

От ингибиторов фенольного типа к агентам контролируемого синтеза макромолекул

Е.В.Колякина, Д.Ф.Гришин

Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского

603950 Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп. 5, факс (831)465–8162

Проанализированы данные о влиянии широкого круга ингибиторов фенольного типа, включая их элементоорганические производные, на радикальную полимеризацию виниловых мономеров. Оценены перспективы применения классических ингибиторов и их производных в процессах контролируемого синтеза макромолекул в условиях радикального инициирования и металлокомплексного катализа.

Библиография — 208 ссылок.

Оглавление

I. Введение	715
II. Ингибиторы фенольного типа и системы на их основе в радикальной полимеризации виниловых мономеров	717
III. Ингибирующее действие хинонов и их производных на процесс радикальной полимеризации	722
IV. Бинарные системы на основе хинонов в синтезе полимеров	724
V. Катехолатные и семихинолатные комплексы металлов в контролируемой полимеризации виниловых мономеров	729
VI. Заключение	733

I. Введение

Полимеры относятся к важнейшим современным конструкционным материалам. Широкий спектр областей применения полимерных материалов обуславливает значительное дифференцирование предъявляемых к ним требований, в частности по структуре, молекулярно-массовым и физико-химическим характеристикам. С момента открытия и до наших дней радикальная полимеризация является основным способом синтеза высокомолекулярных соединений в промышленных масштабах. На долю полимеров, получаемых в условиях радикального инициирования, в настоящее время приходится более половины мирового объема выпуска полимерных материалов. Главные преимущества радикальной полимеризации — это простота осуществления, высокая скорость, хорошая воспроизводимость результатов, а также

широкий круг мономеров, способных к полимеризации в присутствии радикальных частиц. Вместе с тем радикальная полимеризация характеризуется рядом существенных недостатков, в первую очередь обусловленных высокой реакционной способностью свободных радикалов, которые обеспечивают инициирование, рост и обрыв полимерной цепи. Как правило, это приводит к автоускорению процесса, спонтанному неконтролируемому росту молекулярной массы (ММ) полимера, уширению молекулярно-массового распределения (ММР), что в конечном итоге отрицательно сказывается на свойствах полимеров и, в свою очередь, создает некоторые ограничения для их применения, а также усложняет процессы дальнейшей переработки.

Для снижения отрицательных последствий автоускорения и улучшения физико-химических характеристик промышленных гомо- и сополимеров традиционно применяются подходы, связанные с целенаправленным влиянием на элементарные стадии процесса (изменение температуры, варьирование природы инициатора, метод слабого ингибирования, введение различных регуляторов и др.).^{1–4} Среди перечисленных способов особое место занимают методы регулирования кинетических параметров полимеризации за счет введения модифицирующих реагентов, которые могут целенаправленно изменять реакционную способность как молекул мономера, так и растущего радикала, что является ключевым фактором управления элементарными стадиями процесса.^{5–7}

В последнее десятилетие одно из наиболее рациональных решений указанной проблемы связано с активно развиваемой концепцией контролируемой радикальной полимеризации.

Е.А.Колякина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИ химии ННГУ. Телефон: (831)433–2700, e-mail: kelen@ichem.unn.ru

Область научных интересов: контролируемый синтез гомо- и сополимеров в условиях радикального инициирования.

Д.Ф.Гришин. Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, директор того же института. Телефон: (831)465–8162, e-mail: grishin@ichem.unn.ru

Область научных интересов: радикальная полимеризация, элементоорганические соединения.

Дата поступления 15 июля 2010 г.



ции (КРП), которая в зарубежной литературе называется Controlled/living radical polymerization.^{8–29} Интересно, что сформировавшиеся на данный момент три основных направления КРП (полимеризация с участием стабильных радикалов — Stable Free-Radical Polymerization (SFRP); полимеризация с переносом атома — Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP); полимеризация с обратимой передачей цепи — Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT)) фактически возникли в результате фундаментальных исследований в области реакций ингибирования и передачи цепи при полимеризации различных виниловых мономеров (схема 1).

Так, еще в 1955 г. в качестве регулятора радикальной полимеризации стирола (СТ) и метилметакрилата (ММА) Ферингтон и Тобольски³⁰ предложили использовать тетраметилтиурамдисульфид. Однако поскольку указанная добавка характеризовалась высокими константами передачи, эта работа была забыта до основополагающих исследований Оцу с соавт.,^{31,32} который детально изучил ряд соединений, эффективно регулирующих процесс полимеризации, и впервые ввел понятие «инифертер» (iniferter).

Использование нитроксидов как наиболее изученных регуляторов радикальной полимеризации берет начало от пионерских работ по исследованию механизма радикального инициирования и связанной с ними разработкой эффективных ловушек углеродцентрированных радикалов. В зарубежной литературе приоритеты по данному направлению нередко отдаются работам Соломона, Риццардо и Моада,^{33,34} которые в начале 80-х гг. прошлого века показали, что при сравнительно невысоких температурах (40–60°C) нитроксильные радикалы типа 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксила (TEMPO) способны реагировать с радикалами, образованными из мономера, существенно влияя на кинетику полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров. Однако следует отметить, что нашими соотечественниками подобные исследования проводились гораздо раньше. Так, еще в 1966 г. Бучаченко³⁵ предложил использовать в качестве ингибиторов радикальной полимеризации различные азотоксидные моно- и бирадикалы. В ряде работ Рафикова и Степуховича^{36–40} также было изучено ингибирующее влияние нитроксильных радикалов различного строения на радикальную полимеризацию СТ и (мет)акриловых мономеров в интервале температур 60–80°C. Продуктами этих взаимодействий были производные алкоксиамины, достаточно стабильные при указанных температурах и не участвующие в дальнейших реакциях.

Важным прорывом в развитии теории ингибирования радикальной полимеризации стало предположение о возможности обратимого взаимодействия радикалов роста с ингибиторами полимеризации или продуктами ингибирования при определенных условиях.^{41,42} Именно эти работы положили начало формированию новой концепции — контролируемого синтеза макромолекул в условиях радикального ингибирования. Так, авторами работы⁴¹ получен полистирол (ПС) в присутствии ТЕМПО при 130°C с достаточно небольшими значениями коэффициента полидисперсности ($M_w/M_n \approx 1.2$), которые оказались существенно ниже теоретического предела для радикальных процессов (в случае обычной радикальной полимеризации $M_w/M_n \geq 1.5$, однако реально коэффициенты полидисперсности в условиях радикальной полимеризации всегда выше 2.0).

Позднее для проведения радикальной полимеризации в контролируемом режиме было предложено^{43–45} использовать комплексы переходных металлов — меди, рутения и никеля. Тем самым было положено начало развитию нового направления синтетической химии полимеров — радикальной полимеризации с переносом атома. Процессы ATRP имеют непосредственную связь с окислительно-восстановительными реакциями, инициируемыми переходными металлами, а также с ингибированием в присутствии соединений переходных металлов.^{46,47} Однако главным критерием успешной реализации полимеризации по «живому» механизму является возможность обратимости окислительно-восстановительных процессов в системе.

Сравнительно новая область контролируемого синтеза полимеров — полимеризация с обратимой передачей цепи, в частности полимеризация с передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации. Процессы данного типа были открыты лишь в конце прошлого столетия.^{48–50} Предполагается, что основной реакцией, обуславливающей «живую» полимеризацию, в данном случае является многократная передача цепи с участием арилдисульфидов и их аналогов.

Следует отметить, что число реагентов, позволяющих осуществлять КРП различных мономеров, в последние годы существенно увеличилось. Анализ особенностей полимеризации с участием стабильных углеродцентрированных и нитроксильных радикалов, комплексов переходных металлов, а также тиоэфиров, дитиокарбаматов и их аналогов посвящен ряд обзоров и оригинальных работ.^{8–29} В целом четко выделяется тенденция к поиску достаточно простых, но эффективных систем, способных обеспечить синтез полимер-

ных продуктов с определенной структурой и свойствами в условиях, максимально приближенных к промышленным.

В данном обзоре в свете последних достижений в области контролируемого синтеза макромолекул рассмотрены особенности получения полимеров в присутствии наиболее изученных и широко используемых ингибиторов полимеризации — фенолов и хинонов, а также их производных. Проведен сравнительный анализ методов синтеза полимеров в присутствии систем на основе фенолов и хинонов, рассмотрено как их применение в качестве обычных ингибиторов в синтезе высокомолекулярных соединений, так и их использование в процессах инициирования радикальной полимеризации. Проанализирована возможность реализации ряда наиболее интересных и перспективных направлений контролируемой полимеризации в присутствии рассматриваемых систем, в частности получение полимеров с заданной структурой, молекулярно-массовыми характеристиками и свойствами. Показано, что именно варьирование строения самих хинонов, а также сокомпонентов, в сочетании с которыми они применяются (элементоорганических соединений, комплексов металлов, аминов и др.), и модифицирование структуры ряда их металлокомплексных производных позволяют осуществлять процессы контролируемой полимеризации.

II. Ингибиторы фенольного типа и системы на их основе в радикальной полимеризации виниловых мономеров

Пространственно-затрудненные фенолы и полифенолы являются весьма реакционноспособными соединениями благодаря наличию подвижного атома водорода в гидроксильной группе. Они выступают в роли антиоксидантов в биологических системах и применяются в различных отраслях химической промышленности.^{51–54} Так, ряд природных полифенолов используют при лечении онкологических, сердечно-сосудистых и других заболеваний.^{53,54} Кроме того, данные соединения находят широкое применение в качестве стабилизаторов деструкции при переработке, долговременном тепловом старении полиолефинов и хранении неперелых соединений, а также как ингибиторы радикальной полимеризации в органических и водных средах.

Так, Фуд⁵⁵ одним из первых оценил влияние соединений различных классов (полифенолов, хинонов, а также ароматических нитросоединений) на процесс автополимеризации СТ в массе в температурном интервале 60–120°C в отсутствие кислорода. На основании таких критериев, как увеличение либо снижение скорости полимеризации, наличие индукционного периода в присутствии вводимых соединений, автор предложил следующую условную классификацию регуляторов радикальной полимеризации: ускорители; соединения, не влияющие на полимеризацию; замедлители и ингибиторы. В соответствии с этой классификацией, полифенолы — гидрохинон, пирокатехин, пирогаллол — отнесены к классу замедлителей, т.е. к соединениям, несколько снижающим скорость полимеризации, однако полностью не ингибирующим процесс. Фенолы и их производные в данных условиях не оказывают выраженного влияния на процесс полимеризации СТ. Аналогичные данные о незначительном замедлении термической полимеризации ММА в присутствии гидрохинона, 4-*т*-бутилпирокатехина, пирогаллола при 131°C в отсутствие кислорода были получены авторами работы⁵⁶.

Брайтенбах и соавт.⁵⁷ впервые показали, что в отсутствие кислорода гидрохинон не ингибирует термическую полиме-

ризацию СТ. Эффективность гидрохинона как ингибитора в присутствии кислорода, как полагали авторы, связана с окислением в хинон. Однако экспериментальных доказательств данного предположения в работе не приведено.

Влияние гидрохинона, 4-*т*-бутилпирокатехина и 4-аминонафтола на процесс термической полимеризации СТ, 3,4-дихлорстирола и 2-винил-5-этилпиридина при 100°C исследовано в работе⁵⁸. При осуществлении полимеризации в присутствии кислорода показано, что в данных условиях выбранные реагенты являются ингибиторами. Хотя по сравнению с другими ингибиторами (пикриновой кислотой, тринитробензолом, производными хинона), изученными в приведенном исследовании, эти соединения менее эффективны.

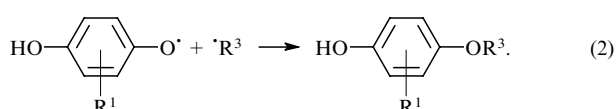
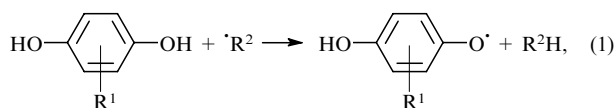
В работах Козна^{59,60} установлено, что в случае полимеризации СТ в отсутствие кислорода, иницируемой пероксидом бензоила, гидрохинон и его замещенные аналоги, включая эфиры, в различной степени влияют на скорость полимеризации и ММ полимера. В частности, производные гидрохинона, в которых гидроксильные водородные атомы замещены на алкильные или ацильные группы, не оказывают ощутимого эффекта на полимеризацию и ММ полистирола. Сам гидрохинон и его производные, у которых имеется одна или две свободных гидроксильных группы, оказывают более существенное влияние на кинетические параметры полимеризации. Как полагает автор, данные производные в присутствии пероксида бензоила являются слабыми ингибиторами полимеризации. По мнению Козна, подобный инверсионный эффект в активности гидрохинона и его производных в присутствии пероксида бензоила в отличие от полимеризации в отсутствие кислорода обусловлен медленным окислением исследуемых соединений пероксидом или фрагментами его распада до хингидрона или хинонов. В более поздней работе⁶¹ на примере различных фенолов, полифенолов и их производных (всего авторами изучено восемь соединений) было показано, что и в случае полимеризации ММА, иницируемой пероксидом бензоила, указанные соединения являются сильными ингибиторами.

Подробное исследование продуктов реакции гидрохинона с пероксидом бензоила и рядом других пероксидов в разных растворителях проводилось авторами работ^{62,63}. Были выделены и идентифицированы *n*-бензохинон, соответствующие кислоты ароматического ряда, продукты их декарбоксилирования, 2,5-дбензоилпроизводные *n*-бензохинона и некоторые другие соединения. Относительные количества продуктов в значительной степени определялись молярным соотношением реагентов и природой растворителя. Многообразие выделенных продуктов свидетельствует о реализации нескольких механизмов реакций. Как полагают авторы, получение некоторых соединений в присутствии растворителей может быть объяснено гетеролитическим механизмом.

В работах Долгопоска с сотр.^{64,65} проведены комплексные исследования по влиянию различных полифенолов и их производных (гидрохинона, *т*-бутилгидрохинона, пирокатехина, моно- и диметилвых эфиров гидрохинона) на процессы радикального окисления и полимеризации СТ, ММА, винилацетата (ВА), хлоропрена, изопрена как в отсутствие, так и в присутствии кислорода в температурном интервале 50–100°C. Установлено, что полифенолы и монометилвый эфир гидрохинона незначительно изменяют скорость автополимеризации СТ при 100°C, при этом дизамещенный аналог гидрохинона — его диметилвый эфир — вообще не оказывает влияния на кинетику полиме-

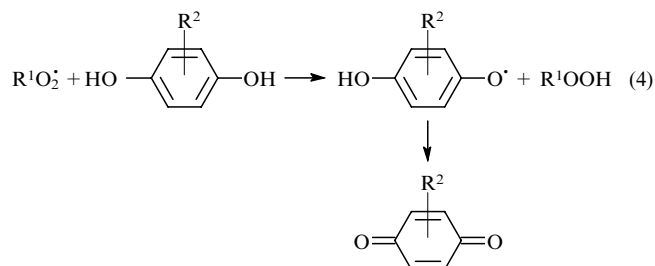
ризации. Показано также, что и в случае полимеризации СТ, протекающей с участием радикального инициатора, гидрохинон не влияет на скорость полимеризации в отсутствие кислорода независимо от природы инициатора.

В отличие от данных работ^{59,60} Долгопоск с соавт.^{64,65} при температурах ниже 80°C не обнаружил взаимодействия гидрохинона с пероксидом бензоила и гидропероксидом изопропилбензола, приводящего к ингибированию полимеризации. Аналогичное влияние гидрохинона наблюдалось при полимеризации хлоропрена, изопрена и ММА, инициируемой динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК). Однако в данных условиях скорость полимеризации ВА и аллилацетата в присутствии гидрохинона и *трет*-бутилгидрохинона заметно снижается. Некоторое уменьшение скорости полимеризации сопровождается понижением ММ, что наиболее выражено для поливинилацетата (ПВА). Это указывает на протекание с небольшой скоростью реакции передачи цепи (реакция (1)) и последующего быстрого обрыва в результате рекомбинации радикалов (реакция (2)).



Таким образом, полифенолы в отсутствие кислорода более эффективны в качестве ингибиторов полимеризации ВА и аллилацетата, которые образуют наиболее активные радикалы роста, обладающие высокой реакционной способностью по отношению к атому водорода гидроксильной группы фенола (реакция (1)). Менее активные радикалы, формирующиеся в процессе полимеризации СТ, изопрена, хлоропрена и ММА, практически не взаимодействуют с полифенолами. В данных случаях эффект полифенолов как ингибиторов полимеризации несущественен.

В присутствии кислорода воздуха процесс полимеризации с участием полифенолов приобретает совершенно иной характер.^{64,65} Независимо от природы инициатора и мономера гидрохинон и *трет*-бутилгидрохинон вызывают длительный индукционный период. В ряде прямых опытов было показано, что полифенолы в присутствии кислорода окисляются в хиноны и соединения хиноидного типа. Такое действие кислорода на процесс полимеризации в присутствии полифенолов авторы связывают с образованием феноксильных радикалов в последовательно протекающих реакциях (3) и (4), а также с возможным участием продуктов окисления соединений фенольного типа.



Аналогичные данные о влиянии полифенолов различного строения на полимеризацию ММА в присутствии и в отсутствие кислорода представлены в работах^{66,67}.

Канадские ученые исследовали влияние ряда фенолов (1-нафтола, 4-метоксифенола, 2,6-диизопропилфенола, пирокатехина, *трет*-бутилпирокатехина, пирогаллола, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (ДБМФ) и др.) на скорость и степень полимеризации ММА,⁶⁸ СТ,⁶⁹ ВА.⁷⁰ Установлено, что эффект замедления и снижения ММ полимеров зависит от строения фенолов и способности алкильных радикалов отрывать атом водорода от гидроксильной группы фенолов (так называемая реакция передачи цепи; константы передачи цепи были вычислены для всех исследованных фенолов).

В более поздней работе японских ученых⁷¹ изучены процессы радикальной полимеризации ММА, СТ и ВА в присутствии акрилата, содержащего пространственно-затрудненную фенольную группу. Авторами показано, что при полимеризации ММА и ВА данное соединение действует соответственно как замедлитель и ингибитор. Однако в случае СТ в присутствии фенолсодержащего акрилата происходит сополимеризация, т.е. последний выполняет функцию мономера.

Следует отметить, что интерес к подобным соединениям не пропадает и в настоящее время. Так, японскими исследователями⁷² установлена ингибирующая способность ряда бисфенольных производных (2,2'-бифенола, 4,4'-бифенола, бисфенола А, диэтилстильбэстрола) в процессе полимеризации ММА, инициируемой ДАК и пероксидом бензоила. Найдено, что стехиометрические коэффициенты захвата свободных радикалов данными фенолами равны ~2.0, за исключением 2,2'-бифенола, для которого эта величина составила 0.82. Объяснение механизма и различий в действии перечисленных бисфенольных производных как акцепторов активных радикалов и ингибиторов полимеризации ММА с привлечением квантово-химических методов проводилось в работе⁷³. В других работах в качестве модельной системы биологических антиоксидантов также была исследована полимеризация ММА, инициированная ДАК и пероксидом бензоила при 70°C, в присутствии ДБМФ, продуктов его окисления,⁷⁴ эпикатехина, резвератрола и *n*-пропилгаллата.⁷⁵ Процесс полимеризации проводили при низких концентрациях кислорода, имитирующих анаэробные условия. Показано, что ингибирующий эффект ДБМФ и полифенолов наиболее ярко проявляется в случае использования в качестве инициатора пероксида бензоила.

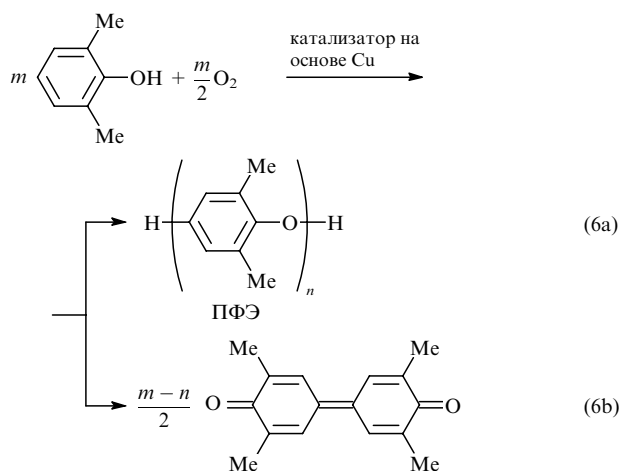
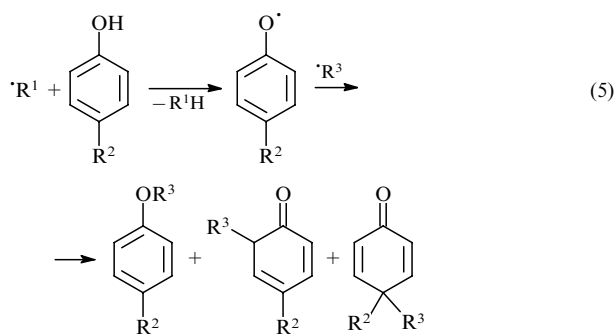
Установлено, что фенолы в присутствии кислорода способны ингибировать фотополимеризацию ММА⁷⁶ и других акрилатов,⁷⁷ а также процессы фотосшивки пленки, приготовленной на основе эпоксиакрилатов и монофункциональных мономеров (изоборнилакрилата и *N*-винилпирролидона).⁷⁸ Исследована роль фенольных производных (фенола, ванилина, 2,6-диметоксифенола и эвгенола) в процессе фотополимеризации триметилпропантриакрилата методом дифференциальной сканирующей калориметрии в отсутствие кислорода воздуха.⁷⁹ В качестве инициаторов использовали 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон и систему бензофенон – *N*-метилдиэтанолламин. В последнем случае наблюдалось замедление скорости полимеризации с участием фенолов в отсутствие кислорода. Данный эффект, как полагают авторы, обусловлен взаимодействием фенолов и бензофенона, находящегося в триплетном состоянии. Проведена корреляция кинетических данных полимеризации с потенциалами окисления фенолов. В ходе дальнейших исследований французскими учеными была установлена возможность

использования фотоиницирующих систем с участием фенольных производных для осуществления полимеризации на поверхности дерева в промышленных условиях.⁸⁰

О влиянии ряда *para*-замещенных фенолов как агентов передачи цепи на фотополимеризацию акриламида и 1-винил-2-пирролидона в водном растворе сообщается в работе⁸¹. Показано, что способность фенолов к передаче цепи зависит от их донорно-акцепторных свойств и увеличивается с введением в структуру фенолов электронодонорных заместителей.

Таким образом, анализ литературных данных свидетельствует о том, что радикальная полимеризация с участием фенолов является сложным многостадийным процессом. Учитывая реакции фенокисильных радикалов, протекающие в органических средах, можно предположить следующие пути образования конечных продуктов в среде мономера с радикалами семихиноидного типа: присоединение с образованием связей С—О и С—С (по *орто*- и *para*-положениям исходных фенолов) (С—О- и С—С-присоединение); образование комплексов с переносом заряда; окисление и последующее участие продуктов окисления в стадиях иницирования, роста и обрыва цепи.

Рекомбинация двух фенокисильных радикалов с образованием пероксидной связи О—О исключена, так как последняя неустойчива в условиях полимеризации.⁸² Процессы С—О- и С—С-присоединения для семихиноидных радикалов реализуются как с алкильными радикалами роста (с образованием эфиров и производных хиноидного типа, реакция (5)), так и со вторым фенокисильным радикалом в присутствии катализаторов (реакции (6)). Подобные реакции лежат в основе окислительной полимеризации фенолов (реакция (6a)).



ПФЭ — полифениленовый эфир.

Гомогенную окислительную полимеризацию 2,6-дизамещенных фенолов, катализируемую солями Cu^{I} в присутствии аминов, открыли Хей и соавт.⁸³ Полифениленовый эфир формируется под действием каталитической системы посредством многократного С—О-присоединения фенольных фрагментов (реакция (6a)). Полифениленовый эфир обладает превосходными механическими свойствами и химической стойкостью даже при повышенных температурах. Побочным продуктом является дифенохинон, образующийся за счет С—С-присоединения двух молекул фенола (реакция (6b)). Этот продукт является нежелательным, поскольку окрашивает полимерный материал и приводит к его разложению при дальнейшей высокотемпературной обработке. Впоследствии работы в области окислительной полимеризации фенолов в основном были сосредоточены на выявлении роли медь-содержащего катализатора в механизме полимеризации. Первоначально предполагалось, что на первом этапе образуется интермедиат (мономерный комплекс Cu —фенол), генерирующий фенокисильные радикалы, которые в дальнейшем формируют полимер.⁸³ В более поздних работах было выдвинуто предположение об образовании двухядерных интермедиатов Cu —фенол, в результате распада которых в качестве активных промежуточных частиц образуются катионы феноксония.^{84–87}

В работах японских авторов^{88,89} предложена оригинальная концепция радикальной контролируемой окислительной полимеризации 2,6-незамещенных фенолов. В отличие от фенолов, у которых оба *орто*-положения замещены, получить линейные незамещенные полифенолы с применением стандартных окислительных систем достаточно трудно. В указанных работах подавление реакции присоединения в положения 2 и 6 было достигнуто благодаря использованию комплексов меди с пространственно затрудненными лигандами.

Следует отметить, что вопрос о механизме окислительной полимеризации фенолов остается открытым до настоящего времени.^{90–92} Однако данная тема и ее детальный анализ выходит за рамки нашего обзора.

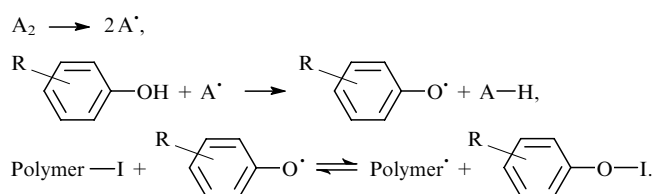
Наиболее близки к тематике настоящего обзора работы, связанные с использованием фенолов в контролируемом синтезе макромолекул по механизму с переносом атома.^{93–95} Так, в работе⁹³ фенол и его производные в присутствии небольших количеств кислорода использовали как восстанавливающие агенты в процессах ATRP. Предлагаемая методика основана на каталитических системах окислительной полимеризации, в которых Cu^{II} в присутствии фенолов восстанавливается до Cu^{I} . Применение подобных систем в процессе ATRP позволяет перевести катализатор в активное состояние. При этом удалось осуществить контролируемую полимеризацию MMA, СТ и метилакрилата (МА) и получить образцы с узкими ММР (коэффициент полидисперсности 1.1–1.5) в температурном интервале 80–100°C. Показано, что фенолы с электронодонорными группами существенно увеличивают скорость полимеризации (наиболее эффективным оказался фенолят натрия).

Несколько позднее подобные закономерности были выявлены и другими учеными.^{94,95} В ходе исследований «живой» радикальной полимеризации с одноэлектронным переносом установлено,⁹⁶ что в условиях ATRP под действием различных растворителей (воды, спиртов, ДМСО и др.) комплексы Cu^{I} при комнатной температуре способны спонтанно диспропорционировать на Cu^0 и Cu^{II} , что ускоряет процесс контролируемого синтеза. Так, в работе⁹⁴ исследовали влияние 4-метоксифенола на скорость полимеризации

МА, катализируемой Cu^0 . Оказалось, что присутствие фенола приводит к незначительному росту скорости процесса, а также к появлению небольшого индукционного периода. Авторы работы⁹⁵ для увеличения скорости полимеризации МА в толуоле при комнатной температуре использовали широкий ряд производных фенола. Синтезированные полимеры имели небольшой коэффициент полидисперсности (1.05–1.25). Показано, что структура фенола оказывает существенное влияние на закономерности полимеризации. Так, увеличение стерических препятствий в *орто*-положении обратно пропорционально скорости полимеризации. При введении в реакцию пространственно-затрудненных фенолов наблюдается значительный период индукции.

Уникальным примером использования фенолов в процессах КРП служит недавно опубликованная работа японских ученых⁹⁷. Авторы впервые использовали композиции на основе традиционных инициаторов, алкилиодидов и различных производных фенола как катализаторов «живой» радикальной полимеризации с обратимым переносом цепи (Reversible Chain Transfer Catalyzed Living Radical Polymerization, RTCP) (схема 2). В основе процесса RTCP лежит взаимодействие радикалов инициатора ($\text{A}^\bullet$) с кислородсодержащим соединением с образованием *in situ* феноксильных радикалов, которые в дальнейшем активируют алкилиодиды или содержащую на конце атом иода полимерную цепь (Polymer–I).

Схема 2



Основные требования к выступающим в роли активаторов радикалам таковы: относительная стабильность, легкость образования, инертность в отношении процессов иницирования полимеризации в сочетании с активностью при взаимодействии с алкилиодидами и иодсодержащими полимерами. Феноксильные радикалы, стабильные и, как правило, не способные иницировать радикальную полимеризацию, представляются весьма перспективными активаторами RTCP. В работе⁹⁷ использовали широкий ряд доступных нетоксичных стабильных кислородсодержащих соединений, в том числе хорошо известные одноатомные и многоатомные фенолы и их производные, антиоксиданты для пищевых продуктов и пластиков (ДБМФ и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метоксифенол), а также природные соединения (флавоноиды, мочевую кислоту и витамин С).

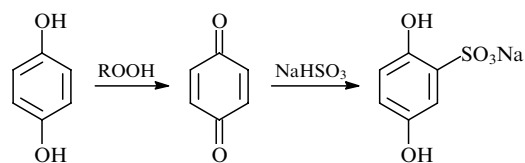
Авторами работы⁹⁷ показана принципиальная возможность проведения полимеризации в присутствии предлагаемых каталитических систем для широкого круга мономеров, включая СТ, ММА, бензил-, глицидил-, 2-гидроксиэтил- и полиэтиленгликольметакрилаты. При этом процессы протекают с высокими скоростями до глубоких конверсий (~80%) за короткий промежуток времени (от 10 мин до 7 ч в зависимости от природы мономера) в температурном интервале 80–100°C. Коэффициенты полидисперсности полимеров составили 1.16–1.35 для ПС, 1.23–1.41 для ПММА, 1.18–1.40 для производных метакрилатов. Таким образом, в отличие от известных способов проведения КРП по механизмам SFRP и ATRP, особенность предложенных японскими авторами систем на основе фенольных производных

заключается в возможности относительно легкой функционализации полимерных материалов путем проведения статистической и блоксополимеризации различных по природе мономеров. Полученные авторами статистические и блоксополимеры имели узкое ММР ($M_w/M_n = 1.25–1.33$). Кроме практической направленности, данные работы важны и в теоретическом плане. Так, в работе⁹⁷ исследован широкий круг фенолов и на примере полимеризации СТ детально рассмотрено влияние как пространственных, так и электронных факторов на стабильность образующихся активаторов (феноксильных радикалов) и молекулярно-массовые характеристики ПС. Показано, что полидисперсность уменьшается с увеличением стерических препятствий в фенолах в *орто*-положениях по отношению к гидроксильной группе. Это обусловлено быстрым формированием феноксильных радикалов и их достаточно высокой активационной способностью. Однако при существенном увеличении объема заместителей (например, при введении Bu^t -групп), находящихся в этих положениях и стабилизирующих феноксильные радикалы, наблюдается некоторое возрастание коэффициента полидисперсности, что связано с низкой активационной способностью таких пространственно-затрудненных радикалов (см. схему 2). Аналогично полидисперсность увеличивается при введении заместителей, повышающих стабильность феноксильных радикалов за счет электронного фактора (резонанса).

Следует отметить, что предложенные в работах^{93–95,97} системы позволяют проводить контролируемую радикальную полимеризацию с высокими скоростями без предварительной очистки мономеров от фенолов, которые служат стабилизаторами при их хранении.

Как следует из анализа литературы, наиболее эффективны в синтезе макромолекул именно многокомпонентные системы на основе фенолов в сочетании с активными сокомпонентами.

В работах Долгопоса^{64,65} были предложены многокомпонентные иницирующие композиции на основе гидрохинона, пероксида и восстановителей (аммиака, аминов, сульфитов и гидросульфита натрия). В определенной мере предложенные системы являются обратимыми, поскольку приводят к образованию производных гидрохинона.



С участием рассматриваемых систем полимеризация в эмульсии при 5°C протекает с высокой скоростью. Система гидропероксид–гидрохинон–сульфит натрия была успешно использована на заводах синтетического каучука для полимеризации смесей бутадиена со стиролом (получение каучука СКС-30А).

Однако алкильные производные гидрохинона, в частности диизобутилгидрохинон, малоактивны в сочетании с гидропероксидом и сульфитом натрия. Этот факт обусловлен окислительно-восстановительными потенциалами полифенолов и соответствующих хинонов. Диизобутилгидрохинон окисляется значительно быстрее гидрохинона, но при этом образующийся хинон плохо восстанавливается сульфитами. Таким образом, нарушается обратимость системы, и

4-гидроксibenзил(*N,N*-диметил)амин, БК – ионол, БК – 2,2'-метиленис(6-*трет*-бутил-4-метилфенол) (Агидол-2). Показано, что предлагаемые системы имеют несомненное преимущество перед известными ингибиторами — *n*-хинонами — по растворимости в ароматических фракциях и не уступают по эффективности применяемым в нашей стране системам на основе диоксима *n*-хинона, а также новым зарубежным ингибирующим композициям.

В заключение данного раздела следует остановиться на таких важных аспектах, как сложность и многостадийность протекаемых процессов. В частности, ограниченные возможности реализации КРП обусловлены именно тем, что образующиеся *in situ* феноксильные (семихинолятные) радикалы участвуют в ряде конкурирующих реакций, которые обсуждались выше.

Важно, что протекание реакции (1) в значительной степени зависит от величины окислительного потенциала производных фенола, энергии связи О—Н и реакционной способности радикальной частицы, вступающей в данную реакцию. Так, введение в структуру фенолов донорных заместителей снижает окислительно-восстановительные потенциалы и энергии диссоциации связи О—Н, что приводит к увеличению ингибирующей способности таких фенолов. В ряде работ, опубликованных в последние годы,^{109–113} всесторонне исследованы термодинамические и кинетические параметры процессов с участием фенолов, а также вопросы реакционной способности семихинолятных радикалов и ее взаимосвязи со строением фенолов и перечисленными выше параметрами.

III. Ингибирующее действие хинонов и их производных на процесс радикальной полимеризации

Первые публикации, в которых упоминалось влияние хинонов на радикальные процессы, в частности их роль в ингибировании полимеризации, относятся к началу XX в. Эти сообщения представляли не столько научный, сколько практический интерес. Хиноны и некоторые их производные (наряду с ароматическими нитросоединениями) привлекали внимание исследователей как вещества, способные замедлять или полностью подавлять полимеризацию виниловых мономеров при хранении. Основным критерием, определяющим эффективность хинона в процессе полимеризации, было наличие индукционного периода при введении его в полимеризационную систему.

В более поздних работах были изучены качественные и количественные характеристики получаемых в присутствии хинонов полимеров, а также некоторые кинетические закономерности предполагаемых процессов.^{59, 60, 114}

Несмотря на многочисленные исследования по полимеризации виниловых мономеров в присутствии различных хинонов, проведенные до 60-х гг. прошлого века, достоверных выводов о механизме их влияния сделать не удалось. Одна из причин была в том, что ингибирование хинонами в основном изучалось для процессов термического инициирования полимеризации СТ. На момент проведения данных работ большинство авторов полагало, что реакция инициирования бимолекулярная, т.е. при термической полимеризации СТ образуется бирадикал.¹¹⁵ Однако в более поздних исследованиях Майо^{116, 117} было выдвинуто предположение, что данная реакция тримолекулярная и протекает через первоначальное образование аддукта Дильса – Альдера из двух молекул СТ с последующим гомолизом на радикалы при взаимодействии с третьей молекулой СТ. Следует отметить,

что на термическое инициирование полимеризации СТ до сих пор нет единой точки зрения, хотя наиболее общепринятым и устоявшимся является механизм Майо.¹¹⁸ Кроме того, в ранних работах, к сожалению, не приводятся точные кинетические характеристики, позволяющие наиболее полно судить об эффективности ингибитора (например, стехиометрический коэффициент ингибирования, константа скорости акцептирования радикалов роста ингибитором и т.п.).

В связи с этим следует отдельно остановиться на работах, в которых изучалось ингибирование полимеризации при инициировании реагентами. Так, в работах Козна^{59, 60} исследована полимеризация СТ, инициированная пероксидом бензоила, в присутствии *n*-бензохинона при температурах 64 и 74°C. Установлено, что *n*-бензохинон в указанных условиях ингибирует полимеризацию СТ, а продуктами взаимодействия активных радикалов с хинонами являются феноксильные производные, эфиры и другие производные гидрохинона.

Долгопосок с сотр.^{64, 65} исследовал влияние природы инициатора на кинетику полимеризации стирола при ингибировании *n*-бензохиноном. Показано, что независимо от природы инициатора хинон во всех случаях вызывает появление индукционного периода, продолжительность которого находится в обратной зависимости от скорости образования начальных активных центров. В модельных условиях был изучен состав продуктов взаимодействия *n*-бензохинона со свободными радикалами ДАК, установлено образование как моноэфира, так и диэфира гидрохинона.

Отмечено значительное влияние природы хинонов на скорость полимеризации ММА¹¹⁹ и МА,¹²⁰ инициируемой ДАК, при 44°C. Определено, что *n*-бензохинон служит преимущественно слабым ингибитором полимеризации акрилатов, при этом *n*-бензохинон, 2,6-дихлорбензохинон и 2,5-дихлорбензохинон практически одинаково влияют на скорость полимеризации обоих мономеров, наблюдается незначительное снижение реакционной способности данных хинонов при переходе от метакрилата к акрилату. С другой стороны, хлоранил в различной степени ингибирует полимеризацию МА и пространственно затрудненного ММА. В частности, показано, что хлоранил на 80% сополимеризуется с ММА. Такое резкое различие в поведении двух мономеров, по мнению автора работ, обусловлено пространственными факторами радикальных центров и высокими электроноакцепторными свойствами хиноидного кольца при наличии заместителей.¹²⁰

Бевингтон с соавт. с целью изучения механизма замедления и ингибирования хинонами исследовал полимеризацию ММА¹²¹ и СТ,¹²² а также сополимеризацию указанных мономеров¹²³ в присутствии меченных радиоизотопом ¹⁴С ДАК и *n*-бензохинона. Используя данный подход, авторы определили соотношение возможных путей превращения радикалов при полимеризации ММА.¹²¹ Показано, что около 86% образующихся в системе феноксильных радикалов реагируют с макрорадикалами, в подавляющем большинстве случаев на одной молекуле хинона прерывается рост двух радикалов. И лишь 14% феноксильных радикалов способны вступать в реакцию с мономером.

Установлено,¹²¹ что при фотохимическом и термическом воздействии на систему ММА – хинон – инициатор полимеризация протекает без индукционного периода, причем с увеличением концентрации хинона снижается выход и ММ получаемого ПММА. При этом хинон выводит из реакции как цианизопропильные, так и растущие радикалы путем

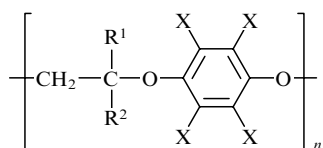
образования диэфира 1,4-(RO)₂C₆H₄, где R — иницирующий или полимерный радикал.

В случае СТ выход получаемого полимерного продукта зависит от состава исходной смеси реагентов.¹²² Показано, что при термическом иницировании и при малых концентрациях *n*-бензохинона наблюдается индукционный период: происходит дезактивация двух иницирующих радикалов молекулой хинона. Повышение концентрации *n*-бензохинона в системе почти не изменяет скорость полимеризации СТ, что свидетельствует о высокой реакционной способности образующихся феноксильных радикалов по отношению к молекулам мономера. Фактически, продукт представляет собой сополимер СТ с *n*-бензохиноном. В дальнейшем подобные процессы «регенерации» реакционной цепи в присутствии ингибиторов (т.е. возможное присоединение к мономеру радикала, образовавшегося в результате взаимодействия полимерного радикала и молекулы ингибитора) учитывались в кинетических схемах полимеризации.¹²⁴

Впоследствии в работах Тюдёша^{125–130} на примере широкого круга хинонов (*n*-бензохинона, *o*-ксилохинона, *n*-ксилохинона, толухинона, метоксихинона, моноклор-*n*-бензохинона, триметил-*n*-бензохинона, *m*- и *n*-дихлорбензохинонов, трихлорбензохинона, хлоранила, броманила, иоданила) также было показано, что в зависимости от концентрации и строения хинонов могут протекать процессы не только ингибирования, но и сополимеризации хинона с мономером. Так, в работе¹²⁵ выявлено, что при малых концентрациях *n*-бензохинон действует как ингибитор автополимеризации СТ при 90–135°C. Увеличение концентрации хинона и повышение температуры приводят не к ингибированию полимеризации, а к получению сополимера СТ с *n*-бензохиноном. Определены энергии активации реакций ингибирования (4,3 ккал·моль^{–1}) и сополимеризации (9,4 ккал·моль^{–1}). На примере галогензамещенных хинонов показано,^{128, 129} что в случае стирола образуются комплексы с переносом заряда, в результате чего увеличивается вероятность сополимеризации хинонов и стирола. Кроме того, в цитируемых работах Тюдёша^{126–130} установлена зависимость реакционной способности хинонов к акцептированию активных радикалов от окислительно-восстановительных потенциалов хинонов и размера заместителей.

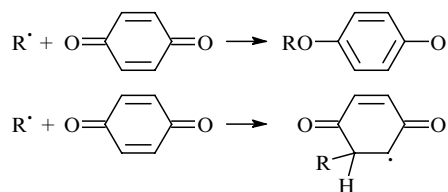
В работах^{131–133} более подробно изучена сополимеризация виниловых мономеров с различными *n*-хинонами (бензохиноном, хлор- и метилзамещенными аналогами). В качестве сомономеров выбран широкий круг соединений: стирол и его замещенные аналоги, акрилонитрил, этилакрилат, винилиденхлорид, винилизобутиловый эфир, 2-винилпиридин, бутадиен и др. Авторами выявлено, что из ряда исследуемых хинонов наиболее активен в процессах сополимеризации тетрахлорантрахинон.

Установлено, что реакции хинонов и мономеров проходят по 1,4-типу присоединения и продукт сополимеризации в общем виде можно представить следующей формулой:



В целом можно сказать, что механизм взаимодействия хинонов с различными радикалами (не только иницирующими и полимерными) основан на возможности присоеди-

нения радикалов как к атому кислорода, так и к атому углерода молекулы хинона.



Долгое время не было единого мнения о природе реакционных центров хинона. Одни исследователи считали, что радикалы атакуют атом кислорода карбонильной группы.^{134, 135} По мнению других, присоединение наиболее вероятно по связи С=С хиноидного кольца. Так, в цикле работ^{136–141} были изучены продукты реакции хинонов и иницирующих радикалов в различных растворителях. Показано, что взаимодействие пероксида бензоила и *n*-бензохинона преимущественно приводит к фенил- и бензоилоксипроизводным *n*-бензохинона. При этом образование моно- и диэфиров гидрохинона не зафиксировано.

Развитие физико-химических методов анализа позволило разрешить указанные вопросы. Тюдёш и соавт.^{142–145} методом ЭПР изучили реакции 2,6-диалкил-*n*-бензохинонов с различными радикалами и установили, что цианоизопротильный и полистирольный радикалы присоединяются к атому кислорода карбонильной группы, а радикалы, образующиеся при распаде пероксида бензоила, — по связи С=С хиноидного кольца.¹⁴²

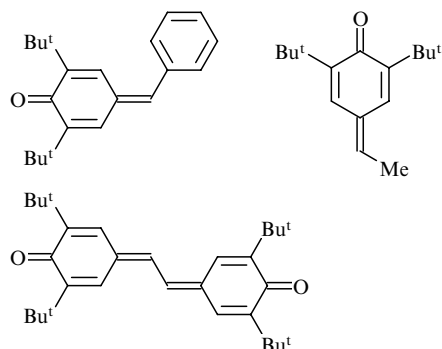
Голубев и сотр.^{146–148} с использованием метода спиновой ловушки определили, что присоединение иницирующих радикалов к хинонам происходит параллельно как по связи С=О, так и по связи С=С. Соотношение направлений атаки радикала зависит от строения хинона и генерируемого радикала. Так, было установлено,¹⁴⁶ что присоединение цианоизопротильного радикала к хинонам (толухинону, бензохинону, нафтохинону и фторанилу) происходит в большей степени по связи С=О, *n*-метилбензильный радикал в равной степени присоединяется как по связи С=О, так и по связям С=С, а *tert*-бутильный радикал реагирует преимущественно по связи С=С хинонов.

В работе¹⁴⁹ установлено, что энергетика взаимодействия радикалов с *n*- и *o*-бензохинонами, с пространственно-затрудненными 3,5- (3,5-БХ) и 3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинонами (3,6-БХ) также зависит от строения хинона и положения объемных заместителей. По результатам квантово-химических расчетов оказалось, что при взаимодействии растущего полимерного радикала с 3,5-БХ и 3,6-БХ вследствие влияния объемных *tert*-бутильных групп более предпочтительным направлением атаки является присоединение макрорадикала по связи С=О по сравнению с незамещенными хинонами. Определены константы акцептирования: 290 л·моль^{–1}·с^{–1} для 3,6-БХ и 6340 л·моль^{–1}·с^{–1} для 3,5-БХ.

Следует отметить, что в работе¹⁴⁹ проведено детальное исследование влияния 3,5-БХ и 3,6-БХ на молекулярно-массовые характеристики получаемого ПММА. Показано, что полимеризация ММА, иницированная ДАК, при 70°C в присутствии 3,6-БХ протекает без гелевого эффекта вплоть до глубоких степеней превращения, в отличие от 3,5-БХ, который ингибирует полимеризацию ММА, и поэтому предельная конверсия не превышает 30%. Молекулярная масса ПММА, полученного с участием 3,6-БХ, линейно возрастает

с конверсией, но ММР остается достаточно широким на глубоких конверсиях ($M_w/M_n = 2.5$). Однако авторы работ не приводят даже предположительного механизма, позволяющего объяснить наблюдаемые явления.

Вассерман и соавт.^{150, 151} методом ЭПР исследовали структуру стабильных радикалов, формируемых в среде инертного растворителя и при автополимеризации СТ в присутствии следующих хинонметидов (соединений, принадлежащих к классу ненасыщенных циклических кетонов):



Установлено, что соотношение и концентрация феноксильных радикалов, образующихся на основе хинонметидов, зависят от ряда факторов. Во-первых, от строения хинонметидов, так как структура возникающих радикалов напрямую связана с возможными побочными процессами, в которых участвуют данные производные (реакции диспропорционирования, акцептирование продуктами диспропорционирования очередного активного радикала, обратимое взаимодействие феноксильных радикалов с активными центрами). Во-вторых, от условий эксперимента, а также временного фактора.

Авторы работ^{150, 151} предполагают возможность участия исследуемых ими соединений в процессах КРП. По их мнению, эффективность данных соединений будет зависеть от выполнения ряда «необходимых» требований, предъявляемых к указанным агентам: устойчивости в условиях эксперимента, эффективной и равновесной концентраций стабильных радикалов, образующихся в процессе полимеризации, отсутствия побочных реакций и др. Достаточных доказательств, свидетельствующих об эффективности применения таких систем в качестве агентов КРП, авторы цитируемых работ не приводят.

В целом можно сказать, что механизмы взаимодействия хинонов с различными радикалами, причем не только иницирующими и полимерными, исследовались многими российскими и зарубежными учеными на протяжении всего XX в., охватить весь представленный материал в рамках данного обзора не представляется возможным. Следует отметить, что поведение хинонов как контролирующих агентов и их эффективность в регулировании процессов полимеризации в настоящее время изучены недостаточно. Низкая эффективность такого подхода обусловлена широким спектром всевозможных побочных процессов с участием хинонов. Немаловажно, что направления данных реакций зависят от ряда факторов, в том числе от строения хинонов, их окислительно-восстановительных потенциалов, природы активных центров. Так, в работе¹⁰⁹ проведены систематические исследования реакционной способности хинонов как акцепторов алкильных радикалов. Анализ и кинетические расчеты параметров реакций присоединения были проведены на основе

параболической модели, учтены геометрические параметры переходного состояния и полярный эффект в реакциях присоединения.

Следует отметить, что полимеры на основе хинонов, благодаря их способности к обратимому окислению – восстановлению, находят широкое применение в различных областях науки и техники как восстановители, окислители, энтеро- и гемосорбенты.^{152–154} Кроме того, благодаря своим индивидуальным свойствам хиноны способны к взаимодействию с различными органическими соединениями (фенолами, аминами) и металлами. Данные направления открывают широкие перспективы для дальнейших исследований, в том числе в области полимеризации и макромолекулярного дизайна с целью синтеза функциональных полимеров.

IV. Бинарные системы на основе хинонов в синтезе полимеров

Радикальная полимеризация в присутствии бинарных систем на основе хинонов, несомненно, является одной из наиболее интересных областей их применения. Направление влияния таких систем на кинетику полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров, а также их эффективность определяются не только строением хинона, но и природой второго компонента. При этом возможность образования феноксильных (или семихинольных) производных при взаимодействии хинонов с различными органическими и элементоорганическими соединениями играет первостепенную роль в процессах подобного типа.

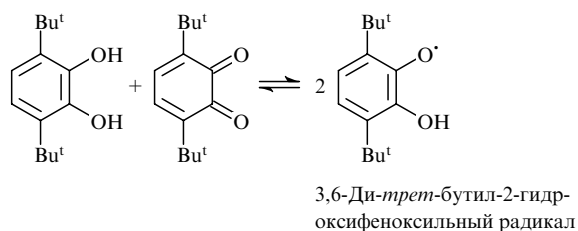
Бинарные системы на основе хинонов способны выступать не только ингибиторами, но и инициаторами, а также контролирующими агентами радикальной полимеризации.

1. Ингибирующее влияние на полимеризацию виниловых мономеров бинарных систем на основе пространственно-затрудненных хинонов

Как установлено в ряде работ, рассмотренных в предыдущих разделах, радикалы феноксильного типа, которые образуются в результате взаимодействия хинонов, фенолов и активных радикалов, являются основными промежуточными частицами, влияющими на дальнейший ход процесса полимеризации. Сочетание хинонов и полифенолов, а также хинонов и аминов позволяет повысить ингибирующую эффективность данных композиций по сравнению с индивидуальными компонентами.

Так, в исследованиях Мазалецкой и сотр.^{155, 156} показано, что 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехин (3,6-ПК) и 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон (3,6-БХ) проявляют синергетическое действие при ингибировании полимеризации ММА. Начальная скорость реакции и продолжительность индукционного периода не изменяются при сохранении постоянства произведения концентраций $[3,6-ПК] \cdot [3,6-БХ]$, что свидетельствует о взаимодействии указанных соединений в ходе процесса. По отдельности компоненты смеси практически не влияют на процесс: ни пирокатехин, ни бензохинон не изменяют скорость полимеризации ММА, иницируемой ДАК, при 60°C.

Усиление действия 3,6-ПК в смеси с 3,6-БХ авторы связывают с наличием высокоактивных в ингибировании полимеризации радикалов феноксильного типа, образование которых зафиксировано методом ЭПР.¹⁵⁶

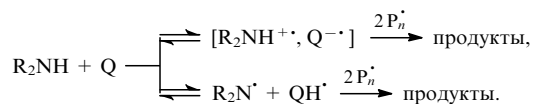


Установлено, что на одну израсходованную молекулу хинона приходится гибель двух радикалов, что подтверждает предложенный механизм. Рассчитанная константа скорости реакции 3,6-ди-*tert*-бутил-2-гидрокси-феноксилового радикала с растущими радикалами ПММА равна $1.9 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Подобные ингибирующие композиции, содержащие диоксим хинона и смесь пространственно-затрудненных фенолов (4-*tert*-бутилпирокатехин – Агидол-2), находят широкое применение в качестве ингибиторов термической полимеризации СТ в процессе его ректификации.¹⁵⁷

Повышение ингибирующей способности хинонов возможно не только за счет действия окислительно-восстановительной системы хинон – полифенол, но и при применении бинарных систем хинон – амин. Так, в работах^{158–160} были предложены бинарные системы *N,N*-диметиланилин – хлоранил и триэтиламин – хлоранил как ингибирующие композиции радикальной полимеризации ММА. По мнению авторов, механизм ингибирования включает перенос электрона от растущего радикала к молекуле хинона с образованием молекулярного комплекса с переносом заряда, содержащего полимерный катион и семихинолатный анион. Дальнейший ход процесса зависит от стабильности этого комплекса. Установлено, что смесь Et_3N – хлоранил полностью ингибирует процесс, а PhNMe_2 – хлоранил лишь замедляет его. Аналогичные закономерности обнаружены при полимеризации СТ в присутствии последней системы,¹⁵⁹ а также при полимеризации акрилонитрила и винилацетата с участием обеих указанных систем.¹⁶⁰

В отличие от авторов работ^{158–160}, считавших, что амин не расходуется в реакции, а лишь катализирует ее, Мазалецкая с соавт.¹⁶¹ на примере полимеризации ММА, инициируемой ДАК, в присутствии хлоранила и *n*-бензохинона (Q) и аминов (R_2NH) различного строения показала, что они ведут себя аналогично ингибиторам окисления, т.е. расходуются с отрывом подвижного атома водорода от аминогруппы. Анализ различных кинетических схем выявил, что активация аминов и их включение в реакцию с растущими ПММА-радикалами может осуществляться по двум направлениям: в результате образования активных в ингибировании частиц, входящих в донорно-акцепторный комплекс амин – хинон или радикалов-ингибиторов $\text{R}_2\text{N}^\cdot$ и $\text{QH}^\cdot$, возникающих вследствие переноса атома H от амина к хинону.



По мнению авторов, отдать предпочтение какому-либо направлению или исключить параллельное ингибирование полимеризации ММА (по обоим направлениям одновременно) в присутствии хинонов и аминов без дополнительных исследований невозможно. На примере первичных (α -нафтиламина), вторичных (дифениламина) и третичных (*N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамина) аминов показано, что ингибирование наблюдается лишь при использовании

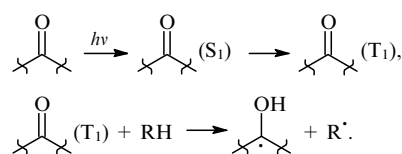
бинарных систем, содержащих амин с подвижным атомом водорода. При этом в реакции может участвовать не только подвижный атом водорода аминогрупп первичных и вторичных аминов, но и атом водорода при α -углеродном атоме третичных аминов.

2. Композиционные системы на основе хинонов как фотоинициаторы радикальной полимеризации виниловых мономеров

Метод фотоиницируемой радикальной полимеризации активно используется для получения широкого круга высокомолекулярных соединений. В качестве фотосенсибилизаторов для полимеризации предложены различные композиции, содержащие *o*- и *n*-хиноны с конденсированными ароматическими системами, их алкил- и галогензамещенные аналоги, камфорхинон и др. (см., например,^{162, 163}). Круг мономеров также разнообразен: в него входят эфиры акриловых кислот, стиролы, акриламиды. Фотополимеризацией в присутствии хинонов можно получать не только гомополимеры, но и сополимеры, в том числе содержащие звенья диенов и их галогенпроизводных.^{162, 163}

Наличие в полимеризационной системе доноров атома H (растворителей или других соинициаторов) позволяет значительно сократить время процесса. Выход полимера и его ММ зависят не только от концентрации хинона, но и от соотношения [хинон]:[соинициатор]. С увеличением концентрации инициатора и разбавлением системы повышается скорость процесса и снижается ММ продукта.

Изучение взаимодействия хинонов с различными соединениями при УФ-облучении^{164–166} позволило определить наиболее выгодные условия получения полимеров и объяснить механизмы наблюдаемых явлений. Показано, что эффективность хинонов в процессе иницирования и скорость полимеризации определяются электроакцепторными свойствами используемого хинона в фотовозбужденном состоянии, так как образование иницирующего радикала происходит за счет отрыва хиноном в триплетном возбужденном состоянии атома водорода от молекулы мономера или растворителя.



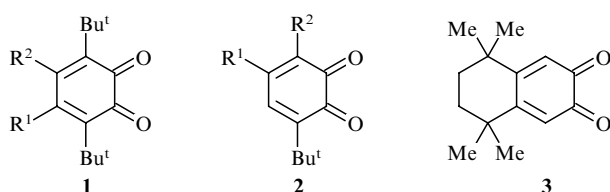
В работе¹⁶⁷ проанализирована активность антрахинона, 2-*tert*-бутилантрахинона и других хинонов при фотополимеризации различных мономеров в ТГФ. Показано, что система антрахинон – ТГФ является высокоэффективной фотоиницирующей композицией свободнорадикальной полимеризации ММА, МА, СТ, АН, но не ВА и винилкарбазола. Системы на основе исследуемых хинонов по активности можно расположить в следующем порядке: фенантрахинон > нафтохинон > антрахинон > аценафтенхинон > 2-метилнафтохинон > *n*-бензохинон > хлоранил.

В дальнейших исследованиях¹⁶⁸ выявлено, что полярность растворителей при фотоиницируемой полимеризации конденсированными ароматическими системами является основным фактором, определяющим выход полимера. На примере полимеризации ММА при 30°C в присутствии антрахинона и его производных (2-метил-, 2-*tert*-бутил-, 2-хлор- и 2-аминоантрахинонов) в циклогексане установлено, что добавление изопропилового спирта позволяет макси-

мально увеличить скорость процесса. Аналогичное влияние Pr^iOH обнаружено для *n*-хинонов, нафтохинона и 2-метилнафтохинона.

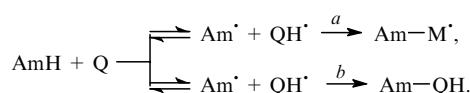
При синтезе ПММА с участием фенантрахинона в условиях фотооблучения определено, что введение ониевых солей, включающих катионы Ar_3S^+ , Ar_2I^+ и ArN_2^+ , способствует увеличению скорости полимеризации.¹⁶⁹ В результате взаимодействия хинона и солей образуются фенильный радикал, инициирующий полимеризацию, и семихинолятный аддукт фенантрахинона.

В серии работ Абакумов и соавт.^{170–172} показали, что системы на основе производных *o*-бензохинона в присутствии ряда третичных аминов позволяют инициировать полимеризацию мономеров метакрилового ряда (в частности, олигоэфиракрилатов) и под действием видимого света. Исследована серия симметричных и несимметричных *трет*-бутилзамещенных хинонов **1**, **2** и их алициклического аналога **3**.



$\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{Pr}^i, \text{Pr}^n, \text{Ph}, \text{H}, \text{Cl}, \text{F}, \text{NO}_2, \text{CN};$
 $\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Pr}^i.$
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{F}.$

При систематическом исследовании влияния природы *o*-бензохинонов авторами работы¹⁷² показано, что эффективность фотоиницирования полимеризации олигоэфиракрилатов системой хинон–третичный амин ($\text{Q}-\text{AmH}$) определяется энергетическими и структурными параметрами *o*-бензохинона. Установлено, что электроноакцепторная способность *o*-бензохинонов и электронодонорные свойства амина обуславливают скорость реакции фотовосстановления *o*-бензохинона, определяя тем самым общую эффективность образования промежуточных радикальных продуктов. Молекулярная структура *o*-бензохинона предопределяет соотношение между двумя направлениями реакции фотовосстановления.



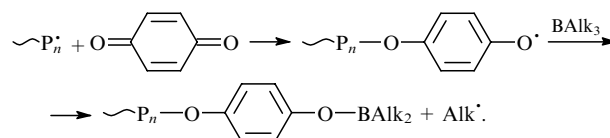
Направление *a* — генерирование свободных радикалов, способных инициировать полимеризацию, в реакционную среду. Направление *b* — рекомбинация радикалов в «клетке» растворителя (мономера) с образованием неактивных в инициировании полимеризации соединений. Выход инициирующих радикалов зависит от стерических факторов, создаваемых заместителями в положениях 3 и 6 хиноидного кольца молекулы *o*-бензохинона, и максимален в случае симметричных *o*-бензохинонов.

3. Особенности влияния ингибиторов хиноидного типа на полимеризацию виниловых мономеров в присутствии элементоорганических соединений

Интересные закономерности обнаруживаются при полимеризации виниловых мономеров в присутствии хинонов при введении в систему ЭОС. В частности, наличие элементоор-

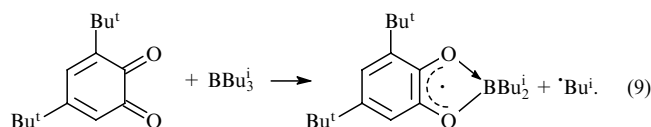
ганического соединения приводит к снижению ингибирующего эффекта, а в ряде случаев даже к инициированию процесса полимеризации.

В работах^{99–102} исследовано влияние *n*-бензохинона на полимеризацию MMA в присутствии борорганических соединений. Установлено, что происходит замедление полимеризации. Ингибирующий эффект бензохинона зависит от молярного отношения $[\text{ЭОС}]:[\text{бензохинон}]$: если оно > 1 , то ингибирующее действие хинона практически не сказывается на кинетике полимеризации. Процесс идет до глубокой конверсии. При этом триалкилборан выступает в качестве передатчика цепи и в ходе процесса расходуется согласно следующему уравнению:

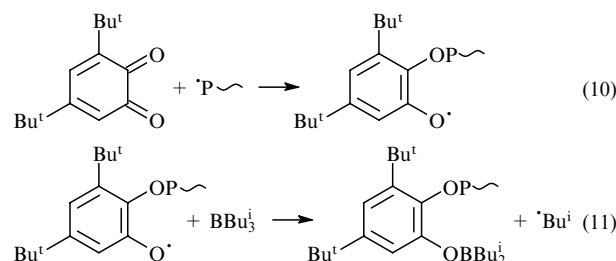


Не менее эффективное влияние на полимеризацию акрилатов в присутствии бензохинона оказывают алюмоорганические соединения.^{102,173} Скорость полимеризации увеличивается с увеличением отношения $[\text{AlEt}_3]:[\text{бензохинон}]$, проходит через максимум, а затем вновь уменьшается.¹⁷³

Установлено,^{174,175} что пространственно-затрудненные хиноны в присутствии органических соединений элементов 13 и 15-й групп (бора, алюминия, сурьмы) способны эффективно инициировать радикальную полимеризацию акриловых мономеров при достаточно низких температурах. На примере системы 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон– BBu_3^i показано,^{174,175} что инициирование полимеризации MMA при невысокой температуре ($\sim 40^\circ\text{C}$) может проходить следующим образом:

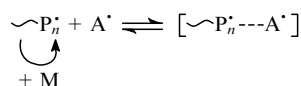


Зависимость скорости полимеризации от концентрации хинона носит экстремальный характер, что свидетельствует о протекании в системе одновременно нескольких процессов. С одной стороны, это взаимодействие хинона с триалкилбором, которое приводит к первичному генерированию свободных радикалов, инициирующих полимеризацию (реакция (9)). С другой стороны, взаимодействие радикалов роста с хинонами с образованием кислородцентрированных радикалов феноксильного типа, которые, в свою очередь, реагируя с BBu_3^i , генерируют новые алкильные радикалы (реакции (10) и (11)).



Снижение скорости полимеризации с ростом концентрации хинона объясняется его активным участием в реакциях обрыва цепи.

Молекулярная масса ПММА, синтезируемого с участием указанной системы, увеличивается пропорционально конверсии в широком интервале ее значений, что характерно для полимеризации по «псевдоживому» механизму. Авторы полагают, что в данном случае радикал, инициирующий полимеризацию, и стабильный радикал, контролирующий рост полимерной цепи, образуются непосредственно в реакционной системе в результате взаимодействия компонентов бинарного инициатора (реакция (9)) и полимеризация реализуется по следующему механизму:



M — мономер.

Несомненным плюсом предложенной бинарной системы хинон–ЭОС для полимеризации акриловых мономеров являются высокая скорость полимеризации и мягкие температурные условия процесса. Основной недостаток — весьма широкое для процессов контролируемого синтеза ММР полимеров, что обусловлено участием молекул хинона в стадиях обрыва и передачи цепи.¹⁷⁵

В работах Додонова и соавт.^{176–181} исследованы особенности полимеризации ММА, инициированной дициклогексилпероксидкарбонатом (ЦПК), в присутствии бинарных систем на основе три-*n*-бутилбора и различных хинонов: *n*-бензохинона, хлоранила, 2,5-ди-*трет*-бутил-*n*-бензохинона,^{176, 177} а также duroхинона, нафтохинона и антрахинона.^{178, 179} Авторами этих работ установлено, что при полимеризации ММА, инициируемой ЦПК при 30°C, в присутствии даже сравнительно высоких концентраций *n*-хинонов введение алкилборанов снимает ингибирующий эффект последних (аналогичные закономерности наблюдались и ранее в работах^{101, 102}).

Начальная скорость полимеризации существенно зависит от молярного соотношения $[VBu_3^n]:[n\text{-хинон}]$ и строения хинона. Так, кривая зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации хинона проходит через максимум при соотношении $[VBu_3^n]:[n\text{-бензохинон}] = 1.6:1$, а затем снижается почти до нуля. При этом в системе, по

мнению авторов работ^{178, 179}, расходуется не только VBu_3^n , но и *n*-бензохинон (схема 3).

При увеличении концентрации 2,5-ди-*трет*-бутил-*n*-бензохинона скорость возрастает незначительно и достигает максимального значения при соотношении $[VBu_3^n]:[\text{хинон}] = 2.6:1$, затем несколько уменьшается и остается практически постоянной, что может быть связано либо с сополимеризацией ММА и хинона, либо со встраиванием хинона в макромолекулу в виде концевой группы.

Методами УФ- и ИК-спектроскопии показано, что ПММА-радикалы взаимодействуют с бензохиноном и хлоранилом преимущественно по связи $C=O$, а с 2,5-ди-*трет*-бутил-*n*-бензохиноном — по связи $C=O$. Образующиеся арилоксирадикалы взаимодействуют с VBu_3^n , генерируя бутильные радикалы, способные продолжать полимеризацию. Обрыв материальной цепи, по мнению Додонова с сотр., происходит не в реакциях димеризации и диспропорционирования полимерных радикалов, а в результате передачи на боралкил. Следует отметить, что последнее утверждение строго не доказано.¹⁷⁹

При полимеризации ММА, инициируемой ЦПК при 30°C, в присутствии VBu_3^n наблюдается также снижение ингибирующего эффекта для duroхинона, 1,4-нафтохинона и 9,10-антрахинона.¹⁷⁶

Показано, что образцы ПММА, синтезированного с участием системы VBu_3^n –хинон, более устойчивы к термоокислительной деструкции, чем полимер, полученный без этой системы.¹⁷⁸ При этом стабильность полимера зависит от активности используемых хинонов. В случае более активных хинонов (*n*-бензохинона и хлоранила) полимер наименее устойчив к термоокислительной деструкции, при использовании менее активных duroхинона, 1,4-нафтохинона и 9,10-антрахинона полимер более стабилен.

По мнению Додонова с сотр.,^{180, 181} системы VBu_3^n –*n*-хинон способны проводить полимеризацию ММА, инициируемую ЦПК при 30°C, в режиме «живых» цепей. Действительно, при использовании пространственно-затрудненных 2,5-ди-*трет*-бутил- и бутил-*n*-бензохинонов зависимость выхода полимера от времени полимеризации и средневязкостной ММ от конверсии носят линейный характер. Хотя в случае систем на основе *n*-бензохинона наблюдается четко выраженный гель-эффект, что несколько противоречит основным закономерностям полимеризации,

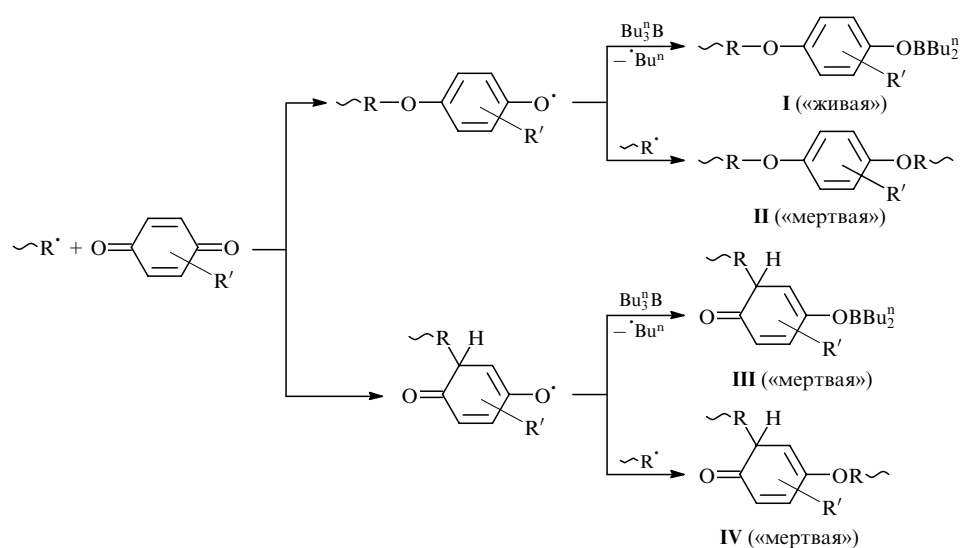


Схема 3

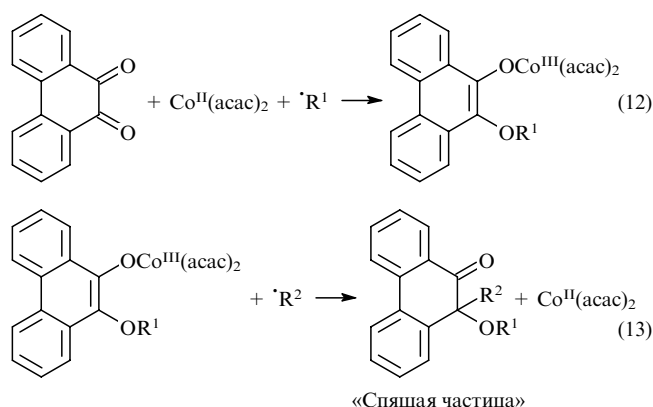
протекающей в режиме «живых» цепей. Несмотря на указанные специфические закономерности, ММР полученных образцов ПММА достаточно широкие и в случае 2,5-ди-*трет*-бутил- и бутил-*n*-бензохинонов имеют ярко выраженный бимодальный характер. Авторы связывают это с параллельным протеканием в системе как контролируемого процесса, так и обычной радикальной полимеризации (см. схему 3).¹⁸¹

С целью доказательства предполагаемого механизма на основе первоначально полученных в присутствии предложенной системы форполимеров синтезированы постполимеры при повышенных температурах (до 45–80°C). Молекулярно-массовые распределения образцов постполимеров также бимодальны, но одна из мод с ростом конверсии сдвигается в высокомолекулярную область.

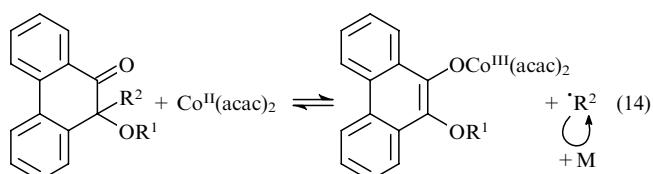
4. Контролируемая радикальная полимеризация с участием систем хинон – металлокомплекс

В 2005 г. бельгийскими учеными был предложен¹⁸² неординарный подход к осуществлению контролируемой полимеризации СТ в присутствии систем хиноны – ацетилацетонаты переходных металлов, которому авторы дали название Quinone Transfer Radical Polymerization (радикальная полимеризация с переносом хинонового фрагмента (QTRP)). Показано,¹⁸² что применение ацетилацетоната кобальта(II) и 9,10-фенантрахинона (9,10-ФХ) в молярном соотношении 1:100 позволяет при 100°C получать ПС с ММ до 30 000–60 000 и узким ММР ($M_w/M_n = 1.3–1.5$). Более того, ММ образцов ПС в ограниченном интервале (до конверсии 40%) пропорционально возрастает с конверсией, что свидетельствует об осуществлении в системе контролируемого синтеза. Установлено, что реализация данного процесса возможна только в присутствии бинарной системы фенантрахинон – комплекс кобальта; отдельно взятые компоненты системы не позволяют получать полимер с узким ММР.

На основании полученных результатов предложен ступенчатый механизм полимеризации в присутствии композиции 9,10-ФХ – $\text{Co}(\text{acac})_2$ (acac — ацетилацетонат).



Здесь R^1 и R^2 — иницирующие радикалы, образующиеся в системе при автополимеризации СТ, либо олигомерные ПС-радикалы.

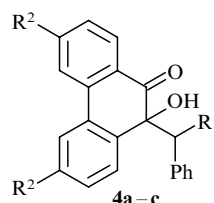


Для доказательства обрыва цепи именно на молекулах хинона в присутствии бинарной системы 9,10-ФХ – $\text{Co}(\text{acac})_2$ при 100°C был синтезирован низкомолекулярный ПС-макроинициатор. Показано, что при дальнейшей полимеризации на этом макроинициаторе в отсутствие комплекса кобальта образуется ПС с бимодальным ММР. Наличие высокомолекулярной моды свидетельствует о реализации в системе неконтролируемого процесса автополимеризации. Введение же каталитических количеств $\text{Co}(\text{acac})_2$ приводит к унимодальному ММР, при этом ММ полученных образцов ПС выше, чем ММ ранее синтезированного макроинициатора. Таким образом, установлено, что $\text{Co}(\text{acac})_2$ одновременно и служит посредником при образовании в системе «спящего» аддукта (реакции (12), (13)), и активирует процесс полимеризации по «псевдоживому» механизму (реакция (14)).

Аналогичные закономерности QTRP-процесса наблюдались и при полимеризации СТ в присутствии 9,10-фенантрахинона и ацетилацетонатов других металлов — $\text{Ni}(\text{acac})_2$, $\text{Mn}(\text{acac})_2$, $\text{Al}(\text{acac})_3$.¹⁸³

Исследовано также влияние природы хинонов на закономерности полимеризации СТ по механизму QTRP.¹⁸⁴ Установлено, что системы на основе $\text{Co}(\text{acac})_2$, содержащие ди-*трет*-бутил- и тетрафлор-*о*-бензохиноны, в процессах автополимеризации СТ неэффективны. Полученные в их присутствии образцы ПС по ММ и ММР не отличаются от образцов ПС, полученных автополимеризацией при 100°C. Замена фенантрахинона¹⁸⁴ более активным 3,6-диметокси-9,10-фенантрахиноном (3,6-МФХ) привела к уменьшению коэффициента полидисперсности до 1.2 в случае $\text{Co}(\text{acac})_2$ и до 1.1 в случае $\text{Al}(\text{acac})_3$. При этом зависимость ММ от конверсии носит линейный характер до более глубоких степеней превращения (~65%) по сравнению с системами на основе фенантрахинона. Повышение температуры до 120°C для системы 3,6-МФХ – $\text{Co}(\text{acac})_2$ позволяет провести автополимеризацию СТ без индукционного периода, причем сохраняется линейный рост ММ полимера с конверсией. Некоторое уширение ММР ($M_w/M_n = 1.4–1.6$), возможно, связано с изменением концентрации иницирующих радикалов, что приводит к увеличению вклада неконтролируемого процесса полимеризации.

С целью доказательства предложенного механизма авторы исследования осуществили процесс QTRP для СТ с участием модельных соединений — 9(10*H*)-фенантренонов **4a–c**, — синтезированных вне полимеризационной системы.¹⁸⁵



$R^2 = \text{H}; R^1 = \text{H}$ (**a**), Me (**b**);
 $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{OMe}$ (**c**).

9(10*H*)-Фенантреноны **4a–c** — аналоги получаемых *in situ* при автополимеризации СТ в присутствии композиции 9,10-ФХ – $\text{Co}(\text{acac})_2$ «спящих» частиц — выступают инициаторами полимеризации СТ при наличии в системе каталитических количеств $\text{Co}(\text{acac})_2$ (см. реакцию (14)).

Системы **4a** – $\text{Co}(\text{acac})_2$, **4b** – $\text{Co}(\text{acac})_2$ и **4c** – $\text{Co}(\text{acac})_2$ позволяют проводить контролируемую полимеризацию СТ при 100°C без индукционного периода. При этом выход ПС значительно выше, чем при полимеризации с участием

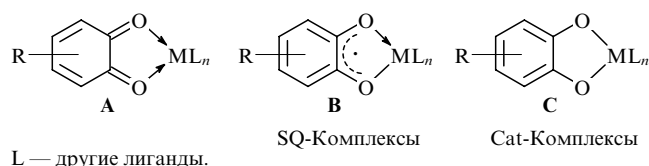
системы фенантрахинон–Co(асас)₂, а ММ полимера пропорционально растет с увеличением конверсии вплоть до глубоких степеней превращения.¹⁸⁵ При этом ММР уни-модально, отношение M_w/M_n изменяется в пределах 1.6–1.8 (для систем **4a**–Co(асас)₂ и **4b**–Co(асас)₂) и 1.2–1.3 (для системы **4c**–Co(асас)₂).

Методом спектроскопии ЯМР ¹H как в низкомолекулярном, так и в высокомолекулярном ПС обнаружено¹⁸⁵ наличие встроенных в макромолекулы конденсированных ароматических структур, что также подтверждает предложенный механизм полимеризации СТ в присутствии систем фенантрахинон–ацетилацетонат металла.

V. Катехолатные и семихинолатные комплексы металлов в контролируемой полимеризации виниловых мономеров

Применение различных бинарных композиций на основе хинонов в качестве иницирующих и регулирующих агентов радикальной полимеризации весьма перспективно. Обращает на себя внимание тот факт, что в основе контролируемого процесса с их участием лежит возможность образования семихинолатных^{174, 175} или феноксильных^{180, 181} аддуктов в результате взаимодействия компонентов системы.

Действительно, одной из характерных особенностей хинонов является склонность к участию в окислительно-восстановительных процессах. Использование их в качестве лигандов в металлокомплексах открывает широкие перспективы в ряде научных направлений. Хиновый лиганд может существовать в нескольких формах, которые легко переходят одна в другую, что позволяет им вступать в различные реакции без значительных изменений строения и состава самого комплекса. Выделяют три типа координации хинового лиганда с атомом металла, а именно: координация нейтральной формы (А), моновосстановленной формы в виде анион-радикала (В), координация дивосстановленной формы в виде дианиона пирокатехина (С).



Из указанных комплексов наиболее широкое применение в различных областях химии находят семихиноновые (SQ) и катехолатные (Cat) комплексы переходных и непереходных металлов. В настоящее время известен ряд примеров полимеризации олефинов и других мономеров с участием соединений, содержащих в своем составе хиновые лиганды. При этом действие подобных комплексов можно условно подразделить на каталитическое (благодаря индивидуальным свойствам центрального атома металла) и регулирующее (обусловленное не только природой элемента, но специфическими свойствами редокс-активных лигандов).

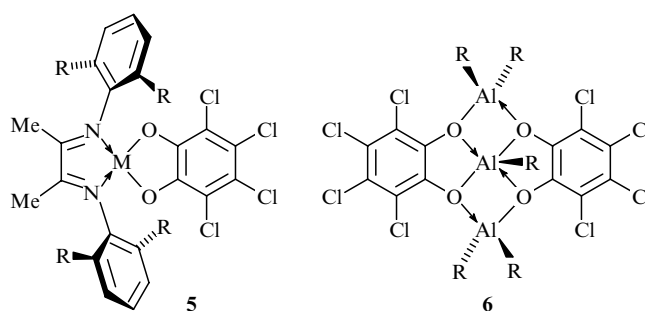
Так, показана¹⁸⁶ принципиальная возможность полимеризации этилена в присутствии (2,3-диметил-1,4-дифенил-1,4-диазобута-1,3-диен)-3,5-ди-*т*-бутилкатехолат никеля(II) с использованием метилалюмоксана (MAO) как сокатализатора в широком температурном интервале.

В дальнейшем Абакумов с соавт. совместно с американскими учеными¹⁸⁷ изучили полимеризацию α -олефинов с добавлением MAO в присутствии комплексов LMX, где L — бидентантный или тридентантный нейтральный лиганд, M —

переходный металл (Co, Ni, Pd, Fe), X — катехолатный лиганд.

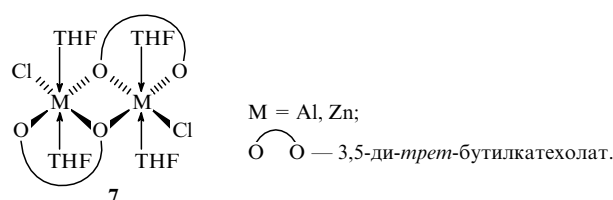
В патенте¹⁸⁷ описаны катализаторы на основе переходных металлов 8, 9 и 10-й групп, подходящие для полимеризации этилена, α -олефинов, диолефинов, замещенных олефинов и алкинов. В случае гомополимеризации этилена в различных растворителях (хлористом метиле, толуоле и диэтиловом эфире) с участием никелевых и кобальтовых катализаторов в диапазоне температур 40–80°C был получен полиэтилен с ММ от 2000 до 160 000 и коэффициентом полидисперсности 1.18–3.06. При этом наименьшие коэффициенты полидисперсности полиэтилена достигались при использовании катехолатных комплексов Co (1.18–1.44).

В более поздней работе испанских ученых¹⁸⁸ было показано, что системы на основе никелевых и палладиевых α -дииминных тетрахлоркатехолатных комплексов **5** с алкилкатехолатами алюминия **6** являются активными каталитическими системами полимеризации олефинов.



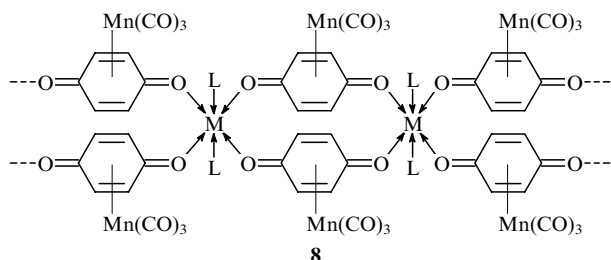
Сравнение каталитических свойств систем на основе α -дииминных катехолатов и галогенидных комплексов как прекатализаторов с различными активаторами (модифицированным метилалюмоксаном (ММАО) или алкилкатехолатами алюминия) показывает, что присутствие катехолатного лиганда в обоих компонентах катализатора способствует наименьшему количественному соотношению переходный металл: алюминий, что дает некоторое преимущество. В частности, увеличивается стабильность катализатора, особенно в случае палладиевых комплексов. В присутствии данных комплексов проведена полимеризация этилена при повышенном давлении и температуре 30°C с достаточно высокой скоростью. Рассчитаны активности предлагаемых каталитических систем. Показано, что активность катализаторов существенно возрастает при введении больших количеств ММАО и сравнительно низких количеств сокатализаторов **6**. В целом каталитические системы на основе α -дииминных катехолатов Ni и Pd позволяют получать полиэтилен с широким диапазоном ММ (от 20 000 до 440 000) и коэффициентами полидисперсности от 2.0 до 5.7.¹⁸⁸

Американские ученые изучили¹⁸⁹ возможность использования катехолатных комплексов металлов (на примере биядерных комплексов Al и Zn **7**) в качестве катализаторов полимеризации по механизму раскрытия цикла (Ring-Op-

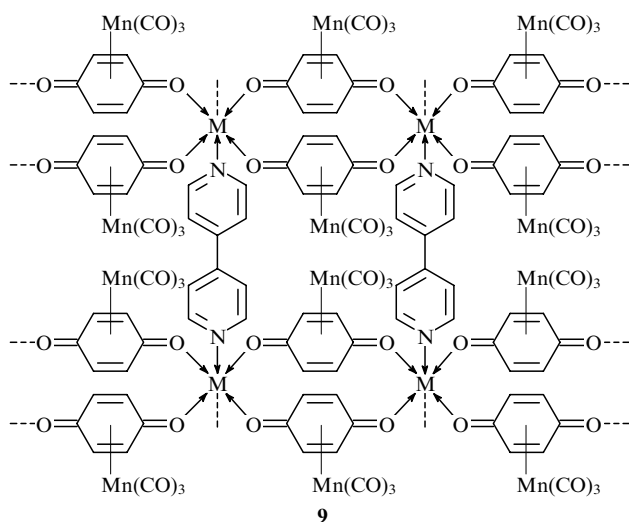


ning Polymerization, ROP). Однако, по мнению авторов, подобные структуры не вполне эффективно осуществляют полимеризацию пропиленоксида из-за пространственных факторов.

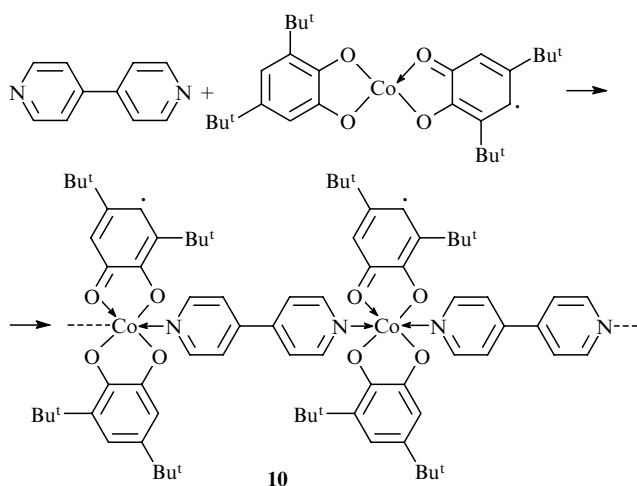
Следует отметить, что ряд комплексов металлов, включающих редокс-активные лиганды в сочетании с моно- и бидентантными лигандами, позволяют формировать супрамолекулярные координационные полимерные структуры. Примерами могут служить структуры **8**–**10**.^{190–193}



M = Mn, Co, Ni, Cd; L = DMSO, Py.



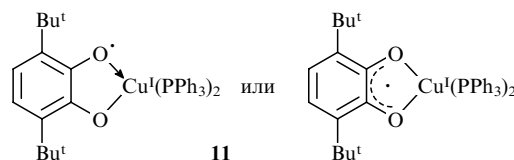
M = Mn, Co, Ni, Cd.



Подобные супрамолекулярные структуры могут применяться для инициирования реакций с переносом заряда, использоваться в катализе, ионном обмене, оптике, в качестве магнитных материалов и др. Важно, что рациональный подход к дизайну подобных структур, в том числе наноразмерных, можно осуществить путем целенаправленного

варьирования таких параметров, как координационное число и степень окисления металлического ядра комплекса, а также стерических факторов лигандного окружения.

Металлокомплексы с редокс-активными лигандами в последнее время применяются в качестве регуляторов полимеризации широкого круга мономеров. В работах Семчикова с соавт.^{194–197} изучено влияние бис(трифенилфосфино)-3,6-ди-*трет*-бутилбензосемихинолята меди(I) (**11**) в процессах радикальной гомо- и сополимеризации различных виниловых мономеров.

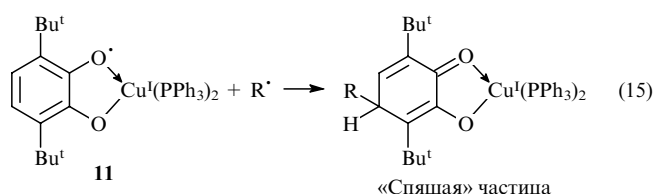


Установлено,¹⁹⁴ что соединение **11** при 70°C эффективно ингибирует процессы полимеризации СТ и бутилметакрилата (БМА), инициируемые ДАК. Продолжительность индукционного периода пропорционально возрастает с увеличением концентрации комплекса. Однако скорость полимеризации СТ и БМА после окончания индукционного периода не равна таковой в отсутствие семихинолятного комплекса. Из этого следует, что соединение **11** не является идеальным ингибитором.

При полимеризации СТ, инициируемой ДАК, в интервале температур 95–125°C (см.¹⁹⁴) в присутствии соединения **11** наблюдается линейный рост ММ полистирола с увеличением конверсии. Причем ММ полимера, полученного с участием семихинолятного комплекса, значительно ниже, чем ММ полимера, получаемого в условиях обычной полимеризации, инициируемой ДАК. Наблюдается также некоторое снижение коэффициентов полидисперсности ($M_w/M_n \approx 1.7–1.8$).

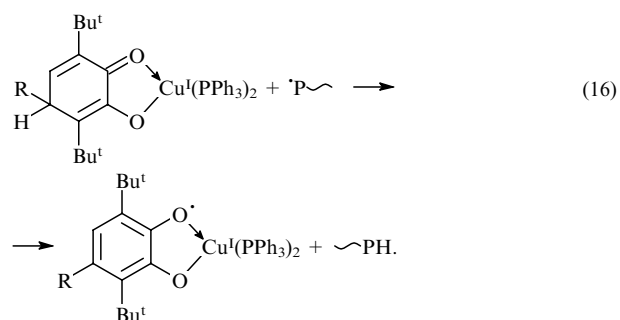
Авторы считают, что в целом участие соединения **11** в процессе полимеризации может быть представлено двумя следующими реакциями.

Первичное ингибирование — реакция, приводящая к образованию «спящего» аддукта за счет акцептирования инициирующих радикалов.

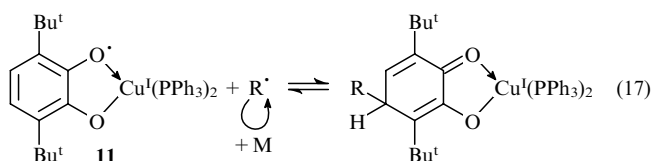


Изменение концентрации семихинолятного комплекса **11** в ходе индукционного периода зафиксировано методом ЭПР, что также подтверждает корректность предложенной схемы.

Реакция вторичного ингибирования:

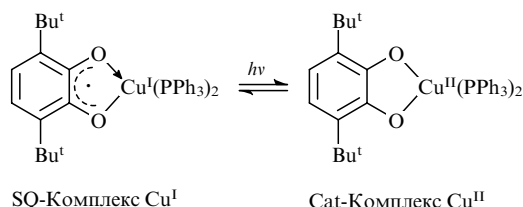


Авторы работы¹⁹⁴ предполагают, что при повышении температуры реакция (15) становится обратимой, что и позволяет регулировать рост полимерной цепи согласно следующему уравнению:



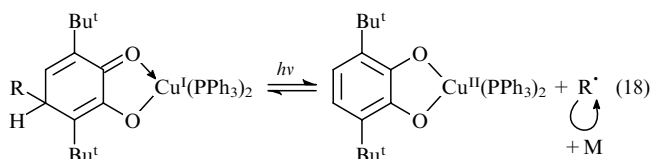
Повышенные по сравнению с автополимеризацией коэффициенты полидисперсности обусловлены протеканием как реакции рекомбинации растущих радикалов, так и конкурирующих реакций продолжения и обрыва цепи с участием соединения **11** (реакции (15)–(17)).

Изучение особенностей и свойств комплекса **11** как представителя *o*-семихиноновых комплексов переходных металлов выявило его способность к внутримолекулярным реакциям переноса электрона между ион-радикальным лигандом и центральным атомом меди в результате внешнего воздействия. Например, при поглощении УФ-излучения атом металла отдает электрон лиганду, при этом изменяется строение и реакционная способность комплекса.



Изменение условий полимеризации позволило снизить температуру синтеза ПС в присутствии комплекса **11**. Так, в работах^{194,195} показано, что образцы ПС, полученные в условиях УФ-облучения при 25°C, имеют узкое ММР (~1.32). Влияние семихинолятного комплекса на полимеризацию связано, как полагают авторы, с фотоиндуцированным внутримолекулярным переносом электрона, который сопровождается превращением Cu^I → Cu^{II}.

Фотополимеризация СТ в отличие от полимеризации, инициированной ДАК, протекает по следующему механизму:



С целью подтверждения контролирующей способности семихинонового комплекса в условиях УФ-облучения были получены блоксополимеры СТ–БМА¹⁹⁵ и СТ–винилпирролидон¹⁹⁶ из первоначально синтезированных низкомолекулярных цепей ПС с лабильной связью радикал–комплекс **11**. Анализ образцов блоксополимеров показал отсутствие чистого ПС, что свидетельствует об участии в реакции полимеризации всего макроинициатора.

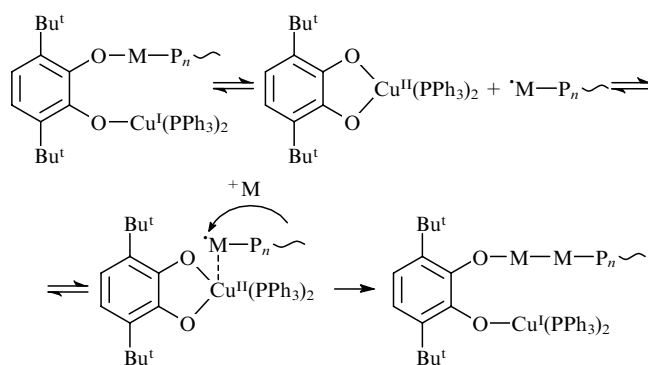
Однако предложенные авторами уравнения термической (реакция (17)) и фотополимеризации (реакция (18)) в присутствии комплекса **11** нельзя считать однозначными. Ряд факторов, выявленных при анализе тактичности получаемого в таких условиях ПММА, а также при изучении сополимери-

зации мономеров различной природы в присутствии комплекса **11**,^{197,198} косвенно свидетельствуют о координационном взаимодействии комплекса с растущими радикалами. Так, наблюдается уменьшение доли изотриад в ПММА, полученном фотополимеризацией в присутствии семихинонового комплекса, по сравнению с полимером, образующимся в результате полимеризации с инициаторами. Уменьшение вероятности *мезо*-присоединения, по мнению авторов работы¹⁹⁵, связано с возможным образованием донорно-акцепторного комплекса соединения **11** с реагентами.

Обнаружено^{197,198} влияние комплекса **11** и на относительные активности сомономеров при проведении термической и фотоинициируемой сополимеризации СТ с БМА, ММА, бутилакрилатом, 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилатом и винилпирролидоном. Для всех перечисленных систем, кроме СТ–ММА, наблюдается увеличение полярного фактора электроноакцепторного сомономера при добавлении в реакционную систему семихинонового комплекса меди.

Полученные закономерности авторы работ^{195,197,198} объясняют возможной координацией растущего макро-радикала на семихинолятном комплексе путем донорно-акцепторного взаимодействия карбонильного атома кислорода эфирной группы с атомом меди катехолятного комплекса. В результате координации электронная плотность через систему π–π-сопряжения дополнительно смещается к карбонильной группе, что приводит к увеличению частичного положительного заряда на радикале и оказывает непосредственное влияние на его реакционную способность.

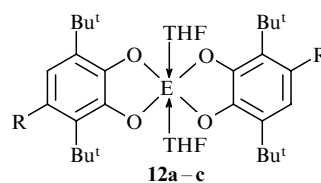
Общую схему процесса можно представить в следующем виде:



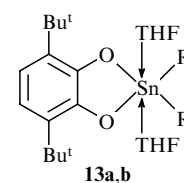
М — мономер.

Таким образом, семихинолятный комплекс позволяет контролировать не только обрыв, но и рост полимерной цепи.

В работах^{199–204} исследована активность ряда катехолятных комплексов элементов 14-й группы. В качестве акцепторов свободных радикалов выступали как симметричные бискатехолаты **12a–c**,^{199–201, 203, 204} так и монокатехолятные комплексы олова **13a,b**.²⁰²



E = Sn: R = H (**a**), OMe (**b**);
E = Ge, R = H (**c**).

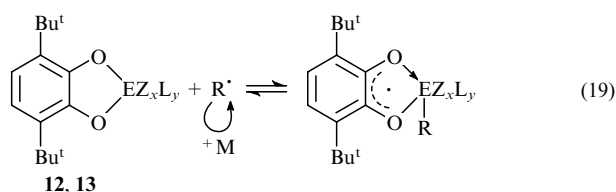


R = Et (**a**), Ph (**b**).

Катехолатные комплексы олова способны к акцептированию короткоживущих и стабильных радикалов с образованием *o*-семихиноновых производных.^{205, 206} Фактически такие комплексы могут выступать в качестве спиновых ловушек для активных органических радикалов, образуя при этом стабильные радикалы семихинолатного типа, и являются удобными модельными объектами для исследования закономерностей полимеризации виниловых мономеров в присутствии данных систем.

Действительно, показано, что в среде мономера комплекс **12a** также акцептирует радикалы роста с образованием моно-*o*-семихинолатного производного.¹⁹⁹ Аналогичное образование семихинолатных производных при полимеризации СТ было зафиксировано методом ЭПР и в случае монокатехолатных комплексов олова **13a,b**,²⁰² а также производного германия **12c**.²⁰¹

Роль соединения **12a** как акцептора растущих радикалов изучена в полимеризации ММА и СТ.^{199, 200} При соотношении металлокомплекс : ДАК = 1 : 1 полимеризация ММА и СТ протекает до глубокой конверсии в широком температурном интервале (70–100°C). При этом не наблюдается ярко выраженного автоускорения, ММ полимеров линейно увеличивается с конверсией. Коэффициенты полидисперсности ПММА и ПС, синтезируемых в присутствии комплекса **12a**, несколько ниже, чем у образцов, полученных с участием традиционного инициатора ($M_w/M_n = 2.1–2.6$). Авторы полагают, что образующиеся семихинолатные комплексы олова при определенных условиях способны элиминировать растущие макрорадикалы, что обуславливает возможность реиницирования полимеризации (реакция (19)).



E = Sn или Ge; R — иницирующий или растущий макрорадикал; Z = Cat (катехолат), Ph или Et; L — лиганд (ТГФ или мономер); M — молекула мономера.

С целью доказательства данного предположения осуществлен синтез блоксополимеров СТ и ММА на основе макроинициаторов, полученных в присутствии комплекса **12a**.²⁰⁰ Количественный выход и состав образующихся блоксополимеров зависят от природы первоначально используемого макроинициатора и температурных условий.

Особенности полимеризации СТ были также изучены в присутствии соединения **12c** в температурном интервале 70–90°C.²⁰¹ Полученные данные свидетельствуют о том, что введение в систему катехолатного комплекса германия приводит к появлению периода индукции и ингибированию полимеризации. При 90°C полимеризация СТ в присутствии комплекса протекает без гель-эффекта, наблюдается линейное увеличение ММ полистирола с конверсией. Коэффициенты полидисперсности образцов ПС, получаемых в присутствии соединения **12c**, высокие ($M_w/M_n = 2.8–3.4$), хотя и несколько ниже, чем для полимера, синтезированного в отсутствие комплекса.

Подобные закономерности были также установлены для монокатехолатных комплексов **13a,b**.²⁰² Показано, что вве-

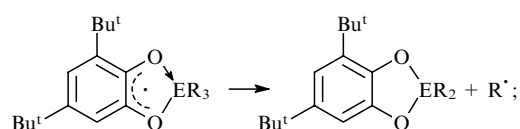
дение данных комплексов приводит к снижению общей скорости полимеризации СТ и уменьшению ММ получаемого полимера. Варьирование соотношения комплекс : инициатор, а также температурного режима позволяет изменять полидисперсность синтезируемого ПС и предельную конверсию. При 70–90°C ММ полимера равномерно увеличивается с конверсией, что косвенно указывает на пофрагментарный рост макромолекул, однако полидисперсность получаемых образцов достаточно высокая ($M_w/M_n > 2.0$). Прямые доказательства реиницирования цепи были получены на примере постполимеризации СТ на основе ПС-макроинициаторов, синтезированных в присутствии комплекса **13b**. Показано, что часть макроинициатора остается активной и способной к продолжению полимеризации при добавлении новой порции мономера, о чем свидетельствует увеличение конверсии до 50–60% и возрастание среднечисленной ММ постполимера по сравнению с макроинициатором.

В целом, исследуя влияние природы катехолатных комплексов элементов 14-й группы и мономеров, авторы работ^{203, 204} показали, что наиболее эффективным регулятором полимеризации ММА является соединение **12a**, которое позволяет снизить скорость полимеризации на стадии автоускорения и синтезировать полимеры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками. Другие исследованные комплексы (**12b,c**, **13a,b**) не позволяют эффективно регулировать полимеризацию ММА в температурном интервале 50–100°C. Соединения **12b,c** обладают большей ингибирующей способностью при полимеризации ММА по сравнению с комплексом **12a** и практически полностью подавляют процесс даже при более высоких температурах (90–110°C). Монокатехолатные производные **13a,b** в отличие от бискатехолатов практически не влияют на скорость полимеризации ММА и молекулярно-массовые характеристики синтезируемого полимера.

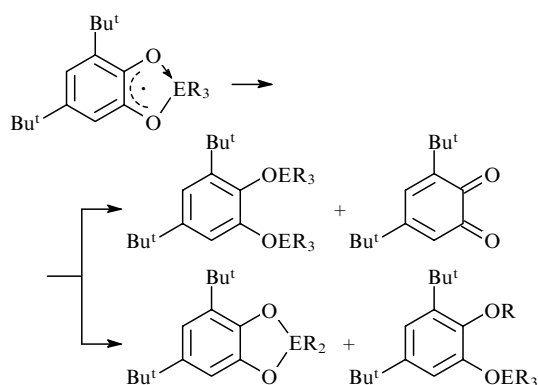
Таким образом, на основании результатов проведенных исследований авторы работ^{199–204} предполагают, что в присутствии катехолатных комплексов олова и германия может реализовываться механизм контролируемого синтеза ПММА и ПС. Контролируемая полимеризация осуществляется в результате последовательных реакций акцептирования и элиминирования растущих радикалов металлокомплексом (реакция (19)). В целом протекание подобного процесса подтверждено возможностью синтеза пост- и блоксополимеров (ПММА-б-ПС и ПС-б-ПММА) с участием макроинициаторов, полученных в присутствии указанных катехолатных комплексов. Однако при этом синтезируемые полимеры характеризуются достаточно широким ММР. Это связано как с постепенным распадом ДАК в системе, т.е. неодновременным зарождением растущих радикалов, так и с возможными побочными реакциями образующихся *o*-семихинолатных комплексов олова.

Так, известно, что алкильные производные *o*-семихинолатов элементов 14-й группы могут претерпевать превращение по двум основным направлениям:^{207, 208}

1) гомолитический разрыв связи металл–углерод, который формально можно описать следующим уравнением:



2) диспропорционирование:



$ER_3 = SiMe_3, GeEt_3, SnPh_3$ и др.

Соотношение реакций элиминирования полимерного радикала, дезалкилирования и диспропорционирования зависит от температуры проведения процесса и длины радикалов в *o*-семихиноновом комплексе.²⁰⁷ С увеличением температуры и размера радикала повышается вероятность реакции элиминирования.

Фактически системы данного типа были первыми комплексами непереходных металлов, использованными в процессах контролируемого синтеза полимеров. Данный подход основан на введении в комплекс непереходного металла редокс-активных лигандов, существующих в различных степенях окисления. В связи с этим катехолатные комплексы непереходных металлов способны вступать в реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования, имитируя, таким образом, поведение переходных металлов. Однако, в отличие от соединений переходных металлов, окислительно-восстановительным центром в данных соединениях является не центральный атом, а редокс-активный лиганд.

VI. Заключение

В представленном обзоре обобщены литературные данные по целенаправленному регулированию кинетических параметров полимеризации и молекулярно-массовых характеристик полимеров, синтезированных в присутствии ряда фенолов и хиноидных соединений, включая их элементоорганические производные. Широкое практическое использование радикальной полимеризации для получения полимерных материалов в промышленных условиях в ряде случаев делает исключительно важной проблему подавления гель-эффекта, а также направленного влияния на молекулярно-массовое распределение высокомолекулярных соединений с целью существенного улучшения их характеристик. В этом плане представляется перспективным использование на стадии гель-эффекта конкурирующих реакций в результате введения в систему ингибиторов различного типа, включая фенолы, хиноны и бинарные системы на их основе. Однако существенный недостаток большинства известных регуляторов полимеризации — фенолов и хинонов — состоит в том, что они эффективно работают лишь при полимеризации ограниченного круга мономеров. Кроме того, в ряде случаев эти соединения проявляют склонность к сополимеризации, встраиваясь в полимерную цепь, а также вступают в другие побочные процессы, тем самым непредсказуемо влияя на молекулярно-массовые характеристики и свойства макромолекул.

Значительно больший интерес представляет использование бинарных систем на основе фенолов и хинонов для регулирования кинетических параметров полимеризации и молекулярно-массовых характеристик полимеров. Подобные системы способны выполнять разнообразные функции: выступают как синергетические ингибирующие смеси, используются в качестве фотосенсибилизаторов при полимеризации виниловых мономеров, проявляют неординарные свойства в присутствии элементоорганических соединений и комплексов металлов, играют роль регуляторов гомо- и сополимеризации. Таким образом, целенаправленный выбор второго сокомпонента позволяет кардинальным образом модифицировать свойства данных систем и достичь необходимых характеристик синтезируемых полимерных материалов.

В последние десятилетия особое внимание уделяется исследованиям, находящимся на стыке металлоорганической и полимерной химии. Их результаты открывают широкие перспективы для получения макромолекул с заданными свойствами как за счет индивидуальных особенностей атома металла, так и за счет лигандов, входящих в их состав. Так, в случае комплексов на основе хинонов, применяемых в качестве агентов контролируемой полимеризации, ключевую роль может играть не только электронное строение атома металла, но и окислительно-восстановительные свойства редокс-активных лигандов. Совместное использование металлокомплексов и ингибиторов фенольного типа, включая хиноны и их производные, представляет несомненный интерес как в теоретическом отношении, так и в плане практического применения, поскольку фенольные ингибиторы до настоящего времени являются основными стабилизаторами при длительном хранении и транспортировке мономеров. Применение металлоорганических или металлокомплексных соединений позволяет проводить синтез полимеров без предварительной очистки мономера от ингибитора, оказывая при этом непосредственное влияние на кинетику полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров, обеспечивая в ряде случаев протекание полимеризации в режиме «живых» цепей.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект 2.1.1/9356).

Литература

1. В.В.Киреев. *Высокомолекулярные соединения*. Высшая школа, Москва, 1992
2. С.С.Иванчев. *Радикальная полимеризация*. Химия, Ленинград, 1985
3. Г.П.Гладышев, В.А.Попов. *Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения*. Наука, Москва, 1974
4. Р.А.Барабашина, В.А.Фомин, Е.А.Сивенков, А.А.Тушицына. *Ингибиторы полимеризации акриловых мономеров*. НИИТЭХИМ, Москва, 1981
5. В.А.Кабанов, В.П.Зубов, Ю.Д.Семчиков. *Комплексно-радикальная полимеризация*. Химия, Москва, 1987
6. *Alternating Copolymerization*. (Ed. J.M.C.Cowie). Plenum Press, New York; London, 1985
7. Д.Ф.Гришин. *Успехи химии*, **62**, 1007 (1993) [*Russ. Chem. Rev.*, **62**, 951 (1993)]
8. T.Otsu, A.Matsumoto. *Adv. Polym. Sci.*, **136**, 75 (1998)
9. Г.В.Королев, А.П.Марченко. *Успехи химии*, **69**, 447 (2000) [*Russ. Chem. Rev.*, **69**, 409 (2000)]
10. Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семеньева. *Успехи химии*, **70**, 486 (2001) [*Russ. Chem. Rev.*, **70**, 425 (2001)]

11. *Handbook of Radical Polymerization*. (Eds K.Matyjaszewski, T.P.Davis). Wiley-Interscience, New York, 2002
12. A.Goto, T.Fukuda. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 329 (2004)
13. А.В.Якиманский. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **47**, 1241 (2005)
14. W.A.Braunecker, K.Matyjaszewski. *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93 (2007)
15. H.Fischer. *Chem. Rev.*, **101**, 3581 (2001)
16. C.J.Hawker, A.W.Bosman, E.Harth. *Chem. Rev.*, **101**, 3661 (2001)
17. М.Ю.Заремский, В.Б.Голубев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **43**, 1689 (2001)
18. A.Studer, T.Schulte. *Chem. Record*, **5**, 27 (2005)
19. Д.Ф.Гришин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **50**, 373 (2008)
20. V.Sciannamea, R.Jérôme, C.Detrembleur. *Chem. Rev.*, **108**, 1104 (2008)
21. C.J.Hawker, M.E.Piotti. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier, 2008. P. 6164
22. Е.В.Колякина, Д.Ф.Гришин. *Успехи химии*, **78**, 579 (2009) [*Russ. Chem. Rev.*, **78**, 535 (2009)]
23. М.Ю.Заремский, Д.И.Калугин, В.Б.Голубев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **51**, 137 (2009)
24. K.Matyjaszewski, J.Xia. *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001)
25. M.Kamigaito, T.Ando, M.Sawamoto. *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001)
26. И.Д.Гришин, Д.Ф.Гришин. *Успехи химии*, **77**, 672 (2008) [*Russ. Chem. Rev.*, **77**, 633 (2008)]
27. G.Moad, E.Rizzardo, S.H.Thang. *Polymer*, **49**, 1079 (2008)
28. М.Ю.Заремский. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 2008
29. Е.В.Черникова. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 2010
30. T.E.Ferington, A.V.Tobolsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4510 (1955)
31. T.Otsu, M.Yoshida. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 127 (1982)
32. T.Otsu, M.Yoshida, T.Tazaki. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 133 (1982)
33. E.Rizzardo, D.H.Solomon. *Polym. Bull.*, **1**, 529 (1979)
34. G.Moad, E.Rizzardo, D.H.Solomon. *Macromolecules*, **14**, 909 (1982)
35. Л.В.Рубан, А.Л.Бучаченко, М.Б.Нейман, Ю.В.Коханов. *Высокомолекулярные соединения*, **8**, 1642 (1966)
36. М.Д.Гольдфейн, Э.А.Рафиков, А.Д.Степухович, Л.А.Скрипко. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **16**, 672 (1974)
37. М.Д.Гольдфейн, Э.А.Рафиков, Н.В.Кожевников, А.Д.Степухович, А.В.Трубников. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **17**, 1671 (1975)
38. А.В.Трубников, М.Д.Гольдфейн, А.Д.Степухович, Э.А.Рафиков. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **18**, 419 (1976)
39. А.В.Трубников, М.Д.Гольдфейн, А.Д.Степухович. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **18**, 733 (1976)
40. А.В.Трубников, М.Д.Гольдфейн, Н.В.Кожевников, Э.А.Рафиков, А.Д.Степухович, В.И.Томашук. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **20**, 2448 (1978)
41. M.K.Georges, R.P.N.Veregin, P.M.Kazmaier, G.K.Hamer. *Macromolecules*, **26**, 2987 (1993)
42. Б.Р.Смирнов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **32**, 583 (1990)
43. J.S.Wang, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **28**, 7901 (1995)
44. M.Kato, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995)
45. V.Percec, V.Barboiu. *Macromolecules*, **28**, 7970 (1995)
46. W.I.Bengough, W.H.Fairservice. *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 414 (1971)
47. Т.П.Вишнякова, Я.М.Паушкин, И.Д.Власова, Г.И.Бирюкова. *Высокомолекулярные соединения*, **10**, 452 (1968)
48. J.Chiefari, Y.K.Chong, F.Ercole, J.Krstina, J.Jeffery, T.P.T.Le, R.T.A.Mayadunne, G.F.Meijs, C.L.Moad, G.Moad, E.Rizzardo, S.H.Thang. *Macromolecules*, **31**, 5559 (1998)
49. Y.K.Chong, T.P.T.Le, G.Moad, E.Rizzardo, S.H.Thang. *Macromolecules*, **32**, 2071 (1999)
50. R.T.A.Mayadunne, E.Rizzardo, J.Chiefari, Y.K.Chong, G.Moad, S.H.Thang. *Macromolecules*, **32**, 6977 (1999)
51. E.T.Denisov, I.B.Afanasiev. *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*. Taylor and Francis, Boca Raton, CA, 2005
52. В.А.Рогинский. *Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность*. Наука, Москва, 1988
53. *Flavonoids in Health and Disease*. (Eds C.A.Rice-Evans, J.Packer). Marcel Dekker, New York, 1998
54. T.M.Elattar, A.S.Virji. *Anticancer Res.*, **19**, 5407 (1999)
55. S.G.Foord. *J. Chem. Soc.*, 48 (1940)
56. C.Walling, E.R.Briggs. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1141 (1946)
57. I.W.Breitenbach, A.Springer, K.Horeischy. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **71**, 1438 (1938)
58. R.L.Frank, C.E.Adams. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 908 (1946)
59. S.G.Cohen. *J. Polym. Sci.*, **2**, 511 (1947)
60. S.G.Cohen. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1057 (1947)
61. K.K.Georgieff. *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2009 (1965)
62. A.A.Yassin, N.A.Rizk, N.A.Ghanem. *Eur. Polym. J.*, **9**, 677 (1973)
63. A.A.Yassin, N.A.Rizk. *Makromol. Chem.*, **176**, 2559 (1975)
64. Б.А.Долгопосок, Е.И.Тинякова. *Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов*. Наука, Москва, 1972
65. Б.А.Долгопосок, Е.И.Тинякова. *Генерирование свободных радикалов и их реакции*. Наука, Москва, 1982
66. R.G.Caldwell, J.L.Ihrig. *J. Polym. Sci.*, **46**, 507 (1960)
67. R.G.Caldwell, J.L.Ihrig. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2878 (1962)
68. S.C.Barton, R.A.Bird, K.E.Russell. *Can. J. Chem.*, **41**, 2737 (1963)
69. M.P.Godsay, G.A.Harpell, K.E.Russell. *J. Polym. Sci.*, **57**, 641 (1962)
70. R.D.Parnell, K.E.Russell. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 347 (1974)
71. A.Matsumoto, K.Yamagishi, S.Aoki. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 917 (1994)
72. Y.Kadoma, S.Fujisawa. *Biomaterials*, **21**, 2125 (2000)
73. L.Kong, L.-F.Wang, H.-Y.Zhang. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **716**, 27 (2005)
74. S.Fujisawa, Y.Kadoma, I.Yokoe. *Chem. Phys. Lipids*, **130**, 189 (2004)
75. S.Fujisawa, Y.Kadoma. *Chemosphere*, **62**, 71 (2006)
76. K.Enmanji. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2181 (1985)
77. F.R.Wight. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16**, 121 (1978)
78. F.R.Wight, I.M.Nunez. *J. Radiat. Curing*, **16**, 3 (1989)
79. M.Dossot, M.Sylla, X.Allonas, A.Merlin, P.Jacques, J.-P.Fouassier. *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 2061 (2000)
80. F.Mauguière-Guyonnet, D.Burget, J.P.Fouassier. *Prog. Org. Coatings*, **59**, 37 (2007)
81. A.Valdebenito, E.A.Lissi, M.V.Encinas. *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 2581 (2001)
82. E.R.Altwicker. *Chem. Rev.*, **67**, 475 (1967)
83. A.S.Hay, P.Shenian, A.C.Gowan, P.F.Erhardt, W.R.Haaf, J.E.Theberge. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Plastics, Resins, Rubbers, Fibers. Vol. 10*. Wiley, New York, 1969. P. 92
84. J.Kresta, A.Tkáč, R.Přikryl, L.Malik. *Makromol. Chem.*, **176**, 157 (1975)
85. F.J.Viersen, G.Challa, J.Reedijk. *Polymer*, **31**, 1368 (1990)
86. P.J.Baesjou, W.L.Driessen, G.Challa, J.Reedijk. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **135**, 273 (1998)
87. P.J.Baesjou, W.L.Driessen, G.Challa, J.Reedijk. *Macromolecules*, **32**, 270 (1999)
88. H.Higashimura, K.Fujisawa, Y.Moro-oka, S.Namekawa, M.Kubota, A.Shiga, H.Uyama, S.Kobayashi. *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 733 (2000)
89. H.Higashimura, M.Kubota, A.Shiga, K.Fujisawa, Y.Moro-oka, H.Uyama, S.Kobayashi. *Macromolecules*, **33**, 1986 (2000)
90. P.Gamez, S.Gupta, J.Reedijk. *C.R. Chimie*, **10**, 295 (2007)

91. A.S.Hay. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 505 (1998)
92. S.Kobayashi, H.Higashimura. *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1015 (2003)
93. Y.Gnanou, G.Hizal. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 351 (2004)
94. G.Lligadas, V.Percec. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 3174 (2008)
95. P.M.Wright, G.Mantovani, D.M.Haddleton. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 7376 (2008)
96. B.M.Rosen, V.Percec. *Chem. Rev.*, **109**, 5069 (2009)
97. A.Goto, N.Hirai, K.Nagasawa, Y.Tsujii, T.Fukuda, H.Kaji. *Macromolecules*, **43**, 7971 (2010)
98. R.Vijayaraghavan, M.Surianarayanan, P.Gangadara Rao, K.V.Raghavan. *Eur. Polym. J.*, **36**, 1989 (2000)
99. F.S.Arimoto. *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.*, **4**, 275 (1966)
100. E.Arancibia, J.Grotewold, E.A.Lissi, A.E.Villa. *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.*, **7**, 3430 (1969)
101. В.А.Додонов, Д.Ф.Гришин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **35**, 137 (1993)
102. Д.Ф.Гришин, С.А.Вашурина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **35**, 1236 (1993)
103. В.А.Додонов, И.Н.Аксенова, С.Н.Забурдяева. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **33** (8), 34 (1992)
104. И.Н.Аксенова. Дис. канд. хим. наук. ГГУ, Горький, 1987
105. M.Hirooka. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.*, **10**, 171 (1972)
106. К.Ингольд, Б.Робертс. *Реакции свободнорадикального замещения*. Мир, Москва, 1974
107. Д.Ф.Гришин. Дис. д-ра хим. наук. ННГУ, Нижний Новгород, 1994
108. А.Ф.Гоготов, М.В.Парилова, А.К.Халиуллин. *Журн. прикл. химии*, **75**, 1351 (2002)
109. Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **47**, 685 (2006)
110. А.Л.Александров. *Кинетика и катализ*, **47**, 695 (2006)
111. М.А.Бойко, Е.И.Терах, А.Е.Просенко. *Кинетика и катализ*, **47**, 700 (2006)
112. F.G.Bordwell, J.Cheng. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1736 (1991)
113. J.S.Wright, D.J.Carpenter, D.J.McKay, K.U.Ingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4245 (1997)
114. F.A.Bovey, I.M.Kolthoff. *Chem. Rev.*, **42**, 491 (1948)
115. P.J.Flory. *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 241 (1937)
116. F.R.Mayo. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6133 (1953)
117. F.R.Mayo. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1289 (1968)
118. K.S.Khuong, W.H.Jones, W.A.Pryor, K.N.Houk. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1265 (2005)
119. J.L.Kice. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6274 (1954)
120. J.L.Kice. *J. Polym. Sci.*, **19**, 123 (1956)
121. J.C.Bevington, N.A.Ghanem, H.W.Melville. *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 946 (1955)
122. J.C.Bevington, N.A.Ghanem, H.W.Melville. *J. Chem. Soc.*, 2822 (1955)
123. J.C.Bevington, N.A.Ghanem. *Makromol. Chem.*, **43**, 61 (1961)
124. X.С.Багдасарьян. *Журн. физ. химии*, **32**, 2614 (1958)
125. F.Tüdös. *J. Polym. Sci.*, **30**, 343 (1958)
126. Ф.Тюдэш, Л.Шиманди. *Высокомолекулярные соединения*, **4**, 1271 (1962)
127. Ф.Тюдэш, Л.Шиманди. *Высокомолекулярные соединения*, **4**, 1425 (1962)
128. Ф.Тюдэш, Л.Шиманди, М.Азори. *Высокомолекулярные соединения*, **4**, 1431 (1962)
129. B.Turcsányi, F.Tüdös, J.Ladik. *Eur. Polym. J.*, **6**, 1321 (1970)
130. T.L.Simándi, F.Tüdös. *Eur. Polym. J.*, **21**, 865 (1985)
131. C.F.Hauser, N.L.Zutty. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **8**, 1385 (1970)
132. C.F.Hauser, N.L.Zutty. *Macromolecules*, **4**, 319 (1971)
133. C.F.Hauser, N.L.Zutty. *Macromolecules*, **4**, 478 (1971)
134. E.P.Bonsall, L.Valentine, H.W.Melville. *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 686 (1953)
135. Дж.Бевингтон, Х.Мелвилл. *Успехи химии*, **25**, 1336 (1956)
136. A.A.Yassin, N.A.Rizk, N.A.Ghanem. *Makromol. Chem.*, **164**, 105 (1973)
137. A.A.Yassin, N.A.Rizk, N.A.Ghanem. *Eur. Polym. J.*, **9**, 35 (1973)
138. A.A.Yassin, N.A.Rizk, N.A.Ghanem. *Makromol. Chem.*, **168**, 59 (1973)
139. A.A.Yassin. *Makromol. Chem.*, **168**, 77 (1973)
140. A.A.Yassin. *Makromol. Chem.*, **176**, 2571 (1975)
141. A.A.Yassin, N.A.Rizk. *Eur. Polym. J.*, **12**, 393 (1976)
142. T.L.Simándi, A.Rockenbauer, F.Tüdös. *Eur. Polym. J.*, **18**, 67 (1982)
143. T.L.Simándi, A.Rockenbauer, F.Tüdös. *Eur. Polym. J.*, **19**, 427 (1983)
144. T.L.Simándi, A.Rockenbauer, F.Tüdös. *Eur. Polym. J.*, **25**, 501 (1989)
145. T.L.Simándi, A.Rockenbauer. *Eur. Polym. J.*, **27**, 523 (1991)
146. В.Б.Голубев, Г.А.Мун, В.П.Зубов. *Журн. физ. химии*, **60**, 585 (1986)
147. В.Б.Голубев. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 1987
148. Г.А.Мун. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1983
149. Д.Ф.Гришин, А.А.Щепалов, В.К.Черкасов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **47**, 1604 (2005)
150. M.V.Motyakin, A.M.Wasserman, P.E.Stott, G.E.Zaikov. *Spectrochim. Acta, Part A*, **63**, 802 (2006)
151. M.V.Motyakin, A.M.Wasserman, P.E.Stott, G.E.Zaikov. *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1599 (2004)
152. Е.Е.Ергожин, Б.А.Мухитдинова, С.А.Шоинбекова, А.И.Никитина. *Журн. прикл. химии*, **74**, 1847 (2001)
153. Е.Е.Ергожин, Б.А.Мухитдинова, С.А.Шоинбекова, А.И.Никитина, Б.М.Нуранбаева. *Журн. прикл. химии*, **76**, 475 (2003)
154. А.И.Никитина, Г.Н.Жунусова, С.А.Шоинбекова, Б.А.Мухитдинова, Е.Е.Ергожин. *Журн. прикл. химии*, **77**, 1689 (2004)
155. Л.И.Мазалецкая, Г.В.Карпухина. *Кинетика и катализ*, **30**, 308 (1989)
156. Л.И.Мазалецкая, Г.В.Карпухина, Г.Г.Лазарев, А.И.Прокофьев, Н.Л.Комиссарова, И.С.Белостоцкая, В.В.Ершов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1188 (1989)
157. А.Ф.Гоготов, М.В.Парилова, А.К.Халиуллин. *Журн. прикл. химии*, **75**, 829 (2002)
158. A.A.Yassin, N.A.Rizk. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1475 (1978)
159. A.A.Yassin, N.A.Rizk. *Br. Polym. J.*, **9**, 322 (1977)
160. A.A.Yassin, N.A.Rizk. *Polymer*, **19**, 57 (1978)
161. Л.И.Мазалецкая, Г.В.Карпухина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 673 (1995)
162. A.Sionkowska, A.Kamińska, L.Å.Linden, J.E.Rabek. *Polym. Bull.*, **43**, 349 (1999)
163. J.Jakubiak, X.Allonas, J.P.Fouassier, A.Sionkowska, E.Andrzejewska, L.Å.Linden, J.F.Rabek. *Polymer*, **44**, 5219 (2003)
164. П.П.Левин, В.А.Кузьмин. *Успехи химии*, **56**, 527 (1987) [*Russ. Chem. Rev.*, **56**, 307 (1987)]
165. N.S.Allen, G.Pullen, M.Edge, I.Weddell, R.Swart, F.Catalina. *J. Photochem. Photobiol., A*, **109**, 71 (1997)
166. G.K.Pullen, N.S.Allen, M.Edge, I.Weddell, R.Swart, F.Catalina, S.Navaratnam. *Eur. Polym. J.*, **32**, 943 (1996)
167. A.Ledwith, G.Ndaalio, A.R.Taylor. *Macromolecules*, **8**, 1 (1975)
168. H.Kubota, H.Suzuki. *Polym. Degrad. Stab.*, **32**, 369 (1991)
169. H.Baumann, U.Oertel, H.-J.Timpe. *Eur. Polym. J.*, **22**, 313 (1986)
170. Пат. 2138070С1 РФ (1999)
171. Пат. 2145924С1 РФ (2000)
172. С.А.Чесноков, В.К.Черкасов, Г.А.Абакумов, О.Н.Мамышева, Ю.В.Чечет, В.И.Неводчиков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2258 (2001)
173. J.Grotewold, M.M.Hirschler. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 393 (1977)
174. Д.Ф.Гришин, А.А.Мойкин, В.К.Черкасов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **41**, 595 (1999)
175. D.F.Grishin, A.A.Moykin. *Mendeleev Commun.*, 34 (1998)

176. В.А.Додонов, Ю.Л.Кузнецова, Т.И.Старостина. *Вестн. Нижнегор. ун-та. Сер. хим.*, **1**, 49 (2000)
177. В.А.Додонов, Ю.Л.Кузнецова, М.А.Лопатин, А.А.Скатова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2114 (2004)
178. Ю.Л.Кузнецова, С.А.Егорова, А.А.Скатова, М.А.Лопатин, Т.И.Лопатина. *Вестн. Нижнегор. ун-та. Сер. хим.*, **4**, 95 (2004)
179. А.И.Вилкова, Ю.Л.Кузнецова, В.А.Додонов, М.А.Лопатин. *Вестн. Нижнегор. ун-та. Сер. хим.*, **5**, 141 (2006)
180. В.А.Додонов, Ю.Л.Кузнецова, А.С.Скучилина, А.И.Вилкова, В.И.Неводчиков, Л.Н.Белодед. *Вестн. Нижнегор. ун-та. Сер. хим.*, **5**, 147 (2006)
181. В.А.Додонов, Ю.Л.Кузнецова, А.И.Вилкова, А.С.Скучилина, В.И.Неводчиков, Л.Н.Белодед. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1119 (2007)
182. J.-R.Caille, A.Debuigne, R.Jérôme. *Macromolecules*, **38**, 27 (2005)
183. J.-R.Caille, A.Debuigne, R.Jérôme. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 2723 (2005)
184. A.Debuigne, J.-R.Caille, R.Jérôme. *Macromolecules*, **38**, 6310 (2005)
185. A.Debuigne, J.R.Caille, R.Jérôme. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 1233 (2006)
186. Пат. 60/396370 США (2002)
187. WO 2004007509 (2004)
188. M.Brassé, J.Cámpora, M.Davies, E.Teuma, P.Palma, E.Álvarez, E.Sanz, M.L.Reyes. *Adv. Synth. Catal.*, **349**, 2111 (2007)
189. M.H.Chisholm, J.Gallucci, D.Navarro-Llobet, H.Zhen. *Polyhedron*, **22**, 557 (2003)
190. M.Oh, G.B.Carpenter, D.A.Sweigart. *Organometallics*, **22**, 2364 (2003)
191. M.Oh, G.B.Carpenter, D.A.Sweigart. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 2026 (2003)
192. M.Oh, J.A.Reingold, G.B.Carpenter, D.A.Sweigart. *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 561 (2004)
193. I.Imaz, D.Maspoch, C.Rodríguez-Blanco, J.M.Pérez-Falcón, J.Campo, D.Ruiz-Molina. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **120**, 1857 (2008)
194. Н.А.Копылова, С.Г.Спирин, В.К.Черкасов, А.В.Крапилина, Ю.Д.Семчиков, Г.А.Абакумов. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **46**, 1082 (2004)
195. О.А.Шаменкова, Н.А.Копылова, Ю.Д.Семчиков, Г.А.Абакумов, Ю.А.Курский. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **47**, 2045 (2005)
196. О.А.Шаменкова, Л.К.Мокеева, Н.А.Копылова, Ю.Д.Семчиков. *Журн. прикл. химии*, **79**, 455 (2006)
197. О.А.Шаменкова, И.В.Некоркина, Н.А.Копылова, Ю.Д.Семчиков. *Вестн. Нижнегор. ун-та. Сер. хим.*, **5**, 121 (2006)
198. О.А.Гобецкая. Дис. канд. хим. наук. ННГУ, Нижний Новгород, 2006
199. Е.В.Колякина, Л.Б.Ваганова, А.В.Лад, А.В.Пискунов, В.К.Черкасов, Д.Ф.Гришин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1314 (2007)
200. Л.Б.Ваганова, Е.В.Колякина, А.В.Лад, А.В.Пискунов, В.К.Черкасов, Д.Ф.Гришин. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **50**, 260 (2008)
201. Л.Б.Ваганова, Е.В.Колякина, А.В.Лад, А.В.Пискунов, Д.Ф.Гришин. *Вестн. Башкирск. ун-та*, **14**, 369 (2009)
202. Л.Б.Ваганова, Е.В.Колякина, А.В.Лад, А.В.Пискунов, Д.Ф.Гришин. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **51**, 530 (2009)
203. E.V.Kolyakina, L.B.Vaganova, A.V.Piskunov, V.K.Cherkasov, D.F.Grishin. In *Proceedings of the International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry*. N. Novgorod, 2008. P. 57
204. Л.Б.Ваганова. Дис. канд. хим. наук. ННГУ, Нижний Новгород, 2009
205. А.В.Лад, А.В.Пискунов, В.К.Черкасов, Г.К.Фукин, Г.А.Абакумов. *Коорд. химия*, **32**, 181 (2006)
206. A.V.Lado, A.I.Poddelsky, A.V.Piskunov, G.K.Fukin, E.V.Baranov, V.N.Ikorskii, V.K.Cherkasov, G.A.Abakumov. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 4443 (2005)
207. Г.А.Абакумов, В.А.Царяпкин, Л.В.Горбунова, В.К.Черкасов, Г.А.Разуваев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 178 (1981)
208. Г.А.Разуваев, Г.А.Абакумов, П.Я.Баюшкин, В.А.Царяпкин, В.К.Черкасов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2098 (1984)

FROM PHENOL TYPE INHIBITORS TO AGENTS FOR THE CONTROLLED SYNTHESIS OF MACROMOLECULES

E.V.Kolyakina, D.F.Grishin

*Research Institute of Chemistry, N.I. Lobachevsky Nizhnii Novgorod State University
23/5, Prosp. Gagarina, 603950 Nizhnii Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831)465–8162*

Data on the influence of a broad range of phenol type inhibitors including their organoelement compounds on the radical polymerization of vinyl monomers are analyzed. The prospects of the use of classical inhibitors and their derivatives in the controlled synthesis of macromolecules under radical initiation and metal complex catalysis conditions are evaluated.

Bibliography — 208 references.

Received 15th July 2010

Свидетельство о регистрации № 0110235 от 08.02.93 в Министерстве печати и информации Российской Федерации.
Учредители: Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

Номер набран и сверстан с использованием системы **Advent 3B2 Total Publishing System** на оборудовании, поставленном фирмой «Turpion Ltd».

Подписано к печати с оригинал-макета 30.06.11. Формат 60 × 90 1/8. Печать офсетная.
Усл. п. л. 14.0. Уч.-изд. л. 14.5. Тираж 330 экз. Заказ 3385.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитивов в ППП «Типография «Наука»
121099 Москва, Шубинский пер., 6.