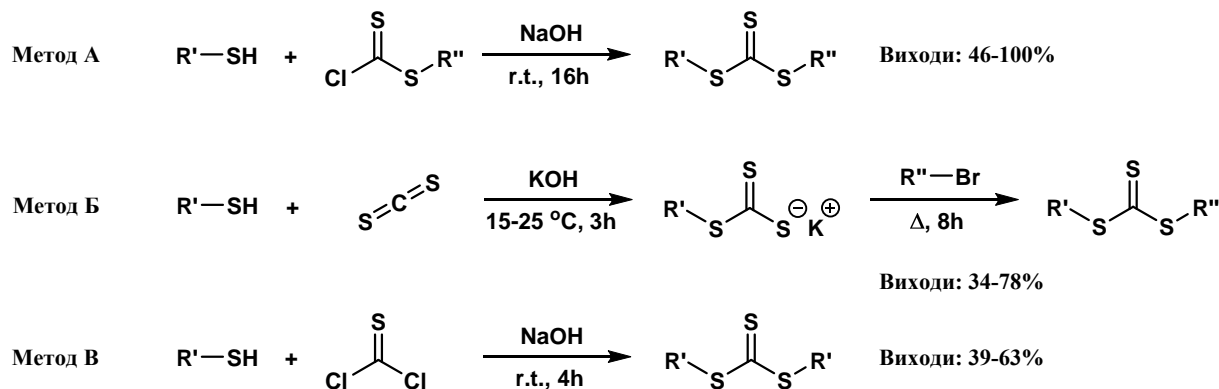
1.3. Синтез тритіокарбонатів

1.3.1. Синтез тритіокарбонатів з тіолів

Синтез тритіокарбонатів уперше був розроблений у 1961 році. Виходячи з різних тіолів і змінюючи умови, учені синтезували більше п'ятдесяти нових сполук. Вони систематизували результати та запропонували три різні методики синтезу тритіокарбонатів. *Метод А* включає в себе реакцію арил- або алкілтіолу з алкіл-, арилхлордитіоформіату в присутності основи.

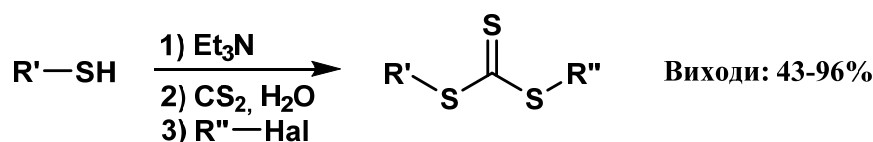
Метод Б – реакція алкілтіолу з сірковуглецем у присутності гідроксиду калію з утворенням алкілтритіокарбонату калію, що далі реагує з арил- або алкілбромідом. *Метод В* слугує для синтезу симетричних тритіокарбонатів (Схема 1.8). Реакція алкіл-, або арилтіолу з тіофосгеном проводиться у присутності основи [24].

Схема 1.8



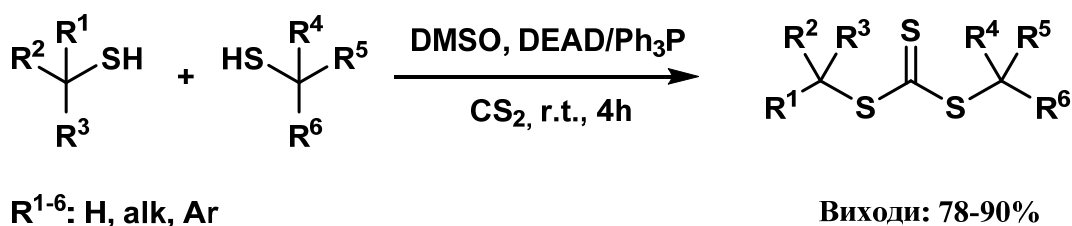
Так як деякі з необхідних реагентів є дуже отруйними (тіофосген) або важкодоступними (похідні дитіоформіатів), був запропонований інший спосіб проведення реакції [25]. Основною перевагою є проведення синтезу one-pot (без виділення проміжних речовин). Можна одержати як симетричні, так і несиметричні тритіокарбонати (Схема 1.9).

Схема 1.9



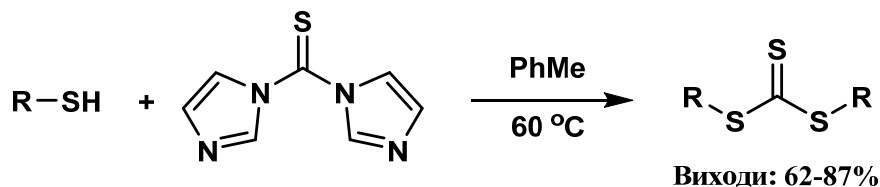
Більш сучасний метод був запропонований у 2008 році [26]. Учені використовували для синтезу реагент Міцунобу та відповідні тіоли. Були отримані тритіокарбонати навіть із досить стерично утруднених третинних тіолів з високими виходами one-pot синтезом (Схема 1.10).

Схема 1.10



Дуже поширеним реагентом для синтезу тритіокарбонатів є TCDI [27]. Він може зазнавати нуклеофільного заміщення по одному або двом імідазольним фрагментам, залежно від кількостей узятих речовин. Метод підходить для стерично неутруднених тіолів. Ця one-pot реакція має чіткі переваги з точки зору виходу, часу реакції та простоти синтезу (Схема 1.11).

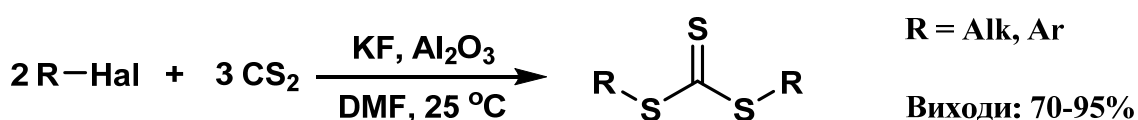
Схема 1.11



1.3.2. Синтез тритіокарбонатів з алкіл-, арилгалогенідів

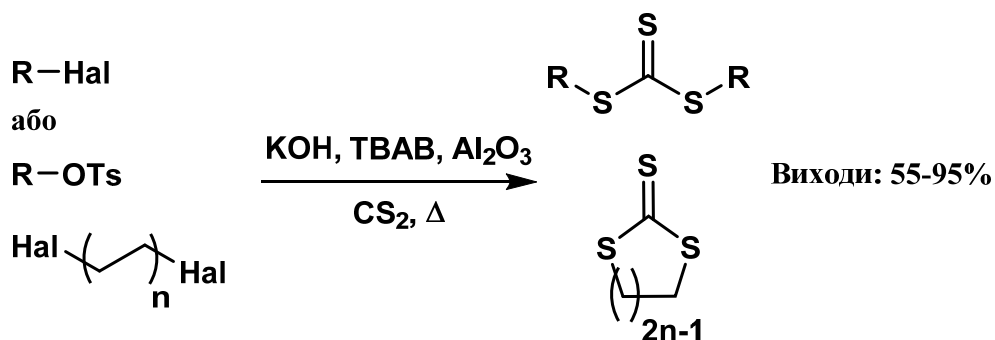
Автори даної статті розробили новий зручний та ефективний метод синтезу симетричних тритіокарбонатів із сірковуглецю та різних алкілгалогенідів у присутності KF/Al₂O₃ при кімнатній температурі (Схема 1.12). Така методика має значні переваги порівняно з попередніми тому, що немає необхідності застосовувати важкодоступні тіоли і токсичний тіофосген; має м'які умови проведення реакції, а також просте виділення і високий вихід продуктів [28].

Схема 1.12



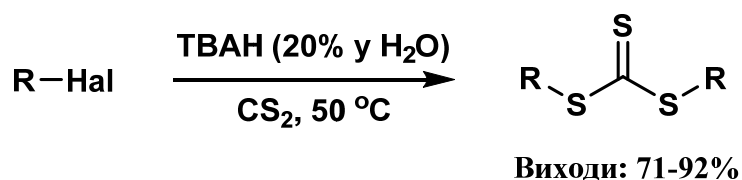
Симетричні тритіокарбонати та циклічні тритіокарбонати також були отримані з високими виходами шляхом реакції різних первинних, вторинних, алільних та бензильних галогенідів або алкілтозилатів з гідроксидом калію та оксидом алюмінію в CS₂ з міжфазним каталізатором [29]. Цим методом можна також отримати циклічні тритіокарбонати (Схема 1.13).

Схема 1.13



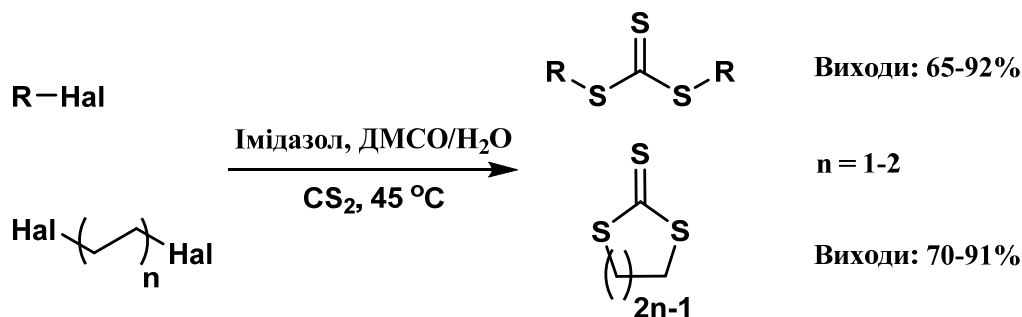
Аналогічну реакцію проводили з іншим міжфазним каталізатором у водному середовищі [30]. Проте цей метод можна застосовувати до обмеженої кількості алкіл-, арилгалогенідів (Схема 1.14).

Схема 1.14



Один з нових методів синтезу симетричних та циклічних тритіокарбонатів з алкіл- та арилгалогенідів був описаний у 2014 році. Реакція проводиться у присутності імідазолу та води в ДМСО (Схема 1.15). У цьому синтезі імідазол використовується як дешевий, нетоксичний і легкодоступний каталізатор. Іншими перевагами цього методу є легкість проведення та контролю реакції, а також очищення продукту та уникнення дорогих і небезпечних реагентів [31].

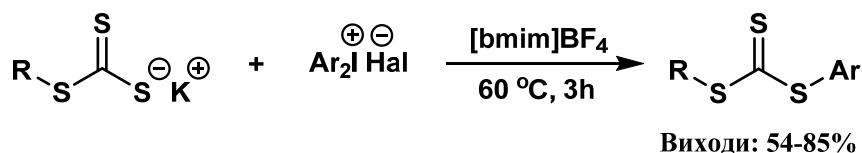
Схема 1.15



Використання йонних рідин, які є "зеленими" розчинниками стає дедалі популярнішим в останні роки, так як їх можна переробити та використовувати повторно. Авторами були отримані різні алкіларилові тритіокарбонати з

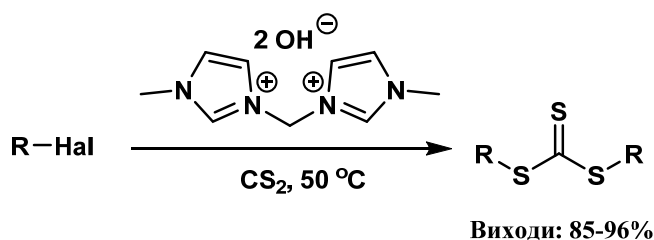
високими виходами шляхом S-арилювання карбонотритіоатів калію солями діарилйодонію, які є сильними електрофільними агентами (Схема 1.16). Застосування йонних рідин підвищує їх електрофільність [32].

Схема 1.16



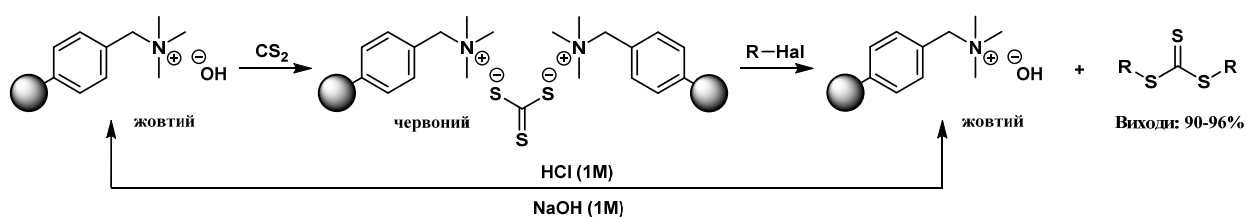
Інша наукова група пізніше використала менш поширену йонну рідину на основі метилендіімідазолу (Схема 1.17). Дана речовина одночасно відіграє роль основного реагенту і міжфазного каталізатору. Реакція відбувається дуже швидко і з високими виходами [33].

Схема 1.17



Одним з дуже цікавих методів синтезу симетричних тритіокарбонатів є використання полімерних смол. Первинні, вторинні, алільні та бензильні галогеніди перетворюються у відповідні тритіокарбонати з високими виходами, відсутніми побічними продуктами та частіше за все не потребують додаткових методів очищення. Коли до сірководню додають смолу (Amberlyst A-26, OH^-), отримують тритіокарбонат на носії, який після додавання галогенідів перетворюється на симетричні тритіокарбонати (Схема 1.18). За проходженням реакції можна легко слідкувати по зміні кольору. Недоліком цього методу є використання великого надлишку сірководню [34].

Схема 1.18



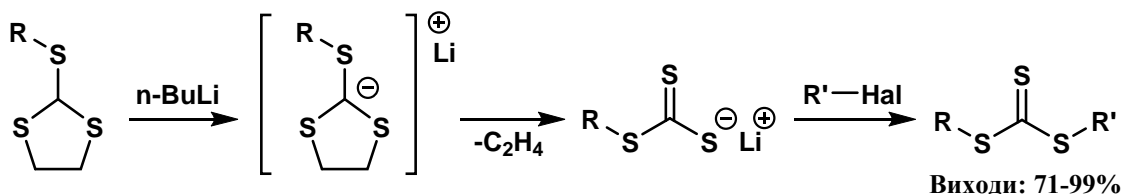
Реакції крос-сполучення дозволяють легко синтезувати велике різноманіття симетричних гетероциклічних похідних тритіокарбонатів [35]. Вихідні речовини комерційно доступні і мають низьку токсичність. Проте, як і більшість реакцій сполучення, вона потребує більш високої температури (Схема 1.19).

Схема 1.19



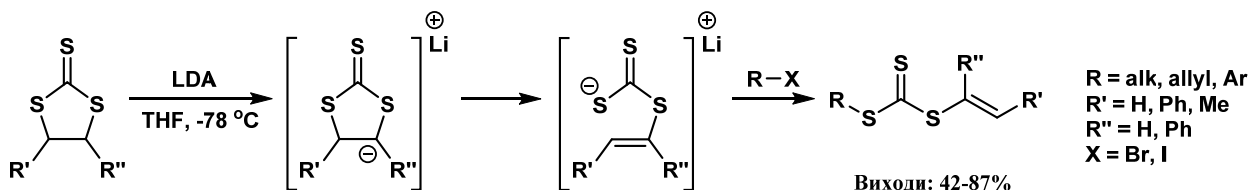
Нестандартний метод одержання тритіокарбонатів був запропонований у 1981 році [36]. Дані сполуки були синтезовані літіюванням 2-алкіл-, або 2-арилтіо-1,3-дитіоланів, які після елімінування етилену перетворюються на алкіловані аніони тритіокарбонатів, що далі реагують з алкіл-, арилгалогенідами (Схема 1.20). Таким методом було отримано багато нових сполук з досить високими виходами. Недоліком є синтез вихідних речовин, який часто є багатостадійним та непростим.

Схема 1.20



Циклічні п'ятичленні тритіокарбонати також можна перетворити алкілвінільні тритіокарбонати за допомогою літійорганічних речовин (Схема 1.21). Як і в більшості методів синтезу, виходи падають зі збільшенням стеричних утруднень як у самому циклі, так і в алкілюючих агентах [37].

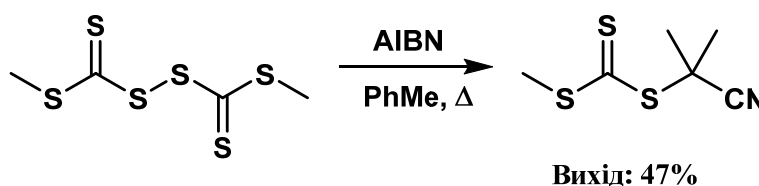
Схема 1.21



1.3.3. Синтез тритіокарбонатів за допомогою AIBN

Зазвичай даний реагент використовується як ініціатор у реакціях полімеризації. Проте науковці використали AIBN для синтезу тритіокарбонатів виходячи з біс(тіокарбоніл)дисульфідів (Схема 1.22). Одержані речовини можна в подальшому використовувати як RAFT агенти в реакціях полімеризації акрилатів (ММА, нБА), так як у них уже наявна 2-ціанопропільна відхідна група [38].

Схема 1.22



Отже, існує велика кількість методів синтезу тритіокарбонатів. Проте майже відсутня інформація про симетричні тритіокарбонати із третинними замісниками, або виходи цих речовин мінімальні. Хоча найбільш привабливим для їх потенційного синтезу є використання тіолів та TCDI, тому що цей метод поєднує відносну дешевизну реагентів, та велике різноманіття похідних, які можуть використовуватися для синтезу.

Також є обмежена кількість публікацій про третинні ціангідрини, що можуть відігравати основну роль у синтезі потенційних RAFT агентів на основі тритіокарбонатів. Створення нових простих методик може сприяти поверненню уваги такому важливому класу сполук, так як нинішні базуються на статтях 70-х або 90-х років минулого століття.

2. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

Метою роботи є синтез нового RAFT агенту для полімеризації акрилатів. Для розробки нової сполуки ми досліджували стандартну структуру агентів (Рис. 2) [39].

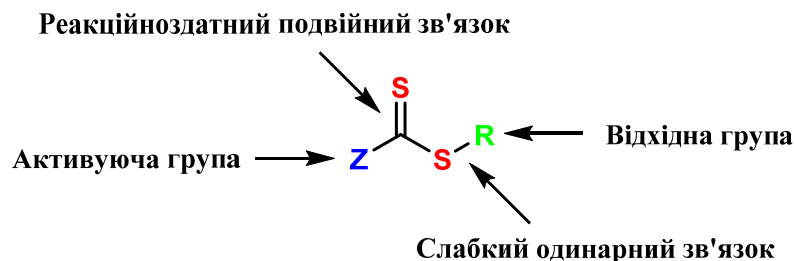


Рис. 2. Структура RAFT агентів

На основі багатьох досліджень розроблена схема, яка допомагає обрати необхідний агент для відповідного мономеру (Рис. 3) [40].

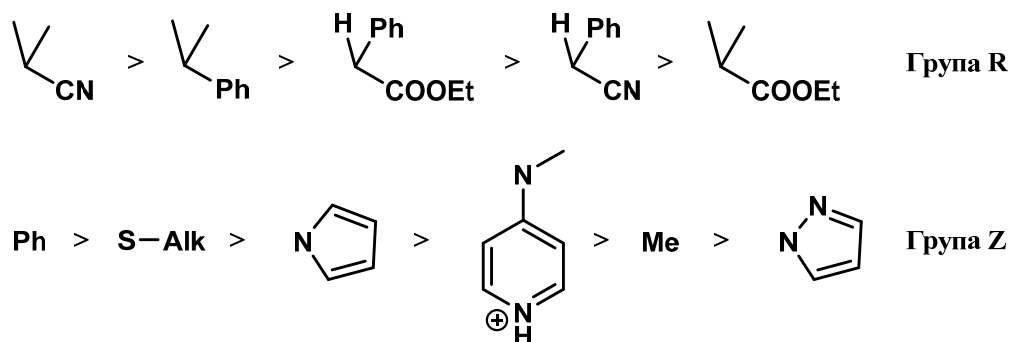


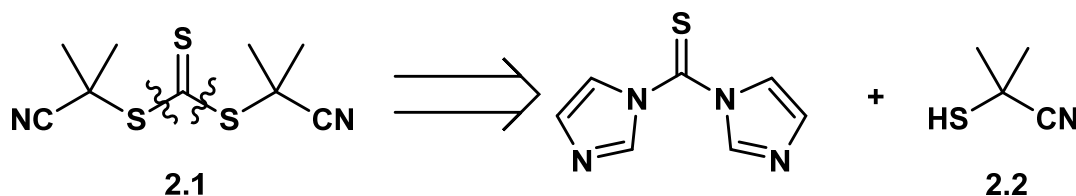
Рис. 3. Схема для підбору замісників RAFT агенту для полімеризації MMA

Так як ми хочемо розробити симетричний тритіокарбонат, то $Z = SR$, а найкраща група R – це 2-ціанопропіл. Отже, бажана сполука – біс(2-ціанопропан-2-іл) карбонотритіоат.

2.1. Ретросинтетичний аналіз

З огляду на всі літературні джерела по синтезу тритіокарбонатів, а особливо симетричних, ми обрали реакцію тіолу з TCDI (1,1'-тіокарбоніл діїмідазол) (Схема 2.1). Проблема всіх методик полягає у стеричних утрудненнях реагентів, тому частіше за все там використовують вторинні, або первинні тіоли чи алкіл-, арилгалогеніди. Проте підбравши правильні умови ми розраховували на проходження реакції, навіть якщо виходи будуть не дуже високими.

Схема 2.1



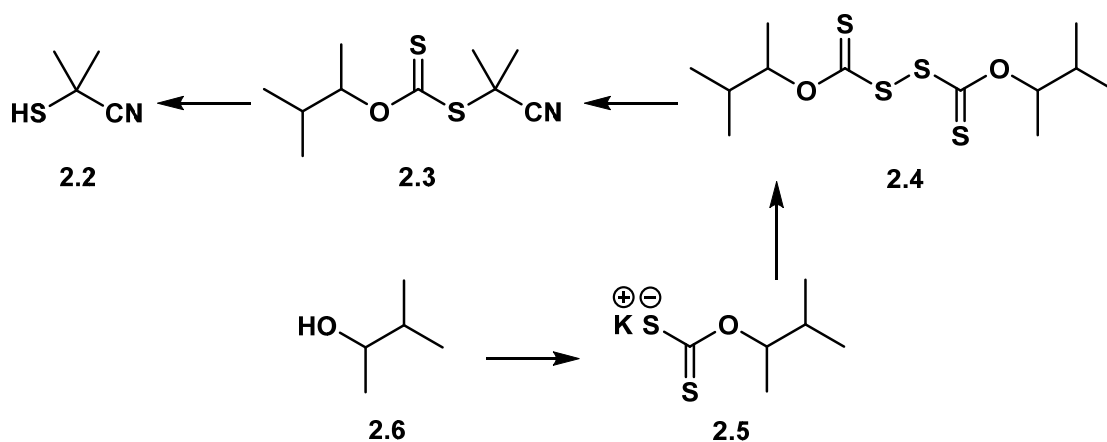
Наступна перешкода – це синтез тіоціангідрину **2.2**. Ця речовина описана в літературі, проте синтез дуже складний, багатостадійний та небезпечний. Тому ми вирішили розробити принципово інший підхід – застосування реакції Чугаєва. Зазвичай, ця реакція використовується для синтезу алкенів [41], але в деяких випадках з її допомогою отримують тіоли [42].

Таким чином ми перейшли до сполуки **2.3** – ксантату. Так як реакція Чугаєва не надто досліджена в цій області, підбір ксантату, який буде розкладатися саме так як потрібно, виявився непростим.

Наступний етап знову ускладнювала 2-ціанопропільна група, так як стандартна реакція дитіокарбонату з 2-бром-2-метилпропанонітрилом не проходила. Тому було вирішено використати АІБН та відповідний ксантогендисульфід **2.4**, який має слабкий зв'язок S-S.

Надалі використовувалися стандартні методи, **2.4** синтезували окисненням йодом, а дитіокарбонат **2.5** – реакцією спирту **2.6** з сірковуглецем (Схема 2.2).

Схема 2.2



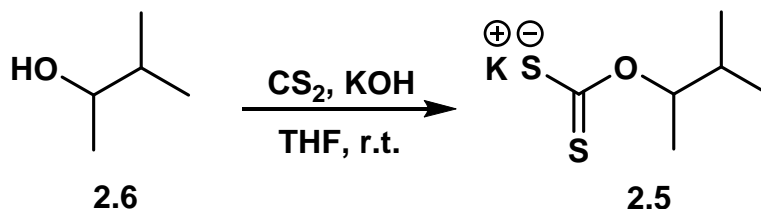
2.2. Синтез біс(2-ціанопропан-2-іл) карбонотритіоату (2.1)

Для підтвердження ретросинтетичної схеми був проведений синтез сполуки **2.1**.

2.2.1. Синтез О-(3-метилбутан-2-іл) карбондитіоату калію (2.5)

Першим прекурсором був синтезований дитіокарбонат **2.5** (Схема 2.3). Ми виходили з 3-метилбутан-2-олу (втор-ізоамілового спирту). Після перевірки ряду різних розчинників, ми зупинили свій вибір на тетрагідрофурані. Так як у реакції використовується гідроксид калію, що не розчиняється у ТГФ, використовувати необхідно дрібний порошок, а не гранули, так як це пришвидшить реакцію за рахунок більшої поверхні.

Схема 2.3



Так як CS_2 є досить небезпечною сполукою, то реакція проводилась у інертній атмосфері аргону. Спочатку в сухий ТГФ додавали спирт і гідроксид калію, а потім сірковуглець. Суміш залишали на ніч і зупиняли реакцію після повного розчинення гідроксиду калію.

Після завершення реакції випаровували ТГФ, додавали пентан і фільтрували осад червоного кольору. Після висушування пентану була отримана чиста речовина у формі червоних кристалів.

На спектрі ми бачимо 2 сигнали з інтенсивністю в 1 протон, з мультиплетністю відповідно: квінтет (С-Н, який знаходиться біля Оксигену) та октет (інший С-Н); а також 1 сигнал з інтенсивністю в 3 протони, який проявляється дублетом (метильна група) та 1 сигнал з інтенсивністю в 6 протонів (дублет, при більш високій роздільній здатності можна побачити дублет дублетів з низькою константою спінової взаємодії) (Рис.4).

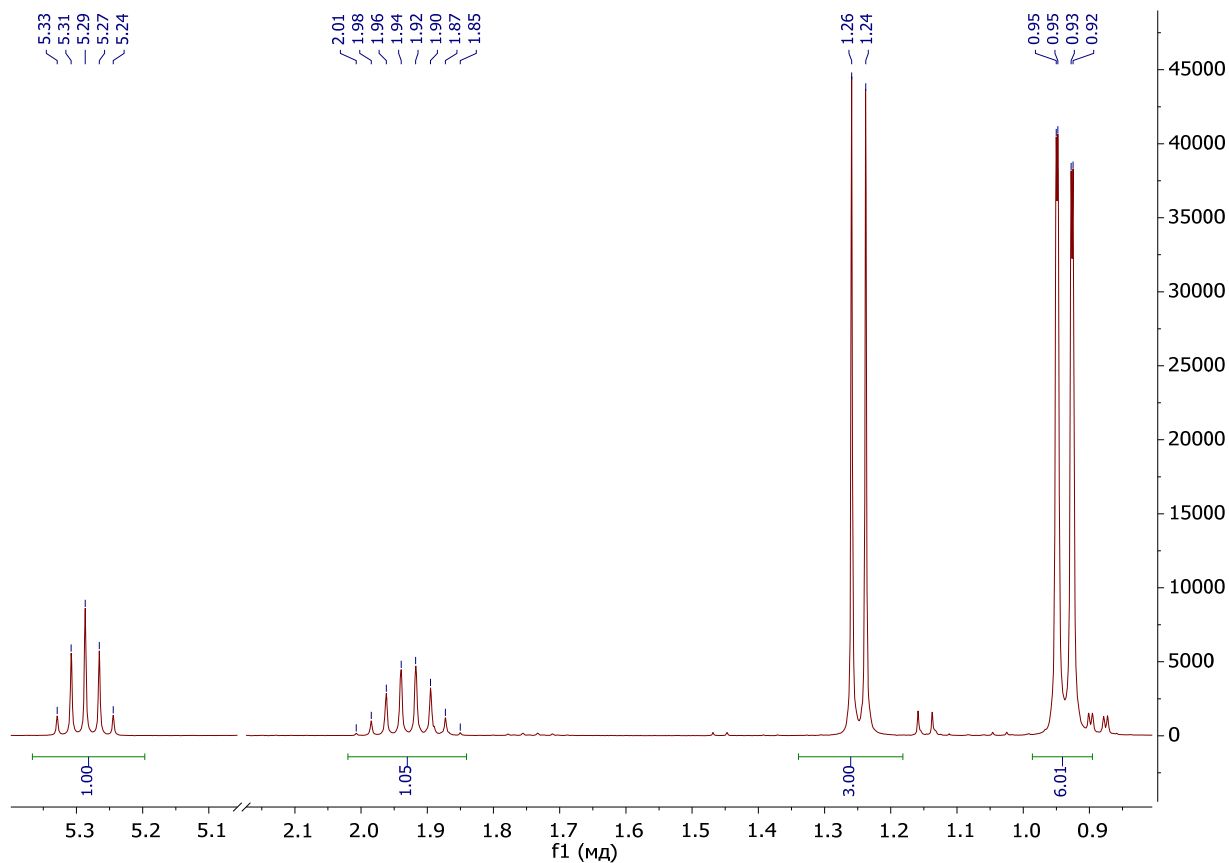
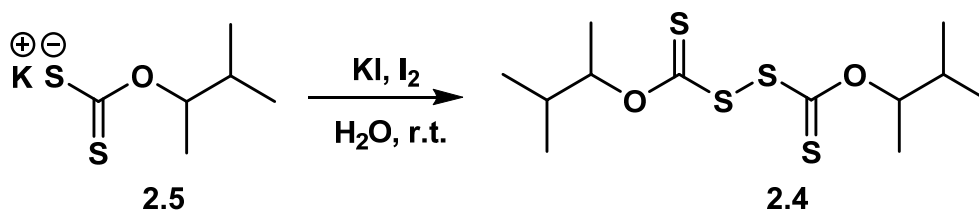


Рис. 4. Фрагмент спектру ^1H ЯМР сполуки **2.5**

2.2.2. Синтез (3-метилбутан-2-іл)ксантогендисульфіду (**2.4**)

Наступний етап полягав у "димеризації" вихідної молекули, що досягається окисненням **2.5** (Схема 2.4). Дана реакція дуже чутлива до змін умов, тому правильний підбір кількостей окисника відігравав основну роль.

Схема 2.4



Речовину **2.5** розчиняли у необхідній кількості води, і по краплях додавали водний розчин KI та I_2 при кімнатній температурі. Важливою є швидкість додавання, так як при інтенсивному внесенні розчину утворювалися побічні продукти, а вихід цільової речовини був низьким.

Зміна кольору з жовтого на чорний свідчить про закінчення реакції (весь йод прореагував). Надлишок йоду нейтралізували тіосульфатом натрію.

На спектрі видно залишок води та невелику кількість домішок. Проте сполука має задовільну чистоту одразу після виділення. Не дивлячись на те, що протонні групи залишилися аналогічними сполуці **2.5**, їх зсув якісно говорить про проходження реакції (Рис.5).

Спостерігається також ускладнення деяких сигналів. Квінтет перетворився в мультиплет, у якому важко встановити розщеплення, проте можна припустити, що даний сигнал розщеплюється за рахунок взаємодії з двома еквівалентними метильними групами. Октет також ускладнився за рахунок взаємодії з метильною групою. КССВ дуже маленька, тому на двох дублетах з інтенсивностями відповідно 3 та 6 протонів розщеплення на дублет дублетів складно побачити на приладі з низькою роздільною здатністю.

У спектрах ^{13}C ЯМР присутні усі сигнали Карбонів сполуки **2.4**. Основним є сигнал Карбону тіокарбонільної групи на 207 м.ч. (Додатки).

У мас спектрі чітко спостерігається утворення цільового продукту **2.4** (100% з $[\text{M} + \text{NH}_4]^+ = 344$ а.о.м.) (Додатки).

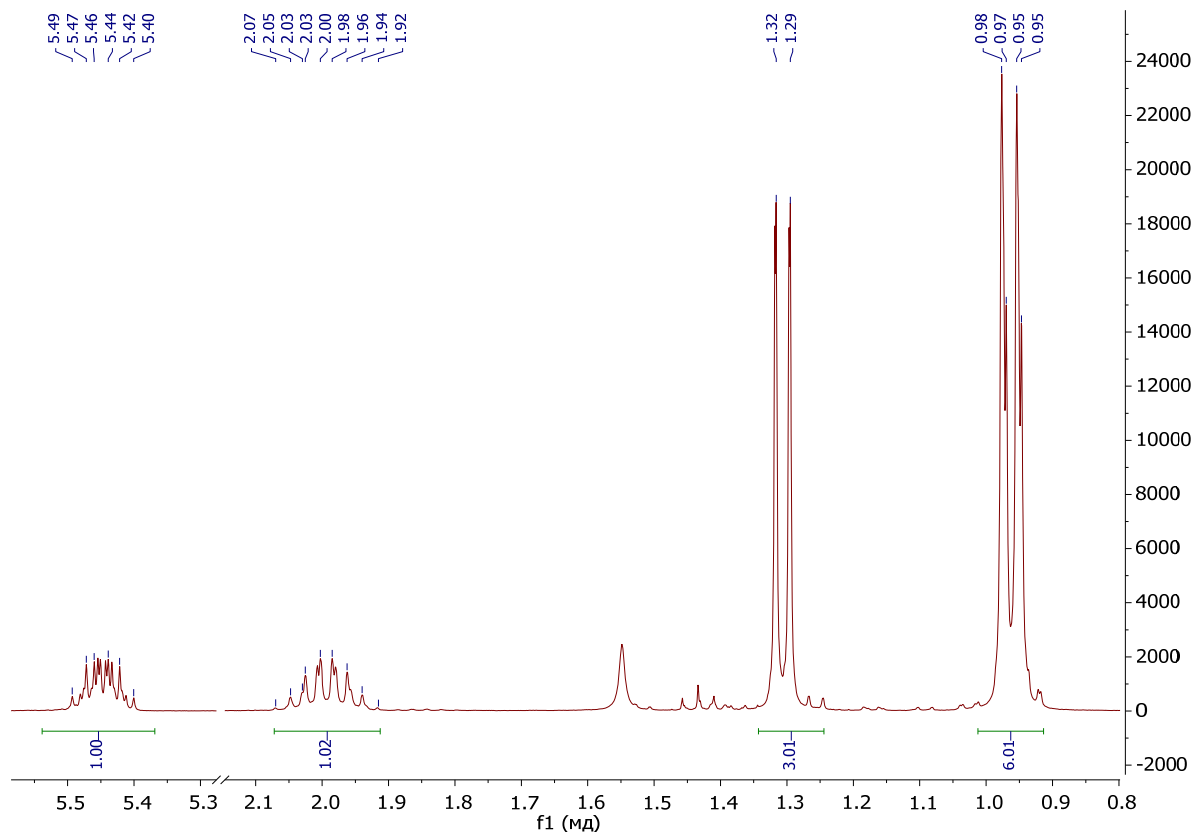
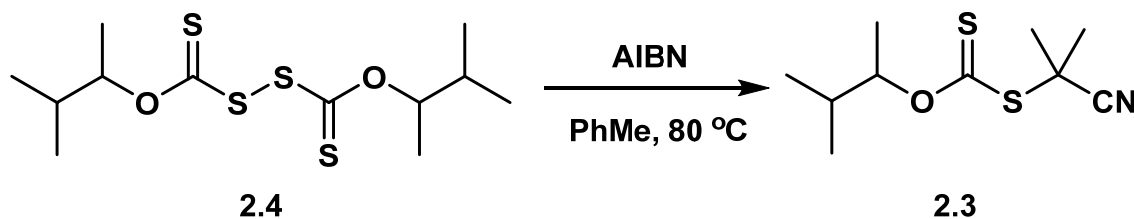


Рис. 5. Фрагмент спектру ^1H ЯМР сполуки **2.4**

2.2.3. Синтез S-(2-ціанопропан-2-іл) O-(3-метилбутан-2-іл) карбондитіоату (2.3)

Основна задача даної реакції – це розрив слабкого зв'язку S-S за допомогою АІБН, який при нагріванні дає реакційноздатні радикали. Не дивлячись на те, що АІБН продукує два радикали, а сполука **2.4** – димер, його ми все одно беремо у двократному надлишку (Схема 2.5).

Схема 2.5



Для успішного проходження даної реакції необхідно пересвідчитися в чистоті АІБН і проводити реакцію дуже ретельно в інертній атмосфері. Після того, як сполуку **2.4** та першу порцію АІБН розчинили в толуолі, розчин дегазували за допомогою інтенсивного продування аргоном. Після перемішування протягом двох годин при температурі 80 °С була додана друга порція АІБН і розчин перемішувався ще 6 годин.

Чисту речовину одержували після дворазового очищення колонковою хроматографією.

На спектрі можна спостерігати звичну картину, так як більшість протонівмісних груп залишилась з попередньої молекули, тому їх розглядати не будемо. Проте з'явився новий сигнал інтенсивністю в 6 протонів. На перший погляд здається, що це – дублет, однак подивившись на структуру сполуки **2.3** бачимо, що поряд відсутні протонівмісні групи. Тому робимо висновок, що це насправді два синглети, які нееквівалентні, так як в молекулі наявний хіральний центр (Рис.6).

У спектрах ¹³С ЯМР присутні усі сигнали Карбонів сполуки **2.3**. Карбон тіокарбонільної групи залишився на 207 м.ч., з'явилася ціаногрупа та четвертинний атом Карбону (Додатки).

У мас спектрі чітко спостерігається утворення цільового продукту **2.3** (100% з [M + NH₄]⁺ = 249 а.о.м.) (Додатки).

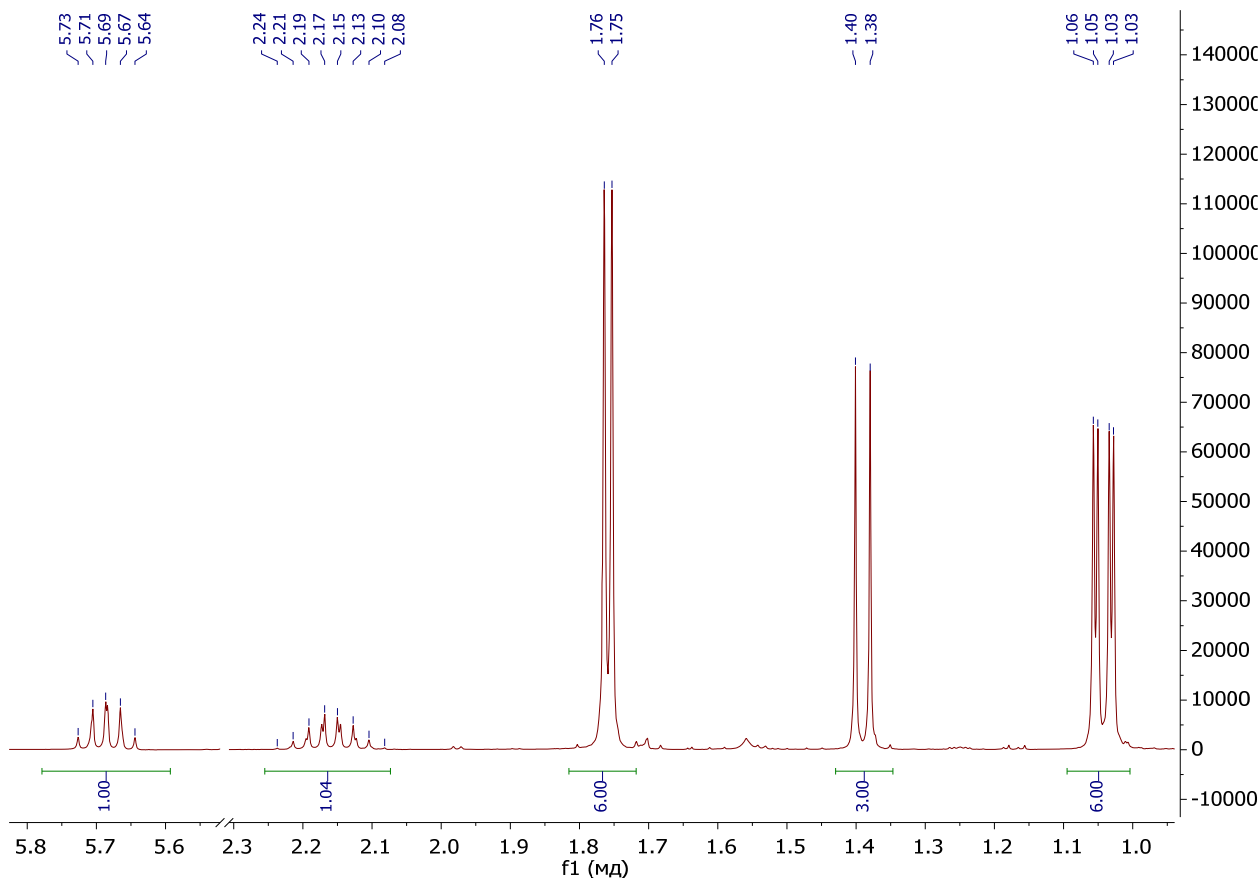
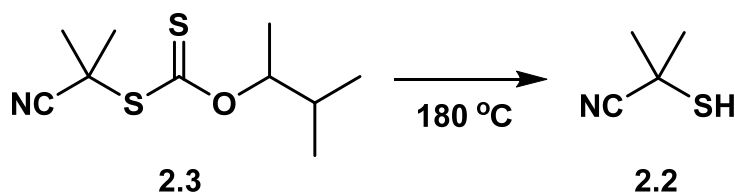


Рис. 6. Фрагмент спектру ^1H ЯМР сполуки **2.3**

2.2.4. Синтез 2-меркапто-2-метилпропаннітрилу (**2.2**)

Даний етап синтезу був найбільш складним, так як усі продукти реакції термолізу – досить леткі речовини.

Схема 2.6



Сполуку **2.3** вносили в колбу Шленка, яка під'єднувалася до вакуумного насосу і проміжної пастки, що була опущена в посудину Дьюара, наповнену рідким азотом. Чергуючи нагрівання та охолодження з вмиканням вакуумного насосу чисту речовину **2.2** вдавалося одержати в пастці з дуже високим виходом.

Реакцію зупиняли, коли жовта рідина в колбі зникала і залишався чорний осад. Одержана сполука **2.2** мала надзвичайно сильний неприємний

запах.

На спектрі ми бачимо 1 сигнал з інтенсивністю в 6 протонів, який проявляється дублетом; а також 1 сигнал з інтенсивністю в 1 протон (виглядає як триплет, проте насправді є гептетом, так як розщеплюється на двох метильних групах) (Рис.7).

У спектрі ^{13}C ЯМР бачимо сигнал ціаногрупи в області 123.5 м.ч., четвертинний атом Карбону при 32.4 м.ч та сигнал Карбонів метильних груп при 31.4 м.ч., що чітко відповідають сполуці **2.2** (Додатки).

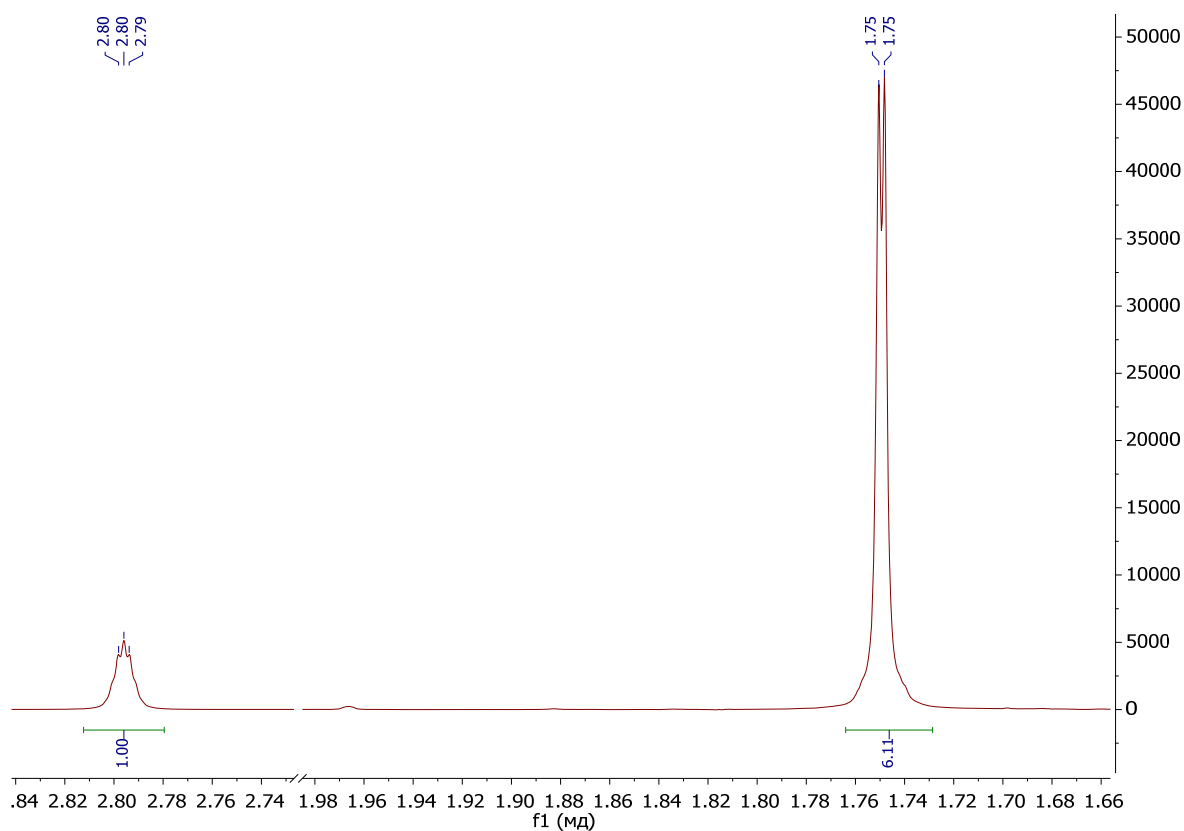


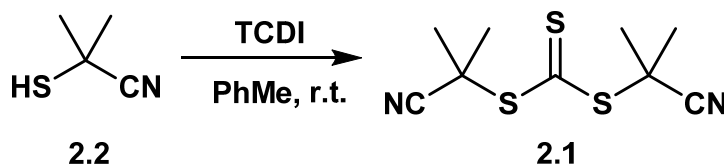
Рис. 7. Фрагмент спектру ^1H ЯМР сполуки **2.2**

2.2.5. Синтез біс(2-ціанопропан-2-іл) карбонотритіоату (2.1)

Останній етап синтезу також був складним, проте це стосувалося не проведення реакції, а знаходження оптимальних умов. Як було згадано вище, проблема реакції третинних тіолів з TCDI полягає в стеричних утрудненнях. Тому найчастіше відбувається монозаміщення, або реакція взагалі не проходить. За логікою, необхідно брати 2 еквіваленти тіолу і 1 еквівалент TCDI (стехіометрично), але в такому випадку цільова речовина не

утворювалася. Найкращих результатів вдалося досягти при взятті 1.5 еквівалентів TCDI на 1 еквівалент тіолу. Зрозуміло, що навіть стехіометрично реакція не буде давати тритіокарбонат з високим виходом, проте для такого випадку 20% були також дуже непоганими (Схема 2.7).

Схема 2.7



Реакцію проводили в інертній атмосфері. До суспензії TCDI в толуолі по краплинах додавали розчин **2.2** в толуолі. Після перемішування протягом півгодини розчин фільтрували та випаровували толуол.

Суміш продуктів розділяли за допомогою колонкової хроматографії. Потрібну фракцію розчиняли в мінімальній кількості хлороформу і додавали надлишок пентану, що призводило до поступового випадіння кристалів чистої сполуки **2.1**.

На ^1H ЯМР спектрі ми бачимо лише один сигнал у формі синглету з інтенсивністю в 12 протонів (Рис.7). Складність аналізу та доведення будови даної речовини полягає у відсутності інших протонівмісних груп, тому були проведені інші аналізи.

За допомогою спектра ^{13}C ЯМР ми бачимо всі чотири типи сигналів Карбонів (Рис.8). Карбон тіокарбонільної групи дає сигнал при 211 м.ч., сигнал нітрильної групи залишився при 120 м.ч. Четвертинний атом Карбону проявляється при 43 м.ч. (змістився в слабке поле порівняно з тіолом), а сигнали Карбонів метильних груп – при 27 м.ч. Проте і ці дані не можуть стовідсотково довести структуру.

У мас спектрі чітко спостерігається утворення цільового продукту **2.1** (100% з $[\text{M} + \text{NH}_4]^+ = 262$ а.о.м., або $[\text{M} + \text{H}]^+ = 245$ а.о.м.) (Додатки).

Для того, щоб відкинути будь-які сумніви був проведений рентгеноструктурний аналіз, на якому чітко видно бажана структура сполуки **2.1** (Додатки).

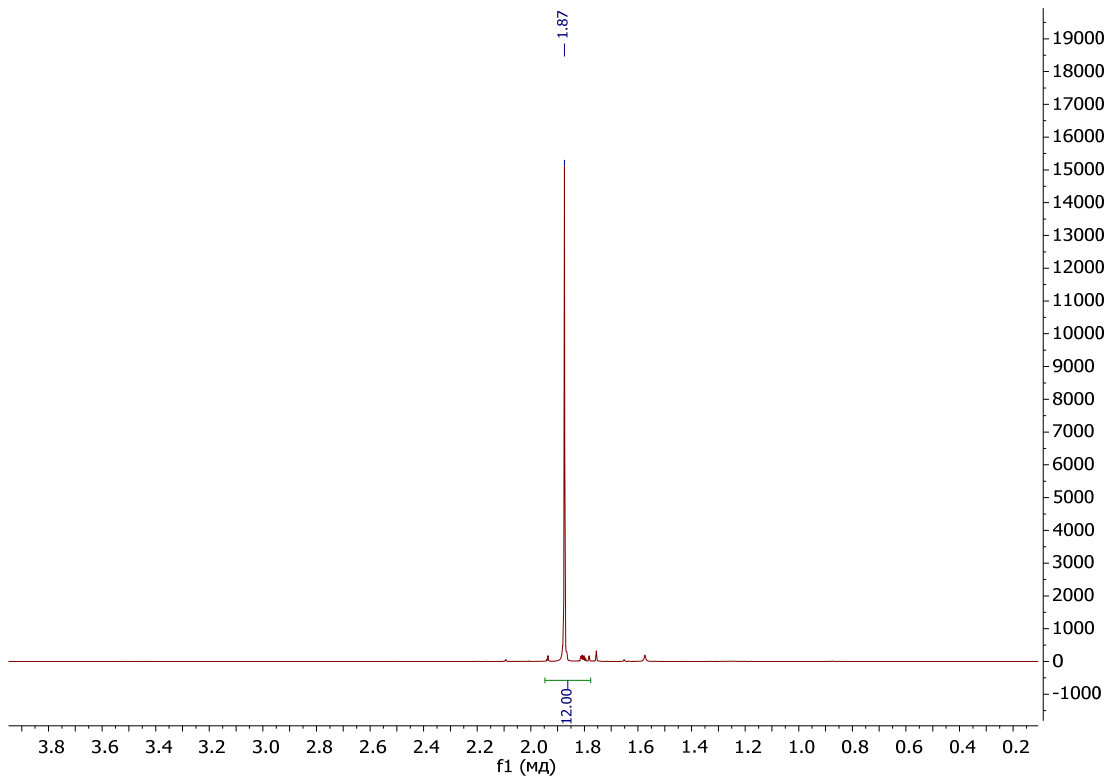


Рис. 7. Фрагмент спектру ^1H ЯМР сполуки **2.1**

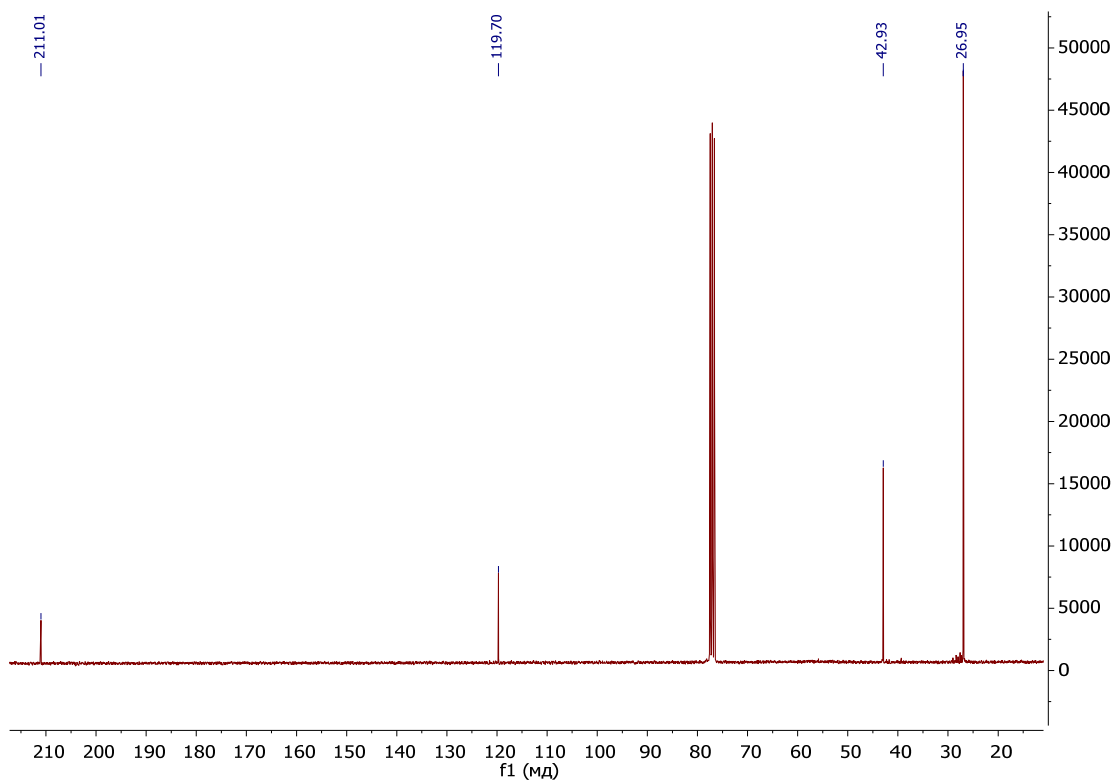


Рис. 8. Фрагмент спектру ^{13}C ЯМР сполуки **2.1**

2.3. Застосування біс(2-ціанопропан-2-іл) карбонотритіоату (2.1) у реакціях полімеризації

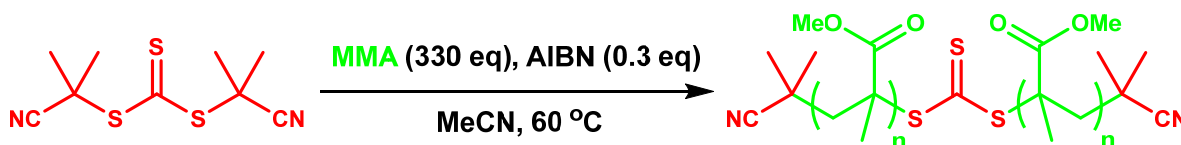
Після успішного синтезу тритіокарбонату **2.1** йому було призначена назва TTCSI, яка буде використовуватися в подальшому.

Щоб дослідити синтез триблоккополімерів, ми спочатку вирішили перевірити активність RAFT агенту на кожному з мономерів. Таким чином, нам вдалося оптимізувати методи та умови подальшого синтезу триблока. Хоча активність полі-RAFT агентів зазвичай вище, ніж у чистого тритіокарбонату, ми припускаємо, що зміни будуть несуттєвими. Тому ми спочатку також синтезували середній (м'який) блок і вивчали його окремо, не витрачаючи полі-RAFT агенту, щоб зберегти його для подальших досліджень.

2.3.1. Полімеризація метилметакрилату

Перш за все була досліджена кінетика даної реакції для стандартної кількості мономеру (330 еквівалентів) (Схема 2.8).

Схема 2.8



Таким чином ми змогли оцінити ефективність агенту при різному часі проходження реакції (Таблиця 1).

Таблиця 1.

Час, год	Конверсія, % ^[a]	M	M	Đ (M _w /M _n) ^[b]
----------	-----------------------------	---	---	--

^a Визначено за допомогою ¹H ЯМР, ^b Визначено за допомогою SEC у ТГФ

(за стандартом ПММА)

Теоретичну середньочислову молярну масу ми визначали за формулою:

$$M$$

Як і очікувалося, конверсія сповільнювалася з часом реакції, а дисперсність значно зменшувалася. Важливим фактом є те, що різниця між теоретичною і реальною масою полімеру дуже незначна (у межах похибки приладу). Форма піків на хроматограмі свідчить про відсутність побічних реакцій або переносу ланцюга на розчинник, а їх звуження – на зниження дисперсності (Рис.9).

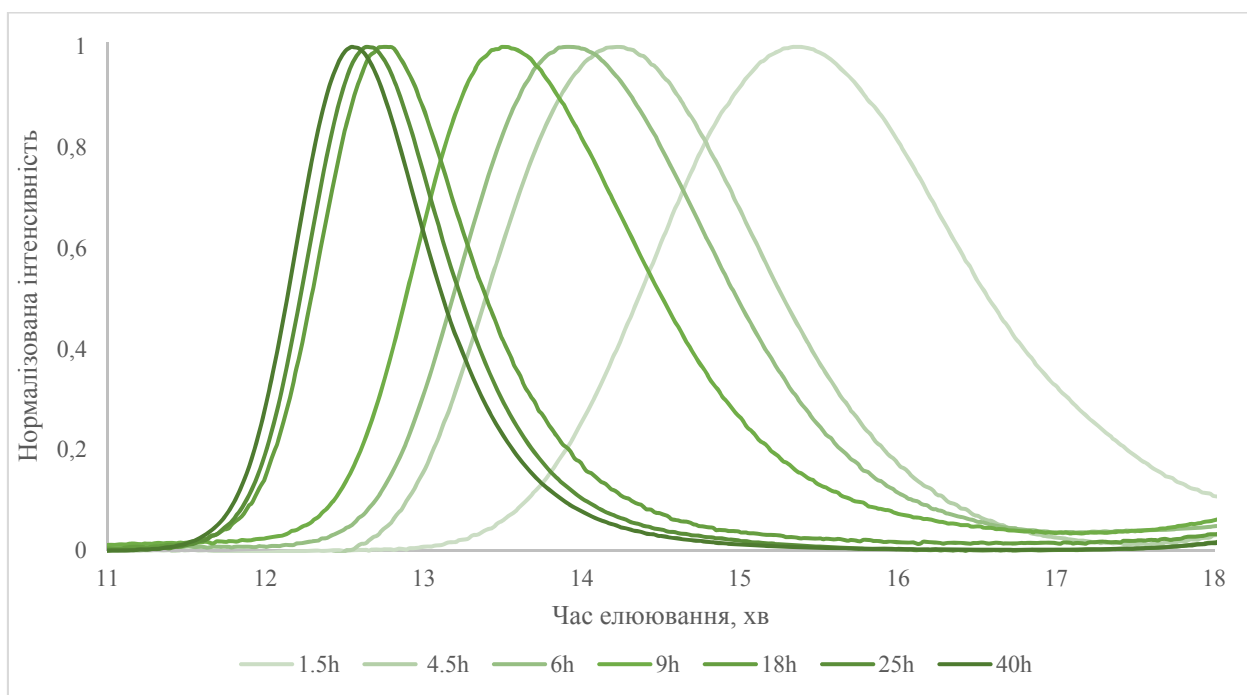


Рис.9. Хроматограма зразків реакції полімеризації MMA

Сукупність усіх даних а також зниження дисперсності за степеневим розподілом можна побачити на Рис.10.

Після одержання цих результатів ми змогли успішно масштабувати синтез ПММА з цільовою масою 30 кДа, беручи 530 еквівалентів мономеру та проводячи реакцію протягом 19 годин. А також провели аналогічну реакцію в масі протягом 17 годин і одержали ПММА з молярною масою близько 55 кДа.

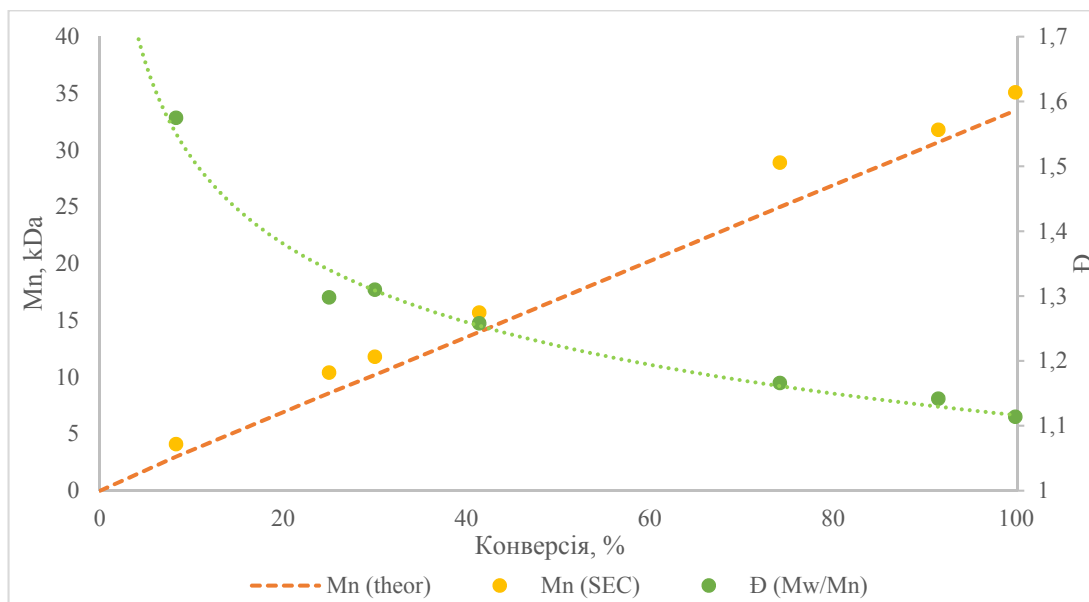
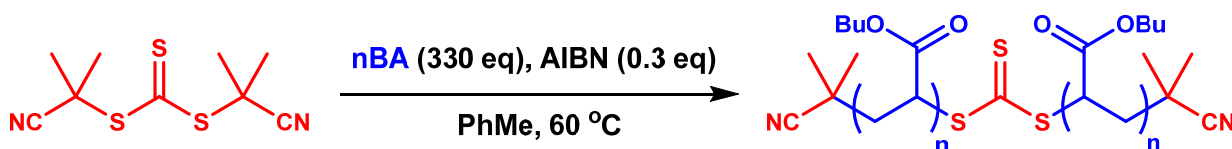


Рис.10. Порівняльна діаграма для полімеризації MMA

2.3.2. Полімеризація н-бутилакрилату

Аналогічно попередньому досліді, спершу була досліджена кінетика даної реакції для стандартної кількості мономеру (330 еквівалентів) (Схема 2.9).

Схема 2.9



При проведенні серії реакцій з різним часом їх проходження ми змогли оцінити ефективність RAFT агенту для даного мономеру (Таблиця 2).

Можна помітити, що, на відміну від метилметакрилату, бутилакрилат має час індукції, протягом якого полімеризація не відбувається. Проте далі реакція проходить набагато швидше, ніж для MMA. Інша цікава відмінність полягає в тому, що дисперсність досягає мінімуму не наприкінці реакції, а при 70% конверсії.

Таким чином, найкращі результати можуть бути отримані лише при неповній конверсії. Це, звичайно, не найкращий варіант для промислового синтезу, але для лабораторного дослідження ми можемо використовувати ці умови для одержання полімерів найвищої якості.

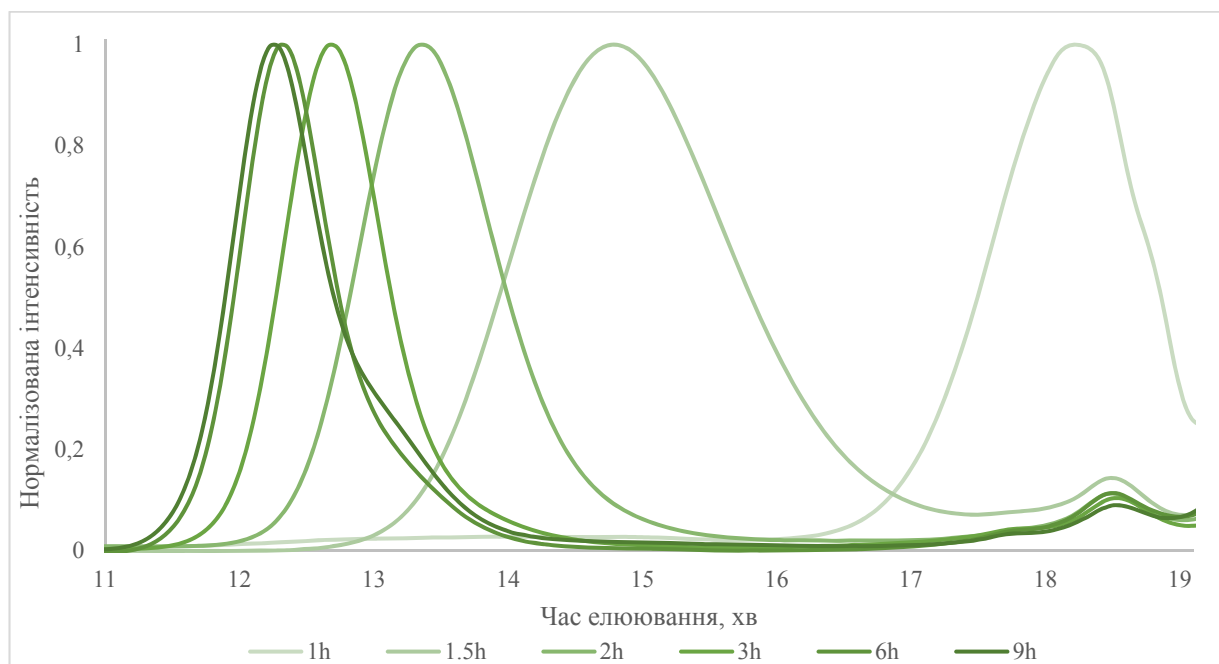
Таблиця 2.

Час, год	Конверсія, % ^[a]	M	M	Đ (Mw/Mn) ^[b]
1	2.0	1.1	0.9	1.183
1.5	18.0	7.9	8.5	1.222
2	42.3	18.3	20.8	1.114
3	68.2	29.3	32.5	1.082
6	88.2	37.8	38.8	1.099
9	94.3	40.4	39.4	1.109

^a Визначено за допомогою ¹H ЯМР, ^b Визначено за допомогою SEC у ТГФ

(за стандартом ПММА, який був перерахований за допомогою коефіцієнтів Марка-Хаувінка-Куна-Сакуради (МХКС) [43])

Основним фактором, що спричиняє ріст дисперсності наприкінці реакції, ми вважаємо перенесення ланцюга на розчинник (толуол). Це можна чітко побачити на хроматограмі (Рис.11)

**Рис.11.** Хроматограма зразків реакції полімеризації нБА

2.3.3. Вплив температури, ініціатору та концентрації розчинника на полімеризацію н-бутилакрилату

Після того, як була знайдена проблема передачі ланцюга на розчинник,

ми вирішили дослідити вплив температури та концентрації толуолу на проходження реакції.

Щоб краще оцінити вплив ми також змінили умови для цього досліду, беручи тільки 0.1 еквівалент ініціатору (замість 0.3 еквівалента) і 800 еквівалентів мономеру (замість 330). Реакція проходила 7 годин. Результат показав, що наявність толуолу становить серйозну проблему для одержання якісного полімеру, яка збільшується при підвищенні кількості розчинника та температури (Рис. 12).

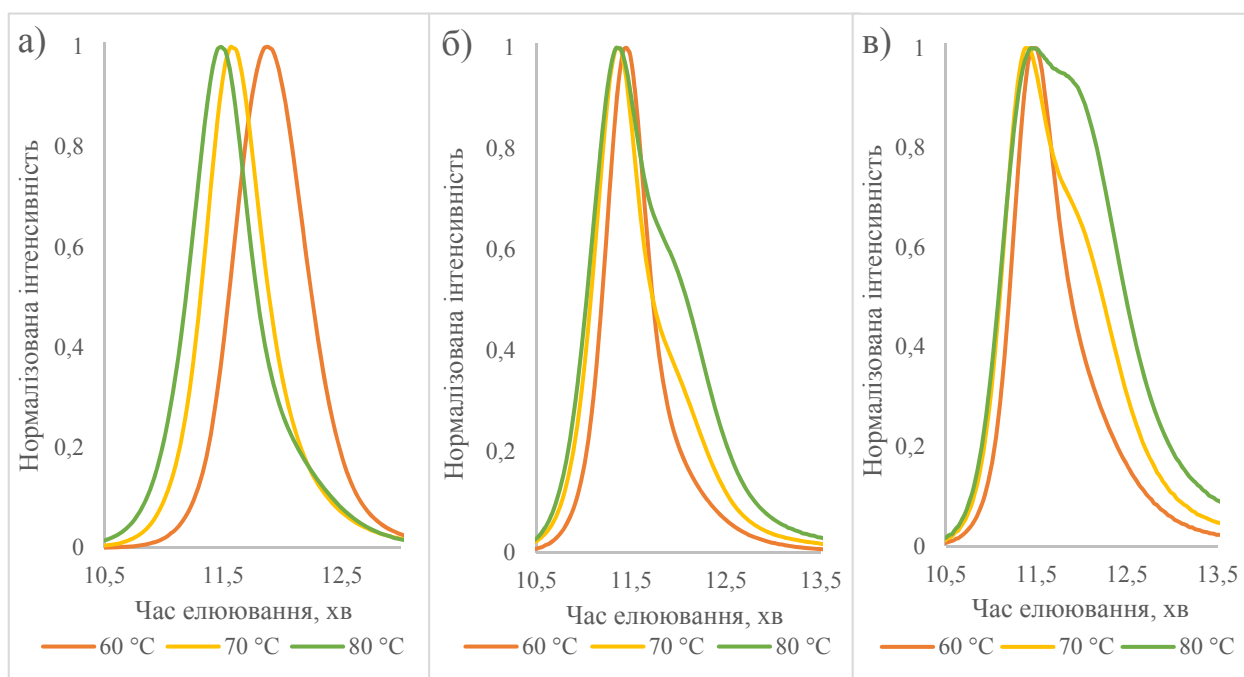


Рис.12. Хроматограми зразків реакції полімеризації нБА в масі (а) та толуолі (23 wt.% (б) і 50 wt.% (в))

Цікаво відмітити, що при низькій концентрації толуолу реакція проходить швидше, ніж у масі та при більшому розбавленні:

$$\Gamma(23\text{wt.}\%) > \Gamma(\text{без розчинника}) > \Gamma(50\text{wt.}\%)$$

До того ж, у всіх випадках при підвищенні температури відбувалося зростання конверсії та дисперсності. Однак молярні маси збільшувалися тільки у випадку полімеризації в масі, що не здається дивним після дослідження хроматограми і розуміння того, що відбувається перенесення ланцюга на розчинник (Рис.13).

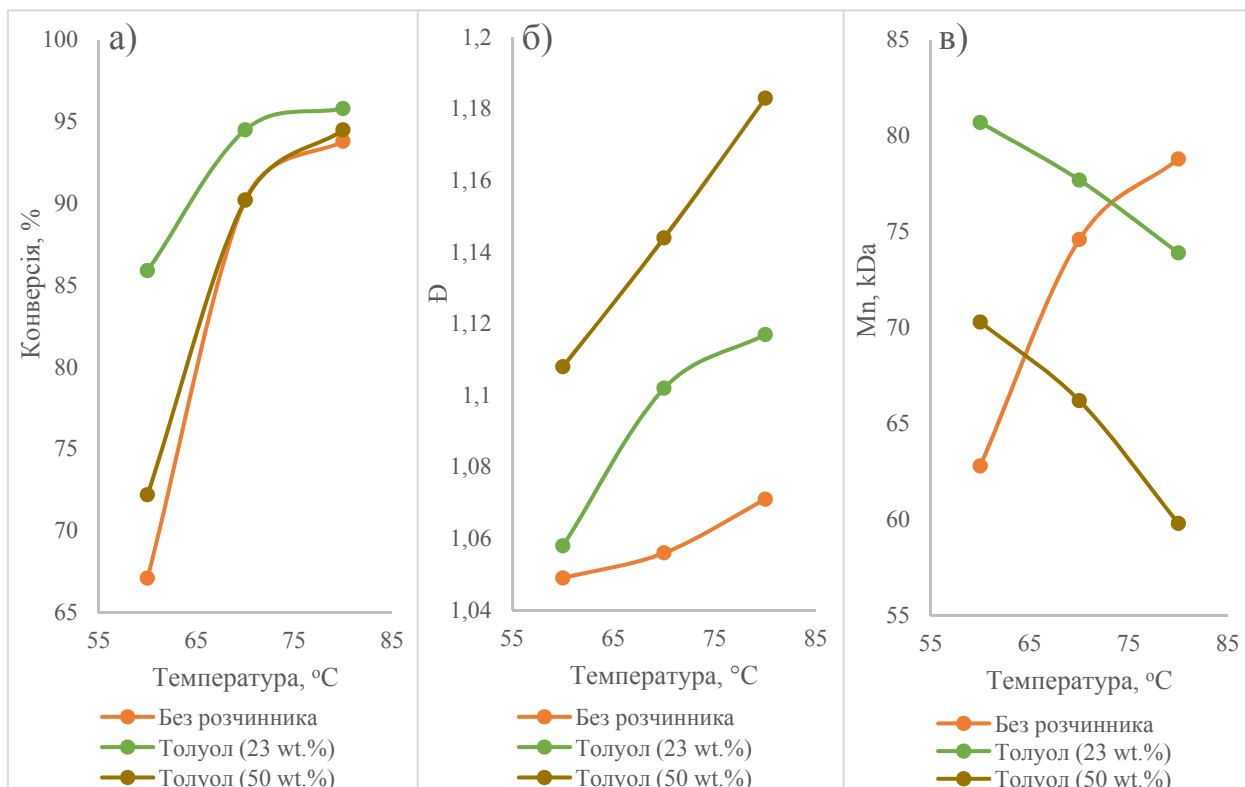


Рис.13. Залежність конверсії (а), дисперсності (б) та молярної маси (в) від температури

Після проведених дослідів можна впевнено сказати, що температура 60 °C є оптимальною для проведення даної реакції. Ми також провели додаткові полімеризації протягом 24 годин при тих самих концентраціях при 60 °C і побачили, що перенесення ланцюга на толуол стає ще більш значним (Рис. 14). Таким чином, для синтезу триблоку найкращої чистоти і низької дисперсності краще використовувати полімеризацію в масі.

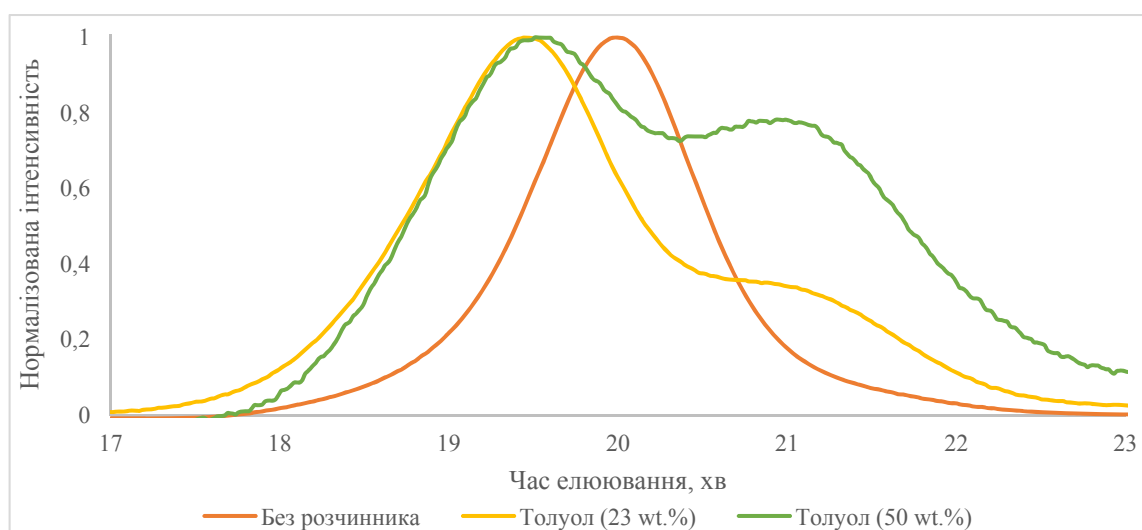


Рис.14. Хроматограма зразків реакції полімеризації нБА (60 °C, 24 год.)

Наступний крок – знаходження найкращих умов для синтезу триблоку з початковою масою ПММА 55 кДа. Зазвичай, для одержання термопластичних еластомерів використовують співвідношення 2:5 для полімерних ланцюгів (1 жорсткий – 5 м'яких – 1 жорсткий). Тому в даному випадку цільова маса бутилакрилату становить близько 135 кДа.

Враховуючи, що конверсія значно сповільнюється в кінці реакції, а також необхідність приймати додаткову кількість мономеру в якості розчинника, ми вирішили спробувати провести реакцію з 1500 еквівалентами бутилакрилату. Таким чином, 70% конверсії дадуть нам полімер бажаної маси, а залишки бутилакрилату, що не прореагував, можна видалити простим випаровуванням.

Крім того, ми вирішили порівняти стандартний ініціатор (АІБН) з більш активним аналогом (V-70: 2,2'-азобіс(4-метокси-2,4-диметилвалеронітрил)), який використовується при 30 °С. Таким чином, можна вдвічі зменшити температуру полімеризації, що є досить значним для промислових масштабів.

Таблиця 3.

Час, год	Конверсія, % ^[a]	М	М	Đ (Mw/Mn) ^[b]	Ініціатор
1	1.0	2.1	2.9	1.451	
1.5	6.1	11.6	10.1	1.490	
8	55.7	103.5	117.2	1.076	АІБН
13	67.5	125.4	138.9	1.066	
24	83.5	155.1	156.7	1.065	
1	1.0	2.2	.9		
1.5	7.0	14.0			
3	28.8	56.7			V-70
8	67.9	133.4			
24	86.0	168.9			

^a Визначено за допомогою ¹H ЯМР, ^b Визначено за допомогою SEC у ТГФ

(за стандартом ПММА, який був перерахований за допомогою коефіцієнтів МХКС)

Дані в Таблиці 3 наочно показують, що активність каталізатора V-70 дійсно вища навіть при 30 °С, хоча в обох випадках знову наявний час індукції, коли полімеризація тільки починається, а дисперсність у цій точці досить

висока. Однак далі результати значно покращуються. Для обох каталізаторів було встановлено час конверсії 70%, що становить 13 годин для АІБН (67.5%) та 8 годин для V-70 (67.9%). Тим не менш, дисперсність в обох випадках відрізняється незначно (в межах похибки пристрою); тому ми вважаємо, що краще застосовувати стандартний ініціатор (АІБН) з огляду на його дешевизну та легкість використання.

Зменшення дисперсності чітко видно на хроматограмах (Рис.15), а симетрія та вузькість піків доводить, що реакція полімеризації проходить без утворення жодних побічних продуктів.

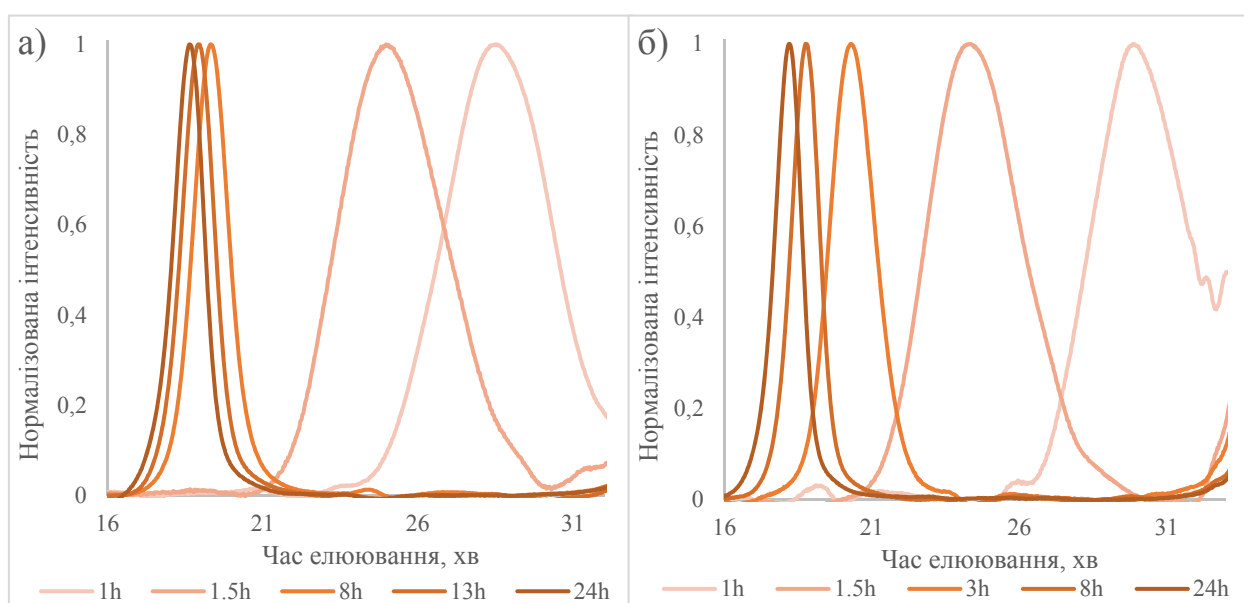
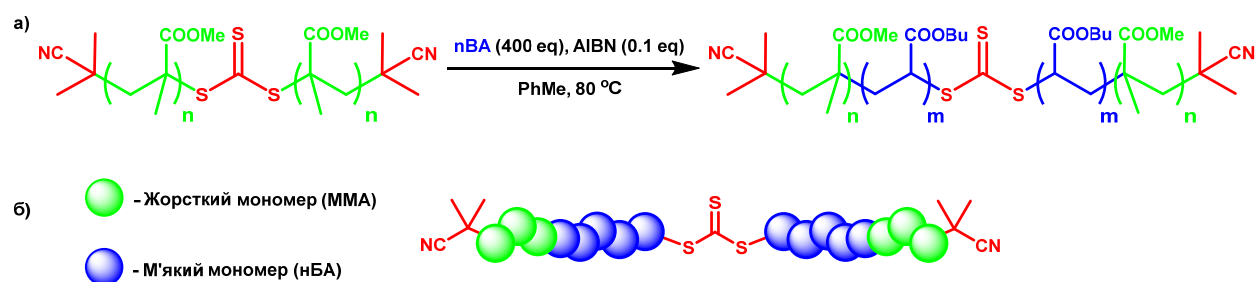


Рис.15. Хроматограми зразків реакції полімеризації нБА з АІБН (а) та V-70 (б)

2.3.4. Блок кополімеризація ПММА-б-ПнБА-б-ПММА

Для того, щоб перевірити правдивість попередніх тверджень, триблок синтезували при високій температурі (80 °С) та в толуолі (Схема 2.10).

Схема 2.10



То ж ми почали з низькомолекулярного ПММА (близько 30 кДа) та

невеликої кількості мономеру (400 еквівалентів). Результати реакції показали успішне нарощування ланцюга полімеру (Таблиця 4). Уже через півгодини після початку реакції половина мономеру прореагувала (52.5%), проте навіть після 16 годин конверсія не була повною.

Таблиця 4.

Час, год	Конверсія, % ^[a]	M	M	Đ (M _w /M _n) ^[b]
0	-	-	29.7	1.173
0.2	17.0	38.6	37.1	1.167
0.5	52.5	57.0	46.5	1.188
1	62.0	62.0	48.0	1.200
1.5	70.9	66.6	48.5	1.214
3	80.3	71.5	50.1	1.195
6	85.8	74.4	49.0	1.200
16	90.1	76.6	47.3	1.225

^a Визначено за допомогою ¹H ЯМР, ^b Визначено за допомогою SEC у ТГФ

(за стандартом ПММА)

На хроматограмі можна побачити, що при реакції більше ніж три години починаються побічні процеси (збільшення дисперсності і падіння молярної маси), що включають у себе перенесення ланцюга на розчинник та внутрішньомолекулярне перенесення на полімер (так званий "backbiting") (Рис.16).

Отже, щоб уникнути побічних реакцій і синтезувати найбільш якісний триблокполімер варто застосовувати умови, які були наведені в пункті **2.3.3.**

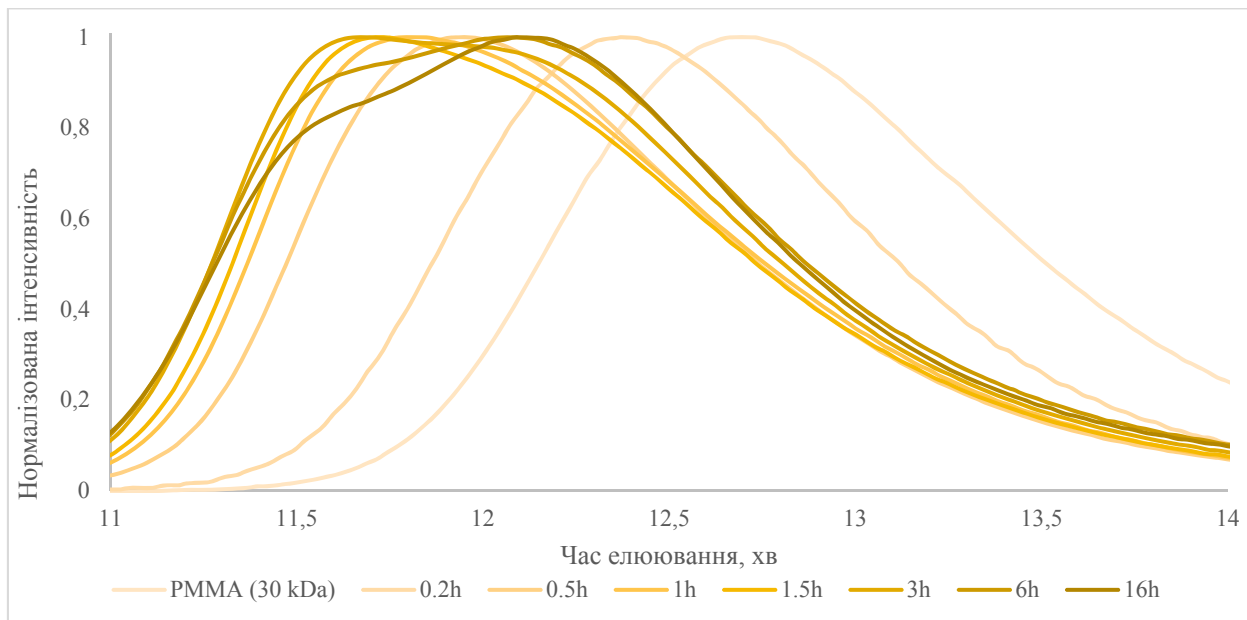


Рис.16. Хроматограма зразків реакції триблокополімеризації

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Спектри ЯМР ^1H та ^{13}C виміряні на спектрометрі Bruker AV 300 MHz на частоті 300 МГц для ^1H та 75 МГц для ^{13}C . Розчинники DMSO- d_6 , CDCl_3 та D_2O , внутрішній стандарт ТМС.

Мас-спектри були виміряні на приладі Biosystems Voyager System 4243.

Очищення за допомогою колонкової хроматографії проводилося на силікагелі (60 Å, 60-200 мкм). Контроль за ходом реакцій і чистотою синтезованих сполук проводився методом тонкошарової хроматографії на пластинках для ТШХ Merck 60 F₂₅₄.

Середньочислова (M_n) і середньовагова (M_w) молярні маси та відповідні дисперсності (D) визначалися витісною хроматографією (SEC) у системі, що складається з насоса Waters 515 HPLC, автосамплера Agilent 1260, колонкового клапанного модуля Varian ProStar 500, набору з трьох колонок Waters (Styragel Guard Column, 20 мкм, 4.6 мм × 30 мм, Styragel HR3, 5 мкм, 7.8 мм × 300 мм і Styragel HR4E, 5 мкм, 7.8 мм × 300 мм), ультрафіолетового детектору Varian ProStar 325 UV-Vis, встановленого на 290 нм, та детектору диференціального показника заломлення Wyatt Optilab rEX, де використовується тетрагідрофуран у якості елюента при швидкості потоку 1.0 мл/хв (35 °C). Система колонок була відкалібрована за стандартами ПММА (від 960 до 265 300 г/моль). Середньочислова (M_n) і середньовагова (M_w) молярні маси визначалися за допомогою програмного забезпечення Waters Empower.

Загальна методика синтезу О-(3-метилбутан-2-іл) карбондитіоату калію (2.5)

У сухий ТГФ (75 мл) додають 3-метилбутан-2-ол **2.6** (15.6 г, 0.178 моль, $\rho = 0.818 \text{ г/см}^3$), КОН (9.9 г, 0.178 моль) та CS_2 (14.1 г, 0.186 моль, $\rho = 1.266 \text{ г/см}^3$) і перемішують протягом ночі (до повного розчинення гідроксиду калію) при кімнатній температурі. Після закінчення реакції розчинник упарюють у вакуумі, а залишок фільтрують та промивають пентаном.

Таким чином одержують чистий продукт у вигляді червоних кристалів (20.6 г, 58%).

^1H ЯМР (300 МГц, D_2O) δ (м.ч.): 5.29 (quint, $J = 6.4$ Hz, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.93 (oct, $J = 6.8$ Hz, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.25 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{O})\text{CH}_3$), 0.94 (dd, $J = 6.8, 0.8$ Hz, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{O})\text{CH}_3$).

Загальна методика синтезу (3-метилбутан-2-іл)ксантогендисульфіді (2.4)

Готують розчин йоду (12.6 г, 0.050 моль) в КІ (25.3 г, 0.150 моль) та воді (160 мл) і дуже повільно додають його по краплинах до розчину сполуки **2.5** (20 г, 0.01 моль) у воді (160 мл) при кімнатній температурі.

Реакція закінчується, коли йод більше не розчиняється в розчині (зміна забарвлення з жовтого на чорне). Залишок йоду, що не прореагував, нейтралізують тіосульфатом натрію. Далі розчин екстрагують чотири рази діетиловим ефіром (по 125 мл), об'єднані органічні шари промивають чотири рази насиченим розчином хлориду натрію; сушать над безводним сульфатом натрію. Розчинник упарюють у вакуумі.

Таким чином одержують чистий продукт у вигляді жовтого масла (13.6 г, 84%).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ (м.ч.): 5.40 – 5.49 (m, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.94 – 2.05 (m, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.31 (dd, $J = 6.4, 0.6$ Гц, 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{O})\text{CH}_3$), 0.96 (dd, $J = 6.8, 2.1$ Гц, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{O})\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ (м.ч.): 207.0, 87.9, 32.7, 18.01, 15.59.

MS m/z $[\text{M} + \text{NH}_4]^+ = 344.0$, $[\text{M} + \text{H}]^+ = 327.0$.

Загальна методика синтезу S-(2-ціанопропан-2-іл) O-(3-метилбутан-2-іл) карбондитіоату (2.3)

Сполуку **2.4** (13.4 г, 0.041 моль) та АІБН (9.1 г, 0.055 моль) розчиняють у сухому толуолі (150 мл). Розчин дегазують та заповнюють аргоном. Одержаний розчин залишають на перемішування при 80 °С на дві години.

Після цього додають другу порцію АІБН (4.6 г, 0.028 моль) і залишають розчин на перемішування при 80 °С ще на шість години. Після закінчення реакції розчинник упарюють у вакуумі.

Чистий продукт одержують після очищення колонковою хроматографією, використовуючи як елюент суміш н-пентану та діетилового ефіру (95:5), у вигляді жовтого масла (11.5 г, 61%).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ (м.ч.): 5.69 (quint, $J = 6.4$ Гц, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{O})\text{CH}_3$), 2.08 – 2.24 (m, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.76 (s, 3H, $\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$), 1.75 (s, 3H, $\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$), 1.39 (d, $J = 6.4$ Гц, 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{O})\text{CH}_3$), 0.96 (dd, $J = 6.9, 1.9$ Гц, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{O})\text{CH}_3$).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ (м.ч.): 207.6, 121.3, 87.4, 40.6, 32.4, 27.3, 18.5, 17.8, 15.6.

MS m/z $[\text{M} + \text{NH}_4]^+ = 249$.

Загальна методика синтезу 2-меркапто-2-метилпропаннітрилу (2.2)

Сполуку **2.3** (10 г, 0.043 моль) переносили в колбу Шленка і під'єднували до вакуумної лінії Шленка з проміжною пасткою. Нагрівання проводили по 15 хвилин (з подальшим охолодженням до кімнатної температури) до того моменту, коли в колбі не залишався чорний осад.

У пастці одержують чистий продукт у вигляді прозорої рідини з дуже неприємним запахом (4 г, 92%).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ (м.ч.): 2.8 (sept, $J = 0.7$ Гц, 1H, $\text{HSC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$), 1.75 (d, $J = 0.7$ Гц, 6H, $\text{HSC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ (м.ч.): 123.5, 32.4, 31.4.

Загальна методика синтезу біс(2-ціанопропан-2-іл) карбонотритіоату (2.1)

В інертній атмосфері до розчину TCDI (10.6 г, 0.060 моль) у сухому толуолі (30 мл) по краплинах додавали розчин сполуки **2.2** (4 г, 0,040 моль) у сухому толуолі (5 мл). Результуючу суміш залишали перемішуватися протягом півгодини при кімнатній температурі. Після завершення реакції

суміш відфільтровують, а розчинник упарюють у вакуумі.

Одержаний розчин розділяють на складові колонковою хроматографією, використовуючи як елюент суміш циклогексану та етилацетату (1:1). Необхідну фракцію розчиняють у мінімальній кількості хлороформу та додають надлишок пентану. Одержують чистий продукт у вигляді червоних кристалів (1.9 г, 20%).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ (м.ч.): 1.87 (s, 12H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ (м.ч.): 211.0, 119.7, 42.9, 27.0.

MS m/z $[\text{M} + \text{NH}_4]^+ = 262$, $[\text{M} + \text{H}]^+ = 245.0$.

Загальна методика синтезу полімерів

Готують суміш з необхідного ініціатору, RAFT агенту, розчинника (якщо необхідний) і мономеру. Відбирають однакові за об'ємом аліквоти і переносять їх у ампули (або в колбу Шленка), які потім дегазують трьома циклами охолодження-вакуум-розморожування, запаюють (у випадку ампул) та вносять в масляну баню при визначеній температурі на бажаний час.

Полімеризацію зупиняють швидким охолодженням. Після відкриття, розчин з ампул (або колби) одразу ж переносять в ампули ЯМР для визначення конверсії. Мономер упарюють у вакуумі і готують зразки для витісної хроматографії із залишкового розчину.

Для очищення ПММА полімер розчиняють у мінімальній кількості ацетону і одержану в'язку рідину повільно додають по краплинах до великого надлишку петролейного ефіру. Осаджений полімер фільтрують і промивають петролейним ефіром і сушать у вакуумі.

ПнБА очищують упарюванням мономеру у вакуумі.

Експериментальні дані для синтезу полімерів показані у Таблиці 5.

Таблиця 5.

№	N _(ініціатор) , ммоль	N _(RAFT агент) , ммоль	N _(мономер) , ммоль	Концентрація розчинника, wt. %	Температура, °C	Час, год
1 ^[a]	0.025 ^[c]	0.082 ^[e]	27 ^[g]	30 ^[i]	60	1.5-40
2 ^[b]	0.031	0.1	54	30	60	19
3	0.049	0.164	86.7	-	60	17
4 ^[a]	0.025	0.082	27 ^[h]	40 ^[i]	60	1-9
5	0.002	0.02	16.4	23-50, -	60-80	7
6	0.002 ^[c,d]	0.02	30.7	-	30 ^[d] , 60 ^[c]	1-24
7	0.002 ^[a]	0.04 ^[f]	16.1	50	80	0.2-16

^[a] В ампулах, ^[b] у колбі Шленка, ^[c] АІВН, ^[d] V-70, ^[e] TTCSI, ^[f] ПММА-ТТCSI-ПММА, ^[g] MMA, ^[h] нБА, ^[i] MeCN, ^[j] PhMe

ВИСНОВКИ

1. Розроблено синтетичний метод одержання нового RAFT агенту на основі тритіокарбонату (TTCSI). Методики синтезу створено з урахуванням масштабування, що дозволяє в майбутньому синтезувати TTCSI в промислових кількостях.
2. Оптимізовано реакцію Чугаєва для одержання тіолів.
3. Розроблено новий підхід до синтезу тіоціангідринів, який є простим, відтворюваним та набагато безпечнішим за попередні.
4. Досліджено активність RAFT агенту та кінетику реакцій полімеризації на мономерах акрилатів.
5. Розроблено та модифіковано нові методики для синтезу триблоккополімерів. Проведено синтез гомополімерів та триблоккополімерів високої якості (контрольована молярна маса та низька дисперсність).
6. Досліджено реакції полімеризації акрилатів, що дозволить у наступних дослідженнях використовувати модифіковані природні сполуки у якості мономерних блоків для синтезу біокополімерів.
7. Створено матеріали, які є потенційними термопластичними еластомерами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living Radical Polymerization by the RAFT Process. *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379-410.
2. Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living free-radical polymerization by reversible addition– fragmentation chain transfer: the RAFT process. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562.
3. Destarac, M.; Charlot, D.; Franck, X.; Zard, S. Z. Dithiocarbamates as universal reversible addition-fragmentation chain transfer agents. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1035-1039.
4. Francis, R.; Ajayaghosh, A. Minimization of Homopolymer Formation and Control of Dispersity in Free Radical Induced Graft Polymerization Using Xanthate Derived Macro-photoinitiators. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4699-4704.
5. Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Kristina, J.; Moad, G.; Postma, A.; Thang, S. H. Living Polymers by the Use of Trithiocarbonates as Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents: ABA Triblock Copolymers by Radical Polymerization in Two Steps. *Macromolecules* **2000**, *33*, 243-245.
6. Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Skidmore, M. A.; Thang, S. H. Thiocarbonylthio Compounds (SC(Z)S–R) in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Effect of the Activating Group Z. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2273-2283.
7. Ruzette, A.-V.; Leibler, L. Block copolymers in tomorrow's plastics. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 19-31.
8. Kuehner, M. "Thermoplastic Elastomers (TPE) - Market Study - Ceresana".
9. Burdock, G. A. *Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients*. 3 ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1995.
10. Kerton, F. M., *Alternative Solvents for Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry Publishing: Cambridge, UK, 2009.

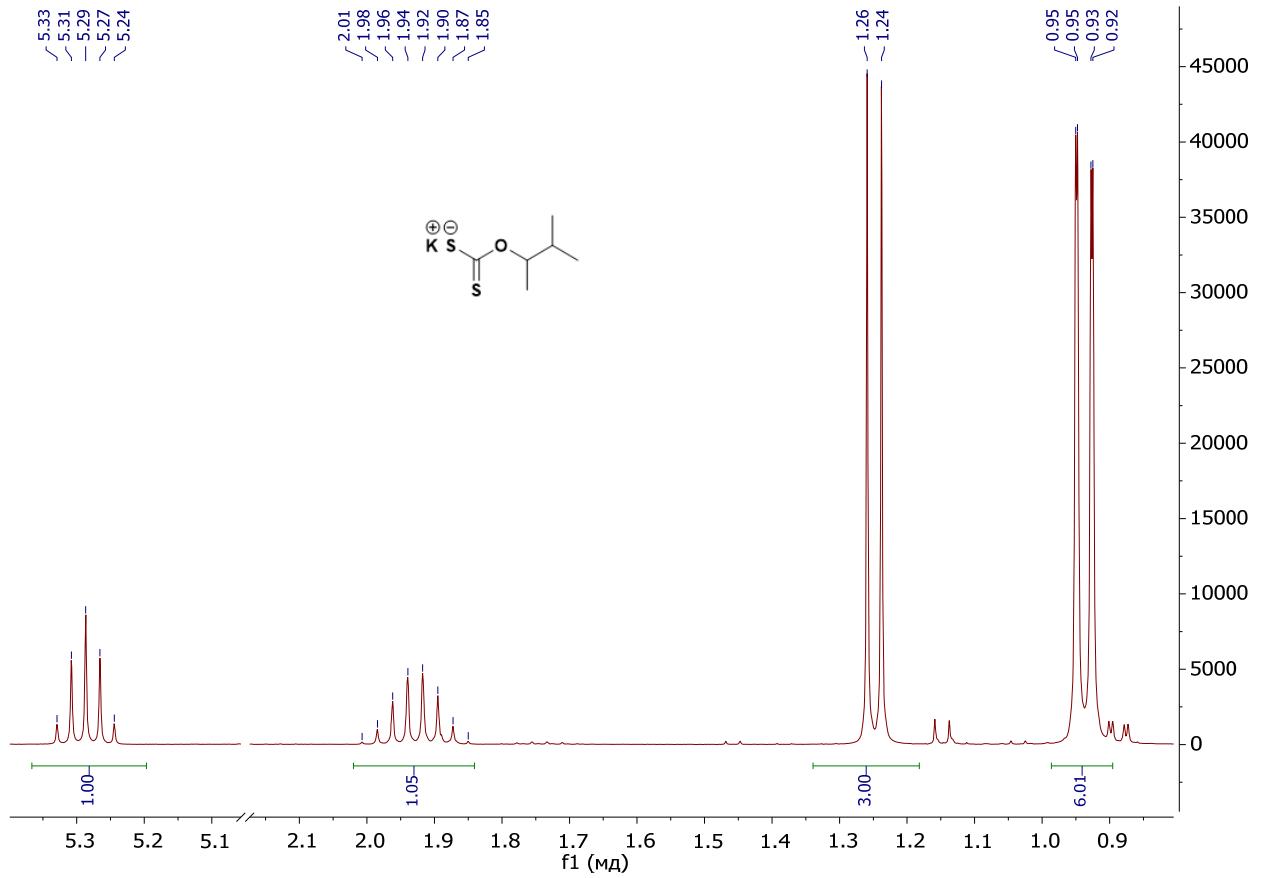
11. Sharma, S.; Srivastava, A. K. Alternating Copolymers of Limonene with Methyl Methacrylate: Kinetics and Mechanism. *Polymer Chemistry. J. Polym.* **2003**, *40*, 593-603.
12. Sharma, S.; Srivastava, A. K. Radical Copolymerization of Limonene with Acrylonitrile: Kinetics and Mechanism. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2003**, *42*, 485-502.
13. Sharma, S.; Srivastava, A. K. Radical Copolymerization of Limonene with Acrylonitrile: Kinetics and Mechanism. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 2235-2240.
14. Satoh, K.; Matsuda, M.; Nagai, K.; Kamigaito, M. AAB-Sequence Living Radical Chain Copolymerization of Naturally Occurring Limonene with Maleimide: An End-to-End Sequence-Regulated Copolymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10003-10005.
15. Belgacem, M. N., Gandini, A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. *Elsevier: Amsterdam*, **2008**, 1-16.
16. Vipra, P.; Rajagopalan, H.; Thakur, M. Electrical and optical properties of a novel nonconjugated conductive polymer, poly(β -pinene). *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2005**, *43*, 3695-3698.
17. Schroll, A. L.; Eastep, S. J.; Barany, G. Synthesis and characterization of methoxy(thiocarbonyl)sulfonyl chloride. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1475-1479.
18. Liang, F.; Liu, Q.; Tan, J.; Piao, C. Carbon Tetrabromide Promoted Reaction of Amines with Carbon Disulfide: Facile and Efficient Synthesis of Thioureas and Thiuram Disulfides. *Synthesis* **2008**, *22*, 3579-3584.
19. Aroua, S.; Tiu, E. G. V.; Ayer, M.; Ishikawa, T.; Yamakoshi, Y. RAFT synthesis of poly(vinylpyrrolidone) amine and preparation of a water-soluble C₆₀-PVP conjugate. *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 2616-2619.
20. Ohno, A.; Nakamura, K.; Uohama, M.; Oka, S. Reactions of di-*t*-butyl thioketone. *Chem. Lett.* **1975**, *4*, 983-984.
21. Fang, X.; Garvey, D.; Gaston, R.; Lin, C.; Ranatunga, R.; Richardson, S.; Wang, T.; Wang, W.; Wey, S. Nitric oxide donors, compositions and methods of use related applications. *PCT Int. Appl.* (**2003**), WO 2003086282, A2 20031023.
22. Masuyama, Y.; Ueno, Y.; Okawara, M. S-cyanomethyl dithiocarbamate,

- selective alkylation and ketone synthesis in aqueous medium. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 2967–2970.
23. Gaumont, A. C.; Wazneh, L.; Denis, J. M. Thiocyanohydrins, a new class of compounds, precursors of unstabilized thiocarbonyl derivatives. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 4927–4940.
24. Godt, H. C.; Wann, R. E. The Synthesis of Organic Trithiocarbonates. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4047–4051.
25. Movassagh, B.; Soleiman-Beigi, M. Triethylamine-catalyzed one-pot synthesis of trithiocarbonates from carbon disulfide, thiols, and alkyl halides in water. *Monatsh. Chem.* **2008**, *139*, 927-930.
26. Chaturvedi, D.; Chaturvedi, A. K.; Mishra, N.; Mishra, V. An efficient, one-pot synthesis of trithiocarbonates from the corresponding thiols using the Mitsunobu reagent. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4886-4888.
27. Wood, M. R.; Duncalf, D. J.; Rannard, S. P.; Perrier, S. Selective One-Pot Synthesis of Trithiocarbonates, Xanthates, and Dithiocarbamates for Use in RAFT/ MADIX Living Radical Polymerizations. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 553-556.
28. Movassagh, B.; Soleiman-Beigi, M.; Nazari, M. A Facile KF/Al₂O₃-mediated, One-pot Synthesis of Symmetrical Trithiocarbonates from Alkyl Halides and Carbon Disulfide. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 22.
29. Kiasat, A. R.; Mehrjardi, M. F. A Novel One-step Synthesis of Symmetrical Dialkyl Trithiocarbonates in the Presence of Phase-Transfer Catalysis. *J. Chinese Chem. Soc.* **2008**, *55*, 639-642.
30. Soleiman-Beigi, M.; Arzehgar, Z.; Movassagh, B. TBAH-Catalyzed One-Pot Synthesis of Symmetrical Trithiocarbonates from Alkyl Halides and Carbon Disulfide under Neat Aqueous Conditions. *Synthesis.* **2010**, *03*, 392-394.
31. Soleiman-Beigi, M.; Taherinia, Z. An efficient one-pot approach to the synthesis of symmetric trithiocarbonates from carbon disulfide and alkyl halides using imidazole. *J. Sulfur Chem.* **2014**, *35*, 470-476.
32. Wang, F.-Y.; Chen, Z.-C.; Zheng, Q. Organic reactions in ionic liquids: synthesis of alkyl aryl trithiocarbonates by the S-arylation of potassium carbonotrithioates with diaryliodonium salts. *J. Chem. Res.* **2003**, *2003*, 810-811.

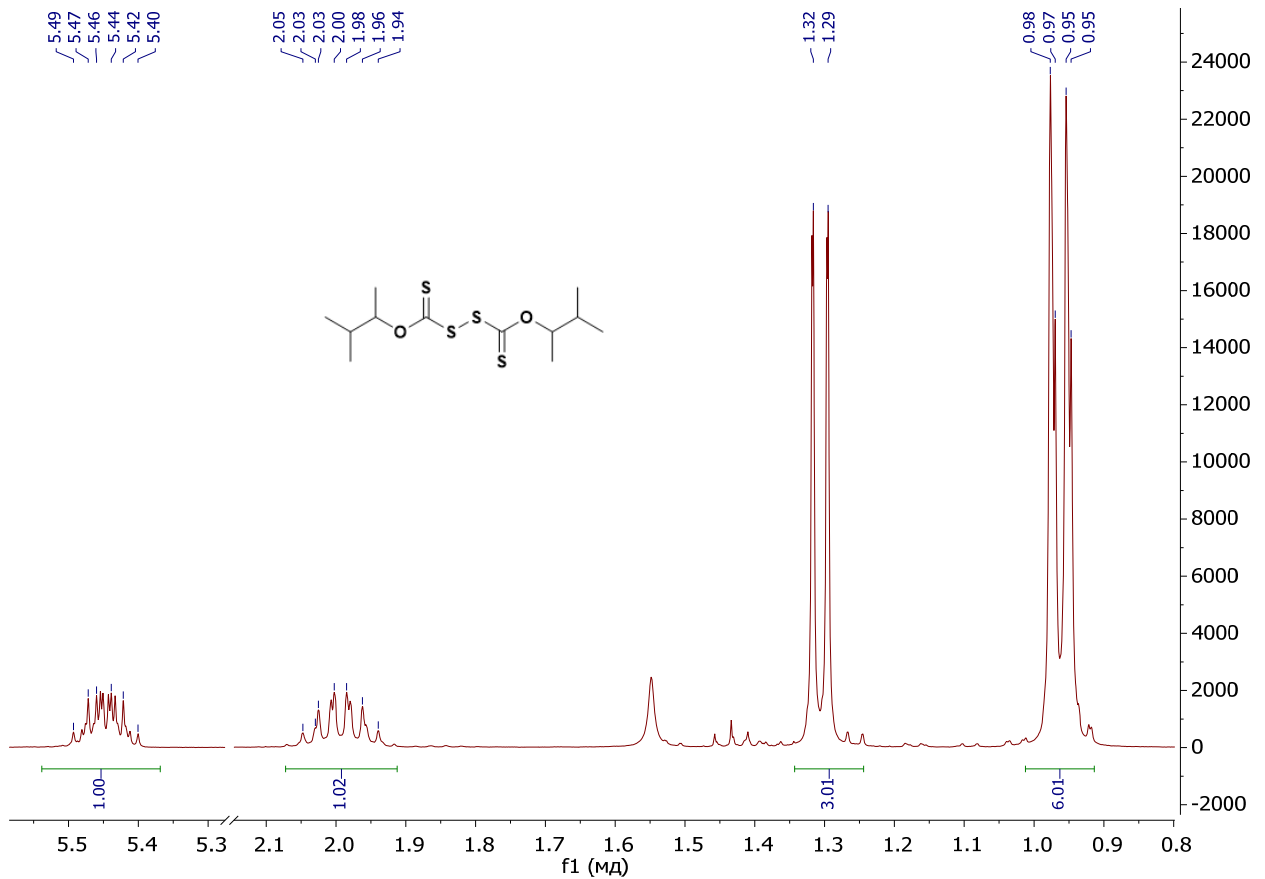
33. Sayyahi, S.; Moonesi, S.; Fallah-Mehrjardi, M. An Efficient and Straightforward Access to Symmetrical Dialkyl Trithiocarbonates Using a Basic Task-Specific Ionic Liquid and Carbon Disulfide. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2014**, *189*, 1718–1722.
34. Tamami, B.; Kiasat, A. R. Synthesis of Symmetrical Dialkyl Trithiocarbonates Using a Polymer Supported System. *J. Chem. Res.* **1998**, *1998*, 454-455.
35. Gholinejad, M. One-Pot Synthesis of Symmetrical Diaryl Trithiocarbonates through Copper-Catalyzed Coupling of Aryl Compounds, Sodium Sulfide, and Carbon Disulfide. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 257–259.
36. Tanimoto, S.; Oida, T.; Ikehira, H.; Okano, M. Synthesis and Lithiation of 2-Alkylthio- and 2-Arylthio-1,3-dithiolanes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 1977–1978.
37. Hatanaka, K.; Tanimoto, S. Conversion of five-membered cyclic trithiocarbonates to alkyl vinyl trithiocarbonates with lithium diisopropylamide. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 425–426.
38. Thang, S. H.; Chong, Y. K.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, G.; Rizzardo, E. A novel synthesis of functional dithioesters, dithiocarbamates, xanthates and trithiocarbonates. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2435–2438.
39. Keddie, D. J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. RAFT Agent Design and Synthesis. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5321–5342.
40. Perrier, S. 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization—A User Guide. *Macromolecules* **2017**, *50*, 7433–7447.
41. Nace, H. R. The Preparation of Olefins by the Pyrolysis of Xanthates. The Chugaev Reaction. *Organic Reactions* **2011**, *12*, 57–100.
42. Zonta, C., De Lucchi, O., Volpicelli, R., & Cotarca, L. Thione–Thiol Rearrangement: Miyazaki–Newman–Kwart Rearrangement and Others. *Sulfur-Mediated Rearrangements II* **2006**, *275*, 131-161.
43. Gruendling, T.; Junkers, T.; Guilhaus, M.; Barner-Kowollik, C. Mark-Houwink Parameters for the Universal Calibration of Acrylate, Methacrylate and Vinyl Acetate Polymers Determined by Online Size-Exclusion Chromatography-Mass Spectrometry. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2010**, *211*, 520–528.

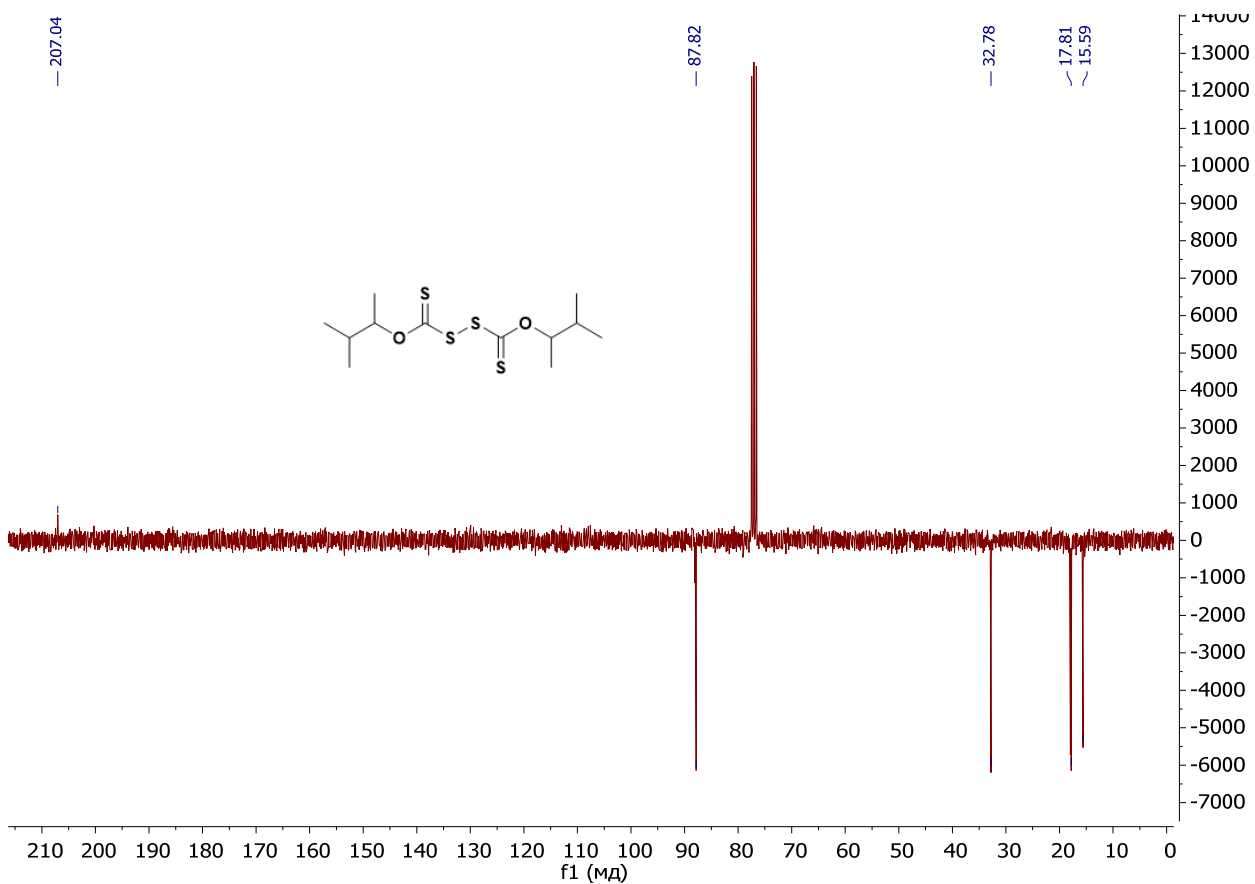
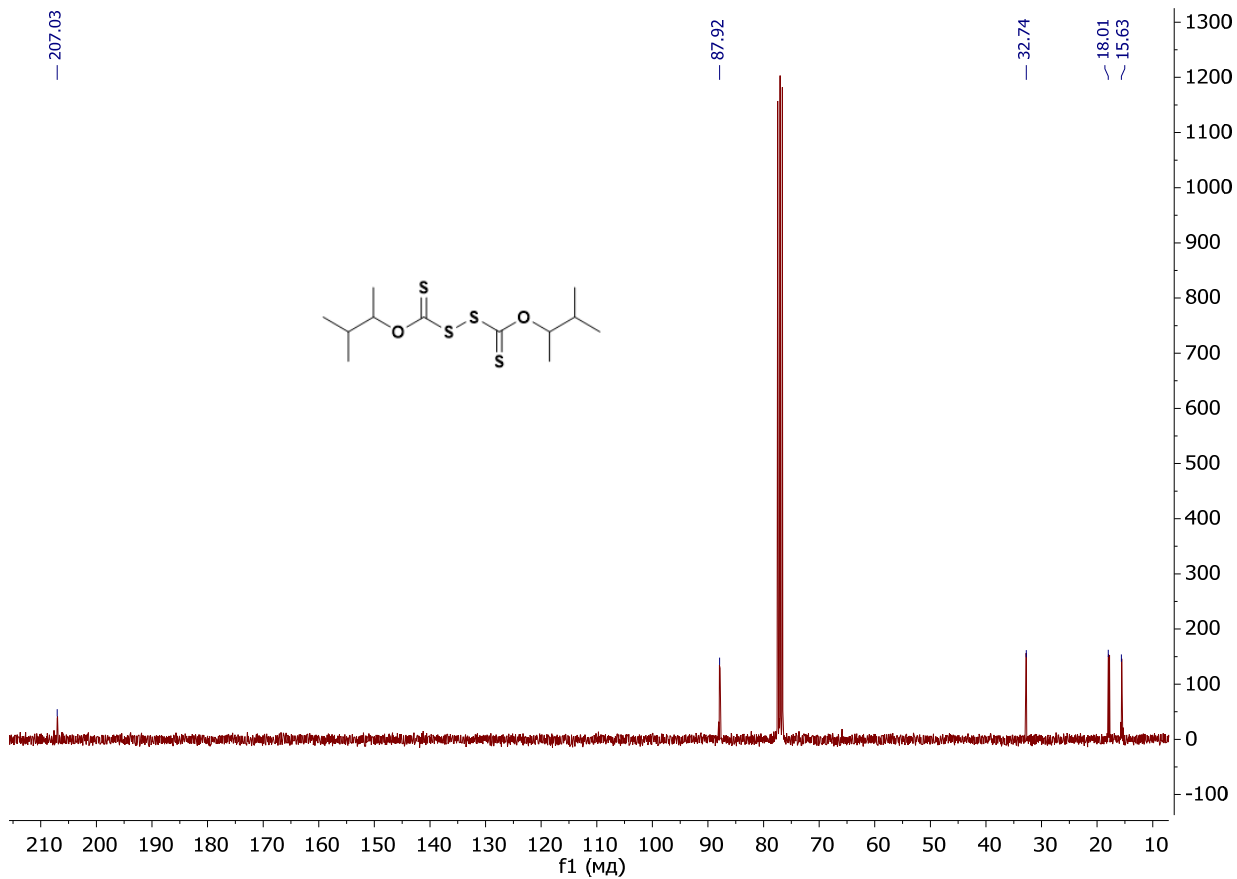
ДОДАТКИ

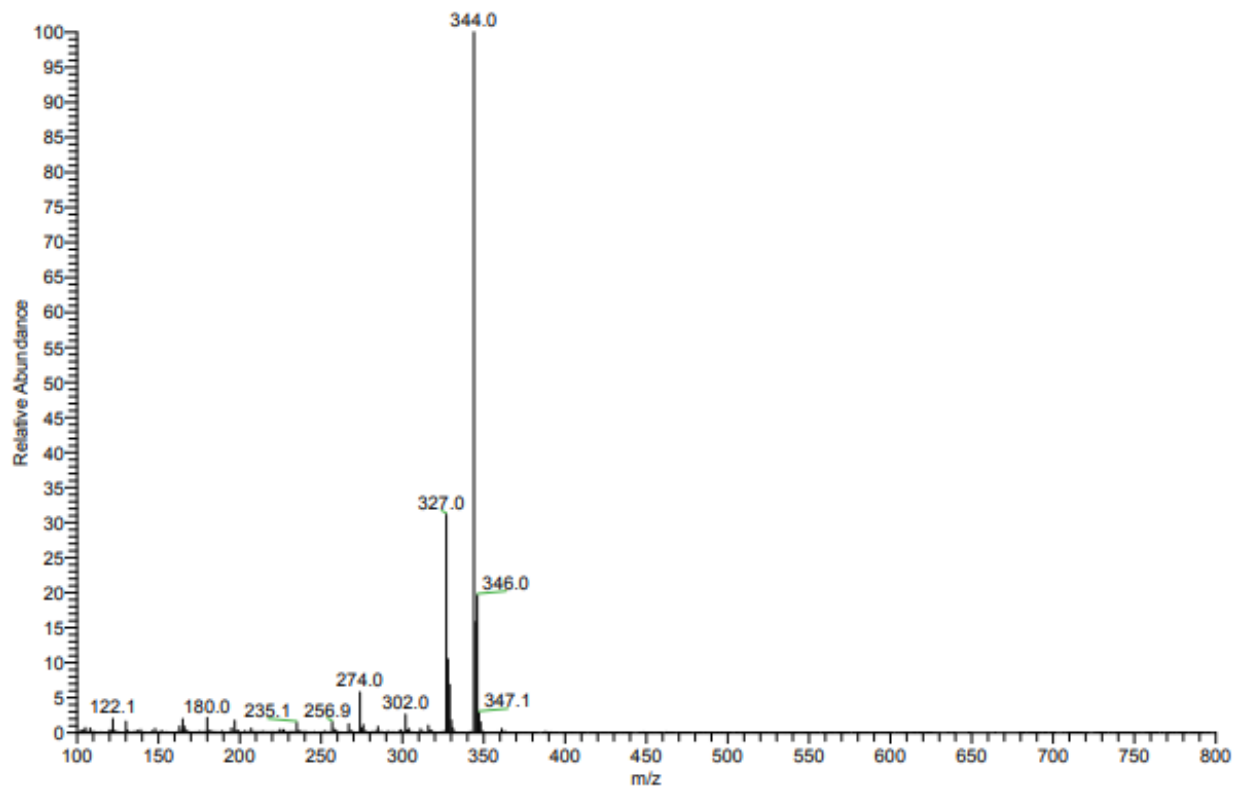
О-(3-Метилбутан-2-іл) карбондитіоат калію (2.5)



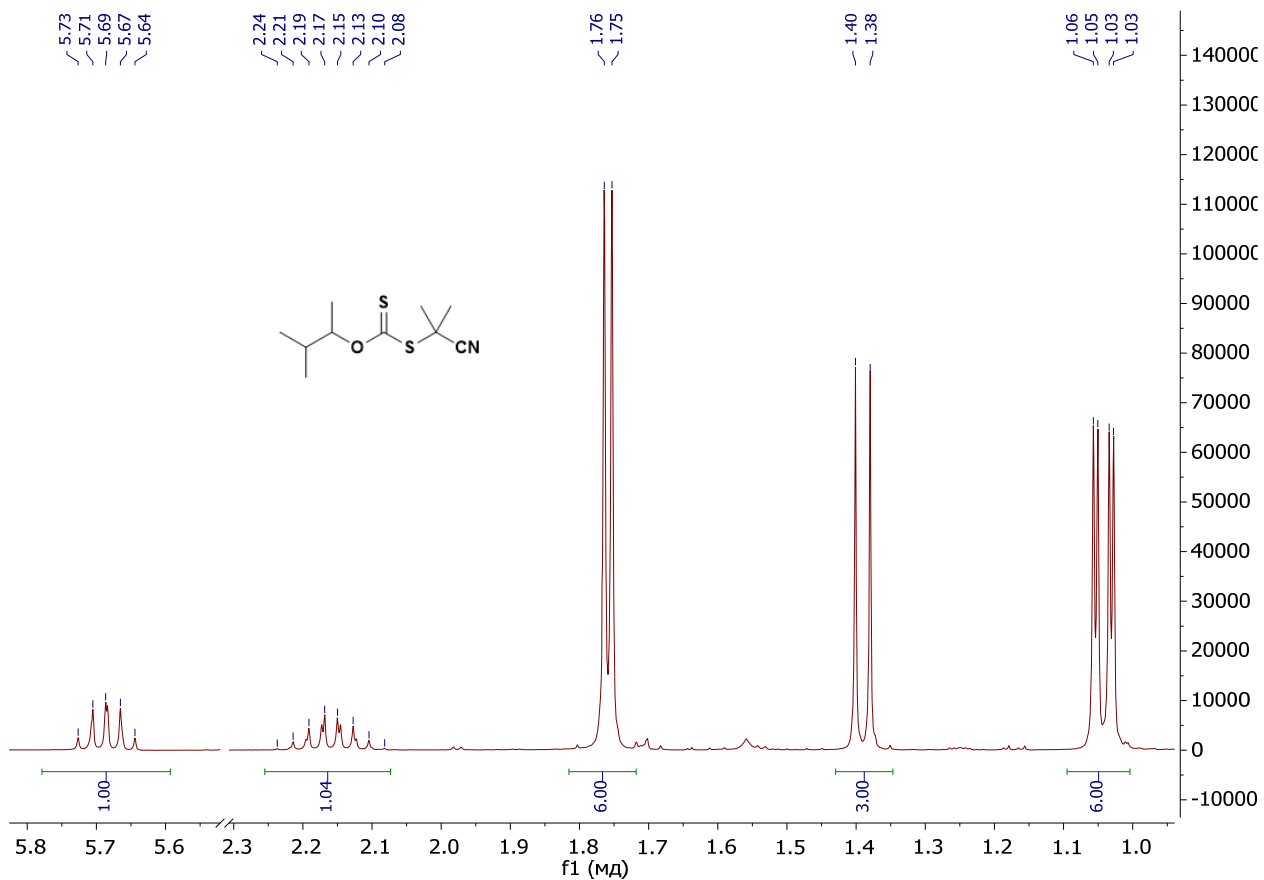
(3-Метилбутан-2-іл)ксантогендисульфід (2.4)

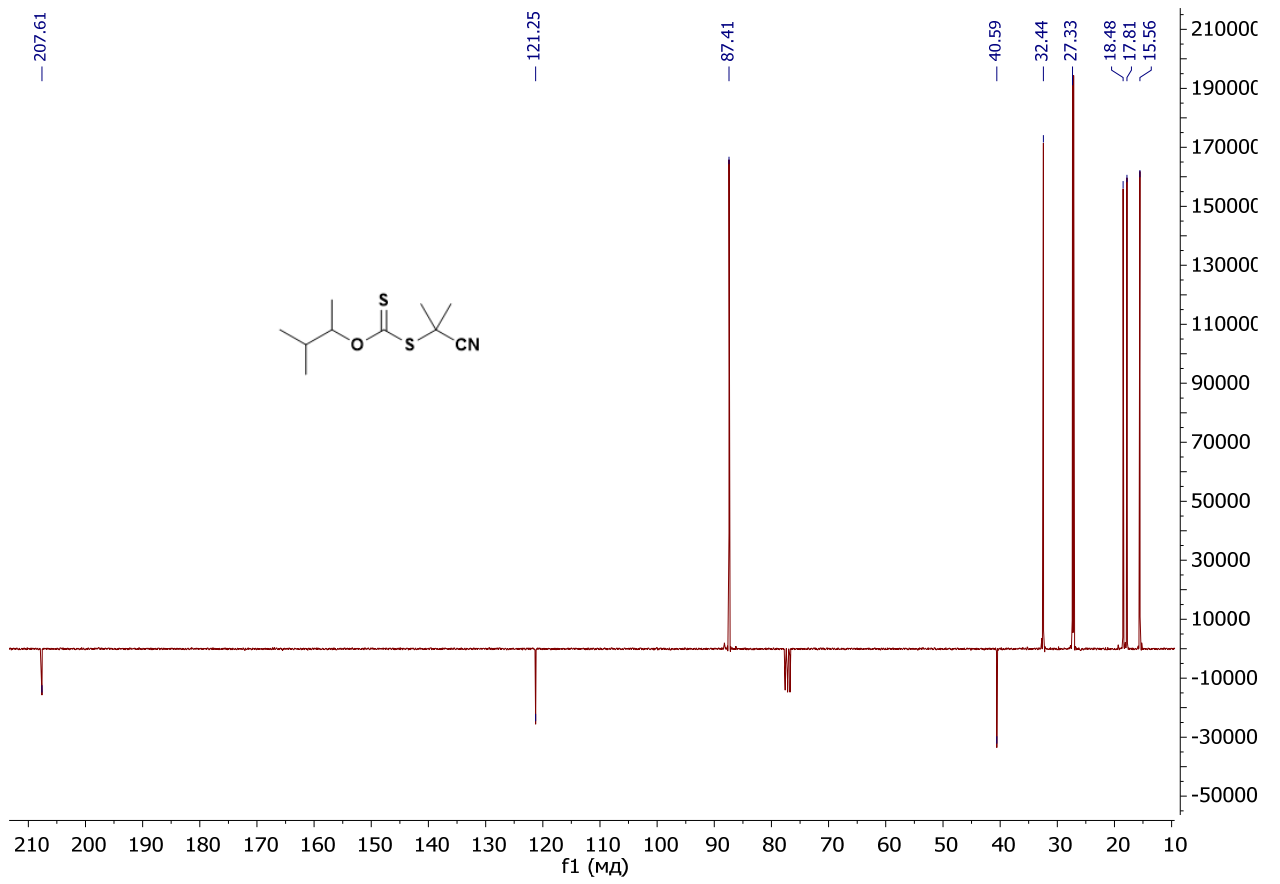
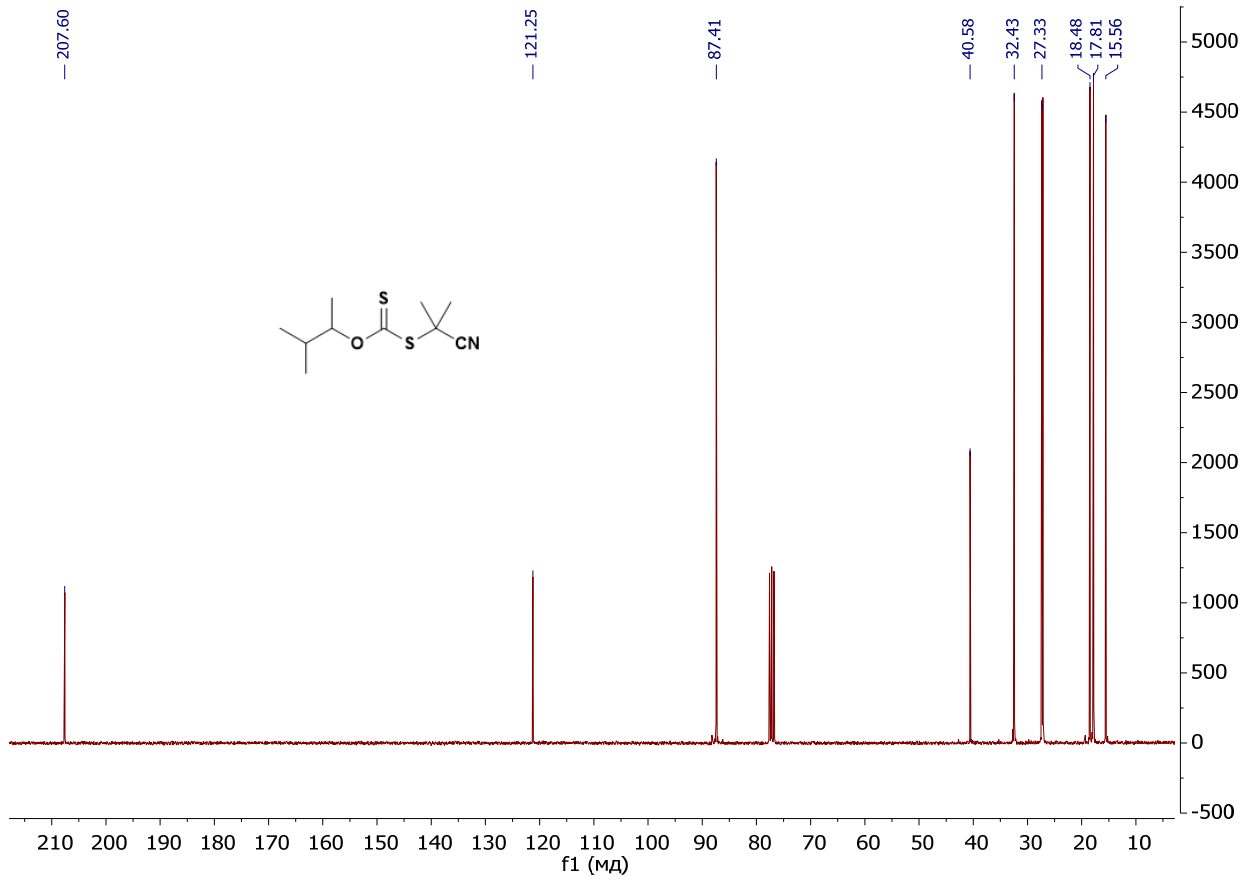


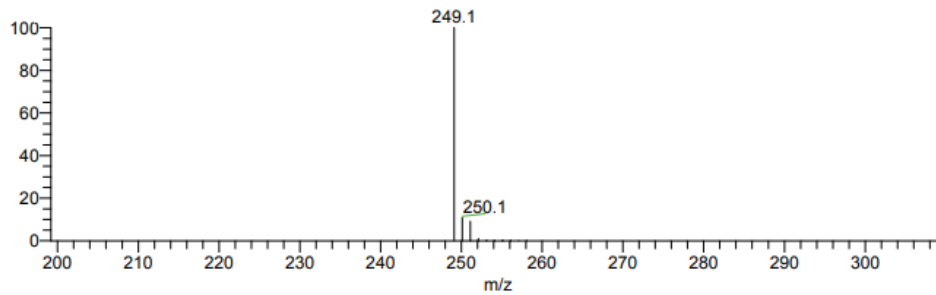




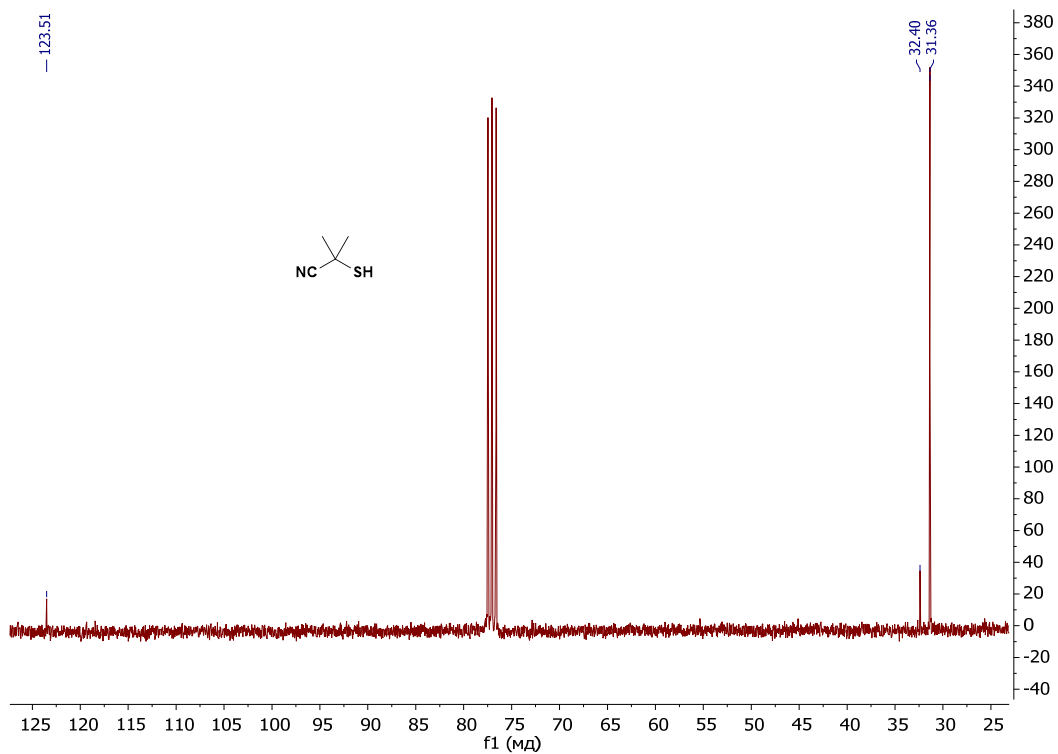
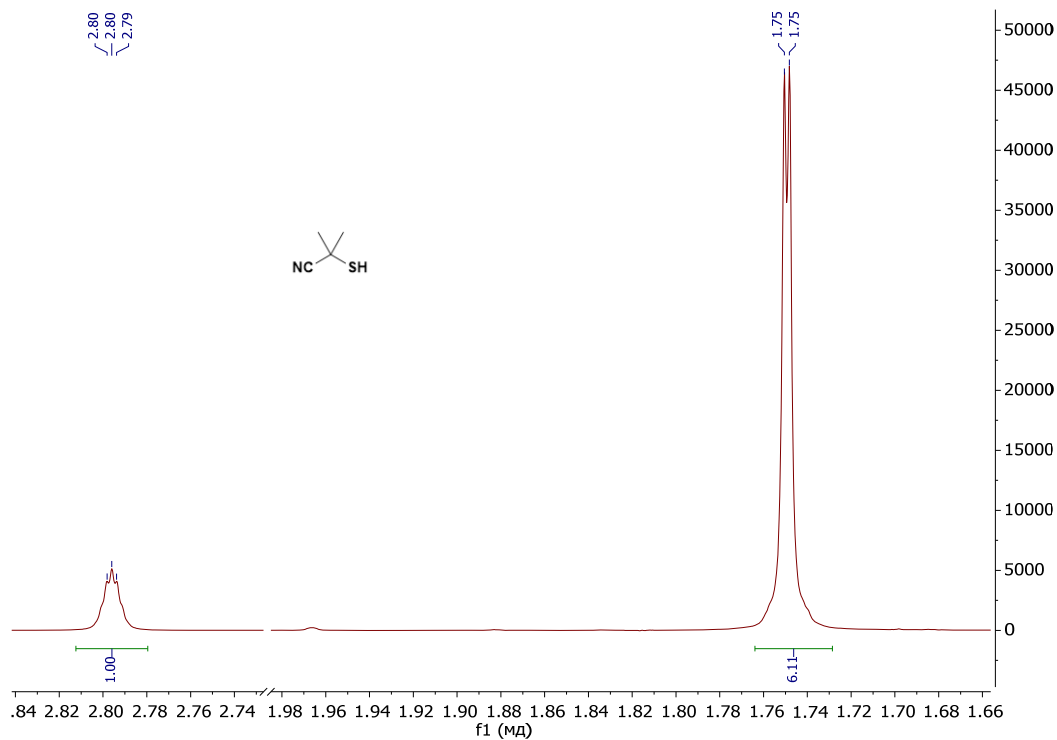
S-(2-Ціанопропан-2-іл) О-(3-метилбутан-2-іл) карбондитіоат (2.3)







2-Меркапто-2-метилпропаннітрил (2.2)



Біс(2-ціанопропан-2-іл) карбонотритіоат (TTCSI) (2.1)

