



Теоретическое исследование карбокатионных производных винилглицидилового эфира этиленгликоля полуэмпирическим методом PM3

И.А. Фарион

Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Российская Федерация

Аннотация. Цель исследования заключалась в оценке влияния структуры карбокатионов (в том числе сольватированных) – производных винилглицидилового эфира этиленгликоля («винилокса») – на их энтальпию образования, геометрию и энергии граничных орбиталей полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3. В ходе работы проведены расчеты энтальпий образования «винилокса», а также энергий граничных, то есть высших занятых и низших вакантных молекулярных орбиталей карбокатионов, образующихся при гетеролитическом раскрытии винилоксидных и эпоксидных групп. Расчеты проводились с полной оптимизацией геометрии. Рассчитаны характеристики 9 модельных структур-объектов исследования, которые потенциально могут участвовать в процессах роста макромолекулярных цепей по катионному механизму. Установлено влияние на энтальпии образования и энергии граничных орбиталей внутри- и межмолекулярных аномерных («через пространство») эффектов взаимодействия простых эфирных и эпоксидных кислородов с карбокатионными центрами. Пространственная геометрия структур с внутримолекулярными аномерными взаимодействиями во всех случаях является «изогнутой». Геометрия «эпоксидного» карбокатиона – «линейной» из-за отсутствия такого типа взаимодействий. При этом обнаружено, что эти взаимодействия заметно уменьшают как энтальпии образования карбокатионов, так и энергии граничных высших занятых молекулярных орбиталей. Вполне возможно, что подобные аномерные взаимодействия являются донорно-акцепторными, в которых задействованы «неподеленные пары электронов» кислородов и вакантные р-орбитали карбокатионных центров. Предполагается, что данные взаимодействия также будут иметь место в среде апротонных слабополярных растворителей-хлоруглеводородов, что доказано на примере хлороформа.

Ключевые слова: винилглицидиловый эфир этиленгликоля, карбокатионы, квантово-химические расчеты, оптимизация геометрии, граничные молекулярные орбитали, энтальпия образования

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках гранта, соглашение № 075-15-2024-633 (Сеченовский университет).

Для цитирования: Фарион И.А. Теоретическое исследование карбокатионных производных винилглицидилового эфира этиленгликоля полуэмпирическим методом PM3 // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 3. С. 328–336. DOI: 10.21285/achb.984. EDN: KAUNFK.

Theoretical study of carbocation derivatives of ethylene glycol vinyl glycidyl ether via the semiempirical Parametric Method 3

Ivan A. Farion

Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Ulan-Ude, Russian Federation

Abstract. The study aims to assess how the structure of carbocations, including solvated carbocations – derivatives of ethylene glycol vinyl glycidyl ether (Vinylox) – affects their enthalpy of formation, geometry, and frontier orbital energies via a semiempirical quantum chemical method (Parametric Method 3). In this work, the enthalpy of Vinylox formation was calculated, as well as the energies of frontier (highest occupied and lowest unoccupied) molecular orbitals of carbocations formed during the heterolytic cleavage of vinyl oxide and epoxy groups. The calculations were performed with full geometry optimization. The characteristics of nine model structures (the subject matter of the study) that could potentially participate in cationic macromolecular chain growth processes were determined. It was found how the intramolecular and intermolecular anomeric (“through space”) effects, involving the interaction of simple ether and epoxy oxygens with carbocation centers, affect the enthalpy of formation and frontier orbital energies. In all cases, the spatial geometry of structures with intramolecular anomeric interactions is bent. The geometry of the epoxy carbocation is linear due to the absence of such interactions. These interactions were found to significantly reduce both the enthalpy of carbocation formation and the energy of the highest occupied molecular orbitals. It is possible that such anomeric interactions are of donor-acceptor type, involving the unshared electron pairs of oxygen and the vacant *p* orbitals of carbocation centers. It is assumed that these interactions also occur in weakly polar aprotic solvents (chlorohydrocarbons), as proven by the example of chloroform.

Keywords: ethylene glycol vinyl glycidyl ether, carbocations, quantum chemical calculations, geometry optimization, frontier molecular orbitals, enthalpy of formation

Funding. The Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation supported this work (grant agreement no. 075-15-2024-633 (Sechenov University)).

For citation: Farion I.A. Theoretical study of carbocation derivatives of ethylene glycol vinyl glycidyl ether via the semiempirical Parametric Method 3. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(3):328-336. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.984. EDN: KAUFK.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что винилоксидные эфиры, а также изобутилен, изопрен и винилгетероциклы гомополимеризуются по катионно-цепному механизму при иницировании сильными кислотами Льюиса и/или Бренстеда [1–10], также в присутствии легко диссоциирующих спиртов (бензилового, аллилового) либо соответствующих галогенидов [9], галогенангидридов кислот [9] и следов воды в качестве промоторов [9, 10]. Кроме того, процессы катионной полимеризации могут быть иницированы термолабильными комплексами Li^+ с простыми алкильными полиэфирами [11].

Что касается конкретно винилоксидных мономеров, включая «винилокс», то их гомополимеризация по радикально-цепному механизму либо вообще не проходит, либо проходит достаточно трудно, образуящиеся гомополимеры имеют низкую молекулярную массу [12]. Причина всего этого – сильная стабилизация радикального центра роста цепи за счет его сопряжения с неподеленной парой электронов соседнего «винилоксидного» кислорода. Но они могут с успехом сополимеризоваться по радикальному

механизму, например с винильными (винилхлоридом [13], трифторхлорэтиленом [14], винилгетероциклами [15]), а также с π -электроноакцепторными мономерами (малеимидами [16–19]), причем в обзоре [19] авторами изложена полезная информация по чередующейся сополимеризации виниловых мономеров с малеимидами. Винилоксидные мономеры также могут радикально гомополимеризоваться при координации «винилоксидного» кислорода, сопряженного с кратной связью, с катионом Li^+ [12]. В последних двух случаях должно происходить уменьшение электронной плотности на винилоксидной группе за счет образования донорно-акцепторных π - π комплексов с переносом заряда с малеимидами [19, 20] или координации вышеупомянутой неподеленной пары с Li^+ [12]. Таким образом, получение гомополимеров из винилоксидных мономеров посредством радикальной гомополимеризации сопряжено с большими трудностями.

Относительно катионной (со)полимеризации «винилокса» в научной литературе сведения весьма ограничены. Главной причиной скудности подобных сведений

может быть наличие у «винилокса» кроме винилоксидной также и эпоксидной функции. Последняя способна полимеризоваться по катионному механизму, в том числе с раскрытием трехчленного цикла [11, 21]. Из-за этого в условиях роста цепи по катионному механизму «винилокс» образует сшитые нерастворимые полимерные продукты при иницировании, например латентными комплексными катализаторами, такими как комплексы LiBF_4 с эфирами этиленгликолей, проявляющие свою активность при нагревании до 50–70 °C [11].

Известно, что если в катионной перекрестной сополимеризации участвует смесь монофункциональных мономеров – винилоксидного (например, винилалкильного простого эфира) и оксиранового, то образуется линейный сополимер, содержащий в полимерной цепи фрагменты обоих мономеров [21]. При этом в работе [21] авторы показали, что синтез подобного типа сополимеров возможен только при полном раскрытии оксиранового цикла с образованием соответствующих карбокатионов. Таким образом, в данном исследовании показана основная роль именно карбокатионных (а не оксониевых) активных частиц в вышеупомянутых процессах катионной перекрестной сополимеризации. В то же время стабильность карбокатионов, образующихся при раскрытии оксирановых циклов, зависела от наличия электронодонорных групп, находящихся в сверхсопряжении с карбокатионным центром.

Что касается теоретических исследований карбокатионов, образующихся при гетеролитическом раскрытии винилоксидной или эпоксидной групп методами квантовой химии, то авторы работы [22] изучили структуры, содержащие данные группы отдельно в каждом соединении, используя полуэмпирический AM1. Подобные теоретические исследования структур, содержащих одновременно эпоксидную и винилоксидную реакционноспособные группы в своем составе, ранее либо не проводились, либо проводились в крайне малых количествах. Также в этой работе отсутствуют сведения о влиянии структуры карбокатионов на их энтальпию образования, геометрию и энергии граничных орбиталей.

Учитывая вышеизложенное, а также наличие у «винилокса» одновременно двух реакционноспособных групп, винилоксидной и эпоксидной, способных при гетеролитическом раскрытии образовывать карбокатионы, а также глицидильного эфирного кислорода было бы весьма интересно провести квантово-химические исследования карбокатионных структур на его основе.

В связи с вышесказанным основная цель проведенного исследования заключалась в оценке влияния структуры карбокатионов (в том числе сольватированных) – производных «винилокса» – на их энтальпию образования, геометрию и энергии граничных орбиталей полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе работы были рассчитаны характеристики 9 модельных структур-объектов исследования, то есть «винилокса» и его карбокатионных производных, с применением программного продукта HyperChem 7.1 «пробная» (trial) версия. Расчеты проводились с полной оптимизацией геометрии. Для расчета «замороженной» конформации (фиксированной геометрии) применялась опция Single Point.

Результаты квантово-химических расчетов сведены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Распределение зарядов на винилоксидном фрагменте (рис. 1) говорит о том, что наибольший отрицательный заряд (-0,240) связи $\text{C}=\text{C}$ сосредоточен на группе CH_2 . На данную группу, как правило, и должна будет осуществляться атака электрофильных карбокатионов в процессе катионной цепной полимеризации. Но необходимо учитывать, что в напряженном эпоксидном цикле на атоме кислорода тоже имеется сравнимый по величине отрицательный заряд (-0,263) и на этот кислород также возможна атака электрофилов, которая может приводить к катионной полимеризации с раскрытием этого напряженного цикла.

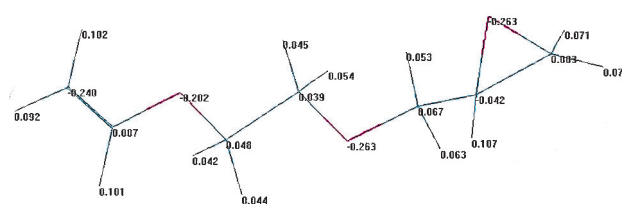


Рис. 1. Геометрия и распределение зарядов на атомах структуры I

Fig. 1. Geometry and charge distribution on atoms of structure I

Вместе с тем энергия занятой орбитали с участием винилоксидной группы (-9,514 эВ) лежит выше, чем у занятой орбитали с участием эпоксигруппы (-11,548 эВ). Из этого следует, что эпоксидный кислород является более «жестким» основанием в соответствии с принципом жестких и мягких кислот и оснований Пирсона и будет в меньшей степени реагировать с «мягкими» карбокатионами. Все это должно предопределять немного большую вероятность катионной гомополимеризации по кратной связи, чем по эпоксигруппе, но это также сильно зависит от структуры сомономеров и реакционной среды [21].

Модельные карбокатионы, которые могли бы образовываться за счет гетеролитического раскрытия связи $\text{C}=\text{C}$ или эпоксидного цикла при их реакции с электрофилами (протонами или алкильными катионами), представлены как «винилоксид-карбокатион» (пример – структуры IIa и IIb) и «эпоксид-карбокатион» (пример – структура III).

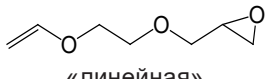
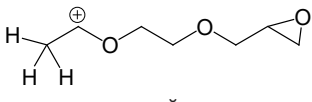
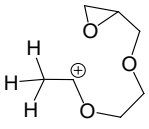
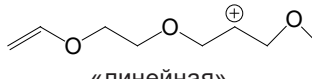
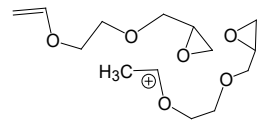
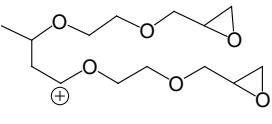
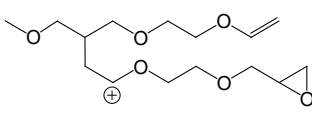
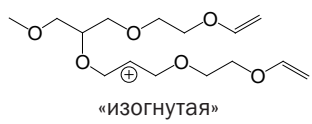
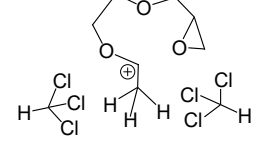
Полная оптимизация геометрии винилоксид-карбокатиона – продукта взаимодействия протона с кратной связью «винилокса» – показала, что наиболее выгодной с энергетической точки зрения является «изогнутая» структура IIb с энтальпией образования +91,360 ккал/моль (рис. 2).

Для подтверждения факта «энергетической выгоды» «изогнутой» конформации была рассчитана также «линейная» конформация (соединение IIa), без оптимизации геометрии с использованием опции Single Point. Энтальпия образования этой структуры составляет +121,217 ккал/моль, что на 29,857 ккал/моль выше, чем у более «выгодной энергетически» «изогнутой».

Вполне возможно, что «энергетическая выгода» «изогнутой» конформации есть результат аномального

Результаты квантово-химических расчетов модельных соединений

Results of quantum chemical calculations of model compounds

Номер соединения	Рассчитываемая модель	Энтальпия образования, ккал/моль	Энергия ВЗМО, эВ	Энергия ВЗМО-1, эВ	Энергия ВЗМО-2, эВ	Энергия ВЗМО-3, эВ	Энергия НВМО, эВ
I	 «линейная»	-65,870	-9,514 винилокси ⁽¹⁾	-	-11,548 эпокси	-	-
IIa	 «линейная замороженная» ⁽³⁾	+121,217	-13,609 эпокси	-	-	-	-7,263 карбокаты ⁽²⁾
IIb	 «изогнутая»	+91,360	-15,001 эпокси	-	-	-	-6,095 карбокаты
III	 «линейная»	+118,115	-11,810 винилокси	-	-	-	-7,848 карбокаты
IV	 «изогнутая»	+23,604	-11,547 винилокси	-13,971 первая эпокси	-	-14,262 вторая эпокси	-5,925 карбокаты
V	 «изогнутая»	-3,436	-	-	-	-14,449 обе эпокси	-5,500 карбокаты
VI	 «изогнутая»	-14,000	-12,268 винилокси	-13,530 эпокси	-	-	-5,548 карбокаты
VII	 «изогнутая»	+5,874	-12,608 первая винилокси	-12,785 вторая винилокси	-	-	-6,940 карбокаты
VIII	 «изогнутая»	+43,172	-13,291 CHCl ₃ ⁽³⁾	-	-14,823 эпокси	-	-5,778 карбокаты

Примечание. ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь; НВМО – низшая вакантная молекулярная орбиталь. ⁽¹⁾ – указаны реакционноспособные группы в составе граничных молекулярных орбиталей; ⁽²⁾ – НВМО локализованы не только на самом «карбокатионном» sp²-гибридизованном углероде, но также и на соседних с ним кислороде и/или связях C–H метильной или метиленовых групп, вероятно, из-за эффектов сверхсопряжения вакантной p-орбитали sp²-углерода с «неподеленной парой электронов» кислорода и/или этими связями C–H; ⁽³⁾ – первоначальное построение геометрии структуры опцией Add H & Model Build, затем расчеты с использованием опции Single Point методом PM3.

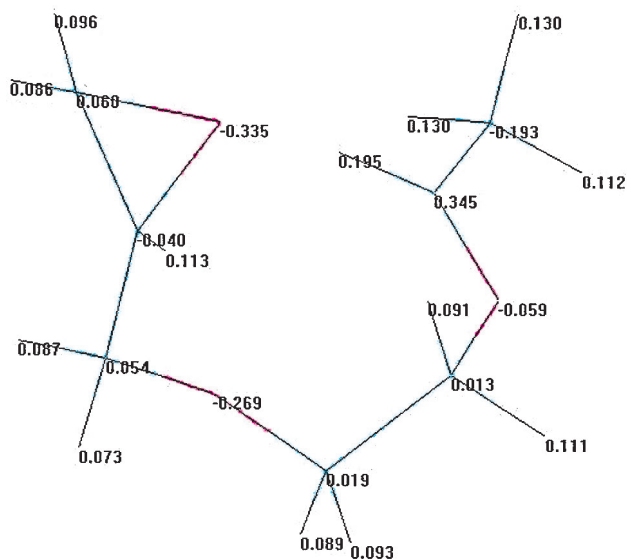


Рис. 2. Геометрия и распределение зарядов на атомах структуры IIb

Fig. 2. Geometry and charge distribution on atoms of structure IIb

взаимодействия неподеленных электронных пар эфирного и эпексидного кислорода с карбокатионным центром, но без образования оксониевых макроциклов, что подтверждается наглядно частичными отрицательными зарядами на кислородах.

Вместе с тем факт предположительного образования циклических (1,3-диоксепановых) оксониевых фрагментов за счет пространственного внутримолекулярного взаимодействия «карбокатионного» центра и эфирного кислорода был показан в работе [21]. Тем не менее можно предположить, что образование именно макроциклов с оксониевым положительно заряженным кислородом в работе [21] также маловероятно. В результате можно сделать заключение, что в исследовании [21], скорее всего, имеет место карбокатионный центр растущей макромолекулы с «изогнутой» (промежуточной между линейной и циклической) конформацией, подобной IIb.

Подобного эффекта аномерной стабилизации у эпексид-карбокатиона (структура III) выявлено не было, так как в процессе оптимизации не наблюдалось образования сильно «изогнутой» структуры. Отсутствие аномерной стабилизации, вероятно, и было причиной высокой, сравнимой со структурой IIa, энтальпии образования структуры III (+118,115 ккал/моль).

Как указано выше, наличие двух нуклеофильных реакционных центров, двойной связи и эпексидного цикла в структуре I предопределяет их совместное участие в катионной полимеризации с образованием сшитых полимеров [11].

В данном процессе теоретически возможно сочетание следующих взаимодействий при катионной полимеризации: винилоксид-карбокатион – кислород эпексигруппы, винилоксид-карбокатион – двойная связь, эпексид-карбокатион – двойная связь, эпексид-карбокатион – кислород эпексигруппы. При этом авторы указанной выше публикации [21] сделали заключение, что «легкость» образования эпексид-карбокатиона определяется его стабильностью за счет сверхсо-

пряжения с кратной связью C=C или со связями C–H алкильных заместителей, а также взаимодействием с неподеленными парами электронов атомов кислорода в составе растворителей (этилацетат, диоксан и др.). В случае вторичного эпексид-карбокатиона (структура III) мы имеем четыре связи C–H двух соседних метиленовых групп, которые могут в какой-то степени стабилизировать этот карбокатион за счет сверхсопряжения. В связи с этим, даже несмотря на отсутствие эффективной стабилизации этого эпексид-карбокатиона, предполагается, что он также может образовываться в среде подходящего растворителя.

Были проведены квантово-химические исследования вышеописанных взаимодействий карбокатионов с двойной связью и эпексидным кислородом «винилокса» методом РМЗ. Стартовая геометрия была подобрана так, чтобы реагирующие центры располагались как можно ближе друг к другу, а остальные фрагменты реагирующих частиц, наоборот, дальше.

При моделировании элементарного акта катионной полимеризации между винилоксид-карбокатионом (структура IIa) с кислородом эпексигруппы (структура I) посредством оптимизации геометрии взаимодействия реакционных центров не происходило, как и в случае с другими структурами, содержащими подобные центры [21]. Реакционные центры удалялись друг от друга, конечная оптимальная геометрия структуры IV показана на рис. 3. Можно сделать заключение, что молекула «винилокса» всего лишь сольватирует карбокатион без какого-либо ковалентного взаимодействия с перемещением карбокатионного центра. Здесь также происходило изгибание карбокатионной структуры, а во взаимодействии с карбокатионным центром участвуют как эпексидный и эфирный кислороды самой карбокатионной структуры, так и аналогичные атомы сольватирующего «винилокса». Подобная сольватация уменьшает энтальпию образования с +91,360 до +23,604 ккал/моль.

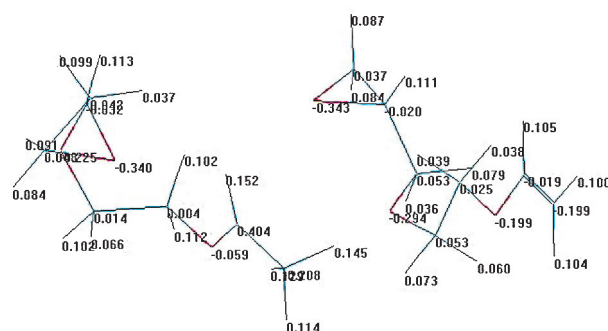


Рис. 3. Геометрия и распределение зарядов на атомах структуры IV

Fig. 3. Geometry and charge distribution on atoms of structure IV

Объяснить отсутствие взаимодействия винилоксид-карбокатиона (структура IIa) с эпексидным кислородом (структура I) можно с точки зрения энергий граничных орбиталей и принципа жестких и мягких кислот и оснований Пирсона. Так, с винилоксид-карбокатионом (энергия НВМО ~ -6 эВ) выгоднее взаимо-

действие «мягкой» подвижной винилоксидной связи $C=C$ (энергия ВЗМО $\sim -9,5...-12,8$ эВ), чем «жесткого» эпоксидного кислорода в составе этих карбокатионов (энергия ВЗМО $\sim -13,5...-15$ эВ). При сравнении энергий ВЗМО и ВЗМО-2 «винилокса» (структура I) со всеми карбокатионными структурами, приведенными в таблице, можно сделать вывод о том, что во всех этих заряженных частицах энергии занятых орбиталей с участием связи $C=C$ или кислорода эпоксидной группы снижены, но в случае эпоксидов в большей степени. Поэтому при сближении эпоксидного кислорода «винилокса» с винилоксид-карбокатионом энергия граничной занятой орбитали снижается настолько, что взаимодействие становится неэффективным. В то же время самая низкая энергия НВМО с участием эпексид-карбокатионов (структуры III и VII) делает такое взаимодействие более эффективным, если данные карбокатионы не будут сильно сольватированы кислородсодержащими растворителями [21].

При моделировании элементарных актов катионной полимеризации между винилоксид-карбокатионом (структура IIa) и двойной связью (структура I), эпексид-карбокатионом (структура III) и двойной связью (структура I), а также эпексид-карбокатионом (структура III) и кислородом эпексигруппы (структура I) происходило, в отличие от приведенного выше примера, взаимодействие реакционных центров. Реакционные центры приближались друг к другу, образуя одинарную связь. Конечная оптимальная геометрия структур V, VI и VII с распределением зарядов показана на рис. 4, 5 и 6 соответственно. При этом углероды прореагировавших центров перешли из состояния sp_2 - (плоскость) в состояние sp_3 - (пирамида) гибридизации. Расстояние между этими атомами углерода для структур V, VI и VII составляет 1,54, 1,53 и 1,44 Å, а валентный угол $C-C-H$ – 110,68, 109,24 и 110,00° соответственно. Наибольший положительный («карбокатионный») заряд переместился на вторичный углерод прореагировавших связей $C=C$ для структур V и VI или эпексигруппы для структуры VII. В последнем случае произошло также сильное «удлинение» связи кислород-углерод в эпексидном цикле, то есть фактически ее разрыв с образованием именно вторичного карбокатионного центра на этом углероде.

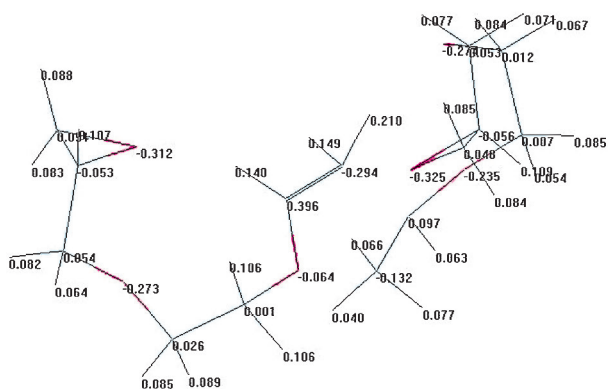


Рис. 4. Геометрия и распределение зарядов на атомах в структуре V

Fig. 4. Geometry and charge distribution on atoms of structure V

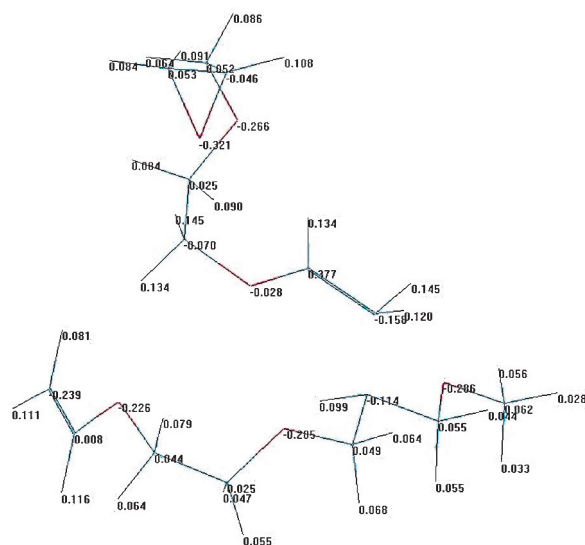


Рис. 5. Геометрия и распределение зарядов на атомах в структуре VI

Fig. 5. Geometry and charge distribution on atoms of structure VI

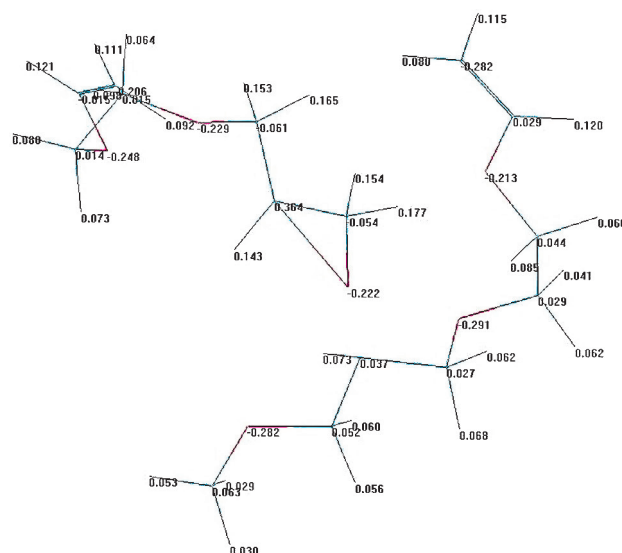


Рис. 6. Геометрия и распределение зарядов на атомах в структуре VII

Fig. 6. Geometry and charge distribution on atoms of structure VII

Помимо всего указанного выше после оптимизации также произошло «изгибание» фрагментов реагирующих структур со сближением эпексидных и эфирного атомов кислорода с карбокатионным центром. Изменение геометрии, вполне возможно, есть следствие взаимодействия «неподделанных пар электронов» данных атомов с этим центром «через пространство» так называемой внутримолекулярной аномерной стабилизирующей сольватации аналогично винилоксид-карбокатиону (структура IIb). Эффект стабилизации за счет данного аномерного взаимодействия, согласно энтальпии образования, для структур V (-3,436 ккал/моль), VI (-14 ккал/моль) и VII (+5,874 ккал/моль) проявляется намного больше, чем для структуры IIb (+91,360 ккал/моль).

Также необходимо дополнительно отметить, что при оптимизации геометрии в структурах **VI** и **VII** не происходило взаимодействие терминальных винилоксидных двойных связей с карбокатионными центрами, которое могло бы привести к образованию макроциклических карбокатионов, аналогичных приведенным авторами в источнике [22]. По-видимому, процесс образования подобных циклических карбокатионных производных, описанных в работе [22], должен быть крайне маловероятен, особенно на конечных стадиях роста макромолекул, где терминальные катионный центр и двойная связь отделены друг от друга в достаточной степени.

Подобного рода аномальная стабилизация карбокатионов (структуры **IIb** и **V-VII**) как центров роста макромолекул кроме гипотетического «вакуума» вполне возможна и в слабополярной среде хлоруглеводородов, например в хлороформе (структура **VIII**), что также приводит к «изгибанию». В отличие от несольватированной «изогнутой» структуры **IIb** сольватация хлороформом (структура **VIII**) приводит к снижению энтальпии образования с +91,360 до +43,172 ккал/моль, то есть больше чем в 2 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Распределение зарядов в оптимизированной геометрии «винилокса», а также энергии его граничных высшей занятой и низшей вакантной молекулярных орбиталей указывает, что наиболее вероятно атака «мягких» электрофильных карбокатионов при катионной полимеризации на двойную винилоксидную связь, при этом подобный процесс не исключается на «жесткий» кислород эпокси группы.

Установлено, что наиболее «энергетически» выгодная оптимизированная геометрия всех карбокатионных структур (производных «винилокса») является «изо-

гнутой», за исключением структуры **III**. Вполне возможно, что «энергетическая» выгодность «изогнутых» конформаций есть результат аномальных взаимодействий неподеленных электронных пар эфирного и эпоксидного атомов кислорода с карбокатионными центрами, но без образования оксониевых макроциклов. Подобные конформации, скорее всего, будут более эффективными в «вакууме» или в среде слабополярных растворителей.

При моделировании элементарного акта катионной полимеризации между винилоксид-карбокатионом (структура **IIa**) и кислородом эпокси группы (структура **I**) посредством оптимизации геометрии реакции между ними не происходило, что может быть связано с неэффективным взаимодействием граничных орбиталей, включающих данные карбокатион и атом кислорода, из-за существенной разности энергий этих орбиталей. Наоборот, подобные моделирования между винилоксид-карбокатионом (структура **IIa**) и двойной связью (структура **I**), эпоксид-карбокатионом (структура **III**) и двойной связью (структура **I**), а также эпоксид-карбокатионом (структура **III**) и кислородом эпокси группы (структура **I**) показали эффективные взаимодействия реакционных центров как результат аналогичных взаимодействий граничных молекулярных орбиталей. Терминальный углерод двойной связи или эпоксидный кислород реагировали с карбокатионными центрами, образуя одинарную связь с перемещением данных центров.

Вместе с тем было показано, что процесс образования циклических карбокатионных производных, которые могли бы образоваться за счет взаимодействия терминальных двойных связей и катионного центра роста макромолекул [22], должен быть крайне маловероятен, особенно на конечных стадиях подобного роста, где эти взаимодействующие группы отделены друг от друга в достаточной степени.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Karthikeyan S., Gupta V.K. Highly reactive polyisobutylene through cationic polymerization of isobutylene // *Journal of Polymer Research*. 2023. Vol. 30. P. 337. DOI: 10.1007/s10965-023-03706-6.
2. Deng S., Tian H., Sun D., Liu S., Zhao Q. Method for initiating cationic polymerization of isobutylene by $AlCl_3$ // *Journal of Polymer Research*. 2020. Vol. 27. P. 55. DOI: 10.1007/s10965-020-2024-x.
3. Bentes J., Mangia L.H.R., Vasconcelos M.K., Tatania M., Fidalgo J., Campos D., et al. Cationic polymerization of isobutylene by $AlCl_3$ in *n*-hexane and toluene at mild temperatures // *Journal of Applied Polymer Science*. 2024. Vol. 141, no. 11. P. e55076. DOI: 10.1002/app.55076.
4. Singha S., Pan S., Tallury S.S., Nguyen G., Tripathy R., De P. Recent developments on cationic polymerization of vinyl ethers // *ACS polymers Au*. 2024. Vol. 4, no. 3. P. 189–207. DOI: 10.1021/acspolymersau.3c00055.
5. He Y., Lu Y. Living cationic polymerization of isobutylene in seconds based on microflow system // *European Polymer Journal*. 2022. Vol. 174. P. 111335. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111335.
6. Rozentsvet V.A., Sablina N.A., Ulyanova D.M., Tolstoy P.M., Novakov I.A. Polymerization of isoprene using cationic catalytic systems based on triethylaluminum // *Doklady Physical Chemistry*. 2021. Vol. 499. P. 73–76. DOI: 10.1134/S0012501621080017.
7. Chen L., Wang Z., Fang E., Fan Z., Song S. Cationic polymerization of vinyl ethers using trifluoromethyl sulfonate/solvent/ligand to access well-controlled poly(vinyl ether)s // *Chemical Science*. 2025. Vol. 16, no. 3. P. 1250–1264. DOI: 10.1039/d4sc06181k.
8. Sorensen C.C., Leibfarth F.A. Stereoselective helix-sense-selective cationic polymerization of *N*-vinylcarbazole using chiral Lewis acid catalysis // *Journal of the American Chemical Society*. 2022. Vol. 144, no. 19. P. 8487–8492. DOI: 10.1021/jacs.2c02738.
9. Сангалов Ю.А., Минскер К.С. Полимеры и сополимеры изобутилена: Фундаментальные работы и прикладные аспекты. Уфа: Гилем, 2001. 384 с.
10. Софронова О.В., Маркина Е.А., Челнокова С.М., Сахабудинов А.Г. Вода – классический промотирующий агент каталитического комплекса на основе хлористого алюминия // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. N 15. С. 71–75. EDN: OFSLUV.
11. Трофимов Б.А., Морозова Л.В., Татаринова И.В., Хилько М.Я., Иванова Н.И., Михалева А.И. [и др.]. Новые каталитические системы для полимеризации виниловых эфиров // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2002. Т. 44. N 11. С. 2048–2052. EDN: HISTAQ.
12. Duan J., Gong Y., Chen D., Ma Y., Song C., Yang W. Radical homopolymerization of vinyl ethers activated by Li^+ - π complexation in the presence of CH_3OLi and LiI //

Polymer Chemistry. 2022. Vol. 13, no. 8. P. 1098–1106. DOI: 10.1039/D1PY01619A.

13. Раскулова Т.В., Волкова Л.И., Книжник А.В., Халиуллин А.К. Эффект предпоследнего звена в радикальной сополимеризации винилхлорида и непредельных глицидиловых эфиров // Высокомолекулярные Соединения. Серия А. 2000. Т. 42. N 5. С. 744–750.

14. Alaaeddine A., Couture G., Ameduri B. An efficient method to synthesize vinyl ethers (VEs) that bear various halogenated or functional groups and their radical copolymerization with chlorotrifluoroethylene (CTFE) to yield functional poly(VE-*alt*-CTFE) alternated copolymers // Polymer Chemistry. 2013. Vol. 4, no. 16. P. 4335–4347. DOI: 10.1039/C3PY00443K.

15. Татаринова И.В., Морозова Л.В., Маркова М.В., Васильцов А.М., Иванов А.В., Мячина Г.Ф. [и др.]. Соплимеризация *N*-винилпиррол-2-карбальдегидов со стиролом, *N*-винилпирролидоном и винилглицидиловым эфиром этиленгликоля // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2011. Т. 53. N 3. С. 475–481. EDN: NEGDKN.

16. Motoyanagi J., Oguri A., Minoda M. Synthesis of well-defined alternating copolymer composed of ethylmaleimide and hydroxy-functionalized vinyl ether by RAFT polymerization and their thermoresponsive properties // Polymers. 2020. Vol. 12, no. 10. P. 2255. DOI: 10.3390/polym12102255.

17. Nishimori K., Cazares-Cortes E., Guigner J.-M., Tournilha, F., Ouchi M. Physical gelation of AB-alternating copolymers made of vinyl phenol and maleimide units:

cooperation between precisely incorporated phenol and long alkyl pendant groups // Polymer Chemistry. 2019. Vol. 10, no. 18. P. 2327–2336. DOI: 10.1039/C9PY00329K.

18. Nishimori K., Tenjimbayashi M., Naito M., Ouchi M. Alternating copolymers of vinyl catechol or vinyl phenol with alkyl maleimide for adhesive and water-repellent coating materials // ACS Applied Polymer Materials. 2020. Vol. 2, no. 11. P. 4604–4612. DOI: 10.1021/ACSAPM.0C00682.

19. Dolci E., Froidevaux V., Joly-Duhamel C., Auvergne R., Boutevin B., Caillol S. Maleimides as a building block for the synthesis of high performance polymers // Polymer Reviews. 2016. Vol. 56, no. 3. P. 512–556. DOI: 10.1080/15583724.2015.1116094.

20. Калинина Ф.Э., Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Васнев В.А. Чередующиеся сополимеры винилглицидилового эфира этиленгликоля и имидов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2002. Т. 44. N 3. С. 401–406. EDN: KZXXXH.

21. Kanazawa A., Aoshima S. Concurrent cationic vinyl-addition and ring-opening copolymerization of vinyl ethers and oxiranes // Polymer Journal. 2016. Vol. 48. P. 679–687. DOI: 10.1038/pj.2016.27.

22. Holder A.J., Morrill J.A., White D.A., Eick J.D., Chappelow C.C. A semiempirical quantum mechanical study of cationically catalyzed homopolymerization and copolymerization of vinyl ethers and epoxides // Journal of Molecular Structure: Theochem. 2000. Vol. 507, no. 1–3. P. 63–73. DOI: 10.1016/S0166-1280(99)00345-0.

REFERENCES

1. Karthikeyan S., Gupta V.K. Highly reactive polyisobutylene through cationic polymerization of isobutylene. *Journal of Polymer Research*. 2023;30:337. DOI: 10.1007/s10965-023-03706-6.

2. Deng S., Tian H., Sun D., Liu S., Zhao Q. Method for initiating cationic polymerization of isobutylene by AlCl₃. *Journal of Polymer Research*. 2020;27:55. DOI: 10.1007/s10965-020-2024-x.

3. Bentes J., Mangia L.H.R., Vasconcelos M.K., Tatania M., Fidalgo J., Campos D., et al. Cationic polymerization of isobutylene by AlCl₃ in *n*-hexane and toluene at mild temperatures. *Journal of Applied Polymer Science*. 2024;141(11):e55076. DOI: 10.1002/app.55076.

4. Singha S., Pan S., Tallury S.S., Nguyen G., Tripathy R., De P. Recent developments on cationic polymerization of vinyl ethers. *ACS polymers Au*. 2024;4(3):189–207. DOI: 10.1021/acspolymersau.3c00055.

5. He Y., Lu Y. Living cationic polymerization of isobutylene in seconds based on microflow system. *European Polymer Journal*. 2022;174:111335. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111335.

6. Rozentsvet V.A., Sablina N.A., Ulyanova D.M., Tolstoy P.M., Novakov I.A. Polymerization of isoprene using cationic catalytic systems based on triethylaluminum. *Doklady Physical Chemistry*. 2021;499:73–76. DOI: 10.1134/S0012501621080017.

7. Chen L., Wang Z., Fang E., Fan Z., Song S. Cationic polymerization of vinyl ethers using trifluoromethyl sulfonate/solvent/ligand to access well-controlled poly(vinyl ether)s. *Chemical Science*. 2025;16(3):1250–1264. DOI: 10.1039/d4sc06181k.

8. Sorensen C.C., Leibfarth F.A. Stereoselective helix-

sense-selective cationic polymerization of *N*-vinylcarbazole using chiral Lewis acid catalysis. *Journal of the American Chemical Society*. 2022;144(19):8487–8492. DOI: 10.1021/jacs.2c02738.

9. Sangalov Yu.A., Minsker K.S. *Polymers and copolymers of isobutylene: Fundamental works and applied aspects*. Ufa: Gilem; 2001, 384 p. (In Russian).

10. Sofronova O.V., Markina E.A., Chelnokova S.M., Sakhabutdinov A.G. Water is a classic promoting agent for the catalytic complex based on aluminum chloride. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2011;15:71–75. (In Russian). EDN: OFSLUV.

11. Trofimov B.A., Morozova L.V., Tatarinova I.V., Khil'ko M.Ya., Ivanova N.I., Mikhaleva A.I., et al. New catalytic systems for polymerization of vinyl ethers. *Vysokomolekul'yarnye soedineniya. Seriya B*. 2002;44(11):2048–2052. (In Russian). EDN: HISTAQ.

12. Duan J., Gong Y., Chen D., Ma Y., Song C., Yang W. Radical homopolymerization of vinyl ethers activated by Li⁺-π complexation in the presence of CH₃OLi and LiI. *Polymer Chemistry*. 2022;13(8):1098–1106. DOI: 10.1039/D1PY01619A.

13. Raskulova T.V., Volkova L.I., Knizhnik A.V., Khaliullin A.K. Penultimate effect in the radical copolymerization of vinyl chloride and unsaturated glycidyl ethers. *Vysokomolekul'yarnye Soedineniya. Seriya A*. 2000;42(5):744–750. (In Russian).

14. Alaaeddine A., Couture G., Ameduri B. An efficient method to synthesize vinyl ethers (VEs) that bear various halogenated or functional groups and their radical copolymerization with chlorotrifluoroethylene (CTFE) to yield functional poly(VE-*alt*-CTFE) alternated copolymers.

Polymer Chemistry. 2013;4(16):4335-4347. DOI: 10.1039/C3PY00443K.

15. Tatarinova I.V., Morozova L.V., Markova M.V., Vasil'tsov A.M., Ivanov A.V., Myachina G.F., et al. Copolymerization of *N*-vinylpyrrole-2-carbaldehydes with styrene, *N*-vinylpyrrolidone, and ethylene glycol vinyl glycidyl ether. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B*. 2011;53(3):475-481. (In Russian). EDN: NEGDKN.

16. Motoyanagi J., Oguri A., Minoda M. Synthesis of well-defined alternating copolymer composed of ethylmaleimide and hydroxy-functionalized vinyl ether by RAFT polymerization and their thermoresponsive properties. *Polymers*. 2020;12(10):2255. DOI: 10.3390/polym12102255.

17. Nishimori K., Cazares-Cortes E., Guigner J.-M., Tournilha, F., Ouchi M. Physical gelation of AB-alternating copolymers made of vinyl phenol and maleimide units: cooperation between precisely incorporated phenol and long alkyl pendant groups. *Polymer Chemistry*. 2019;10(18):2327-2336. DOI: 10.1039/C9PY00329K.

18. Nishimori K., Tenjimbayashi M., Naito M., Ouchi M. Alternating copolymers of vinyl catechol or vinyl phenol with alkyl maleimide for adhesive and water-repellent coating

materials. *ACS Applied Polymer Materials*. 2020;2(11):4604-4612. DOI: 10.1021/ACSAPM.0C00682.

19. Dolci E., Froidevaux V., Joly-Duhamel C., Auvergne R., Boutevin B., Caillol S. Maleimides as a building block for the synthesis of high performance polymers. *Polymer Reviews*. 2016;56(3):512-556. DOI: 10.1080/15583724.2015.1116094.

20. Kalinina F.E., Mogonov D.M., Radnaeva L.D., Vasnev V.A. Alternating copolymers of ethylene glycol vinyl glycidyl ether and imides. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A*. 2002;44(3):401-406. (In Russian). EDN: KZXXXH.

21. Kanazawa A., Aoshima S. Concurrent cationic vinyl-addition and ring-opening copolymerization of vinyl ethers and oxiranes. *Polymer Journal*. 2016;48:679-687. DOI: 10.1038/pj.2016.27.

22. Holder A.J., Morrill J.A., White D.A., Eick J.D., Chappelow C.C. A semiempirical quantum mechanical study of cationically catalyzed homopolymerization and copolymerization of vinyl ethers and epoxides. *Journal of Molecular Structure: Theochem*. 2000;507(1-3):63-73. DOI: 10.1016/S0166-1280(99)00345-0.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Фарион Иван Александрович,
к.х.н., старший научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
fariv@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2723-6569>

Вклад автора

Автор выполнил исследовательскую работу, на основании полученных результатов провел обобщение, подготовил рукопись к печати.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Автор прочел и одобрил окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 26.12.2024.
Одобрена после рецензирования 25.02.2025.
Принята к публикации 06.08.2025.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Ivan A. Farion,
Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher,
Baikal Institute of Nature Management,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
fariv@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2723-6569>

Contribution of the author

The author performed the research, made a generalization on the basis of the results obtained and prepared the manuscript for publication.

Conflict of interest

The author declares no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by the author.

Information about the article

The article was submitted 26.12.2024.
Approved after reviewing 25.02.2025.
Accepted for publication 06.08.2025.