



<https://doi.org/10.15407/polymerj.42.03.151>  
УДК 54-126 : 547.2 : 544.353 : 546.215

**В.П. БОЙКО,**

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина  
E-mail: boikovital41@i.ua  
ORCID: 0000-0002-0157-6664

**В.К. ГРИЩЕНКО,**

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина  
E-mail: oligomer8@gmail.com  
ORCID: 0000-0002-4951-936X

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ СИСТЕМЕ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА КАК ИНИЦИАТОРОМ

*Учет комплексообразования компонентов полимеризационной системы становится важным шагом при изучении механизмов всех стадий полимеризационного процесса. Важную роль в межмолекулярных взаимодействиях (ММВ) играет растворитель, влияя не только на кинетику процесса, но и на свойства конечного продукта. Показано, что образование комплекса в системе диен–пероксид водорода–спирт делает возможным распад пероксида водорода с образованием первичных иницирующих радикалов. Гидроксилсодержащие фрагменты спиртов входят в каждую вторую молекулу олигомера, приводя к изменению эффективную функциональность олигомеров, которая определяет их реакционную способность в реакции уретанообразования. Предложенная трактовка подтверждается результатами кинетических измерений полимеризации и распределения по типам функциональности гидроксильных групп, термодинамических и квантово-химических расчетов.*

**Ключевые слова:** комплексообразование, пероксид водорода, иницирование, обрыв цепи, функциональность.

### Введение

В последние десятилетия стало очевидно, что межмолекулярные взаимодействия в растворах, в том числе и при радикальной полимеризации, играют важнейшую роль и должны учитываться при изучении механизмов отдельных стадий процесса. Трехстадийная схема радикальной полимеризации и ее более широкие модификации, оставаясь теоретической основой, в большинстве случаев недостаточны для понимания и объяснения всех фактов, полученных при экспериментальном изучении реакций полимеризации. Оказалось, что комплексообразование, вызванное взаимо-

действиями в полимеризационной системе, в той или иной степени проявляется на всех стадиях, изменяя течение процесса. Этот фактор особенно важен в системах, включающих активные в межмолекулярных взаимодействиях компоненты, в первую очередь способные к образованию водородных связей. О важности комплексообразования в полимерной науке свидетельствует тот факт, что сравнительно недавно из нее выделились важные в теоретическом и практическом отношении направления: живая радикальная полимеризация [1] (в более широком смысле можно говорить о комплексно-радикальной полимеризации [2]) и физико-химия супрамолекулярных

Цитування: Бойко В.П., Грищенко В.К. Комплексообразование в полимеризационной системе с пероксидом водорода как инициатором. *Полимерний журнал*. 2020. 42, № 3. С. 151—171. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.03.151>

полимеров [3]. В этих процессах ММВ и ассоциация-диссоциация комплексов играют определяющую роль. Оригинальные взгляды на роль ассоциации мономеров в полимеризационных системах таких распространенных мономеров как (мет)акрилаты развиваются в трудах Королева с сотрудниками [4, 5].

Новое направление в химической кинетике, базирующееся на использовании представлений о комплексообразовании, предложили Энтелис и Тигер [6, 7]. На основе кинетических исследований реакции уретанообразования они создали концепцию, согласно которой определяющую роль в кинетике и катализе жидкофазных реакций играет молекулярная организация реагентов. Молекулярно организованные структуры, возникающие благодаря способности реагентов к образованию гомо- и гетероассоциатов в растворе за счет донорно-акцепторных и водородных связей, определяют основные кинетические закономерности жидкофазных реакций. В рамках этого подхода элементарный акт химической реакции между компонентами А и В в жидкой фазе рассматривается как процесс мономолекулярной перегруппировки оптимального микрореактора (канал «выхода»), представляющего собой гетероассоциат, включающий некоторое число частиц ассоциированных реагентов. Указанная концепция может быть применена к любой многокомпонентной системе, в которой могут реализоваться активные межмолекулярные взаимодействия, так как большинство химических процессов протекает с участием не менее двух реагирующих веществ, имеющих функциональные группы, растворителя и катализатора.

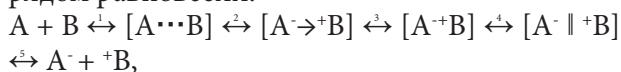
В настоящем обзоре рассмотрены вопросы межмолекулярных взаимодействий и комплексообразования с целью лучшего понимания механизмов реакций при получении олигомерных диенов с концевыми гидроксильными группами (НТРВ) под действием пероксида водорода (ПВ). Взаимодействия компонентов в этом процессе проявляются особенно интенсивно, приводя к существенному изменению механизмов отдельных стадий процесса и свойств конечного продукта. Особое место уделено роли растворителя. Детально обсуждена роль спиртов, особенно изопропилового спирта (ИПС), используемого в промышленном процессе получения НТРВ.

## Общие сведения о растворах и растворителях

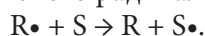
Растворитель является одним из основных участников химического процесса, протекающего в жидкой фазе [8–10]. Применение растворителей в химии и химической технологии чрезвычайно многообразно как среда для проведения химических реакций так и в реакциях полимеризации [11, гл. XV].

Растворителями называются вещества, способные диспергировать другие твердые, жидкие или газообразные вещества до гомогенного молекулярно-дисперсного (атомного, ионного) состояния без необратимого изменения свойств как самого растворителя, так и растворенного вещества. Это предполагает возможность регенерирования обеих составляющих раствора к первоначальному состоянию. Проведение реакций в жидкой среде дает возможность интенсивного контакта частиц растворенных веществ и взаимодействия между ними и с растворителем. Распространенные растворители, используемые в органической химии, обычно являются жидкостями при комнатной или не очень высоких температурах, что позволяет легко вводить растворимые вещества и перемешивать смесь компонентов. Иногда для растворения требуется нагревание смеси веществ в течение более или менее длительного времени. В последнее время важное значение приобретают растворители нового типа – ионные [12] и сверхкритические [13] жидкости.

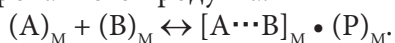
Растворы не являются механической смесью молекул растворителя и растворенного вещества, что отмечал еще Д.И. Менделеев в химической теории растворов [14]. Во-первых, молекулы растворенного вещества могут образовывать между собой ассоциаты (ансамбли, кластеры) разного состава, находящиеся в подвижном равновесии друг с другом. Во-вторых, молекулы (или их производные – ассоциаты, ионы, радикалы) растворенного вещества всегда взаимодействуют с растворителем с разной энергией взаимодействия (сольватация). В общем случае [9] взаимодействие двух реагентов А и В в растворе можно представить рядом равновесий:



где квадратные скобки обозначают клетку растворителя. Равновесие (1) указывает на образование комплекса между обоими компонентами. По мере нарастания энергии взаимодействия происходит поляризация молекул с появлением на молекулах частичных зарядов (равновесие (2)); равновесие (3) характеризует образование «контактной» ионной пары; равновесие (4) – образование сольватно-разделенной ионной пары; равновесие (5) – выход ионов из клетки растворителя. Молекула-донор может полностью или частично передавать электроны другой молекуле-акцептору. В первом случае проявляется нуклеофильность вещества, во втором – электрофильность. В некоторых случаях образуется комплекс с переносом заряда [15], в котором электрон полностью переходит с одной молекулы на другую, но комплекс является одной кинетической единицей. В радикальной полимеризации более активны радикальные процессы. В частности, широко распространена реакция передачи цепи радикалом  $R\bullet$  на другую (макро)молекулу, в том числе и на растворитель  $S$  с образованием нового радикала:



В соответствии со сказанным, химическую реакцию образования продукта  $P$  следует представлять как взаимодействие сольватированных частиц  $A$  и  $B$  в среде  $M$  (medium), то есть частиц, с большей или меньшей степенью прочности связанных с растворителем, через сольватированный комплекс с образованием сольватированного продукта:



### Межмолекулярные взаимодействия и параметры растворителей

Межмолекулярные взаимодействия, невзирая на их низкую энергию, оказывают значительное влияние на физические, химические и биологические свойства веществ [16]. Молекулы могут образовывать кластеры, которые проявляются в сдвиге частот полос поглощения вещества. При наличии в кластере более 2 молекул имеет место кооперативный эффект.

Неполярные (не имеющие дипольного момента, то есть разделения зарядов в молекуле) растворитель и растворенное вещество всегда притягиваются за счет слабых взаимодействий

мгновенных диполей. Образование диполей обусловлено неравномерностью распределения электронной плотности при вращении электронов вокруг ядра и наведенных ими диполей в соседних молекулах (дисперсионное взаимодействие). Большинство веществ имеют дипольный момент. Такие молекулы взаимодействуют, притягиваясь противоположными зарядами диполей (диполь-дипольное или ориентационное взаимодействие). Диполь полярной молекулы поляризует соседнюю неполярную молекулу(ы), вызывая появление наведенного диполя, что также приводит к появлению взаимодействия диполь – индуцированный диполь (индукционное взаимодействие). При наличии в растворителе ионов возникает ион-дипольное взаимодействие между ионом и наведенным или уже имеющимся диполем в соседней молекуле. Эти взаимодействия электростатической (кулоновской) природы получили название неспецифических. Энергия неспецифических взаимодействий составляет 10–20 кДж/моль. Они, в частности, обуславливают сольватацию растворенного вещества, то есть образование оболочки молекул растворителя вокруг молекул растворенного вещества. Эти слабые (ван-дерваальсовы) взаимодействия имеют универсальный характер и присущи как полярным, так и неполярным молекулам. Особое место занимает водородная связь, играющая важную роль в межмолекулярных взаимодействиях, часто определяющих не только свойства растворов, но и направление химической реакции через образование комплексов различного состава. Энергия водородной связи обычно не превышает 40 кДж/моль (в воде 20 кДж/моль), но в отдельных случаях сравнима с прочностью ковалентной связи.

Неспецифические взаимодействия вычисляются из свойств молекул – диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и показателя преломления ( $n$ ). Первая величина рассматривается как мера полярности и зависит от дипольного момента молекулы; вторая – как мера поляризуемости, определяемой рефракцией молекулы. При расчетах взаимодействий эти свойства удобно представлять формулой Кирквуда  $f(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$  и коэффициентом в выражении для рефракции Лоренца и Лоренца  $f(n) = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ .

Другая группа взаимодействий определяется переносом заряда или электронной пары между молекулами. Эти взаимодействия специфичны, направлены и могут приводить к образованию молекулярных соединений определенной стехиометрии. Для характеристики основности часто используют основность по Пальму  $B$  (сдвиг полосы поглощения фенола) под действием растворителя [17]. Кислотность ( $E_T$ ) определяется по Райхардту как величина сдвига полосы длинноволнового поглощения растворителя под действием сольватохромного N-феноксипиридинийбетаинового красителя [18].

Специфические взаимодействия характеризуют кислотно-основные равновесия с растворенным веществом и обуславливаются кислотными или основными свойствами растворителей. Кислотные растворители способны к диссоциации с образованием аниона и сольватированного протона (Н-кислоты, кислоты Бренстеда) или являются акцепторами электронной пары другого вещества (кислоты Льюиса); основные диссоциируют с образованием гидроксильного аниона или являются донорами электронной пары (основания Льюиса). Все растворители диссоциированы в некоторой, иногда очень слабой степени [19], но в присутствии агента противоположного типа взаимодействия могут быть достаточно сильными, вплоть до образования солей. Нужно помнить, что две молекулы любого растворителя образуют донорно-акцепторную пару, которая диссоциирует на ионы противоположного знака. Мерой этого взаимодействия является константа автопротолиза, аналогичная константе диссоциации воды.

Еще два параметра важны для характеристики растворителей:  $\delta^2$  – квадрат параметра растворимости Гильдебранда, равный энергии когезии (самоассоциации) жидкой фазы, который играет важную роль в радикальных процессах (эффект клетки),  $\delta^2 = (\Delta H_{пар} - RT) / V_M$ , где  $\Delta H_{пар}$  – энтальпия парообразования растворителя;  $V_M$  – мольный объем растворителя.

**Классификация растворителей.** Растворители имеют разнообразную химическую природу. Предложено много классификаций растворителей, удобных в той или иной области их использования [8]. Самая общая классификация включает водные и неводные растворы. Термин «водные» относится, как следует из

названия, к растворам веществ в воде, как самому доступному, дешевому и безвредному растворителю. Все остальные растворители относят к неводным; их классификация с позиций межмолекулярных взаимодействий разного уровня детально рассмотрена в книге [20]. Последние в самом общем плане разделяются на полярные и неполярные. К неполярным относят углеводороды с низкой диэлектрической проницаемостью и отсутствием дипольного момента. Полярные растворители могут иметь низкую диэлектрическую проницаемость, но содержат в своем составе гетероатомы, способные к электронным взаимодействиям с растворенным веществом. Для практических целей в полимерной химии удобно воспользоваться классификацией растворителей, приведенной в [19]. Автор этой классификации разделил растворители на 9 классов:

- 1) апротонные диполярные (например, ацетонитрил, нитрометан, ацетон, 2,2-дихлорэтан);
- 2) апротонные высокополярные (диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), пропиленкарбонат, нитробензол);
- 3) апротонные высокополярные и высокополяризуемые (сульфолан, гексаметилфосфортриамид (ГМФТА));
- 4) ароматические неполярные (бензол, толуол);
- 5) ароматические относительно полярные (хлорбензол, *o*-дихлорбензол, ацетофенон);
- 6) электронодонорные (триэтиламин, простые эфиры, диоксан);
- 7) растворители с водородной связью (спирты, карбоновые кислоты);
- 8) сильно ассоциированные растворители с водородной связью (формамид, триэтиленгликоль, вода);
- 9) растворители с неопределенной функцией (сероуглерод, хлороформ).

### Метод многопараметрической корреляции при исследовании растворителей

Примером исследования эффективности растворителей может служить обработка кинетических данных в рамках зависимости молекулярная структура – свойства через структурные дескрипторы в рамках QSPR-подхода



(Quantitative Structure – Property Relationship) [21, 22]. Приведено использование этого метода при изучении полимеризации диенов под действием пероксида водорода (ПВ).

Полимеризация диенов под действием ПВ осуществляется в основном в растворах спиртов. Промышленное производство олигодиенов этим способом проводится в растворе изопропилового [23] или этилового спиртов [24]. В литературе имеются отдельные сообщения об использовании других спиртов, а также некоторых других растворителей, однако систематические исследования роли растворителя в этом процессе не проводились. До сих пор остается неясным, какие именно характеристики растворителей оказывают влияние на скорость полимеризации и свойства получаемых олигомеров.

Количественные данные по кинетике полимеризации изопрена под действием ПВ в растворителях различных классов были обработаны [25] методом многопараметровой корреляции, основанным на принципе линейности свободных энергий (ЛСЭ), с использованием описанных выше параметров растворителей. Этот метод позволил определить зависимость кинетического свойства процесса (в данном случае начальной скорости полимеризации ( $V_0$ )) от различных свойств растворителей и, таким образом, выявить основные характеристики растворителей, определяющие величину изучаемого свойства. Такой путь делает осознанным подход к выбору растворителя с целью получения оптимальных параметров изучаемого процесса.

Полимеризацию изопрена проводили при  $T = 90^\circ\text{C}$  в течение 6 час. Полимеризационная смесь имела одинаковые концентрации мономера и инициатора, независимо от растворителя. Начальные скорости были определены из начальных линейных участков кривых конверсия – время, полученных dilatометрическим методом. Всего было использовано 25 растворителей разных классов: спирты, кетоны, простые и сложные эфиры, алифатические, ароматические и хлорированные углеводороды.

Согласно принципу ЛСЭ общее изменение свободной энергии в системе определяется как сумма отдельных взаимонезависимых энергетических эффектов [8]:

$$\Delta G = \sum \Delta g_i.$$

Окончательный результат может быть определен посредством линейных многопараметровых уравнений, учитывающих соответствующие изменения. В литературе описан ряд таких уравнений и используемых в них шкал характеристик растворителей, например [26–28]. Для описания взаимодействий ПВ с растворителями различной природы нами использовано расширенное шестипараметровое линейное уравнение Коппеля-Пальма [29]:

$$\lg Y = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_M. \quad (1)$$

Его эффективность доказана как в области химической кинетики, так и для обобщения влияния свойств жидкой среды на ряд других равновесных физико-химических процессов, таких как распределение веществ между двумя фазами, растворимость, набухание полимеров и др. Значения соответствующих параметров растворителей взяты из литературы [28]. Коэффициент  $a_0$  – скорость реакции в газовой фазе в отсутствие межмолекулярных взаимодействий, коэффициенты  $a_i$ , отражающие влияние соответствующих членов уравнения (1), на величину  $Y$ , как и значения парных коэффициентов  $n$  между  $Y$  и отдельными членами уравнения, множественный коэффициент корреляции ( $R$ ) и среднеквадратичную ошибку ( $s$ ), получают в результате компьютерного расчета.

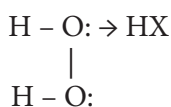
При обобщении данных для использованных 25 растворителей получено шестипараметровое выражение с неудовлетворительно низким значением  $R = 0,5968$ . Поэтому было проведено, в соответствии с методикой [30], последовательное исключение из рассмотрения растворителей с наиболее отклоняющимися данными до достижения приемлемого значения  $R \geq 0,95$ . Все три исключенных растворителя оказались кетонами. Известно, что механизм взаимодействия кетонов с ПВ отличается от других растворителей [31]. При взаимодействии с ПВ кетоны дают химические соединения пероксидного типа, которые затем распадаются с образованием первичных радикалов. Этот факт свидетельствует о больших эвристических возможностях данного метода. Таким же образом были поочередно проверены все параметры растворителей. Коэффициент корреляции показал, что такие параметры

как параметр растворимости и мольный объем растворителя оказались незначимыми. В итоге [25] получено четырехпараметровое корреляционное уравнение между начальной скоростью полимеризации ( $V_0$ ) и параметрами растворителей:

$$5 + \lg V_0 = -1,9468 + (3,3427 \pm 0,7955)f(n^2) - (1,3027 \pm 0,6434)f(\epsilon) + (0,0011 \pm 0,0004)B + (0,0432 \pm 0,0065)E_T$$

с  $R = 0,9484$  и  $s = \pm 0,0906$ .

Анализ полученного уравнения показал, что скорость изученного процесса определяется в первую очередь электрофильной сольватацией ПВ растворителем, а также неспецифическими взаимодействиями в системе. Можно предположить, что первичным актом взаимодействий в системе является образование промежуточного состояния через электрофильную сольватацию растворителем пероксидной связи в молекуле ПВ, в котором происходит ослабление связи O–O:



Таким образом, использование метода позволило установить основные свойства растворителей, определяющие начальную скорость полимеризации изопрена под действием ПВ. Результаты дали возможность подбора эффективных растворителей для данного процесса и пролили свет на механизм полимеризации, в котором основную роль играет электрофильная сольватация ПВ растворителем, связанная с высокой полярностью молекул растворителя и ПВ. В частности, в процессе получения НТРВ лучшими растворителями оказались алифатические спирты, принимая во внимание, наряду с обеспечением высокой скорости полимеризации диенов, также их экологичность и возможность регенерации.

Успешное применение метода многопараметровой корреляции при исследовании растворителей позволяет рекомендовать его для широкого использования в полимерной химии и физике.

## Комплексообразование в растворах

Всякий комплекс является ассоциатом молекул, существующих за счет лабильных межмолекулярных связей со временем жизни  $\tau \ll 1$  с

и находящихся в динамическом равновесии диссоциат  $\leftrightarrow$  ассоциат, которое смещается с ростом температуры в сторону диссоциации [32, 33]. Ассоциаты различного строения и размеров включают в себя от двух или нескольких молекул (дискретные ассоциаты) до образований типа сплошной физической сетки, охватывающих практически весь объем жидкости. Ассоциаты характеризуются размером и числом молекул, входящих в данный ассоциат, то есть степенью ассоциации. Они характеризуются объемной концентрацией межмолекулярных связей при заданной температуре, средним временем жизни межмолекулярных связей, равновесной степенью ассоциации и средним числом межмолекулярных связей на молекулу. Последняя величина [32] выступает как характеристический параметр ассоциативного состояния жидких органических соединений. Однако достоверную информацию об этих характеристиках ассоциатов во многих случаях очень трудно получить.

Время жизни ассоциатов ( $\tau$ ) составляет  $10^{-11} \div 10^{-3}$  с. Для сравнения: частота колебаний атомных групп имеет порядок  $10^{12}$  с. Макроскопические проявления ассоциации жидкости будут влиять на химические процессы лишь в том случае, если время жизни ассоциатов больше времени продолжительности элементарного акта реакции. Таким образом, комплексообразование как правило влияет на ход химической реакции. Другим важным временным промежутком является элементарный акт течения жидкости – примерно  $10^{-5}$  с. Если он больше времени существования ассоциатов в полимеризационной системе, жидкости ведут себя как неассоциированные. В противном случае ассоциация оказывает влияние на кинетику процесса. Радикал выходит из клетки за  $10^{-10} - 10^{-7}$  с, то есть всегда в условиях ассоциированной жидкости. Инициатор внедряется в такие ассоциаты, и выход его радикалов зависит от степени ассоциации растворителя и/или мономера.

Главными комплексообразующими факторами в растворах являются вторичные нековалентные связи, пространственно направленные и имеющие обратимый характер: водородная связь,  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия, гидрофобные взаимодействия и связи металл-лиганд [34]. Самым универсальным и распространенным

взаимодействием в комплексообразовании органических соединений является водородная связь. Она определяется частичным связыванием атома водорода в составе полярных групп, в которых он имеет пониженную электронную плотность, соседними атомами с более высокой электроотрицательностью (кислород, азот, сера и др.). Энергия связи электроотрицательного атома другой (или той же) молекулы с электрон-дефицитным атомом водорода имеет энергию промежуточного характера между ковалентной химической связью (примерно в 10 раз ниже) и вандерваальсовыми взаимодействиями (примерно в 10 раз выше). В некоторых случаях при кооперативном взаимодействии по водородным связям образуются твердые материалы с высокой прочностью (наилон).

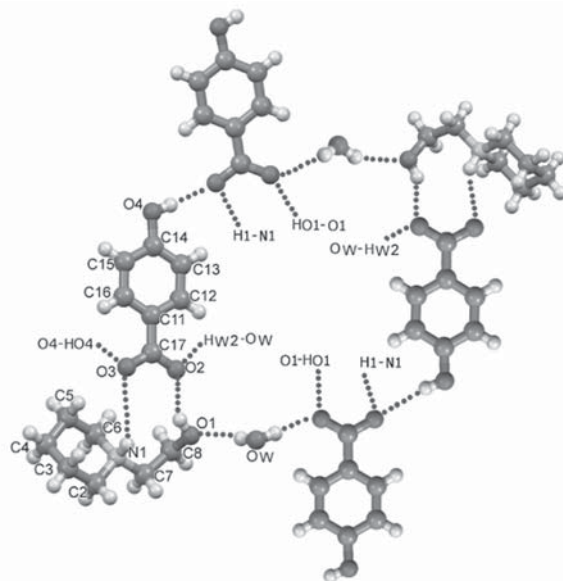
Комплексообразование в растворах хорошо изучено для органических кислот и спиртов. Кислоты образуют димеры по водородным связям в карбоксильных группах, образуя прочные шестичленные циклы за счет связывания водорода одной молекулы карбонильным кислородом другой. Однако возможны и линейные (олигомерные) цепочки молекул, например, акриловой кислоты, образованные связью карбонил-водород [2]. В спиртах образуются более разнообразные ассоциаты: от димеров до тримеров, тетрамеров и т. д. (полимерные ассоциаты), как линейные, так и циклические [35–37]. При некоторых условиях образуются полимерные ассоциаты спиртов длиной до 100 молекул, названные Р. Тигером «мерцающими» псевдополимерными цепями [38]. Они имеют не только формальное сходство с гибкими макромолекулами, что позволило применить эту модель при кинетических расчетах реакции уретанообразования.

Двойные комплексы в жидкой фазе хорошо изучены [15, 37–39]. Применительно к радикальной полимеризации они подробно описаны в монографиях [2, 40–43]. В многокомпонентных системах возможности комплексообразования значительно расширяются. Трехкомпонентные ассоциаты (комплексы) тоже хорошо известны, но расчет равновесий в этих комплексах пока в достаточной мере не разработан, что связано с невозможностью выделения (за редкими исключениями) таких комплексов в свободном виде и сложностью

расчета равновесий. Поэтому для молекулы  $\text{HOON}$  ввиду ее высокой лабильности наиболее адекватными данными о ее структуре и взаимодействиях следует считать результаты квантово-химических расчетов [44].

Известны работы, в которых рассматриваются тройные комплексы для объяснения механизмов реакций. Здесь будут приведены примеры, описывающие роль тройных (и выше) комплексов в некоторых вопросах полимерной химии. В обзоре не рассматриваются тройные комплексы мономер–кислота Льюиса–мономер [2] ввиду их специфичности и участия в них неорганических солей.

**Трехкомпонентные и многокомпонентные комплексы.** Ассоциаты из трех молекул типа  $2\text{A} + \text{B}$  описаны уже в 50-х годах [45]; реакции типа  $\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow [\text{A} \cdots \text{B} \cdots \text{C}] \rightarrow$  продукты также упоминаются [41]. Особенно активна в таких комплексах вода, которая может образовывать линейные ассоциаты с другим комплексообразователем в центре, чаще всего положительно заряженными ионами металла [41]. Вода часто может проявлять себя как бифункциональный агент [45]: в системе стирол–вода образуется комплекс 2:1 за счет взаимодействия атома водорода двойной связи каждой из двух молекул стирола и кислорода воды.

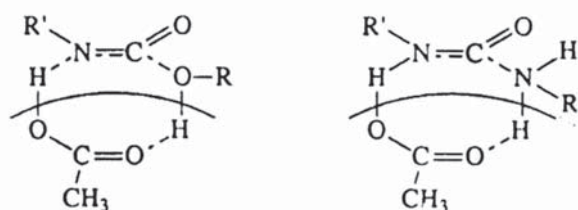


**Схема 1 [46].** Взаимодействие по водородным связям в 8-членном циклическом агрегате гидрате 2-(1-пиперидиний этанол) – *n*-гидроксibenzoата ( $\text{PEt} \cdot \text{HBA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

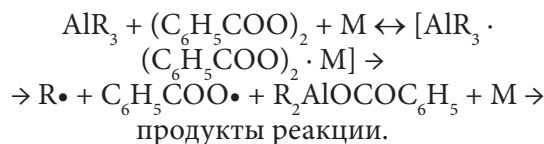
Польским ученым [46] удалось выделить тройной комплекс, образованный 2-(1-пиперидин)этанолом (PEt), *n*-гидроксibenзойной кислотой (HBA) и водой в соотношении 1:1:1. Структура комплекса, определенная физическими методами, позволила установить, что тройной комплекс образован димером HBA по связи COO<sup>-</sup> одной молекулы с фенольным кислородом другой молекулы HBA. Этот димер связывается с молекулой PEt непосредственно, двумя связями COO<sup>-</sup>...NH и COO<sup>-</sup>...OH, с одной стороны, и связью с водородом воды, с другой стороны. Затем обе единицы через воду связываются с гидроксильной группой PEt, с одной стороны, и COO<sup>-</sup>...OH, с другой. Таким образом, комплекс состоит из 8 молекул: 4 молекулы HBA и по 2 молекулы PEt и воды. Они связаны четырьмя OH...O связями умеренной силы и двумя водородными связями NH...O (схема 1).

Реакции полимеризации часто включают комплексы, состоящие из исходных низкомолекулярных веществ, используемых как реагенты, инициаторы, катализаторы, растворители – компонентов иницирующей системы. Примерами могут служить [47] реакции уретано- и мочевинообразования, в которых участвуют тройные предреакционные комплексы между *n*-бутанолом (или анилином), моноизоцианатом и катализатором уксусной кислоты (схема 2).

Тройной комплекс между исходными компонентами в полимеризационной системе с участием мономера описан в [48]. Для низкотемпературного иницирования полимеризации бутадиена использована система триалкилалюминий-пероксид бензоила, которая в присутствии мономера дает первичные алкильный и бензоатный радикалы:



**Схема 2** [47]. Тройные предреакционные комплексы фенил(азафенил)изоцианат-*n*-бутиловый спирт-уксусная кислота и фенил(азафенил)изоцианат-анилин-уксусная кислота в бензоле

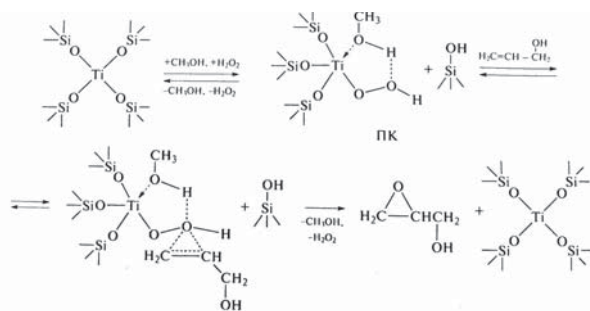


### Комплексообразование с участием пероксида водорода

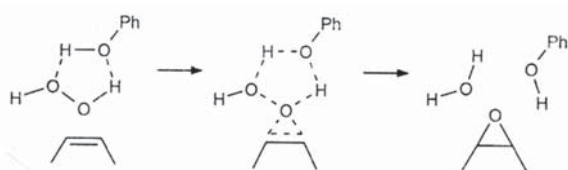
ПВ – очень активный партнер во взаимодействиях с другими веществами, так как является одновременно донором и акцептором водородной связи [49]. Константа диссоциации ПВ при  $T = 25^\circ\text{C}$   $\text{pK}_a = 11,65$  против  $\text{pK}_a = 14,00$  у воды. По этой причине взаимодействие ПВ с донорами электронов в водном растворе почти целиком осуществляется за счет более кислого водорода молекул ПВ [50]. В чистом ПВ молекулы образуют циклические димеры [51] в отличие от воды, где более устойчивы линейные димеры. В водном растворе молекулы ПВ также связаны с водой в циклические димеры, в которых ПВ действует как донор водорода, а его кислородный атом – как акцептор водорода воды. ПВ является лучшим донором протона, чем вода. Джун [49] изучил кластеры ПВ с водой от мономера до тетрамера и нашел изменение энергии Гиббса в стандартных условиях от 11 до 17,3 кДж/моль соответственно. Атомы кислорода пероксидной группы склонны к активному взаимодействию с атомом водорода, связанным с кислородом или азотом, а водородные атомы ПВ – с донорами электронов. Описаны многочисленные комплексы ПВ: с диэтиловым эфиром [52], 1,3-бутандиолом [53], оксидом углерода в неполярном растворителе [54], а в условиях матричной изоляции – с оксидом углерода [55], диоксидом серы [56] и даже с азотом [57].

Органические вещества не менее активны при образовании водородной связи с ПВ. Изучен [58] комплекс  $2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{ТХУК}$  (трихлоруксусная кислота), который распадается с образованием радикалов, иницирующих окисление циклогексанола, и тройной комплекс с ТХУК и спиртом, который либо распадается с образованием радикалов, либо дает циклогексанон, выделяя свободную ТХУК. В этом комплексе имеется очень прочная водородная связь, где пероксидная группа выступает несравненно более сильным донором электронов, чем кислород спиртовой группы.





**Схема 3 [62].** Тройной комплекс аллиловый спирт–пероксид водорода–метанол, стабилизированном титансиликатным катализатором



**Схема 4 [63].** Гипотетический механизм эпексидирования алкенов ПВ в феноле

Давно известен прочный комплекс ПВ с мочевиной, посредством которого ПВ можно перевести в твердое состояние [59, 60]. Аддукт совершенно не содержит воды и используется для получения чистого ПВ для спектроскопических исследований [51]. Другой пример избирательности ПВ в комплексообразовании – образование из водного раствора безводного комплекса ПВ с поливинилпирролидоном [61]. Энергия водородной связи в ПВП–ПВ заметно больше, чем в связи ПВП–вода (9,68 и 7,77 ккал/моль соответственно), поэтому идет селективное присоединение ПВ к ПВП с образованием безводного комплекса.

Эпоксидирование аллилового спирта до глицидола с участием ПВ [62] происходит в тройном комплексе аллиловый спирт–пероксид водорода–метанол, стабилизированном титансиликатным катализатором (схема 3).

ПВ, активированный в комплексе с другим компонентом, часто используется для эпексидирования олефинов. В работе [63] показано, что пятичленный цикл ПВ – фенол координируется кислородным атомом по двойной связи олефина с последующим ее эпексидированием (схема 4).

## Растворитель в радикальной полимеризации

Важная роль растворителя в органической химии [8, 64] и в радикальной полимеризации [2, 65] хорошо известна. На начальном этапе развития полимерной науки специфическое влияние растворителя на процесс полимеризации не принимали во внимание. Затем была обнаружена реакция передачи цепи на компоненты системы, в том числе на растворитель, и теоретическая схема полимеризации была скорректирована. С накоплением новых данных выявили значительно более широкое влияние растворителя на все параметры процесса и свойства полимеров. Последние литературные источники свидетельствуют, что растворитель может выступать как важнейший фактор в физико-химических взаимодействиях на всех стадиях радикальной полимеризации.

Роль растворителя заслуживает рассмотрения в каждом из перечисленных ниже разделов отдельно:

- на стадии иницирования – влияние на скорость разложения инициатора и выход радикалов из клетки («клеточный эффект»), что проявляется в величине эффективности иницирования [66, 67]; реакция с продуктами распада инициатора в клетке с образованием новых радикалов, иницирующих полимеризацию [68];

- на стадии роста цепи – выборочная сольватация макрорадикала, полимера и мономера растворителем, особенно важна при сополимеризации [69]; образование комплексов растворителя с мономером и другими компонентами полимеризационной системы [43]; передача цепи на растворитель макрорадикалами и первичными радикалами инициатора [70]. При олигомеризации последний фактор играет важную роль в связи с высокой начальной концентрацией инициатора [71]; влияние растворителя на электронную плотность двойной связи, что, в свою очередь, определяет взаимодействие двойной связи с макрорадикалами [72, 73]. Как считают в [74], чем более кислый растворитель, тем сильнее он сольватирует двойную связь, снижая ее электронную плотность и повышая скорость реакции роста;

- на стадии обрыва цепи – затруднение обрыва в результате свертывания макрорадикалов в плохом растворителе [75];

- на всех стадиях процесса – вязкость растворителя. Все стадии полимеризации являются диффузионно контролируруемыми, поэтому (в общем случае) рост вязкости замедляет реакции инициирования, роста и обрыва цепи [2, 43];

- образование микрообластей при использовании дифильных мономеров, что особенно характерно для полимеризации в водных растворах в случае образования мицелл [76];

- структурирование растворителей, способных к образованию водородных связей, с последующим влиянием на комплексообразование с реагентами [9, 32, 38];

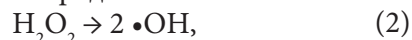
В целом влияние растворителя на полимеризацию можно рассматривать через его способность изменять электронную плотность на двойной связи мономеров и на радикальном центре макрорадикалов через участие в комплексах различного типа, главным образом через водородную связь,  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия и перенос заряда [2, 65].

Перечисленные факторы не проявляются в отдельности, а воздействуют совместно, демонстрируя комплексный характер их влияния. Каждый из перечисленных факторов играет значительную, иногда решающую роль в полимеризации. Внимание в этом обзоре сосредоточено главным образом на комплексообразовании между компонентами полимеризационной системы диен – пероксид водорода – растворитель и его роли в получении олигодиенов с концевыми гидроксильными группами НТРВ.

### Механизм инициирования при полимеризации диенов в растворах спиртов

Ранее мы обосновали выбор спиртов как растворителей в процессе полимеризации диенов под действием ПВ. При дальнейшем обсуждении в качестве базового выбран изопропиловый спирт (ИПС), используемый в промышленном процессе [77]. Но его выбор обусловлен еще и тем, что он содержит вторичные гидроксильные группы. Принятая в настоящее время схема инициирования в этом процессе

предполагает термическое разложение ПВ на два гидроксильных радикала:

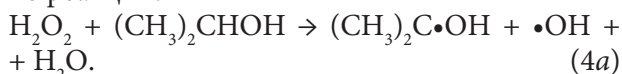


которые иницируют полимеризацию, вводя целевые гидроксильные группы [1, 71, 78 и др.]. Тем более термический распад ПВ невозможен при температурах полимеризации с образованием пергидроксильного радикала (энергия диссоциации связи  $\text{HOO}-\text{H}$  равна 369,0 кДж/моль против 214,2 кДж/моль для связи  $\text{HO}-\text{OH}$  [79]):



Процесс полимеризации диенов в растворе ИПС проводится в интервале температур 80–150 °С. В химии свободных радикалов хорошо известен факт, что в газовой фазе [80] гомолитический распад ПВ на два гидроксильных радикала возможен лишь при температуре > 400 °С.

Возникновение первичных радикалов обоснованно предположил Уоллинг [81]: «Поскольку D ( $\text{OH}-\text{OH}$ ) в газовой фазе составляет 54 ккал, образование радикалов представляет псевдомолекулярный процесс, в котором каким-то образом принимает участие растворитель». Исходя из этого предположения, Ю. Спирин и В. Грищенко [82] впервые предложили схему распада ПВ в составе комплекса с ИПС по реакции:



Согласно со схемой (5), образуются два радикала – гидроксильный и гидроксилсодержащий спиртовый с третичной гидроксильной группой. Если они оба иницируют полимеризацию, олигомеры должны быть монофункциональны (при обрыве цепи рекомбинацией макрорадикалов), так как концевые третичные гидроксильные группы не определяются

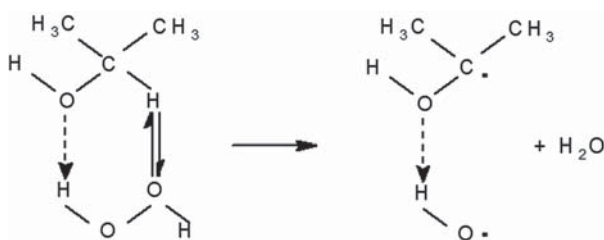


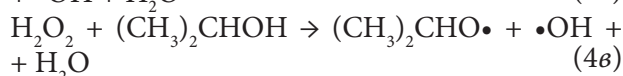
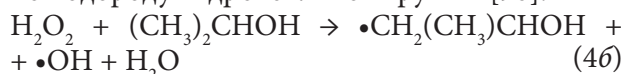
Схема 5 [82]. Распад комплекса ПВ–ИПС с образованием первичных радикалов

методом ацетилирования и <sup>1</sup>H ЯМР и не принимают участия в реакции уретанообразования. Это не согласуется с экспериментом, поэтому от схемы (5) пришлось [83] отказаться.

Следует отметить, что взаимодействие ПВ со спиртами, несмотря на важность их растворов, изучено крайне недостаточно. В работах [84, 85] отмечается, что окисление спиртов ПВ протекает трудно, поэтому спирты использовали как растворители для окисления других веществ. В работе [86] исследовали взаимодействие изопропилового спирта (ИПС) с ПВ при температуре 78 °С в процессе получения ацетона окислением кислородом воздуха. Определено, что окисление ИПС с образованием ацетона имеет место, хоть и протекает очень медленно. Для инициирования этого процесса в системе необходим кислород. Эксперименты [87] в условиях полного обескислороживания смеси ИПС-ПВ и отсутствия следов переходных металлов не обнаружили разложения ПВ при нагревании смеси при  $T = 100\text{ °C}$  в течение 10 ч.

**Термохимические расчеты.** Для предварительной оценки протекания возможных реакций генерирования первичных радикалов в изучаемой системе были использованы термохимические расчеты [88]. Этот метод апробирован в полимерной химии и дает надежные результаты. Например, в работе [89] путем термохимических расчетов удалось установить механизм инициирования полимеризации стирола гидропероксидом трет-бутила, согласно которому первичным радикалом, присоединяемым к стирулу, является гидроксильный, а не атом водорода, как считали ранее.

Были рассмотрены 6 реакций между компонентами системы, которые могут генерировать свободные радикалы (таблица). Сюда включены реакции ПВ с ИПС по β-атому водорода и по водороду гидроксильной группы [90]:

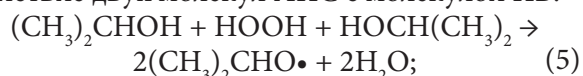


Прочность связи С–Н в ИПС равна 383,7 и 394,6 кДж/моль для α- и β-атомов углерода соответственно, а связи О–Н – 438,1 кДж/моль [91]. Поэтому отрыв атомов водорода в этих положениях составляет 93, 7 и 0 % мол соот-

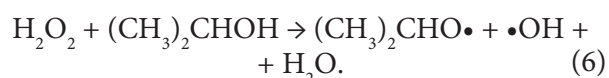
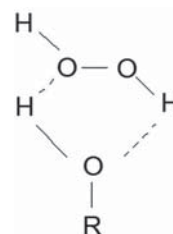
ветственно. Это значит, что реакция отрыва атома водорода от гидроксильной группы ИПС не имеет места.

Сюда включены также две альтернативных реакции распада комплекса ИПС-ПВ:

- реакция Денисова-Харитоновой [92] – взаимодействие двух молекул ИПС с молекулой ПВ:

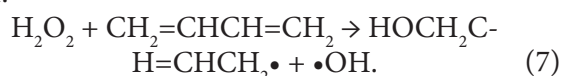


- реакция Данклеффа [93], в которой предполагается распад пятичленного комплекса ПВ-ИПС:

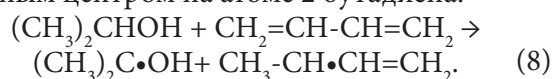


Как видно из уравнения (5), по этой реакции гидроксильные радикалы не образуются, поэтому гидроксильные группы в олигомере должны отсутствовать. В другом варианте (уравнение (6)) распад комплекса приводит к образованию гидроксильного и алкоксильного радикалов, то есть бифункциональность олигомеров также не будет обеспечена. К тому же простые эфирные связи, которые должны входить в олигомер при инициировании полимеризации оксильным радикалом, в олигомерах не обнаружены.

Мономер можно рассматривать как растворитель, поскольку он существенно меняет реакционную среду при полимеризации. Конкуренция реакции инициатора с мономером и растворителем описана в литературе [94]. Поэтому необходимо оценить возможность протекания прямой реакции ПВ с бутадиеном:



Для полноты рассмотрения приведем реакцию взаимодействия бутадиена с ИПС с образованием более стабильного радикала с радикальным центром на атоме 2 бутадиена:



Сравнительные результаты термодинамических расчетов для реакций (4–8) приведены в таблице.

Термодинамические расчеты подтвердили, что бимолекулярные реакции (4–6) невыгодны, так как они имеют положительную энтальпию. Прямая реакция (8) также не идет. Реакция же взаимодействия ПВ с бутадиеном (7) имеет незначительную положительную энтальпию (таблица) и при определенном активирующем влиянии может реализоваться. Следует обратить внимание, что инициирование с образованием концевых винильных звеньев при распаде тройного комплекса несколько предпочтительнее по величине энтальпии, чем с образованием 1,4-структур (реакции 9а и 9б). Факт обогащения концевых звеньев олигобутадиена винильной конфигурацией установлен ранее [95, 96].

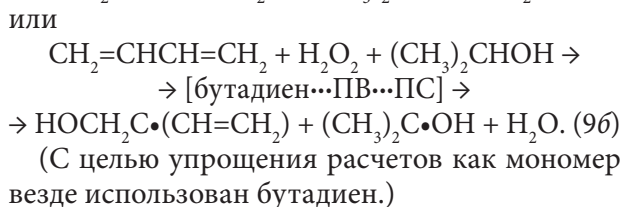
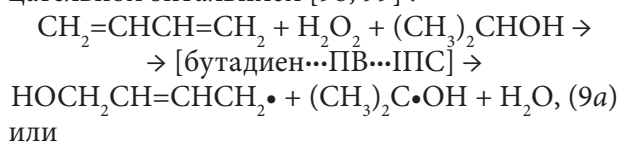
Диены в жидкой фазе частично ассоциированы. Оценка среднего числа межмолекулярных связей в углеводородах, включая диены, с дисперсионным взаимодействием между молекулами приводит к величине 0,5, то есть ассоциированной является каждая вторая молекула. Для других веществ [14] также справедлива эта величина; при кипении для любого вещества степень ассоциации остается постоянной и равной около 0,5. Если эта величина равна 1, все молекулы ассоциированы со средним размером ассоциатов, отвечающим димерам.

Ассоциация диенов указывает на их способность к межмолекулярным взаимодействиям,

Таблица. Стандартные энтальпии реакций ПВ с ИПС и бутадиеном

Реакция	$\Delta H_0^\circ$ , кДж/моль
2	214,2
3	369,0
4а	99,2
4б	110,1
4в	158,5
5	152,0
6	94,0
7	46,0
8	179,3
9а	-69,0
9б	-74,7

особенно в присутствии сильного донора водородной связи, каковым является водород ПВ. Спирты, как показано выше, тоже весьма активны в образовании водородной связи. Например, энтальпия взаимодействия  $\text{ОН} \dots \pi$  составляет -6,2 кДж для системы бензиловый спирт-этилбензол-циклогексан и -13,1 кДж для системы *m*-крезол-*m*-ксилол-циклогексан [97]. Здесь задействованы протондонорная способность спирта и протонакцепторная способность ароматических ядер. Поэтому в тройной системе ПВ-спирт-диен при таких больших возможностях взаимодействий компонентов должны реализоваться выгодные варианты тройных комплексов с образованием единой супрамолекулы. Термодинамическая оценка образования такого тройного комплекса из исходных компонентов системы и его распада с образованием свободных радикалов показала, что такая реакция протекает с отрицательной энтальпией [98, 99]:



В первом случае первичным радикалом, наряду с радикалом ИПС, является  $\delta$ -радикал тротилового спирта, который вводит конечное звено 1,4-конфигурации, во втором  $\beta$ -радикал вводит конечное звено 1,2 (винильной) конфигурации.

Отличие этой схемы от предложенных ранее заключается в том, что происходит разложение тройного комплекса, образованного за счет высокой комплексообразующей активности ПВ. Атом водорода ПВ координируется сопряженной системой  $\pi$ -электронов бутадиена с образованием  $\pi$ -комплекса. За счет этого ослабляется пероксидная связь в ПВ, как это всегда наблюдается при образовании водородной связи молекулой ПВ в конденсированной среде [100]. Другая часть молекулы ПВ взаимодействует с молекулой спирта по ослабленному  $\alpha$ -атому водорода в спирте (схема б).

Согласованный распад комплекса приводит к образованию продукта присоединения



гидроксильного радикала к молекуле бутадиена (иницирование) и отрыва атома водорода от спирта (передача на спирт). М. Караш [101] на примере реакции гидропероксида *трет*-бутила с бутадиеном показал, что присоединение фрагмента инициатора к бутадиену происходит в момент получения инициатором электрона от донора без образования промежуточного радикала. В нашем случае этому способствует то, что гидроксильный радикал из-за своей высокой активности живет очень короткое время и поэтому не может мигрировать на значительные расстояния [102]. Образующийся спиртовый радикал также участвует в инициировании полимеризации, поэтому соотношение исходных цепей составляет 1:1. Это соответствует схеме Спирина-Грищенко. Однако для согласования с экспериментально найденной величиной функциональности за спиртовыми фрагментами необходимо допустить возможность обрыва цепи только первичными гидроксильными радикалами, или, что более вероятно, передачей цепи на ПВ.

**Квантово-химический расчет тройного комплекса [мономер...инициатор...растворитель].** С целью уточнения структуры тройного комплекса и изучения механизма его распада на стадии инициирования радикальной полимеризации были выполнены квантово-химические расчеты. При расчетах были использованы методы компьютерного моделирования наносистем. Методология расчетов изложена в работе [103].

Компьютерное моделирование наночастицы, которая является тройным комплексом ПВ с ИПС и бутадиеном и источником радикалов для полимеризации бутадиена, позволило установить, что каталитический комплекс пероксида водорода, диена и спирта является единственной молекулярной структурой с размерами примерно 1 нм, сложившейся в результате  $\beta$ -взаимодействий. Механизм формирования частицы заключается в образовании водородной связи ПВ с ИПС и  $\pi$ -комплекса ПВ-диен.

Расчетами установлено, что структура комплекса не соответствует изначально постулированной структуре, показанной на схеме 6а. Молекула ИПС координируется с ПВ атомом водорода гидроксильной группы, и комплекс имеет строение, изображенное на схеме 6б.

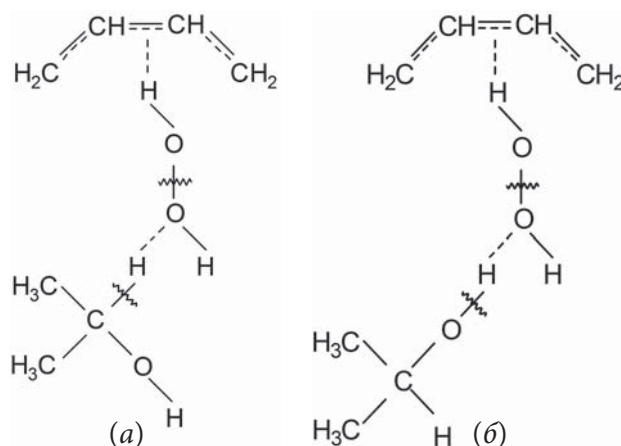


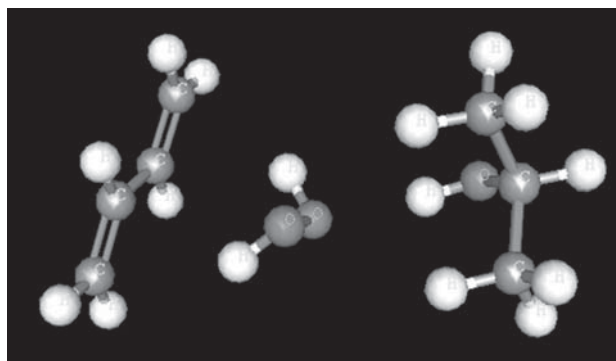
Схема 6. Строение тройного комплекса [бутадиен...ПВ...ИПС]

При разложении этого комплекса образуется алкоксильный радикал  $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}\cdot$ , а не радикал с центром на  $\alpha$ -атоме углерода спирта  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}$ , то есть спиртовый радикал не сохраняет гидроксильную группу. Однако известно [104, 105], что алкоксильный радикал склонен к быстрой изомеризации в гидроксилсодержащий, который имеет более низкую энтальпию.



Последний инициирует полимеризацию при взаимодействии с молекулой мономера, вводя таким образом в олигомер третичную гидроксильную группу, которая была обнаружена экспериментально.

На рисунке показана геометрическая структура комплекса ПВ с бутадиеном и ИПС в минимуме потенциальной энергии. Характер структуры воспроизводится при расчетах методом Хартри-Фока в базисе 6-31G\*\* и при расчете методом функционала плотности. Энергия образования комплекса [103] по данным расчета методом DFT B3LYP/6-31G\*\* составила 45,5 кДж/моль. Стабилизация комплекса происходит за счет взаимодействия атома водорода ПВ, который несет частичный положительный заряд, с  $\pi$ -электронами двойных связей бутадиена, а также водородной связи, которая образуется с участием атома кислорода ПВ и водорода гидроксильной группы ИПС. Близкий результат [106] получен при использовании в качестве мономера изопрена: энергия образования комплекса изопрен-ПВ-ИПС составляет 63,9 кДж/моль.



**Рисунок.** Геометрическая структура комплекса [бутадиен...ПВ...ИПС] в минимуме потенциальной энергии

Образование свободных радикалов из молекулярных продуктов хорошо известно в радикальной химии [89, 102, 107]. Как правило, в паре или тройке веществ, которые образуют комплекс с последующим его распадом, находятся углеводороды с двойной связью, вещество с легко отрываемым водородом у третичного атома углерода, и содержащие пероксидную связь окислители [102]. Исследуемая нами система содержит похожие компоненты.

### Результаты определения среднечисленной функциональности по гидроксильным группам

Согласованный распад комплекса по двум связям приводит к образованию продукта присоединения гидроксильного радикала к молекуле бутадиена –  $\delta$ -радикал кротилового спирта (инициирование) и к отрыву атома водорода от спирта –  $\alpha$ -радикал ИПС (передача на спирт). Спиртовый радикал, сохраняющий гидроксильную группу, далее также инициирует полимеризацию. Указанный механизм был подтвержден использованием в качестве растворителей меченых по углероду  $^{14}\text{C}$  спиртов – метилового, этилового и изопропилового [108]. Оказалось, что в олигомерах, полученных во всех взятых спиртах, функциональность по метке составляла 0,5, то есть каждая вторая молекула олигомера содержала фрагмент меченого спирта. При этом среднечисленная функциональность по гидроксильным группам в олигомерах, полученных в метиловом и этиловом спиртах, составляла 2,0 (в отсутствие реакций передачи цепи на растворитель, то есть при умеренных конвер-

сиях мономера), а в олигомере, полученном в ИПС – 1,5. Содержание гидроксильных групп во всех олигомерах находили методом ацетилирования, который, как указано выше, не определяет третичные гидроксильные группы. Если учесть третичные гидроксильные группы, вносимые меченым фрагментом ИПС, окажется, что все олигомеры, синтезированные в указанных спиртах, имели функциональность, равную 2 («истинная» функциональность); но в олигомере, полученном в ИПС, каждая четвертая концевая гидроксильная группа не обнаруживалась («скрытая» функциональность). Результаты анализов гидроксильных групп ацетилированием дают «эффективную» функциональность, которая в олигомере, полученном в ИПС, на 25 % ниже, чем в олигомерах, полученных в метиловом и этиловом спиртах.

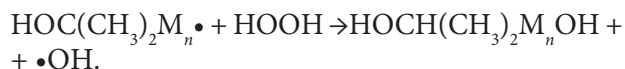
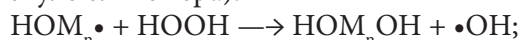
Полученные результаты подтверждены разделением молекул олигомеров по функциональности по фракциям, выполненным методом жидкостной адсорбционной хроматографии [108]. Содержание фракций определяли взвешиванием, а содержание гидроксильных групп – ИК-спектроскопией, которая определяет и третичные гидроксильные группы. Среднечисленная функциональность во всех трех олигомерах, найденная из анализа фракций методом жидкостной адсорбционной хроматографии, оказалась во всех трех олигомерах близкой к 2.

### Механизм обрыва цепей при полимеризации диенов под действием ПВ в растворах спиртов

На основании полученных нами результатов был предложен механизм инкорпорации спиртовых фрагментов в молекулы олигомеров. Найденное число спиртовых («по метке») фрагментов, одинаковое для всех исследованных олигомеров (25 % мол. от всех гидроксильных групп, или каждая четвертая гидроксильная группа), указывает на то, что они внедряются в олигомеры по одинаковому механизму на стадии инициирования. Если общая функциональность олигомеров начинает довольно быстро повышаться после молекулярных масс 2000–2500, функциональность по метке не изменяется с молекулярной массой олигомеров [108]. Передача цепи на растворитель, хорошо

изученная в радикальной полимеризации [70, 109], по величине не достигает таких больших значений, чтобы ввести в олигомер 25 % молекул; к тому же она была бы разной для разных спиртов, которые реагируют с различной скоростью со свободными радикалами [110]. По этому поводу авторы монографии [71] высказались так: «Тщательный теоретический анализ кинетики радикальной полимеризации диенов и проведение модельных экспериментов с использованием современных физических и физико-химических методов приводят к выводу, что процессы передачи цепи на растворитель не могут давать то количество монофункциональных макромолекул, которое следует из анализа РТФ».

Из этого заключения вытекает, что характерный для диенов [109] обрыв цепи рекомбинацией макрорадикалов не реализуется, иначе молекулы олигомеров, полученных в ИПС, имели бы «эффективную» функциональность, равную 1. Для получения в этом олигомере функциональности по гидроксильным группам 1,5 возможны два варианта: обрыв цепи первичными радикалами или передача цепи на ПВ. Первый вариант в данном случае мало вероятен вследствие высокой активности гидроксильных радикалов. По этому поводу Денисов пишет: «Гидроксильный радикал через свою высокую химическую активность живет очень короткое время и поэтому не может мигрировать на довольно большое расстояние» [102]. Остается передача цепи на молекулу ПВ с разрывом последней по пероксидной связи, причем оба макрорадикала – инициированные гидроксильным радикалом и спиртовым с гидроксильной группой – обрываются на молекуле ПВ. Только в этом случае средняя функциональность по спиртовым фрагментам с гидроксильной группой составит 0,5 (то есть спиртовый фрагмент будет в каждой второй молекуле олигомера).



Гидроксильные радикалы, образующиеся при этом, сразу же исчезают, реагируют с ближайшей молекулой (ПВ, спирт, мономер). В первом случае образуются пергидроксильные радикалы, которые рекомбинируют между собой, регенерируя молекулу ПВ и выделяя кислород [111]; во втором образуются радикалы спирта, дающие далее молекулярные продукты (ацетон, пинакон и др. [112]); в третьем происходит передача цепи с повышением функциональности олигомера или окисление мономера с образованием димеров (для бутадиена это винилциклогексен [113]).

## Выводы

Таким образом, на примере полимеризационной системы диен–ПВ–спирт показано влияние растворителя на скорость полимеризации, его участие в качестве компонента иницирующей системы, причем фрагменты растворителя входят в состав олигомера в строго определенном количестве. Предложен механизм инициирования полимеризации радикалами, образующимися при распаде иницирующего комплекса, а также обрыва цепей на молекулах ПВ. Доказана роль растворителя, которая полностью объясняет как участие ПВ в генерировании первичных радикалов, так и величины среднечисленной функциональности по гидроксильным группам в олигодиенах. При разработке этого механизма мы использовали такие функции растворителя как участие в процессе инициирования, комплексообразование с мономером и инициатором, передача цепи на растворитель. Но главный факт, выявленный нами впервые – это участие спирта как химического реагента в составе комплекса в инициировании полимеризации, протекающее в стехиометрическом соотношении с другими компонентами полимеризационной системы.

## REFERENCES

1. Moad G., Solomon D.H. The Chemistry of Radical Polymerization. Elsevier. 2006: 639. <https://doi.org/10.1016/B978-008044288-4/50028-5>.
2. Kabanov V.A., Zubov V.P., Semchikov Yu.D. Kompleksno-radikal'naya polimerizaciya. M., Himiya, 1987: 254.
3. Tom F. A. De Greef, Maarten M. J. Smulders, Martin Wolffs, Albert P. H. J. Schenning, Rint P. Sijbesma, and E. W. Meijer. Supramolecular Polymerization. Chem. Rev. 2009. 109, no. 11: 5687–5754. <https://doi.org/10.1021/cr900181u>.

4. Korolev G.V., Il'in A.A., Mogilevich M.M., Grachev V.P., Perepelicina E.O., Evplonova E.S. Anomal'noe vliyanie mal'kh drbavok somonomerov na glubokie stadii polimerizatsii vysshikh alkil(met)akrilatov. *Vysokomolek. soedin. Ser. A.* 2003. **45**, no. 6: 883–890.
5. Korolev G.V., Perepelicina E.O. Kineticheskie anomalii v radikal'noi polimerizatsii alkil(met)akrilatov i ikh kolichestvennaya interpretatsiya v ramkakh modeli asociatov-«zagotovok». *Vysokomolek. soedin. Ser. A.* 2001. **43**, no. 6: 774–783.
6. Tarasov D.N., Tiger R.P., Entelis S.G., Gorshkov A.V., Levina M.A. Molekulyarnaya organizatsiya reagentov v kinetike i katalize jidkofaznykh reaktsii. VIII. Novyi podhod k uchetu vliyaniya prirody rastvoritelya na kinetiku reaktsii v asociirovannykh sredakh. *Kinetika i kataliz.* 1999. **40**, no. 1: 32–37.
7. Chirkov Yu.N., Tiger R.P., Entelis S.G., Tondor J.-J. Molekulyarnaya organizatsiya reagentov v kinetike i katalize jidkofaznykh reaktsii. VI. Osobennosti temperaturnykh zavisimosti konstant skorosti kataliticheskikh reaktsii uretanoobrazovaniya. *Kinetika i kataliz.* 1995. **36**, no. 5: 670–673.
8. Reichardt C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH., 2011: 692. <https://doi.org/10.1002/9783527632220>.
9. Entelis S.G., Tiger R.P. Kinetika reaktsii v jidkoi faze. Kolichestvennyi uchet vliyaniya sredy. M., Himiya, 1973: 416.
10. Amis E. Vliyanie rastvoritelya na skorost' na skorost' i mekhanizm himicheskikh reaktsii. M., Mir, 1968: 328.
11. Tager A. A. Fiziko-himiya polimerov, 3 izd. M., Himiya, 1978: 544.
12. Lemenovskii D.A., Bagratashvili V.N. Sverkriticheskie sredy Novye khimicheskie reaktsii i tekhnologii. M.: Khimiya, 1999.
13. *Ionic Liquids in Synthesis* / Peter Wasserschild, Thomas Welton. Wiley, 2007.
14. Mendeleev D.I. *Rastvory*. M., Izd-vo AN SSSR, 1959: 274.
15. Endreyus L., Kifer R. Molekulyarnye komplekсы v organicheskoi himii. M., Mir, 1967: 207.
16. Korolev G.V., Mogilevich M.M., Il'in A.A. Associatsiya jidkikh organicheskikh soedinenii. M., Mir, 2002: 264.
17. Koppel' I.A., Payu A.I. Parametry obschei osnovnosti rastvoritelei. *Reakts. sposobnost' org. soedinenii*. 1974, **11**, vyp. 1 (39): 121–123.
18. Reichardt C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chem. Rev.* 1994. **94**, no. 8: 2319–2358. <https://doi.org/10.1021/cr00032a005>.
19. Fialkov Yu.Ya. Rastvoritel' kak sredstvo upravleniya himicheskimi protsessami. L., Himiya, 1990: 240.
20. Kreshkov A.P. Analiticheskaya himiya nevodnykh rastvorov. M., Himiya, 1982: 256.
21. Kamlet M.J., Abboud J.L.M., Taft R.W. An Examination of Linear Free Energy Relationships. *Progr. Phys. Organ. Chem.* 1981. **13**: 485–625.
22. Koppel I.A., Palm V.A. The Influence of the Solvent on Organic Reactivity. In: *Advances in Linear Free-Energy Relationships*. London - New York, Plenum Press, 1972: 203–280. [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8660-9\\_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8660-9_5).
23. Product bulletin 2002. Poly bd® resins. Hydroxyl terminated polybutadiene resins and derivatives. Cray Valley/Atofina, July 2002.
24. Pennachi V.A., Vilar V.D., Cardoso L.G. C., Miguez de Mello L.A. Liquiflex II – liquid hydroxyl terminated polybutadiene. *Eur. Adhes. and Sealants*. 1988. **2**, Part I. no. 2: 20–21, 24; Part 2. no. 4: 14–15, 18.
25. Boiko V.P., Grishchenko V.K., Makitra R.G., Midyana G.G., Palchikova E.Ya. Korrelyatsionnaya zavisimost' nachal'noi skorosti polimerizatsii izoprena, iniciirovannoi peroksidom vodoroda, ot tipa rastvoritelya. *Polimernii jurnal*. 2013. **35**, no. 1: 83–87.
26. Zaikov G.E., Makitra R.G., Midyana G.G., Bazylyak L.I. Influence of the Solvents on some Radical Reactions. Science Publishers, Inc. New York, 2010: 130.
27. Makitra R.G., Turovsky A.A., Zaikov G.E. Correlation Analysis in Chemistry of Solutions. VSP, Utrecht. Boston. 2004: 320. <https://doi.org/10.1201/b12185>.
28. Makitra R.G., Pyrig Ya. N., Kivilyuk R.B. Vajneishie harakteristiki rastvoritelei, primenyayemye v uravneniyakh LSE. Dep. VINITI no. 628–886: 33. (RZHim, 1986, 10B3299).
29. Koppel' I.A., Pal'm V.A. Obschee uravnenie dlya ucheta sol'vatsionnykh effektov. Reaktsionnaya sposobnost' organicheskikh soedinenii. 1971. **8**, no. 1: 291–295.
30. Announcement – Recommendation for Reporting the Results of Correlation Analysis in Chemistry using Regression Analysis Quant. Struct. Act. Relat. 1985. **4**: 29. (Ukr. perevod: Makitra R.G. Rekomendatsii dlya oformlennya rezul'tativ korrelyatsionnogo analizu himichnykh danih pri zastosuvanni regresijnogo analizu. *Ukr. him. j.* 1992. **58**, no. 2: 228–229).
31. Antonovskii V.L. Organicheskie peroksidnye iniciatory. M., Himiya, 1972: 445.
32. Korolev G.V., Mogilevich M.M., Il'in A.A. Associatsiya jidkikh organicheskikh soedinenii. M., Mir, 2002: 264.
33. Kaplan I.G. Vvedenie v teoriyu mejmolekulyarnykh vzaimodeistvii. M., Nauka. Gl. red. fiz.-mat. lit.-ry. 1982: 312.
34. Stid D.V. Supramolekulyarnaya himiya: v 2 t. M.: Akademkniga, 2007. **1**: 479. **2**: 486–895.



35. Caraculacu A.A., Agherghinei I., Baron P., Coseri S. Hydrogen bond self-association and chemical reactivity. I. Kinetic study of reactions between glycols and phenylisocyanate. *Rev. Roumaine Chim.* 1996. **41**, no. 7–8: 539–549.
36. Caraculacu A.A., Agherghinei I., Baron P., Timpu D. Hydrogen bond self-association and chemical reactivity. II. Relation between hydrogen-bond association degree and isocyanate-alcohol reaction rate. *Rev. Roumaine Chim.* 1996. **41**, no. 9–10: 725–731.
37. Marihin V.A., Radovanova E.I., Ivan'kova E.M., Myasnikova L.P., Volchek B.Z., Medvedeva D.A., Vlasova E.N. IR-spektry dlinnoepochechnykh alkandiolov: 1,22-dokozandiol i 1,44-tetrakontandiol. *Vysokomolek. soedin. Ser. A.* 2008. **50**, no. 4: 625–634. <https://doi.org/10.1134/S0965545X0804007X>.
38. Tiger R.P. «Mercayuschie» psevdopolimernye cepi i klasteri v associirovannykh rastvorah: novyi podhod k jidkofaznoi kinetike i uchetu effektov sredy. *Materialy VIII Mejd. konf. «Oligomery-2002»*. Chernogolovka, 2002: 15.
39. Gutman V. Himiya koordinatsionnykh soedinenii v nevodnykh rastvoritelyah. M., Mir, 1971: 230.
40. Gur'yanova E.N., Gol'dshteyn I.P., Romm I.P. Donorno-akceptornaya svyaz'. M., Himiya, 1973: 400.
41. Hobza P., Zagradnik R. Mejmolekulyarnye komplekсы. M.: Mir, 1989: 376.
42. Hill D.J.T., O'Donnell J.J., O'Sullivan P.W. The role of donor-acceptor complexes in polymerization. *Progr. Polym. Sci.* 1982. **8**, no. 3: 215–275. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(82\)90001-6](https://doi.org/10.1016/0079-6700(82)90001-6).
43. Barton J., Borsig E. *Complexes in Free-Radical Polymerization*. Elsevier: Amsterdam–Oxford–New York–Tokyo. 1988: 296.
44. Pliss E.M., Yablonskii O.P., Rusakov A.I., Sirik A.V. Kompleksoobrazovanie gidroperoksidov v rastvorah. M: Mir, 2008: 220.
45. Arshid F.M., Giles C.H., Jain S.K. Studies in Hydrogen-bond Formation. Part IV. The Hydrogen-bonding Properties of Water in Non-aqueous Solution of Alcohols, Ketones, Phenols, and Quinones in Aqueous and Non-aqueous Solutions. *J. Chem. Soc.* 1956: 559–569. <https://doi.org/10.1039/jr9560000559>.
46. Dega-Szafran Z., Roszak K., Katrusiak A., Komasa A., Szafran M. Three-component complex of piperidine-ethanol, p-hydroxybenzoic acid and water studied by X-ray, Raman and DFT/ Vibrational Spectroscopy. 2017. **92**: 194–199. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2017.06.010>.
47. Berlin P.A., Levina M.A., Chirkov Yu.N., Tiger R.P., Entelis S.G. Molekulyarnaya organizatsiya reagentov v kinetike i katalize jidkofaznykh reaktsii III. Kataliz karbonovymi kislotami reaktsii obrazovaniya uretanov i mochevin. *Kinetika i kataliz.* 1993. **34**, no. 4: 640–644.
48. Zamoiskaya L.V., Denisov V.M., Yakimanskii A.V., Zgonnik V.N., Skvorchevich E.P., Vinogradova S.I. Mehanizm reaktsii vzaimodeistviya alkil'nykh i benzoatnykh radikalov s dienovymi kauchukami. *Vysokomol. soedin. Ser. A.* 1998. **40**, no. 4: 557–564.
49. Yu Xue-Hai, Xiao Ji-Jun, Xiao He-Ming. Theoretical study on intermolecular interactions and thermodynamic properties of water – hydrogen peroxide clusters. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. 2003. **626**: 231–238.
50. Engdahl A., Nelander B., Karlstrom G. A Matrix Isolation and ab Initio Study of the Hydrogen Peroxide. *J. Phys. Chem.* 2001. **105**, no. 37: 8393–8398. <https://doi.org/10.1021/jp011082w>.
51. Pettersson M., Touminen S., Rasanen M. IR Spectroscopic Study of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HDO<sub>2</sub>, and D<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Ar, Kr, and Xe Matrices. *J. Phys. Chem. A.* 1997. **101**, no. 6: 1166–1171. <https://doi.org/10.1021/jp962946u>.
52. Goebel J., Ault B., Del Bene J. Matrix Isolation and ab Initio Study of the Hydrogen-Bonded Complexes between H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O. *J. Phys. Chem. A.* 2000. **104**, no. 10: 2033–2037. <https://doi.org/10.1021/jp9941716>.
53. Zhou Zheng-yu, Zhang Hai-tao, Shi Yun. Theoretical Studies of the Interaction between 1,3-Butandiol and Hydrogen Peroxide. *J. Phys. Chem. A.* 2004. **108**, no. 31: 6520–6526. <https://doi.org/10.1021/jp0310100>.
54. Lundell J., Latajka Z. Density functional study of hydrogen – bonded systems II. Solvation of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – CO complex by a nonpolar solvent. *Chem. Phys.* 2001. **263**: 221–230. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00357-8](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00357-8).
55. Lundell J., Jolkonen S., Khriashchov L., Pettersson M., Rasanen M. Matrix Isolation and Ab Initio Study of the Hydrogen-Bonded H<sub>2</sub>O – 2CO Complex. *Chem. Eur. J.* 2001. **7**, no. 8: 1670–1678. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010417\)7:8<1670::AID-CHEM16700>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010417)7:8<1670::AID-CHEM16700>3.0.CO;2-N).
56. Pehkonen S., Lundell J., Khriachtchov L., Pettersson M., Rasanen M. Matrix isolation and quantum chemical studies on the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – SO<sub>2</sub> complex. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. **6**, no. 19: 4607–4613. <https://doi.org/10.1039/B410223A>.
57. Lundell J., Pekonen S., Petterson M., Rasanen M. Interaction between hydrogen peroxide and molecular nitrogen. *Chem. Phys. Lett.* 1998. **286**: 382–388. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00003-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00003-7).
58. Suhopar P.A., Zubko B.I. Raspad perekisi vodoroda na radikaly pod deistviem trihloruksusnoi kisloty v ciklogeksanole. *Ukr. him. j.* 1980. **46**, no. 4: 399–402.
59. Podraza A., Lukasiewicz M., Pielichowski J. Use of a peroxide-urea complex in oxidation reactions. *Czasopismo techniczne*. 2003. **100**, no. 2: 123–133.
60. Dobado J.A., Molina J., Portal D. Theoretical Study on the Urea-Hydrogen Peroxide 1:1 Complexes. *J. Phys. Chem. A.*

1998. **102**, no. 4: 778–784. <https://doi.org/10.1021/jp972611s>
61. Panarin E.F., Kalnin'sh K.K., Azanova V.V. IK-spektry i struktura kompleksov polivinilamidov s peroksidom vodoroda. *Vysokomolek. soed. Ser. A*. 2007. **49**, no. 3: 438–446. <https://doi.org/10.1134/S0965545X07030078>
62. Sulimov A.V., Danov S.M., Ovcharova A.V., Flid V.R., Bruk L.G. Kineticheskaya model' epoksidirovaniya allilovogo spirta peroksidom vodoroda na silikalite titana TS-1. *Kinetika i kataliz*. 2017. **88**, no. 6: 688–694.
63. Wahlen J., De Vos D.E., Jacobs P.A. Activation of Hydrogen Peroxide through Hydrogen-Bonding Interaction with Acidic Alcohols: Epoxidation of Alkenes in Phenols. *Org. Letters*. 2003. **5**, no. 1: 1777–1780. <https://doi.org/10.1021/ol0344422>
64. Slakman B. L., West R. H. Kinetic solvent effects in organic reactions. *J. Phys. Org. Chem*. 2019. **32**, no. 3: no. of article 3904. <https://doi.org/10.1002/poc.3904>.
65. Spirin Yu.L. Reakcii polimerizacii. K., Naukova dumka, 1977: 132.
66. Korolev G.V., Berezin M.P., Grachev V.P. Novyi metod opredeleniya konversionnykh zavisimostei konstant skorosti veschestvennogo iniciirovaniya v radikal'noi polimerizacii. *Vysokomolek. soed. Ser. A*. 2007. **49**, no. 6: 1145–1152. <https://doi.org/10.1134/S0965545X07060016>.
67. Sivergin Yu.M., Kireeva S.M., Grishina I.N. Perekisi i gidroperekisi kak iniciatory polimerizacii monomerov. *Plast. massy*. 2002. no. 5: 27–33.
68. Grant R.D. Solvent Effect on the Reaction of t-Butoxy Radicals with Methyl Metacrylate. *Austr. J. Chem*. 1983. **36**, no. 12: 2447–2454. <https://doi.org/10.1071/CH9832447>.
69. Vorob'eva A.I., Sagitova D.R., Kuznecov S.I., Kunakova R.V., Monakov Yu.B. Vliyanie prirody rastvoritelya na radikal'nyu sopolimerizaciyu N,N-diallil-N,N-dimetilammonii hlorigida i maleinovo kisloty. *Vysokomolekul. soedin. Ser. A*. 2008. **50**, no. 2: 230–236.
70. Farina M. Chemistry and kinetics of the chain transfer reaction. *Makromol. Chem., Makromol. Symp*. 1987. **10–11**: 255–272. <https://doi.org/10.1002/masy.19870100114>.
71. Entelis S.G., Evreinov V.V., Kuzaev A.I. Reakcionnosposobnye oligomery. M., Himiya, 1985: 43.
72. Curteanu S. A comparative description of diffusion-controlled reaction models in free radical polymerization. *Rev. Roumaine Chim*. 2003. **48**, no. 4: 245–262.
73. Coote M.L., Davis T.P. The mechanism of the propagation step in free-radical copolymerization. *Progr. Polym. Sci*. 1999. **24**, no. 9: 1217–1251. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(99\)00030-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(99)00030-1).
74. Kirsh Yu.E. N-vinilamidy: sintez, fiziko-himicheskie svoistva i osobennosti radikal'noi polimerizacii. *Vysokomolekul. soedinen*. 1993. **35**, no. 2: 98–114.
75. Smith G.B., Russell G.T., Heuts P.A. Termination in Dilute-Solution Free-Radical Polymerization: A Comparative Model. *Macromol. Theory Simul*. 2003. **12**, no. 5: 299–314. <https://doi.org/10.1002/mats.200390029>.
76. Gromov V.F., Bune E.V., Teleshov E.N. Osobennosti radikal'noi polimerizacii vodorastvorimyyh monomerov. *Usp. himii*. 1994. **63**, no. 6: 530–542. <https://doi.org/10.1070/RC1994v063n06ABEH000101>.
77. Patent 3673168 SShA. Polymerization process / O.W. Burke, Jr., A.A. Kizer, P. Davis – MKI S08d. Zayavl. 22.01.70, no. 4812. Opubl. 27.06.72.
78. Get'manchuk Yu.P., Bratychak M.M. Himiya visokomolekulyarniyh spoluk. L'viv: Vidavnistvo NU "L'viv's'ka politehnika", 2008: 460.
79. Berkowitz J., Ellison G.B., Gutman D. Three Methods To Measure Bond Energies. *J. Phys. Chem*. 1994. **98**, no. 11: 2744–2765. <https://doi.org/10.1021/j100062a009>.
80. Giguere P.A., Liu I.D. Kinetics of the thermal decomposition of hydrogen peroxide vapor. *Canad. J. Chem*. 1957. **35**, no. 4: 283–293. <https://doi.org/10.1139/v57-042>.
81. Walling Ch. Free Radicals in Solution. London, John Wiley & Sons. 1957: 631.
82. Grischenko V.K., Spirin Yu.L. Oligomerizaciya izoprena v organicheskikh rastvoritelyah, iniciirovannaya perekis'yu vodoroda i gidroperekis'yu kumola. *Vysokomolek. soedin. Ser. A*. 1969. **11**, no. 5: 980–988.
83. Spirin Yu.L. Reakcionnaya sposobnost' radikalov i molekul v radikal'nyh reakciyah. *Usp. himii*. 1969. **38**, no. 7: 1201–1222. <https://doi.org/10.1070/RC1969v038n07ABEH001759>.
84. Kapkowski M., Niemczyk-Wojdyla A., Bartczak P., Pyrkosz-Bulska M., Gajcy K., Sitko R., Zubko M., Szade J., Klimontko J., Balin K., Polanski J. A Study of Catalytic Oxidation of a Library of C<sub>2</sub> to C<sub>4</sub> Alcohols in the Presence of Nanogold. *Nanomaterials*. 2019. **9**: 441–458. <https://doi.org/10.3390/nano9030442>
85. Schirmann J.P., Delavarenne S.Y. Hydrogen Peroxide in Organic Chemistry. *Produits Chimique Ugine Kuhlmann*, 1984: 208.
86. Burghardt A., Kulicki Z., Maronski T. Badania nad utlenianiem alkoholu isopropilowego w fazie cieplej do nadtlenu wodoru i acetonu. I. Wplyw zasadniczych parametrow na przebieg procesu *Chem. Stosow*. 1966. **10A**, no. 2: 229–251; Burghardt A., Kulicki Z., Maronski T. Badania nad utlenianiem alkoholu isopropilowego w fazie cieplej do nadtlenu

- wodoru I acetonu. II. Znaczenie reakcji miedzy nadtlaniem wodoru I alkoholem isopropilowym w procesie utleniania. Chem. Stosow. 1966. **10A**, no. 2: 253–260.
87. Boiko V.P., Grischenko V.K. Peroksid vodoroda kak iniciator radikal'noi polimerizacii dienov. Oligomery-2017. Sb. trudov XII Mejdunarodnoi konferencii po himii i fizikohimii oligomerov. Chernogolovka, 16–21 oktyabrya 2017. 2: 32.
88. Cohen N., Benson S.W. Estimation of Heats of Formation of Organic Compounds by Additivity Methods. Chem. Rev. 1993. **93**, no. 7: 2419–2438. <https://doi.org/10.1021/cr00023a005>.
89. Denisov E.T., Denisova L.N. Obrazovanie radikalov po reakcii gidroperekisi s dvoinoi svyaz'yu stirola. Dokl. AN SSSR. 1964. **157**, no. 4: 907–909.
90. Boiko V.P. Termohimicheskii analiz reakcii peredachi pri oligomerizacii dienov v prisutstvii peroksida vodoroda. Vysokomolek. soed. Ser. A. 2005. **47**, no. 12: 2081–2087.
91. Holmes J.L., Lossing F.P., Mayer P.M. Heats of Formation of Oxygen-Containing Organic Free Radicals from Appearance Energy Measurements. J. Am. Chem. Soc. 1991. **113**, no. 26: 9723–9728. <https://doi.org/10.1021/ja00026a002>.
92. Denisov E. T., Haritonov V. V. Obrazovanie svobodnyh radikalov iz perekisi vodoroda v ciklogeksanole. Kinetika i kataliz. 1964. **5**, no. 5: 781–786.
93. Dankleff M.A.P., Curci R., Edwards J.O., Pyun H.-Y. The Influence of Solvent on the Oxidation of Thioxane by Hydrogen Peroxide and by t-Butyl Hydroperoxide. J. Am. Chem. Soc. 1968. **90**, no. 12: 3209–3218. <https://doi.org/10.1021/ja01014a041>.
94. Kalaus A.E., Time T.A., Solov'eva N.A., Bryl' D.G., Leizerovich M.Yu. Nekotorye osobennosti sinteza oligobutadienov s koncevymi karboksil'nymi gruppami pod vliyaniem peroksidyantarnoi kisloty. V sb.: Sintez i svoystva jidkikh uglevodorodnyh kauchukov i elastomerov na ih osnove. 1979: 17–21.
95. Pham Q. T. Polybutadienes hydroxytelecheliques, 1. Microstructure, fonctionalite et mecanismes reactionnel. Etude par resonance magnetique nucleaire du proton et du carbon 13 Makromol. Chem. 1978. **179**, no. 4: 1011–1023.
96. Bresler L.S., Barantsevich E.N., Polyansky V.I. Ivantchev S.S. Mechanistic Implications of the End Group Structure in Radical Telechelic Polybutadienes as Studied by NMR. Makromol. Chem. 1982. **183**, no. 10: 2479–2489. <https://doi.org/10.1002/macp.1982.021831018>.
97. Murakami S., Fujishiro R. Thermochemical Evidence of OH- Type Intermolecular Hydrogen Bonds. Bull. Chem. Soc. Japan. 1967. **40**, no. 8: 1784–1789. <https://doi.org/10.1246/bcsj.40.1784>.
98. Boiko V. P., Grishchenko V. K. The Influence of Solvent on the Isoprene Polymerization Initiated with Hydrogen Peroxide. Kautsch. Gummi Kunstst. 2009. **62**, no. 12: 646–649.
99. Boiko V.P., D'yakova A.M. Termohimiya inicirovaniya polimerizacii dienov pod deistviem peroksida vodoroda v rastvorah spirtov. Vopr. him. him. tehnol. 2010. no. 1: 39–46.
100. Serbinov A.I. Vliyanie vodorodnoi svyazi na termicheskoe razlozhenie perekisi vodoroda Dokl. AN SSSR. 1982. **264**, no. 5: 1170–1174.
101. Kharasch M.S., Nudenberg W. Detection of free radicals in solutions. III. Formation of long-chain  $\alpha,\omega$ -dicarboxylic acids. J. Org. Chem. 1954. **19**, no. 12: 1921–1925. <https://doi.org/10.1021/jo01377a008>.
102. Denisov E.T. Okislenie i destrukciya karbocepnnyh polimerov. L., Himiya, 1990: 288.
103. Solov'ev M.E., Lyubimov D.V., Boiko V.P., Grischenko V.K. Komp'yuternoe modelirovanie radikal'noi polimerizacii v sisteme butadien – peroksid vodoroda – izopropilovyi spirt. Teor. eksper. himiya. 2011. **47**, no. 3: 152–155.
104. Burchill C.E., Ginns I.S. The radiation-induced oxidation of ethanol and methanol by hydrogen peroxide in aqueous solution. Canad. J. Chem. 1970. **48**, no. 16: 2628–2632. <https://doi.org/10.1139/v70-441>.
105. Pikaev A.K. Sovremennaya radiacionnaya himiya. Tverdoe telo i polimery. Prikladnye aspekty. M.: Nauka, 1987: 448.
106. Solov'ev M.E., Boiko V.P., Grischenko V.K., Pliss E.M. Komp'yuternoe modelirovanie raspada peroksida vodoroda v komplekse s dienami i izopropilovym spirtom. Neftehimiya. 2019. **59**, no. 7: 806–814.
107. Denisov E.T., Denisova T.G. Bimolekulyarnye reakcii generirovaniya radikalov. Usp. himii. 2002. **71**, no. 5: 477–498. <https://doi.org/10.1070/RC2002v071n05ABEH000713>.
108. Grishchenko V.K., Boiko V.P., Svistova E.I., Yatsimirskaya T.S., Valuev V.I., Dmitrieva T.S. Hydrogen-Peroxide-Initiated Polymerization of Isoprene in Alcohol Solutions. J. Appl. Polym. Sci. 1992. **46**, no. 12: 2081–2087. <https://doi.org/10.1002/app.1992.070461203>.
109. Odian G. Principles of polymerization. 4th Ed., Singapore: John Wiley & Sons, 2004. <https://doi.org/10.1002/047147875X>.
110. Overend R., Paraskevopoulos G. Rates of OH Radical Reactions. 4. Reactions with Methanol, Ethanol, 1-Propanol, and 2-Propanol at 296 K. J. Am. Chem. Soc. 1978. **82**, no. 12: 1329–1333. <https://doi.org/10.1021/j100501a001>

111. Walling C. The hydrogen peroxide decomposition. Acc. Chem. Res. 1975. **8**: 125–131. <https://doi.org/10.1021/ar50088a003>.
112. Chapski G., Samuni A., Meisel D. The Reactions of Organic Radicals Formed by Some “Fenton-like” Reagents. J. Phys. Chem. 1971. **75**, no. 21: 3271–3280. <https://doi.org/10.1021/j100690a012>.
113. Pat. 4518770 SShA, MKI S08F 2/16. Process for the preparation of polyhydroxybutadienes / S. E Kaplan, R. C. Frisk. – no. 574801; zayavl. 30.01.84; opubl. 21.05.85.

Received 27.04.2020

В.П. Бойко,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

E-mail: boikovital41@i.ua

В.К. Грищенко,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

E-mail: oligomer8@gmail.com

#### КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ У ПОЛІМЕРИЗАЦІЙНІЙ СИСТЕМІ З ПЕРОКСИДОМ ВОДНЮ ЯК ІНІЦІАТОРОМ

Облік комплексоутворення компонентів полімеризаційної системи стає важливим кроком при вивченні механізмів всіх стадій полімеризаційного процесу. Важливу роль в міжмолекулярних взаємодіях (ММВ) грає розчинник, впливаючи не тільки на кінетику процесу, а й на властивості кінцевого продукту. Показано, що утворення комплексу в системі дієн-пероксид водню-спирт уможливорює розпад пероксиду водню з утворенням первинних ініціюючих радикалів. Гідроксилвмісні фрагменти спиртів входять в кожну другу молекулу олігомера, приводячи до зміни ефективної функціональності олігомерів, яка визначає їх реакційну здатність в реакції уретанотворення. Запропоноване трактування підтверджується результатами кінетичних вимірювань полімеризації і розподілу за типами функціональності гідроксильних груп, термохімічних і квантово хімічних розрахунків.

**Ключові слова:** комплексоутворення, пероксид водороду, ініціювання, обрив ланцюга, функціональність.



V.P. Boiko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

E-mail: boikovital41@i.ua

V.K. Grishchenko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

E-mail: oligomer8@gmail.com

## COMPLEX FORMATION IN THE POLYMERIZATION SYSTEMS WITH HYDROGEN PEROXIDE AS AN INITIATOR

Consideration of the complexation of components in the polymerization systems becomes an important step in the study of the mechanisms of all stages of the polymerization process. An important role in this process is played by the solvent, which modifies the intermolecular interactions (IMI) between a monomer and an initiator or with both components, leading to unexpected effects that affect both the kinetics of polymerization and the properties of the final products. These effects are especially strong in systems whose components are prone to active IMI. Such systems include mixtures in which hydrogen peroxide (HP) is used as an initiator, capable of acting as an active donor and acceptor of protons in a hydrogen bond. In the preparation of oligodienes with terminal hydroxyl groups, the diene-HP-alcohol system is used. HP molecule forms a  $\pi$ -complex with diene's double bonds as a hydrogen donor and a hydrogen bond with a solvent, where the peroxide group of HP is solvated by alcohol. The resulting triple complex decomposes into water and two radicals - alcohol hydroxyl-containing and hydroxyl ones, which initiate the polymerization of diene. When using isopropyl alcohol, the alcohol's radical contains a tertiary hydroxyl group. This leads to the formation in this alcohol of an oligomer with an effective functionality of 1.5 instead of the expected 2, since the tertiary hydroxyl group is inactive in the urethane formation reaction. It is shown that in this process, the termination of macroradicals occurs by the chain transfer to HP, not by recombination of macroradicals. The new polymerization scheme in the studied system is proposed, taking into account the experimental facts presented. The scheme is confirmed by thermochemical and quantum-chemical calculations and the distribution of oligomer molecules by functionality.

**Key words:** complex formation, hydrogen peroxide, initiation, termination, functionality.