

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1982

УДК 541.64:543.422.27:547.244

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СИСТЕМЫ ТРИАЛКИЛБОР — *тетр*-БУТИЛПЕРОКСИТРИМЕТИЛКРЕМНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ МЕТОДОМ ЭПР

Додолов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К.,
Разуваев Г. А.

Методом ЭПР с использованием 2-метил-2-нитрозопропана как спиновой ловушки исследована инициирующая способность системы триалкилбор — *тетр*-бутилперокситриметилкремний. Установлено, что генерирование радикалов, ведущих полимеризацию, происходит при непосредственном взаимодействии полярного винилового мономера с комплексом триалкилбор — *тетр*-бутилперокситриметилкремний. Изучено влияние различных виниловых мономеров и других донорно-акцепторных добавок на процесс генерирования свободных радикалов.

Особый интерес к каталитическим композициям триалкилбор — кислородсодержащий агент обусловливается тем, что такие системы способны полимеризовать полярные мономеры винилового ряда с высокими скоростями и выходами полимерного продукта [1—3]. Из указанных систем весьма эффективной является каталитическая композиция три-*n*-бутилбор (ТББ) — *тетр*-бутилперокситриметилкремний (ТБПК), которая способна полимеризовать винилхлорид (ВХ) и метилметакрилат (ММА) радикально в широком диапазоне температур (от -50° и выше) [3], причем данная инициирующая система весьма специфична по отношению как к мономеру, так и к перекисному компоненту [3].

В связи с этим нами исследовано взаимодействие алкилов бора с ТБПК, а также инициирование этой системой полимеризации полярных виниловых мономеров методом ЭПР с применением спиновой ловушки — 2-метил-2-нитрозопропана (МНП), позволяющей регистрировать коротковивущие радикалы в виде стабильных спин-аддуктов. Следует отметить, что нитроксильный метод был успешно применен японскими химиками для изучения инициирующей системы триэтилбор — молекулярный кислород [4—6]. Авторы показали принципиальную возможность использования нитрозосоединений как спин-ловушек для анализа систем подобного типа.

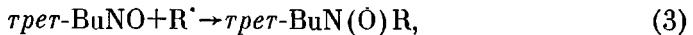
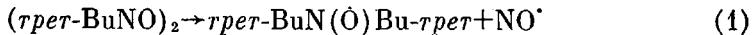
Исследования проводили при температурах от -70 до $+20^\circ$ без растворителя, в гексане, бензоле и четыреххлористом углероде, который был выбран нами вследствие того, что продукты реакции ТББ с ТБПК в нем подробно исследованы [7].

Отдельные опыты показали, что ни алкилы бора R_3B (R =*изо*-Pr, *изо*-Bu, *n*-Bu, *n*-Am)¹, ни ТБПК, ни МНП не взаимодействуют с растворителями (гексаном, бензolem и четыреххлористым углеродом) в условиях эксперимента (2—3 ч). При длительном выдерживании (в течение 2—3 сут) алкилов бора с ТБПК в четыреххлористом углероде в присутствии МНП в спектре ЭПР наблюдаются нитроксильные радикалы *тетр*-BuN(O)OR (I), где $R = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ или $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ и *тетр*-BuN(O)C(O)Cl (II), что находится в соответствии с известными результатами [7, 8].

Алкилы бора медленно взаимодействуют с МНП. При соотношении концентраций $[R_3B] : [MNP] = 1 : 2$ и выше в спектре ЭПР наблюдаются сигналы, принадлежащие нитроксильным радикалам *тетр*-BuN(O)Bu-*тетр* (III) и *тетр*-BuN(O)R (IV), где R =*изо*-Pr, *n*-Pr, *n*-Bu, *изо*-Bu, *n*-Am (рис. 1). Образование указанных спин-аддуктов происходит за счет пре-

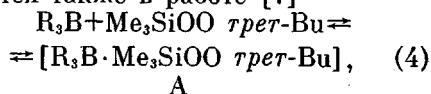
¹ Здесь и далее Bu, Pr, Am — бутильный, пропильный и амильный радикалы.

вращения спин-ловушки и реакций с алкилом бора [4]



где $R = Et$ [4], *изо*- Pr , n - Pr , *изо*- Bu , n - Bu , n - Am .

Установлено, что характер взаимодействия ТБПК с алкилами бора в условиях эксперимента не зависит от наличия и типа растворителя, а определяется соотношением концентраций исходных реагентов. При добавлении ТБПК к алкилу бора в соотношениях 0,5; 1; 2 (в присутствии МНП) качественная картина спектра, приведенного на рис. 1, практически не изменяется. При дальнейшем увеличении соотношения [ТБПК] : $[R_3B]$ до 4 : 1 и выше в спектре ЭПР полностью исчезают сигналы, связанные со взаимодействием алкила бора с МНП. Это, на наш взгляд, объясняется комплексообразованием между алкилом бора и ТБПК, которое препятствует реакциям (2) и (3). Факт комплексообразования в системе три- n -бутилбор — ТБПК отмечается также в работе [7]



где $R = n$ - Pr , n - Bu , *изо*- Bu , n - Am .

В избытке перекиси указанное равновесие (4) практически полностью смешено в сторону образования комплекса А.

Выделивая R_3B и ТБПК в растворе с МНП в течение 2 ч и удаляя при пониженном давлении ТБПК, МНП и растворитель, а затем добавляя к оставшемуся в ампуле алкилу бора новую порцию МНП, всегда

наблюдали сигналы ЭПР радикалов IV, что свидетельствует о наличии неизрасходованного алкила бора в системе. Сравнение интенсивности сигнала IV от эквивалентных количеств алкила бора, не побывавшего в контакте с перекисью и участвующего в комплексообразовании, указывает на отсутствие сколь-нибудь значительного взаимодействия между триалкилбором и ТБПК. Это также подтверждает образование комплекса А.

Вполне естественно допустить, что способность триалкилбора к комплексообразованию с ТБПК во многом будет зависеть от величины и строения органического радикала. Были рассчитаны [9] относительные константы комплексообразования реагирующих компонентов с ТБПК на основании зависимости интегральной интенсивности сигналов ЭПР, соответствующих алкильным радикалам, фиксируемым на МНП, от концентрации перекисного агента: $K_{изо\text{-}Bu_3B} = 1$; $K_{n\text{-}Am_3B} = 1,4$; $K_{n\text{-}Bu_3B} = 1,7$; $K_{n\text{-}Pr_3B} = 2,0$. Эти данные, свидетельствующие об ослаблении комплексообразования алкилов бора с ростом длины алкильного радикала и его разветвленностью, подтверждаются и увеличением количества перекисного агента, необходимого для полного связывания алкилов бора в ряду $изо\text{-}Bu_3B > n\text{-}Am_3B > n\text{-}Bu_3B > n\text{-}Pr_3B$. Три-*изо*-пропилбор полностью закомплексовать не удалось даже в присутствии очень большого избытка перекиси

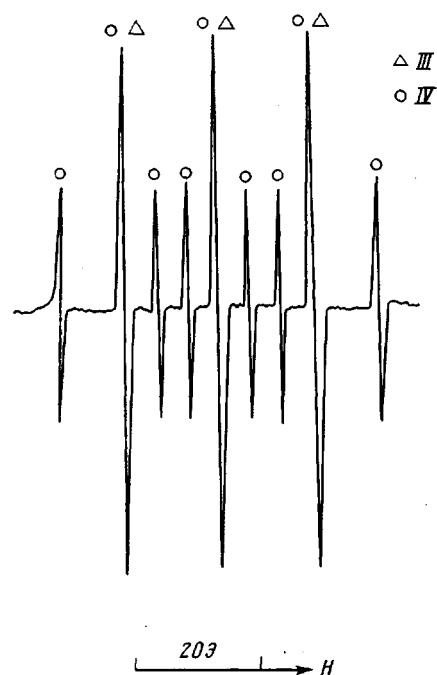


Рис. 1. Суперпозиция сигналов ЭПР, образующихся в системе ТББ — МНП. Здесь и на рис. 2, 3 римские цифры на рисунках относятся к соответствующим спин-аддуктам

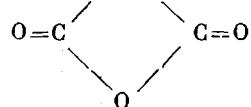
наблюдали сигналы ЭПР радикалов IV, что свидетельствует о наличии неизрасходованного алкила бора в системе. Сравнение интенсивности сигнала IV от эквивалентных количеств алкила бора, не побывавшего в контакте с перекисью и участвующего в комплексообразовании, указывает на отсутствие сколь-нибудь значительного взаимодействия между триалкилбором и ТБПК. Это также подтверждает образование комплекса А.

Вполне естественно допустить, что способность триалкилбора к комплексообразованию с ТБПК во многом будет зависеть от величины и строения органического радикала. Были рассчитаны [9] относительные константы комплексообразования реагирующих компонентов с ТБПК на основании зависимости интегральной интенсивности сигналов ЭПР, соответствующих алкильным радикалам, фиксируемым на МНП, от концентрации перекисного агента: $K_{изо\text{-}Bu_3B} = 1$; $K_{n\text{-}Am_3B} = 1,4$; $K_{n\text{-}Bu_3B} = 1,7$; $K_{n\text{-}Pr_3B} = 2,0$. Эти данные, свидетельствующие об ослаблении комплексообразования алкилов бора с ростом длины алкильного радикала и его разветвленностью, подтверждаются и увеличением количества перекисного агента, необходимого для полного связывания алкилов бора в ряду $изо\text{-}Bu_3B > n\text{-}Am_3B > n\text{-}Bu_3B > n\text{-}Pr_3B$. Три-*изо*-пропилбор полностью закомплексовать не удалось даже в присутствии очень большого избытка перекиси

([ТБИК] : [изо- Pr_3B] = 100 : 1). Такое резкое ухудшение комплексующей способности алкилов бора с разветвлением цепи, очевидно, связано с тем, что объемные заместители препятствуют координации бора с молекулой перекиси.

При введении в комплекс А добавок полярных виниловых мономеров (стирола, метилакрилата (МА), малеинового ангидрида, винилхлорида ММА и т. п.) в количествах, соизмеримых с концентрацией компонентов инициирующей системы, в спектре ЭПР появляются сигналы, соответствующие спин-аддуктам I ($\text{R}=(\text{CH}_3)_3\text{C}$ или $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), IV ($\text{R}=n\text{-Pr}$, изо- Bu , $n\text{-Bu}$, $n\text{-Am}$), а также в зависимости от мономера *трет*- $\text{BuN}(\text{O})\text{CH}-\text{CH}_2$ ~(V) (рис. 2, a), *трет*- $\text{BuN}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$ ~(VI)

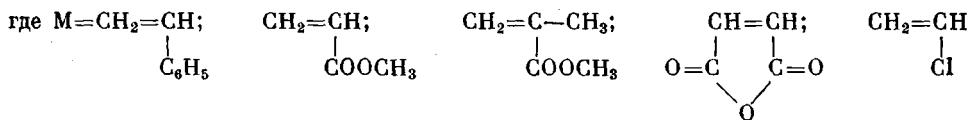
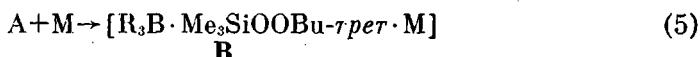
(рис. 2, б), *трет*- $\text{BuN}(\text{O})\text{CH}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_2$ ~(VII) (рис. 2, в), *трет*- $\text{BuN}(\text{O})\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2$ ~(VIII), *трет*- $\text{BuN}(\text{O})\cdot\text{CH}-\text{CH}_2$ ~(IX) (рис. 2, г)



и т. п. Константы сверхтонкого взаимодействия радикалов приведены в таблице.

Интенсивность сигналов I в спектрах ЭПР быстро уменьшается, а радикалов IV – растет. Усиливается также интенсивность сигналов V–IX.

Полученные данные свидетельствуют об активной роли мономера. Последний выступает в качестве третьего компонента инициирующей системы и участвует непосредственно в стадии генерирования радикалов, ведущих полимеризацию



и т. п.

Следует отметить, что в случае ММА (рис. 2, б) в отличие от данных [10] спин-аддукты, образующиеся за счет отрыва α -водородов от метильной группы мономера, не зафиксированы. Этот факт свидетельствует о том, что получающиеся в системе радикалы реагируют преимущественно с π -электронами кратной связи мономера, входящего в реакционный комплекс В.

Вместе с тем идут вторичные S_{H_2} -процессы, дающие новые реакционные центры, способные инициировать полимеризацию



В отличие от реакции комплекса А с ММА, винилхлоридом, стиролом, малеиновым ангидридом при введении МА в спектре ЭПР кроме фиксируемых на МНП радикалов I, III, IV, VII наблюдался нитроксильный радикал с аномально высокой константой расщепления на протоне $a_{\text{H}}=24,3$ Э (рис. 2, в). Величина константы сверхтонкого взаимодействия свидетельствует о конформации с сильно заторможенным внутримолекулярным вращением вокруг связи $\text{C}_{\alpha}-\text{N}$. На наш взгляд, этот сигнал ЭПР может принадлежать нитроксильному радикалу *трет*- $\text{Bu-N-CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$, (X),



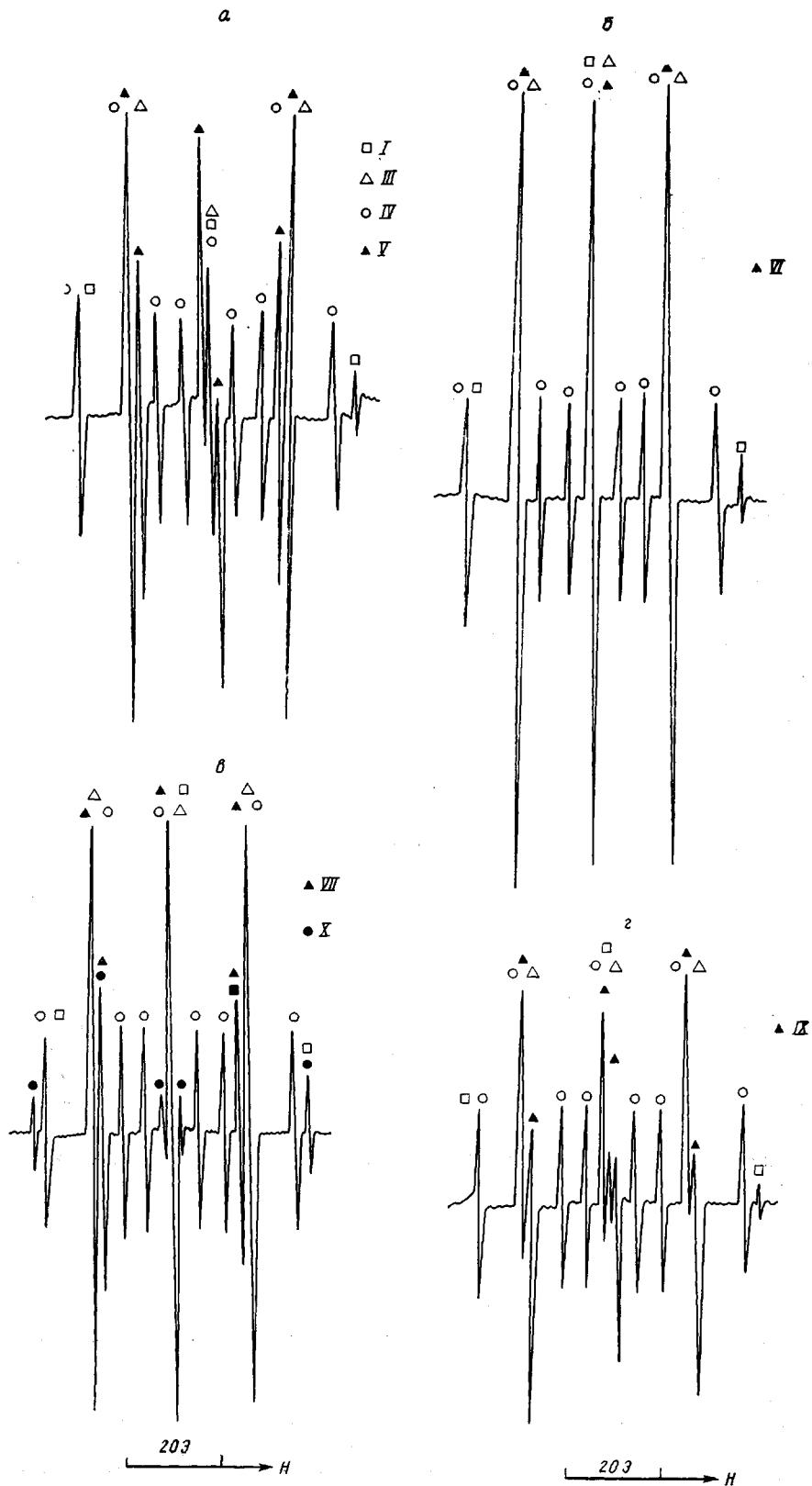


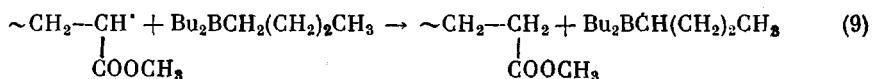
Рис. 2. Суперпозиция сигналов ЭПР, образующихся в системах ТББ – ТБПК – стирол (а), ТББ – ТБПК – ММА (б), ТББ – ТБПК – МА (в) и ТББ – ТБПК – малеиновый ангидрид (г). Спин-ловушка МНП

Константы сверхтонкого взаимодействия радикалов *трем*-Bu-N(O)-R

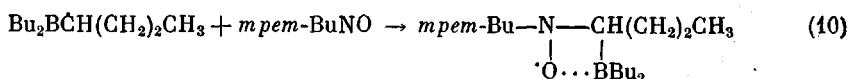
Спин-аддукт	R	$a_N, \text{Э}$	$a_H, \text{Э}$
I	(CH ₃) ₃ CO или (CH ₃) ₃ SiO	27,3	-
II	Cl-C=O	6,5	-
III	(CH ₃) ₃ C	15,4	-
IV	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ *	15,3	10,2
V	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}$ C ₆ H ₅	14,8	2,2
VI	$\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)$ COOCH ₃	15,3	-
VII	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}$ COOCH ₃	15,4	2,4
VIII	$\sim\text{CH}_2-\text{CHCl}$	15,1	-
IX	$\sim\text{CH}-\text{CH}$ C O O (C ₆ H ₅) ₂ BCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	14,2	1,8
X		15,3	24,3
XI	CH ₂ -C(CH ₃) COOH	15,0	-

* Константы сверхтонкого взаимодействия для других алкильных радикалов, образующихся по реакциям (2) и (7), аналогичны.

в котором координация между атомом бора и нитроксильной группой приводит к затруднению вращения вокруг связи C_α-N. Такой радикал может образоваться при отрыве α -метиленового атома водорода от три-*n*-бутилбора растущим макрорадикалом с передачей реакционного центра на алкилбор



и далее фиксация на МНП



Аналогичный радикал наблюдался и в системах *n*-Pr₃B·ТБПК·МА, изо-Bu₃B·ТБПК·МА, *n*-Am₃B·ТБПК·МА, но не был зафиксирован в случае Pr₃B·ТБПК·МА. Это свидетельствует о непосредственной связи радикала X с компонентами реакционного комплекса B, а также указывает на то, что отрыв водорода идет именно от α -метиленового звена алкильного радикала бороорганического соединения (реакция (9)).

Следует отметить, что радикал X фиксируется и в случае реакции комплекса A с другими эфирами акриловой кислоты (2-этилгексилакрилатом, гептилакрилатом, бутилакрилатом), причем количественное сравнение его интенсивности указывает на рост концентрации радикала X в этом ряду мономеров.

Доказана и непосредственная связь этого сигнала с полимерным (олигомерным) макрорадикалом. К изучаемой инициирующей системе ТБПК-ТББ в растворе четыреххлористого углерода добавили избыток МА, разделили пробу на две части и оставили на 2 ч. К первой части заполимеризованного МА добавили МНП, ко второй — ТББ и затем МНП. В первой пробе наблюдали лишь тройной дублет VII, во второй — кроме полимерного аддукта VII еще и аномальный сигнал X. Следовательно, триалкилбор может служить передатчиком цепи при полимеризации и со-полимеризации акриловых мономеров, инициированной комплексом A.

При добавлении к комплексу A виниловых мономеров совместно с

диэтиламином свободные радикалы в исследуемой системе не зафиксированы. Сильный донор электронной плотности, очевидно, образует с алкилом бора более устойчивый комплекс $R_3B \cdot HNEt_2$, препятствует образованию комплекса В и протеканию реакций (6) – (8). Добавление к комплексу А более слабых доноров электронной плотности (диэтилового эфира и гексаметилдисилазана) с последующим введением мономера значительно снижает скорости генерирования спин-аддуктов I, IV и V–IX. В случае малеинового ангидрида их образование не замечено вообще. Замедление скорости генерирования аддуктов I и IV происходит и при введении пиридина в систему ТББ – ТБПК – МА, причем в этом случае вообще не обнаружено появление полимерного (олигомерного) аддукта VII и радикала X.

Эти данные еще раз подтверждают, что генерирование радикалов, ведущих полимеризацию, и их взаимодействие с мономером протекает в комплексе с участием бороорганического соединения, а также свидетельствует о том, что третий компонент, введенный в инициирующую систему, может значительно изменить характер протекающих процессов, в том числе и скорость полимеризации.

Исследуемые мономеры различаются по своей активности к композиции ТББ – ТБПК [3]. При добавлении МА к комплексу А интегральная интенсивность фиксируемых спин-аддуктов в течение первых 30 мин практически не меняется, тогда как при введении стирола и малеинового ангидрида в систему R_3B – ТБПК в спектре ЭПР происходит заметное увеличение интенсивности сигналов спин-аддуктов I и IV за период регистрации. На основании изменения интегральной интенсивности фиксируемых спин-аддуктов (в строго идентичных условиях) выбранные мономеры можно расположить в ряд активности к изучаемой системе $MA \gg MMA \approx BX > \text{стирол} \approx \text{малеиновый ангидрид}$. Особенно активно взаимодействует с комплексом А МА; MMA и BX занимают промежуточное положение между активным МА и мало активными стиролом и малеиновым ангидридом.

Комплекс А генерирует радикалы не только в случае акрилатов, но также и в случае стирола, что указывает на активную роль π -электронов кратной связи в реакционном комплексе В. Это предположение подтверждается и тем, что в случае введения в комплекс А избытка эфиров предельных карбоновых кислот (гидрированных аналогов акриловых мономеров) образования каких-либо радикальных центров не происходит. Однако ряд соединений, содержащих кратную связь (1-гексен, 1,2-дифенилацетилен, 1,1-дифенилэтилен, 1,1-ди-*трет*-бутилэтилен, 1,3-дифенилбутадиен) не взаимодействуют с комплексом А с образованием радикалов, способных инициировать полимеризацию. Вместе с тем хлористый и бромистый аллил, аллиловый спирт, содержащие активирующие группы в α -положении к двойной связи, реагируют с комплексом А, генерируя радикалы по реакциям (2) – (5).

Таким образом, активное взаимодействие на комплекс А оказывают лишь те непредельные соединения, которые содержат в α -положении к кратной связи активирующие электроноакцепторные группы ($-\text{COOR}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, NaI , $-\text{CH}_2\text{NaI}$ и т. п.).

Характер взаимодействия акрилонитрила (АН) с изучаемым комплексом выделяет его из ряда исследованных выше виниловых мономеров. Комплекс А вообще не способен к генерированию радикалов в случае добавок АН. Этот мономер реагирует с компонентами комплекса не связью $C=C$, как указанные выше мономеры, а координируется с триалкилбором фрагментом $C=N$. В результате этого происходит разрушение комплекса А и образование более устойчивого комплекса $R_3B \cdot N=C-\text{CH}=\text{CH}_2$, как в случае с диэтиламином. Устойчивый комплекс АН с trimетилалюминием всесторонне изучен различными физико-химическими методами [11].

Интересно, что метакриловая кислота (МАК) также не взаимодействует с комплексом А с образованием радикалов, ведущих полимеризацию. Эта особенность еще раз подчеркивает избирательность указанной системы по отношению к мономеру.

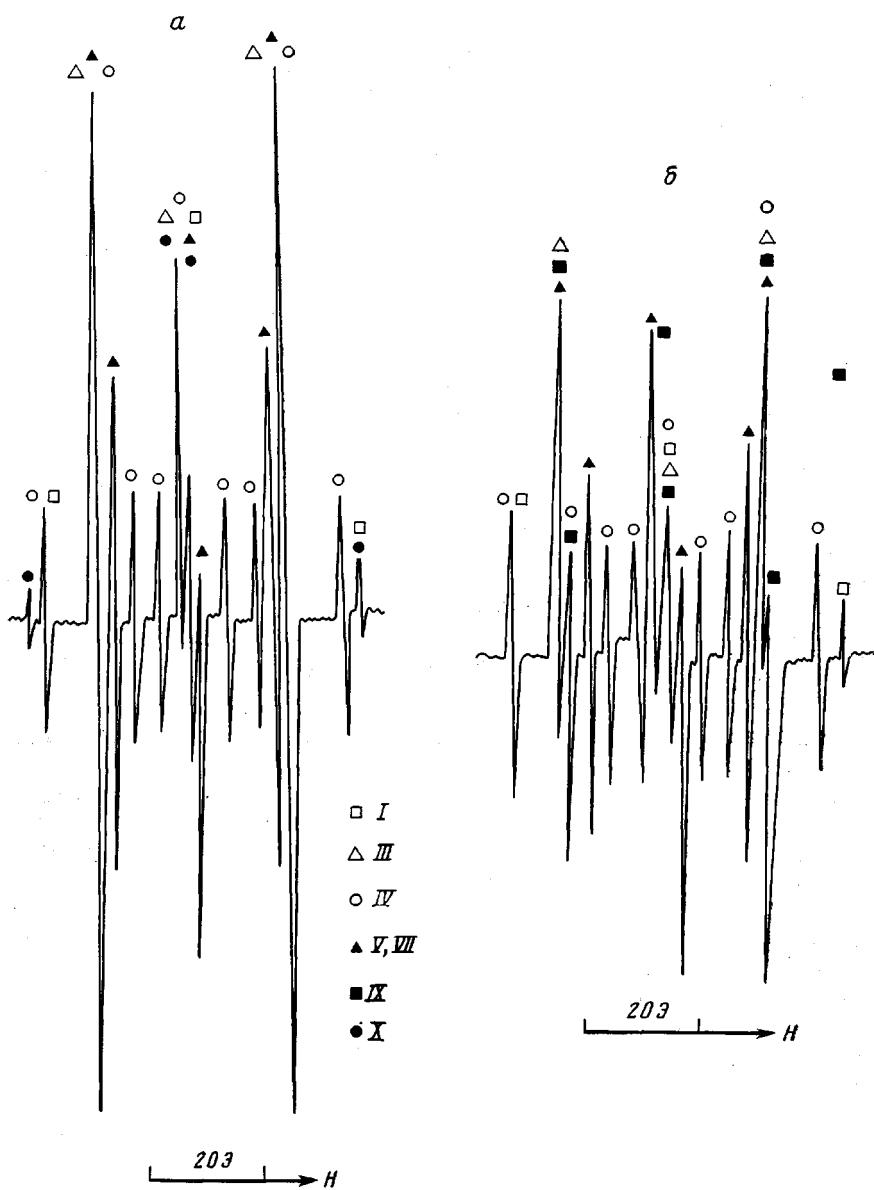
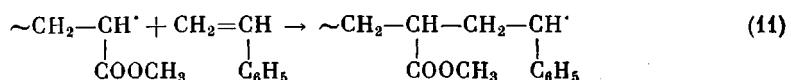


Рис. 3. Суперпозиция сигналов ЭПР, образующихся в системе ТББ – ТБПК – стирол – МА (а), ТББ – ТБПК – стирол – малениновый ангидрид (б). Спин-ловушка МНП

Учитывая активную роль мономера в процессе генерирования радикалов, интересно было исследовать также поведение комплекса А в присутствии двух виниловых мономеров – стирола и МА. Последние значительно отличаются по своей активности в изучаемой системе [3]. При введении в комплекс А в избытке МА стирола в количествах, соизмеримых с концентрацией реагирующих агентов $[ТББ] : [ТБПК] : [стирол] : [МА] = 1 : 4 : 1 : 100$ в спектре ЭПР наблюдается увеличение интегральной интенсивности сигнала, соответствующего полимерному (олигомерному) радикалу (VI, VII). На рис. 2, в и рис. 3, а приведены для сравнения спектры ЭПР для системы ТББ – ТБПК – МА с добавками стирола (рис. 3, а) и без добавок (рис. 2, в). Столь резкое увеличение сигнала связано с передачей реакционного центра на стирол



Образующийся же стирольный радикал вследствие стабилизации неспаренного электрона с ароматическим кольцом мало реакционноспособен, энергия активации его взаимодействия с неактивным мономером МА очень высока, а вероятность реакции с активным мономером стиролом мала из-за низкой концентрации последнего [12].

В случае малых добавок МА в избытке стирола ($[ТББ] : [ТБПК] : [МА] : [стирол] = 1 : 4 : 1 : 50$) в спектре ЭПР интенсивный триплет дублетов от макрорадикала появляется значительно быстрее, чем для системы ТББ – ТБПК – стирол – в отсутствии МА. Это, на наш взгляд, еще раз подтверждает высокую активность комплекса А к МА. На первой стадии МА, очевидно, вследствие полярных и стерических факторов образует более реакционноспособный комплекс В, чем стирол, и генерирует радикалы, ведущие полимеризацию (реакции (5) – (8)). Последние реагируют преимущественно со стиролом как более активным мономером.

Введение в систему ТББ – ТБПК – МА стирола в соотношении $[ТББ] : [ТБПК] : [МА] : [стирол] = 1 : 4 : 5 : 5$ подавляет образование спин-аддукта X, что вполне согласуется с приведенной выше схемой инициирования и подтверждает природу образования радикала X.

Как указывалось выше, добавки МАК не вызывают генерирования радикалов в изучаемой системе. Однако при совместном введении МА и МАК в реакционный комплекс А в спектре ЭПР со временем фиксировали радикалы I, IV, VII и спин-аддукт полимерного (олигомерного) радикала $МАК \sim CH_2 - C(CH_3) - N(O) - \text{трет}-Bu$ XI. Спин-аддукт X в этом случае за-



фиксирован не был. Очевидно, и здесь имеет место передача реакционного центра с метилакрилатного радикала на МАК.

Представлялось также интересным исследовать инициирующую систему $R_3B - ТБПК$ в присутствии двух наименее активных мономеров – стирола и малеинового ангидрида. В данном случае в спектре ЭПР наряду со спин-аддуктами I и IV параллельно фиксируются два полимерных дублета равной интенсивности – V и IX (рис. 3, б), причем скорость генерирования фиксируемых спин-аддуктов и их интегральная интенсивность значительно выше, чем в случае индивидуальных добавок стирола и малеинового ангидрида к изучаемой системе. Таким образом, сополимеризация стирола и малеинового ангидрида на исследуемой системе протекает более активно, чем их гомополимеризация, что согласуется с общеизвестными результатами. В отличие от данных японских авторов [13] о самоизвольной сополимеризации стирола и малеинового ангидрида продуктов взаимодействия их по реакции Дильса – Альдера не обнаружено.

Таким образом, исследуемая система триалкилбор – элементоорганическая перекись инициирует радикальную полимеризацию в результате непосредственного взаимодействия полярных виниловых мономеров с комплексом $R_3B \cdot Me_3SiOO(\text{трет}-Bu)$.

Алкилы бора синтезированы известными способами [14]. ТБПК получали по методике [15]. Чистоту перекиси проверяли хроматографически на колонке длиной 1 м (ПЭГА – 10% на ВЛК – 0,1–0,25) при 80°. МНП синтезировали по методу [16], очищали многократным промыванием в ледяном метаноле. Все остальные реагенты представляли собой промышленные продукты марки ч., х.ч., ч.д.а., которые сушили и очищали известными способами [17].

Регистрацию спектров исследуемых образцов проводили на серийном радиоспектрометре РЭ-1301. В качестве эталона для калибровки магнитного поля использовали ионы Mn^{2+} в кристаллической решетке MgO. Образцы для исследований готовили без доступа света смешиванием в специальных ампулах предварительно обескислорожденных растворов реагентов с последующим вакуумированием. В период регистрации спектров ЭПР (2–3 мин) под воздействием света имел место незначительный фотораспад МНП (уравнение (1)). При выдерживании образцов в течение длительного времени доступ света был полностью исключен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Furukawa J., Tsuruta T., Jouns S. J. Polymer Sci., 1957, v. 26, № 113, p. 243.
2. Колесников Г. С., Федорова Л. С. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 2, с. 236.
3. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Иванова Ю. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 1, с. 119.
4. Sato T., Hibino K., Furumura N., Otsu T. Chem. Ind., 1973, № 15, p. 745.
5. Sato T., Hibino K., Otsu T. J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Ind. Chem., 1975, № 6, p. 1080.
6. Sato T., Otsu T. Polymer, 1975, v. 16, № 15, p. 389.
7. Разуваев Г. А., Лопатин М. А., Додонов В. А. Ж. общ. химии 1978, т. 48, № 11, 2494.
8. Hartgerink J. W., Engberts J. B. F. N., de Boer Th. J. Tetrahedron Letters, 1971, № 29, p. 2709.
9. Davies A., Griller D., Roberts B. P., Tudor R. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1970, № 11, p. 640.
10. Sato T., Otsu T. Makromolek. Chem., 1977, v. 178, № 7, p. 1941.
11. Koma Y., Koida V., Tanaka A., Lumura Y. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 2, p. 465.
12. Walling C. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, № 6, p. 1930.
13. Sato T., Abe M., Otsu T. Makromolek. Chem., 1977, v. 178, № 4, p. 1061.
14. Михайлов Б. М., Бубнов Ю. Н., Киселев В. Г. Ж. общ. химии, 1966, т. 36, № 1, с. 62.
15. Hahn W., Metzinger L. Makromolek. Chem., 1956, v. 21, № 2, p. 113.
16. Stowell J. S. J. Organ. Chem., 1971, v. 36, № 20, p. 3057.
17. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риджик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит. 1958.

Горьковский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
21.VII.1980

ESR STUDY OF THE INITIATING CAPACITY OF THE TRIALKYL BORON — *tert*-BUTYLPEROXYTRIMETHYL SILICON SYSTEM IN THE PRESENCE OF VINYL MONOMERS

Dodonov V. A., Grishin D. F., Tcherkasov V. K.,
Razuevaev G. A.

Summary

The initiating capacity of the trialkyl boron — *tert*-butylperoxytrimethyl silicon system has been studied by ESR method with 2-methyl-2-nitrosopropane as a spin trap. The generation of radicals as a result of immediate interaction of polar vinyl monomer with trialkyl boron — *tert*-butylperoxytrimethyl silicon complex was found. The influence of various vinyl monomers and other donor-acceptor additives on the process of generation of free radicals was studied.