

ЗАЙЦЕВ С.Ю., ЗАЙЦЕВА В.В.

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ  
И РЕАКЦИИ РЯДА МОНОМЕРОВ  
В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ВЕТЕРИНАРНОЙ  
МЕДИЦИНЫ И БИОТЕХНОЛОГИИ имени К.И. СКРЯБИНА

---

**ЗАЙЦЕВ С.Ю., ЗАЙЦЕВА В.В.**

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ  
И РЕАКЦИИ РЯДА МОНОМЕРОВ  
В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ**

**Москва 2014**



**Настоящее издание осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-07008)**

**Зайцев С.Ю., Зайцева В. В. Молекулярные комплексы и реакции ряда мономеров в супрамолекулярных системах:** Монография. – М.: ФГБОУ ВПО МГАВМиБ, 2014, 459 с.

В монографии рассмотрены расчетные структуры молекулярных комплексов виниловых, аллиловых, спиро-орто-карбонатов, кетенацеталей, эпоксиакрилатов и малеинового ангидрида, а также этих мономеров с пероксидом бензоила. Доказано их наличие в разбавленных растворах методами УФ, ИК, ЯМР спектроскопии, а в концентрированных – dilatометрии и ПМР (COSY методика) при исследовании реакционной смеси в ходе иницированной или в отсутствие инициатора сополимеризации в массе. Представлены результаты влияния структуры комплексов на состав сополимеров и формирование макромолекулярной цепи. Обсуждены результаты изучения реакций образования и гибели свободных радикалов при иницированной сополимеризации смеси двух и трех этих мономеров с учетом природы и характера межмолекулярных взаимодействий, которые протекают с образованием π-π-, π-Н- и Н-комплексов. Предложены схемы распада молекулярных комплексов на свободные радикалы и обсуждено их участие в реакции иницирования. Распад комплекса N-винилпирролидона с малеиновым ангидридом приводит к протеканию побочной реакции образования 1,3-бис(пирролидин-2-он-1-ил)бут-1-ена (димер N-ВП) и (3-[1-(2-оксопирролидин-1-ил)этил]фуран-2,5-диона).

Методом ЯМР спектроскопии обнаружено, что в цепи бинарных сополимеров содержатся определенные типы структур звеньев Sp-M и KA, а также - сохраняются фрагменты с двойной связью, что является следствием участия π-Н- и Н-комплексов этих мономеров при их сополимеризации с МА.

С участием реакций молекулярных комплексов предложено сополимеризацию двух мономеров представлять как трехкомпонентную систему, а сополимеризацию трех мономеров – как пятикомпонентную. Смеси полученных сополимеров являются основой для оптических клеев, очистки воды от дисперсных примесей, в том числе ряда ионов тяжелых металлов, а также ряда пленочных материалов с большим содержанием геля, йода и других лекарственных препаратов для медицины.

Книга предназначена для научных сотрудников академических институтов, аспирантов и студентов старших курсов вузов, инженерно-технического персонала химических производств и компаний, а также для химического конструирования (макромолекулярный дизайн) сополимеров с прогнозируемыми свойствами и решения проблемы создания управляющих программ, которые включают детальные математические модели процессов синтеза (со)полимеров.

Рецензенты:

**Белопухов С.Л.**, докт. хим. наук, профессор, зав. кафедрой (РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева);

**Царькова М.С.**, докт. хим. наук, профессор (ФГБОУ ВПО МГАВМиБ).

Утверждена на заседании учебно-методической комиссии ветеринарно-биологического факультета (протокол № 13 от 24.06.2014 г.).

**Авторы благодарны РФФИ (проект №14-03-07008д) за поддержку издания данной монографии.**

ISBN 978-5-86341-413-3

© **Зайцев С.Ю., Зайцева В.В.** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии имени К.И.Скрябина», 2014 г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	4
Глава 1. Молекулярные комплексы и процесс иницирования .....	8
1.1. Кинетические аспекты образования первичных радикалов при распаде инициатора .....	10
1.2. Распад гидропероксидов в присутствии ингибиторов .....	20
1.3. Супрамолекулярные иницирующие системы .....	26
1.4. Ингибиторы и скорость иницирования (со)полимеризации виниловых и аллиловых мономеров .....	29
1.5. Кинетические уравнения и механизм ингибирования (со)полимеризации .....	37
1.6. Экспериментальное определение скорости иницирования .....	46
1.7. Расчет структуры комплексов мономер-инициатор .....	59
1.7.1. Изомеры инициаторов ряда виниловых мономеров .....	60
1.7.2. Образование комплексов ряда виниловых мономеров с пероксидом бензоила .....	67
1.7.2.1. Комплексы акрилонитрила .....	69
1.7.2.2. Комплексы стирола .....	78
1.7.2.3. Комплексы кислородсодержащих мономеров .....	82
1.8. Изучение свойств комплексов спектроскопическими методами .....	90
1.9. Определение констант комплексообразования .....	101
1.10. Уравнения для расчетов концентраций комплексов при взаимодействии мономер <sub>1(2)</sub> -пероксид .....	107
1.11. Влияние природы мономеров на образование и распад пероксида бензоила .....	112
1.11.1. Распад пероксида бензоила в N-ВП с добавками MMA .....	112
1.11.2. Комплексы мономер-инициатор и скорость иницирования .....	126
Глава 2. Реакционная способность и гибель свободных радикалов .....	135
2.1. Молекулярные комплексы и общие вопросы сополимеризации .....	135
2.2. Влияние диффузии на гибель свободных радикалов .....	142
2.3. Основные уравнения для описания процесса обрыва цепи при (со)полимеризации .....	147
2.4. Методические приемы прерывистого освещения .....	152
2.5. Обрыв цепи при сополимеризации трех мономеров .....	157
2.5.1. Определение типа обрыва цепи .....	158
2.5.2. Экспериментальное определение $k_0$ при сополимеризации двух и трех виниловых мономеров .....	162
2.5.3. Описание скорости сополимеризации с учетом механизма диффузионного контроля обрыва цепи .....	172
2.6. Мономеры и реакции образования самоассоциатов .....	176
2.6.1. Самоассоциаты мономеров линейного и циклического строения .....	176

2.6.2	Образование димерных и тримерных самоассоциатов.....	183
2.6.3	Влияние самоассоциации мономеров на процесс их (со)полимеризации .....	197
2.7.	Структура и свойства комплексов мономеров.....	199
2.7.1.	Структура комплексов стирола с МА или АН.....	200
2.7.2.	Комплексы кислородсодержащих мономеров – доноров .....	208
2.7.3.	Комплексы мономеров с $\pi$ - и Н-взаимодействием .....	215
2.8.	Изучение взаимодействия функциональных групп мономеров в растворе .....	219
2.9.	О применении термодинамических параметров к анализу комплексов мономеров .....	230
2.10.	Определение константы равновесия образования комплексов между мономерами .....	239
2.11.	Расчет концентрации молекулярных комплексов виниловых и алиловых мономеров в трехкомпонентных системах.....	248
2.12.	Образование свободных радикалов при распаде молекулярных комплексов и их участие в радикальных реакциях .....	251
2.12.1.	Изучение свойств молекулярных комплексов в концентрированных растворах .....	252
2.12.2.	Кинетика сополимеризации в отсутствие инициатора.....	264
Глава 3. Молекулярная и химическая неоднородность виниловых сополимеров .....		278
3.1.	Теоретические аспекты появления композиционной неоднородности сополимеров .....	280
3.2.	Влияние взаимодействия разнородных звеньев на свойства макромолекул сополимеров .....	286
3.3.	Поведение в растворе трехкомпонентных сополимеров.....	298
3.3.1.	Рассеяние света растворами трехкомпонентных сополимеров .....	298
3.3.2.	Некоторые аспекты интерпретации параметров химической неоднородности трехкомпонентных сополимеров.....	300
3.3.3.	Экспериментальное изучение химической неоднородности трехкомпонентных сополимеров .....	304
3.4.	Молекулярная неоднородность фракций сополимера стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом .....	319
3.5.	Влияние различных параметров на молекулярную массу и свойства сополимеров .....	320
3.5.1.	Зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы.....	320
3.5.2.	Характеристическая вязкость и параметры $K_g$ и $\alpha$ .....	324
3.6.	Степень набухания макромолекулярного клубка .....	332
3.7.	О поведении макромолекул в разбавленных растворах .....	335
3.8.	Невозмущенные размеры и равновесная гибкость макромолекулярной цепи.....	344

3.9. Зависимость гидродинамических свойств сополимеров от параметров растворителя.....	347
3.9.1. Влияние растворителя на гидродинамические характеристики сополимеров в разбавленных растворах.....	347
3.9.2. Параметр растворимости сополимеров.....	353
3.10. Влияние молекулярных комплексов на формирование макромолекулярной цепи при сополимеризации.....	357
3.11. Формирование цепи сополимера при сополимеризации циклических мономеров.....	364
3.11.1. Влияние комплексов спиро-орто-карбоната с МА или АН.....	364
на процесс бинарной сополимеризации мономеров.....	364
3.11.2. Комплексы кетенацетала (КА) и сополимеризация его с МА.....	374
3.12. Влияние структуры комплексов на кинетику сополимеризации смеси трех гомополимеризующихся мономеров.....	378
3.12.1. Иницированная пероксидом бензоила сополимеризация N-ВП с МА и ММА.....	379
3.12.2. Молекулярные комплексы N-ВП и состав сополимеров.....	387
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	399
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	405
1. Изомеры.....	405
1.1. Изомеры виниловых мономеров.....	405
1.2. Изомеры аллиловых соединений.....	405
1.2.1. Аллилбензоат (АБ).....	405
1.2.2. Диаллилфталат (ДАФ).....	406
1.2.3. Диэтиленгликоль-бис-аллилкарбонат (ДБ).....	406
1.2.4. Кислородсодержащие циклические момеры.....	407
1.2.4.1. 1-Акрилоил-3,4-эпоксидциклогексан (АЭЦГ).....	407
1.2.4.2. 8-Метил-2-метилен-1,4,6,9-тетраоксаспиро[4,4]нонан (Сп-М).....	408
1.2.4.3. 4-Метилен-3,5-диоксабицикло[5,4,0]ундекан (кетен-ацеталь, КА).....	408
2. Структуры самоассоциатов в виде димеров и тримеров.....	409
2.1. Виниловые момеры.....	409
2.1.1. Стирол (СТ).....	409
2.1.2. Акрилонитрил (АН).....	410
2.1.3. Малеиновый ангидрид (МА) и метилметакрилат (ММА).....	410
2.1.4. N-винилпирролидон (N-ВП) и величины $-\Delta H_{298}^0$ (кДж/моль), $\mu$ (D) самоассоциатов виниловых мономеров.....	411
2.2. Аллиловые момеры.....	411
2.2.1. Самоассоциаты изомеров (А11 и А12) диаллилфталата (ДАФ1-3).....	411
2.2.2. Самоассоциаты изомеров (А13, А14) диэтиленгликоль-бис-аллилкарбоната (ДБ2-4).....	412

3. Комплексы мономеров .....	412
3.1. Комплексы стирола с МА и стирола с АН .....	412
3.2. Комплексы N-винилпирролидона с МА .....	413
3.3. Комплексы N-винилпирролидона с ММА .....	414
3.4. Комплексы ММА с МА .....	414
3.5. Комплексы 1-Акрилоил-3,4-эпоксидциклогексана (АЭЦГ) .....	415
3.6. Комплексы 4-Метилен-3,5-диоксабицикло[5,4,0]ундекана (КА).....	415
3.7. Комплексы 8-Метил-2-метилен-1,4,6,9-тетраоксаспиро[4,4] нонана (Сп-М).....	416
3.8. Комплексы диаллилфталата (ДАФ) .....	416
3.9. Комплексы диэтиленгликоль-бис-аллилкарбоната (ДБ).....	417
4. Комплексы мономера с инициатором .....	417
4.1. Комплексы стирола с пероксидом бензоила (ПБ) и АИБН .....	417
4.2. Комплексы АН с ПБ и АИБН.....	419
4.3. Комплексы МА с ПБ и АИБН .....	422
4.4. Комплексы ММА с ПБ и N-ВП с ПБ.....	424
4.5. Комплексы ММА и N-ВП с АИБН .....	425
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	426
ОГЛАВЛЕНИЕ .....	453