

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
(УФИЦ РАН)

Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук
(УФИХ УФИЦ РАН)

На правах рукописи



СМИРНОВ АЛЕКСАНДР ВАДИМОВИЧ

**МЕХАНИЗМ РАДИКАЛЬНО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ВИНИЛХЛОРИДА, АЛЛИЛХЛОРИДА И АКРИЛОНИТРИЛА В
ПРИСУТСТВИИ ФЕРРОЦЕНА**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Диниахметова Диана Радиковна

Уфа – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Закономерности свободно-радикальной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила	12
1.1.1 Особенности свободно-радикальной полимеризации винилхлорида	12
1.1.2 Особенности свободнорадикальной полимеризации аллилхлорида	13
1.1.3 Особенности свободнорадикальной полимеризации акрилонитрила	15
1.2 Контролируемые методы получения полимеров и сополимеров на основе винилхлорида, аллилхлорида, акрилонитрила	16
1.2.1 Радикальная полимеризация с переносом атома	16
1.2.2 Полимеризация по механизму обратимого присоединения- фрагментации	19
1.2.3 Радикальная полимеризация, опосредованная металлоорганическими соединениями	21
1.2.4 Недостатки методов радикальной полимеризации с переносом атома, полимеризации по механизму обратимого присоединения-фрагментации, радикальной полимеризации, опосредованной металлоорганическими соединениями	23
1.2.5 Комплексно-радикальная полимеризация	24
1.2.6 Координационно-радикальная полимеризация	25
1.3 Металлоцены в радикальной полимеризации. Концепция радикально- координационной полимеризации	29
1.3.1 Металлоцены: структура и свойства	29
1.3.2 Концепция радикально-координационной полимеризации	30
1.4 Заключение по литературному обзору	38
ГЛАВА 2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	41
2.1 Методика проведения квантово-химических расчетов	41
2.2 Апробация расчетных методов	42
2.3 Выбор модели радикала	46

2.4	Расчет энергетических параметров реакций	47
2.5	Экспериментальная часть.....	49
2.6	Гомополимеризация. Сополимеризация. Анализ кинетики	50
2.6.1	Гомополимеризация акрилонитрила в присутствии ферроцена.....	50
2.6.2	Сополимеризация метилметакрилата и стирола с аллилхлоридом	51
2.6.3	Пост-полимеризация.....	52
2.6.4	Расчет составов сополимеров методом ЯМР ^1H и ^{13}C	53
2.6.5	Расчет констант сополимеризации.....	54
2.6.6	Исследование молекулярных характеристик гомополимера	55
2.6.7	Рентгенофлуоресцентный анализ полученных полимеров	55
ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....		56
3.1	Радикально-координационная полимеризация хлорсодержащих мономеров в присутствии ферроцена. Квантовохимическое исследование	56
3.1.1	Начальная стадия радикально-координационной полимеризации винилхлорида и аллилхлорида в присутствии ферроцена	56
3.1.2	Реакционная способность интермедиата $(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\text{Fe}^+\text{Cp}$	64
3.1.3	Реакционная способность интермедиатов $(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\text{FeRCp}$	71
3.1.4	Реакционная способность интермедиатов $(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\text{Fe}^+\text{R}_2(\text{Cp})$ и $(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\text{FeM}(\text{R})\text{Cp}$. Формирование активных центров.....	76
3.1.5	Участие аллильных мономерных радикалов в формировании активных центров координационного роста цепи	83
3.1.6	Реакции координационного роста цепи	89
3.2	Радикально-координационная полимеризация акрилонитрила в присутствии ферроцена.....	99
3.2.1	Начальная стадия радикально-координационной полимеризации акрилонитрила в присутствии ферроцена	99
3.2.2	Взаимодействие радикалов полимеризационной смеси с ферроценом .	100
3.2.3	Реакционная способность интермедиата $(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\text{Fe}^+\text{Cp}$	103
3.2.4	Реакционная способность интермедиатов $(\text{C}_5\text{H}_5\text{ПАН})\text{FeПАНСр}$	109

3.2.5 Реакционная способность интермедиатов $(C_5H_5PAH)Fe^*R_2(Cp)$ и $(C_5H_5PAH)FeM(R)Cp$. Формирование активных центров	114
3.2.6 Элиминирование лиганда C_5H_5R	118
3.2.7 Формирование активных центров Fe^*R_2MCp и $FeRM_2Cp$	119
3.2.8 Реакция координационного роста цепи.....	121
3.3 Радикально-координационная (со)полимеризации аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена. Экспериментальное исследование	124
3.3.1 Общие закономерности сополимеризации аллилхлорида с метилметакрилатом и стиролом в присутствии ферроцена	124
3.3.2 Анализ состава сополимеров	127
3.3.3 Различие состава сополимеров, полученных радикально-координационной сополимеризацией, и сополимеров, полученных свободно-радикальной полимеризацией	133
3.3.4 Влияние ферроцена на константы сополимеризации метилметакрилата и стирола с аллилхлоридом.....	134
3.3.5 Пост-полимеризация аллилхлорида с метилметакрилатом и стиролом	136
3.4 Общие закономерности гомополимеризации акрилонитрила	140
3.4.1 Анализ полученных полимеров.....	141
3.4.2 Пост-полимеризация акрилонитрила.....	144
3.4.3 Рентгенофлуоресцентный анализ гомо- и пост-полимера акрилонитрила.....	146
3.5 Некоторые общие закономерности радикально-координационной полимеризации рассматриваемых мономеров	147
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	151
ВЫВОДЫ	152
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	154
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	155
Приложение А1	179
Приложение А2	180
Приложение А3	181

Приложение А4	182
Приложение А5	183
Приложение А6	184
Приложение А7	186
Приложение А8	187

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В радикальной полимеризации в присутствии координационно-насыщенных металлокомплексов (МК), в частности металлоценов (МЦ), реализуются два канала полимеризации: свободно-радикальный и координационный рост на активных центрах (АЦ), формирующихся в результате последовательности радикальных реакций превращения МЦ. Это стало ключевым положением концепции радикально-координационной полимеризации (РКП), которая совмещает преимущества как радикальной полимеризации (РП), так и координационной. Преимущества РКП над РП проявляются в том, что она позволяет без добавления тех или иных добавок, например ингибиторов, избежать основной проблемы – квадратичного обрыва цепи на стадии гель-эффекта, нестабильности температурного режима, а также открывает возможность контролируемой безобрывной полимеризации.

Механизм РКП исследовался лишь на примере широко используемых, тестовых винильных мономеров: стирола (Ст) и метилметакрилата (ММА). Было показано, что характер взаимодействия полимерных цепей и молекул мономера с ферроценом (ФЦ) разный для Ст и ММА. Так, Ст координируется по атому металла двойной связью $C=C$, а радикалы роста Ст образуют ковалентные связи $Fe-C$, тогда как ММА и его радикалы роста координируются карбонильной группой. Однако существует множество основных мономеров, отличающихся от Ст и ММА по своему строению. Таким образом, расширение круга мономеров, объяснение влияния функциональных групп на характер связывания с металлом и закономерности координационного роста в сфере металла представляются актуальной задачей.

Степень разработанности. Анализ литературных данных показал, что МЦ могут использоваться в широко известных контролируемых методах РП. Например, они рассматривались в качестве агента радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) в процессах полимеризации виниловых мономеров для улучшения характеристик получаемых полимеров. Однако в настоящее время применение МЦ

в РП в рамках концепции РКП разработано лишь для ММА и Ст в присутствии ряда МЦ, а именно на основе квантовохимических расчетов, экспериментального исследования кинетики полимеризации этих мономеров и кинетического моделирования процессов предложен механизм протекания ключевых стадий. Вместе с тем ни экспериментальными методами, ни квантовохимически не исследованы процессы РКП других типов мономеров, отличающиеся по строению и свойствам от Ст и ММА.

Цель работы: установление механизма РКП виниловых и аллиловых мономеров в присутствии ФЦ методами квантовохимического моделирования на примере винилхлорида (ВХ), аллилхлорида (АХ), акрилонитрила (АН).

Для достижения цели работы ставились следующие **задачи**:

- 1) квантовохимическое моделирование возможных элементарных актов РКП виниловых и аллиловых мономеров в присутствии ФЦ, расчет энергетических параметров реакций, составление схем процессов;
- 2) анализ механизма формирования и строения АЦ полимеризации;
- 3) квантовохимическое моделирование реакции роста цепи в координационной сфере металла;
- 4) экспериментальное подтверждение участия указанных мономеров в процессе РКП.

Научная новизна. Впервые на основании квантовохимического моделирования предложены схема/механизм РКП АН, ВХ и АХ в присутствии ФЦ, инициированной динитрил азобисизомасляной кислотой (ДАК) или пероксидом бензоила (ПБ), в том числе с учетом участия относительно стабильных аллильных радикалов. Показано, что координация АХ, ВХ и их радикалов роста по атому железа в интермедиатах ФЦ происходит углеродным скелетом, тогда как координация АН и его радикалов роста осуществляется в большей степени с участием гетероатома заместителя.

Предложены структуры АЦ и проведена оценка их реакционной способности по энергетическим характеристикам стадий координационного роста цепи.

Впервые показана возможность образования координационного АЦ без элиминирования циклического диенового лиганда $\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5\text{R}$.

Впервые проведена растворная РКП АН в присутствии ФЦ, для которой оказалось характерно повышение начальной скорости процесса и отсутствие гелевого эффекта в отличие от свободно-радикальной полимеризации АН. Пост-(со)полимеризация на таких полимерных макрокатализаторах не обнаружена в связи с тем, что строение координационных АЦ делает невыгодным координацию как «своего» мономера АН, так и «чужих» мономеров, например, ММА.

Впервые экспериментально оценены константы координационной сополимеризации пар мономеров ММА-АХ, Ст-АХ в процессах пост-сополимеризации, показавшие большую реакционную способность АХ в условиях координационной сополимеризации по сравнению с радикальным процессом.

Впервые предложено рассматривать лимитирующую стадию присоединения радикалов к циклопентадиенильному лиганду ФЦ как фактор, определяющий возможность образования координационных АЦ в РКП.

Теоретическая значимость работы состоит в расширении концепции РКП для полярных мономеров на примере АХ, ВХ и АН. Полученные результаты расчетов подтверждают высказанные ранее предположения о формировании различных типов АЦ в зависимости от строения мономера. Так, в случае РКП АН, координация мономера протекает с участием гетероатома (азота нитрильной группы), аналогично случаю РКП ММА, где взаимодействие с атомом переходного металла осуществляется кислородом карбонильной группы в составе сложноэфирного заместителя. Все вышеописанное вносит вклад в фундаментальное развитие химии полимеризационных процессов.

Практическая значимость работы. Схемы процессов и термодинамические характеристики элементарных актов могут быть использованы для составления математических моделей для описания кинетических закономерностей РКП, что позволит установить оптимальные условия проведения процесса получения макрокатализаторов для осуществления последующей координационной пост-

(co)полимеризации с целью получения полимеров с улучшенными характеристиками.

Методология и методы исследования. Теоретическое исследование проводилось с использованием современных DFT-методов квантовохимического моделирования, а именно с использованием функционала PBE в сочетании с базисным набором тройного расщепления 3ζ в программном пакете Priroda. Данное приближение характеризуется достаточно точным согласованием с общеизвестными экспериментальными структурными и энергетическими характеристиками компонентов рассматриваемых полимеризационных систем. Анализ электронной структуры, LMOs, FBO, метод «атом в молекуле» AIM выполнены с использованием программы MultiWFN, для чего предварительно была проведена оптимизация геометрии ключевых интермедиатов с помощью лицензионного программного обеспечения в пакете Gaussian-09. Визуализация проводилась в программном комплексе VMD. Использовались традиционные методы синтеза полимеров и установления микроструктур полимеров.

Положения, выносимые на защиту:

- Теоретическое исследование структуры и реакционной способности АЦ координационного роста цепи.
- Квантовохимически обоснованные схемы РКП АН, ВХ, АХ, в том числе с учетом участия аллильных стабильных радикалов, в присутствии ФЦ, составленные на основании рассчитанных энергетических/ термодинамических характеристик элементарных актов на пути формирования координационных АЦ.
- Результаты экспериментальных исследований кинетических закономерностей процессов радикально-иницированной полимеризации АН и радикально-иницированной сополимеризации АХ с ММА и Ст в присутствии ФЦ. Экспериментальные результаты пост-(co)полимеризации виниловых мономеров на макрокатализаторах, полученных методами РКП, подтверждающие возможность перехода на канал координационного роста цепи.

Достоверность полученных результатов основывается на выборе подходящего метода квантовохимического моделирования и подтверждается

воспроизводимостью расчетных и экспериментальных данных и закономерностей. Выводы и схема РКП, предложенная по результатам квантовохимического моделирования, подтверждается экспериментальными исследованиями. Строение микроструктуры полимеров доказано методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии (включая двумерные корреляционные спектры).

Апробация работы. Основные результаты работы апробированы на X Всероссийской молодежной школе-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2022 г.), III Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Вершины науки – покорять молодым!» Современные достижения химии в работах молодых ученых» (Уфа, 2023 г.), VIII Международной молодежной научно-практической конференции «Математическое моделирование процессов и систем» (Стерлитамак, 2023 г.), на конкурсах на лучшие научно-исследовательские работы Уфимского института химии УФИЦ РАН (Уфа, 2022, 2023 гг.), XXVII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2024 г.), IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2024 г.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, в том числе 2 статьи, входящие в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, тезисы 14 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Личный вклад автора состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме исследования; подборе методики и проведении расчетов, в осуществлении синтетических экспериментов; разработке и оптимизации методик синтеза; подготовке образцов полученных соединений для дальнейших исследований методами физико-химического анализа; интерпретации полученных результатов; формулировке основных научных выводов; представлении результатов работы на конференциях; подготовке материалов к публикации в научных журналах. Все данные и результаты, представленные в диссертационной

работе, принадлежат автору и получены им лично. Определение темы диссертационной работы, цели и задач исследования проводились совместно с руководителем к.х.н. Диниахметовой Д.Р. и д.х.н., проф. Колесовым С.В.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав (литературного обзора, методической части и обсуждения результатов), заключения, выводов, списка сокращений и списка литературы (190 наименований). Объем работы составляет 187 страниц машинописного текста. Работа содержит 28 схем, 41 таблицу и 42 рисунка.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своей цели, решаемым задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, а именно п. 1. «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик» и п. 8. «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц».

Благодарность. Автор выражает глубокую благодарность д.х.н., профессору Колесову Сергею Викторовичу за постоянное внимание и помощь при выполнении и оформлении работы, к.х.н. Хамитову Эдуарду Маратовичу за методическую помощь, к.х.н. Лобову Александру Николаевичу за помощь в интерпретации микроструктур полимеров по данным ЯМР-спектроскопии и всему коллективу лаборатории полимерной химии УфИХ УФИЦ РАН.

Расчеты выполнены на вычислительном кластере ЦКП «Химия» УфИХ РАН и РСКП «Агидель» УФИЦ РАН. Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Уфимского Института химии УФИЦ РАН по теме: «Новые полимеры, получаемые ионно-координационной и радикально-координационной полимеризацией, химической модификацией биогенных и синтетических полимеров, и исследование их свойств, определяющих области потенциального исследования» (№122031400276-8) за 2022-2024 гг.

Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Закономерности свободно-радикальной полимеризации винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила

РП является одним из основных способов синтеза большинства полимеров. С технической и экономической точки зрения РП превосходит другие виды полимеризации в силу того, что может вовлечь в процесс мономеры [1] различного строения с разнообразными функциональными группами. К основным преимуществам РП относится и то, что ее можно проводить в широком диапазоне рабочих температур и давлений, в большом круге растворителей, включая воду [2]. Именно простота РП привела к тому, что этот метод применяется для промышленного синтеза множества коммерческих полимеров, в числе которых полиэтилен [3], поливинилхлорид (ПВХ) [4], акрилаты и стирольные пластики [5].

Однако при всех достоинствах у РП есть и весомый недостаток – отсутствие контроля над процессом из-за реакций передачи и обрыва цепи, что существенно ограничивает регулирование свойств получаемых полимеров, а именно не дает контролировать молекулярно-массовое распределение (ММР) и точно задавать структуру полимера. Это, в свою очередь, накладывает ограничение на получение функциональных полимеров и разработку материалов на их основе, поэтому одной из ключевых задач в области химии высокомолекулярных соединений является совершенствование подходов к управлению процессом РП.

1.1.1 Особенности свободно-радикальной полимеризации винилхлорида

ПВХ является одним из наиболее широко используемых полимеров благодаря своим превосходным механическим характеристикам: негорючести, коррозионной стойкости и низкой цене [6-9]. В промышленности ПВХ производится методом свободно-радикальной полимеризации, которая неизбежно сопровождается возникновением побочных реакций, приводящих в конечном итоге к образованию

структурных дефектов. Дефекты цепи и сильное межмолекулярное взаимодействие цепей ПВХ обуславливают низкую термическую стабильность полимера и являются источниками технологических проблем при его переработке и использовании [10, 11]. Поэтому при синтезе ПВХ в полимеризационную систему всегда включают различные добавки, такие как пластификаторы, термостабилизаторы, упрочняющие агенты. Альтернативной стратегией получения полимеров с требуемыми свойствами является сополимеризация.

На сегодняшний день для получения сополимеров ВХ с заданными свойствами в промышленности предложено несколько методик синтеза: привитая сополимеризация [12], блок-сополимеризация [13] и обычная статистическая сополимеризация [14]. К примеру, в работе [15] рассматривается получение высококачественного сополимера на основе ПВХ и акрилата, который содержит пластификатор и не требует дополнительных технологических операций при переработке. Такие сополимеры характеризуются низкой температурой плавления, высокой гибкостью и другими полезными характеристиками. Однако получение таких материалов является весьма затратной и непростой задачей, а сам сополимер имеет неоднородный состав. При этом производство сополимера на основе ВХ с однородным составом все еще является актуальной проблемой из-за существенной разницы реакционной способности между сомономерами и разительно высокой константы передачи цепи на мономер у ВХ [16].

1.1.2 Особенности свободнорадикальной полимеризации аллилхлорида

Полимеры и сополимеры на основе аллиловых мономеров имеют ряд преимуществ с точки зрения получения материалов, наделенных такими свойствами, как термостойкость и стойкость к абразивному износу [17].

Однако РП аллильных мономеров привлекла гораздо меньше внимания, нежели полимеризация типичных винильных мономеров [17-19]. Низкая склонность к полимеризации, и, следовательно, получение полимеров с невысокой степенью полимеризации являются характерными особенностями полимеризации

аллильных мономеров. Это обусловлено реакцией деградиционной передачи цепи на мономер, что приводит к образованию резонансно-стабилизированного мономерного аллильного радикала (Рисунок 1) [20].

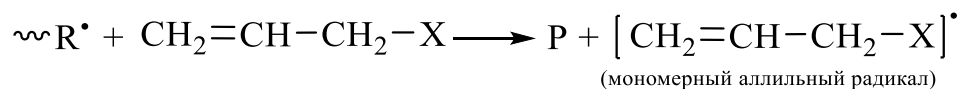


Рисунок 1 – Образование мономерного аллильного радикала

В результате образующийся мономерный аллильный радикал [20] становится малоактивным и не имеет склонности к продолжению роста полимерных цепи, а его взаимодействие с растущими полимерными радикалами, напротив, приводит к обрыву цепи, снижению общей скорости полимеризации и образованию олигомеров [21]. Высокие температуры, характерные для классической радикальной полимеризации только усугубляют проблему, повышая вероятность возникновения мономерных аллильных радикалов и сопряженных с ними проблем. В связи с этим повышение способности к полимеризации аллильных мономеров без деградиционного переноса цепи, с увеличением скорости полимеризации является важным предметом современных исследований [22]. В частности, в исследовании [23] было показано, что в зависимости от природы заместителя мономерные аллильные радикалы способны вступать в так называемую эффективную передачу цепи, взаимодействуя с мономером. Обладающие большей реакционной способностью галогенсодержащие радикалы принимали участие в эффективной передаче цепи более чем в два раза чаще радикалов с ацетатным заместителем.

Аллиловые мономеры также плохо поддаются сополимеризации, что было продемонстрировано в работах [17, 24-25] в сравнении с сополимеризуемыми ВХ и АН. В обоих случаях коэффициенты реакционной способности АХ были значительно ниже или близки к нулю, что свидетельствует о том, что большая часть АХ из исходной смеси не входит в сополимер.

1.1.3 Особенности свободнорадикальной полимеризации акрилонитрила

АН относится к активным мономерам за счет наличия сильной электроноакцепторной нитрильной группы, облегчающей полимеризацию по анионному и ионно-координационному механизмам. Полиакрилонитрил (ПАН) – волокнообразующий полимер, который исключительно широко используется для производства синтетического волокна, которое, в том числе служит для получения углеродного волокна. В то же время, АН является плохим растворителем для ПАН, поэтому его традиционно синтезируют методом классической РП в эмульсии или в растворе (диметилформамид (ДМФА), диметилацетат, диметилсульфоксид, этиленкарбонат [26]) с использованием вещественных инициаторов или радиолита [18]. Однако помимо общих проблем, характерных для традиционной РП, а именно отсутствия стереоселективности и широкого ММР [27], в полимеризации АН возникают и новые проблемы, например, сшивка, которая затрудняет производство углеродных волокон из такого ПАН ввиду существенно снижающейся растворимости в органических растворителях [28].

Физико-химические свойства ПАН затрудняют его переработку непосредственно в используемые конечные изделия, вследствие чего АН обычно вовлекают в сополимеризацию для придания получаемому материалу требуемых свойств, в том числе текучести расплава, термостабильности и физико-механических свойств [29]. Однако ввиду плохой сополимеризуемости АН с многими широко применяемыми мономерами (из-за сильно различающихся констант сополимеризации), получаемые на его основе сополимеры (как и в случае с АХ) обладают неоднородным составом, что в свою очередь влечет за собой ухудшение оптических, механических и реологических характеристик получаемых материалов [30].

По этой причине разработка контролируемых методов РП с целью получения возможности регулирования химического состава и структуры получаемых полимеров и сополимеров ВХ, АХ и АН в настоящее время является актуальной задачей.

1.2 Контролируемые методы получения полимеров и сополимеров на основе винилхлорида, аллилхлорида, акрилонитрила

Одним из ключевых прорывов в области химии полимеров стала контролируемая радикальная полимеризация (КРП). КРП предоставляет возможность хорошо регулировать молекулярные массы (ММ), полидисперсность, состав, архитектуру и сохранность концевых групп винильных полимеров [31].

К уже ставшим классическими на данный момент методам КРП можно отнести: (ATRP) [32], полимеризацию с обратимым присоединением-фрагментацией (RAFT) [33] и полимеризацию, регулируемую металлоорганическими соединениями (OMRP) [34]. Упомянутые методы КРП нашли своё применение при производстве широкого спектра коммерческих продуктов, применяемых в бытовой химии и косметике, здравоохранении и электронике [35].

1.2.1 Радикальная полимеризация с переносом атома

Контроль процесса полимеризации в ATRP осуществляется за счет поддержания равновесия между радикалами роста и их «спящим» формами, которые преимущественно представлены в виде алкилгалогенидов (P_n-X). «Спящие» радикалы реагируют с комплексами переходных металлов в низшей степени окисления Mt^m/L , которые выступают в роли активаторов (где Mt^m – переходный металл в степени окисления m , а L – лиганд). В результате обратимого переноса атома галогена на МК образуются радикалы роста (P_n^*), способные реагировать с мономером и МК в высшей степени окисления с координированным на нем галогенидным лигандом $X-Mt^{m+1}/L$, так называемым деактиватором. Деактиватор реагирует с радикалом роста, что приводит к восстановлению «спящих» форм и регенерации активатора:

осуществлен синтез ПВХ с $M_w/M_n=1.50$. В исследовании [49] методом ATRP удалось достичь контролируемого режима синтеза ПВХ с M_w/M_n в диапазоне от 1.30 до 1.70. «Живой» характер полимеризации был подтвержден путем использования полученного ПВХBr как макроинициатора для полимеризации MMA в присутствии $[Cu^{II}TREN]^{2+}$ методом SARA.

В исследовании [50] методом ATRP был синтезирован амфифильный привитый сополимер ПВХ-поливинилпирролидон с использованием CuCl в качестве катализатора и бензилдиметиламина в качестве лиганда. MM увеличивалась по мере увеличения времени полимеризации с 2 до 6 ч, что согласуется с использованием ATRP для получения привитых полимеров [51].

Перспективным оказалось и получение ПАН методами ATRP. Так, в работе [52] были предложены новые каталитические системы для ATRP с активаторами, генерируемыми переносом электронов (AGET) АН. Было показано, что такая двойная каталитическая система ($[Cu^{II}/ \text{tris}[(2\text{-pyridyl})\text{methylamine}]$ и $[Cu^{II}/ \text{pentamethyldiethylenetriamine}]$) позволяет синтезировать образцы ПАН в соответствии с механизмом КРП и получать полимер с $M_n > 100$ кДа за 5 ч.

Данные о КРП АХ методом ATRP в литературе практически отсутствуют. Однако аллилгалогениды нашли свое применение в ATRP в качестве макроинициаторов [53]. В этой работе АХ и аллилбромид использовались для инициирования ATRP Ст и MMA. Полимеризация Ст проводилась в присутствии комплекса $[CuCl/ 4,4'\text{-Dinonyl-2,2'\text{-bipyridine}]$ при температуре 100 °С. Полимеризация MMA осуществлялась в аналогичных условиях, но при более низкой температуре 70 °С. Полимеризация Ст, иницированная АХ, привела к образованию полимера с контролируемой MM, но относительно широким MMR. Полимеризация MMA с тем же инициатором дала полимер с MM в 4 раза, превышающей предсказанное значение. Эти результаты указывают на то, что АХ недостаточно реакционноспособен в качестве агента ATRP. Полимеризация Ст в присутствии аллилбромида является хорошо контролируемым процессом, но в реакции с MMA использование аллилбромида привело к получению полимера с MM примерно в 2 раза выше ожидаемого значения.

1.2.2 Полимеризация по механизму обратимого присоединения-фрагментации

Полимеризация с обратимой передачей цепи протекает по механизму RAFT (Схема 2). Первой стадией процесса является реакция распада инициатора с образованием соответствующих радикалов. На второй стадии радикалы инициатора атакуют мономер, в результате чего образуется макрорадикал $P_n\cdot$. Так как в полимеризационной системе присутствует RAFT агент, то макрорадикал присоединяется к нему с образованием радикал-аддукта RAFT. Далее он распадается на радикал ($R\cdot$) и полимерный агент RAFT ($S=C(Z)-S-P_n$). Важно отметить, что радикал-аддукт может распадаться в любом направлении, приводя к установлению исходного равновесия RAFT. На следующей стадии происходит реиницирование, $R\cdot$ атакует мономер и инициирует образование нового макрорадикала $P_m\cdot$. Полимерный агент $S=C(Z)-S-P_n$ реагирует с $P_m\cdot$, образуя радикал-аддукт, который в дальнейшем распадается, тем самым «оживляя» макрорадикалы. Затем «живые» $P_n\cdot$ и $P_m\cdot$ вступают в реакцию роста цепи, а после присоединяются к исходному или полимерному RAFT агенту, устанавливая основное равновесие RAFT. Все это приводит к линейному увеличению ММ с конверсией мономера и низким значениям полидисперсности получаемого полимера, что, в свою очередь, требует ограниченного режима подачи. Стоит отметить, что полученный полимер способен возобновить процесс RAFT полимеризации за счет концевой активной группы ($Z-C(=S)-S-$), и как следствие, открывает возможность для синтеза блок-сополимеров. Последней стадией является бирадикальный обрыв цепи, вероятность протекания которого в значительной мере зависит от выбранных условий полимеризации.

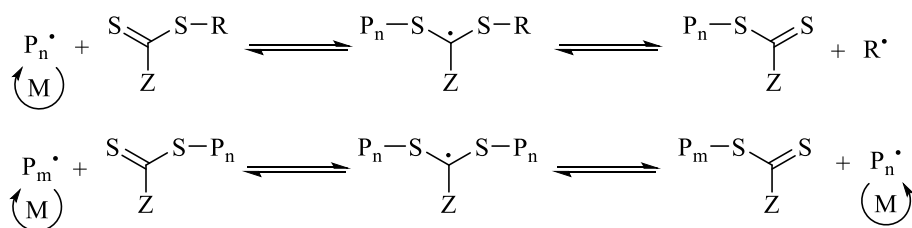


Схема 2 – Полимеризация по механизму присоединения-фрагментации [54]

Во многом эффективность процесса RAFT полимеризации зависит от выбора инициатора, пары RAFT агент/мономер и режима их дозирования. Для поддержания приемлемой скорости процесса полимеризации и снижения вероятности обрыва цепи применяются следующие инициаторы: ДАК, дибензоилпероксид, перексосульфат калия [55]. Однако можно инициировать полимеризацию с использованием альтернативных источников радикалов, таких как редокс-системы [56] и УФ излучение [57]. В качестве RAFT агентов могут быть использованы: дитиоэфиры [58], тритиокарбонаты [59], дитиокарбаматы [60], ксантогенаты [61].

Мономеры способные полимеризоваться по механизму RAFT делятся на две группы [60]. Первая группа менее активных мономеров, содержащих двойную связь, соседствующую с гетероатомом (ВХ), образует более активные радикалы роста. Вторая группа более активных мономеров, имеющих виниловую группу, сопряженную с другими функциональными группами (АН), наоборот образуют менее активные радикалы роста. Поэтому для первой группы используют менее активные RAFT агенты, а для второй группы более активные [61]. В целом на сегодняшний день для многих мономеров подобраны эффективные пары агент/мономер [55].

1.2.2.1 Синтез полимеров на основе винилхлорида и акрилонитрила методом полимеризации по механизму обратимого присоединения-фрагментации

В работе [62] был синтезирован ПВХ методом RAFT с использованием в качестве агента цианометилметил(фенил)карбамодиотиоата. Подбор оптимальных условий синтеза, а именно растворителя (ТГФ) и инициатора (диизобутирилпероксид), позволили получить полимер с низким значением $M_w/M_n \sim 1.40$.

В работе [63] была успешно проведена РП ВХ, опосредованная агентом переноса цепи 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-тридекафтороктил-2-((этоксикарбонотиооил)тио) пропаноатом. Синтез как в растворе, так и в эмульсии

демонстрировал характер «живой» полимеризации, что было подтверждено кинетикой полимеризации. Эмульсионная полимеризация протекала с более высокой скоростью, чем полимеризация в растворе. Также были обнаружены следующие различия: ММР ПВХ, полученного эмульсионной полимеризацией, оказалось шире, чем у ПВХ, синтезируемого в растворе, что объясняется авторами гетерогенностью полимеризационной среды и флуктуацией RAFT агента при эмульсионной полимеризации.

В работе [64] в присутствии агента 1,4-[2-(карбазол-9-карбодитиоат)-2-метилпропионовой кислоты] фенилового эфира был синтезирован высокомолекулярный ПАН. Процесс протекал в контролируемом режиме, ММ полученного ПАН увеличивалась приблизительно линейно с конверсией мономера и сохраняли узкое ММР ($M_n = 405.10$ г/моль и $M_w/M_n = 1.32$). Также сообщалось, что исследователям удалось повысить изотактичность (на 8%) при добавлении некоторого количества хлорида алюминия.

RAFT процесс также успешно применяется и для получения сополимеров АН. К примеру, использование 2-(((додецилсульфонил)карбонотиоил)сульфонил)пропановой кислоты при сополимеризации с бутадиеном-1,3 позволило получить линейную зависимость ММ от конверсии в диапазоне от 5000 до 41000 г/моль при температуре всего 40-55 °С [65].

1.2.3 Радикальная полимеризация, опосредованная металлоорганическими соединениями

Механизм OMRP эксплуатирует обратимый гомолитический распад связи, образующейся между комплексом металла-медиатора и растущей полимерной цепью для контроля над активностью растущих цепей, что в итоге позволяет сократить долю реакций квадратичного обрыва. В OMRP используются комплексы следующих металлов: Rh [66], Co [67], Fe [68], Cr [69], V [70].

В зависимости от природы МК и условий реакции OMRP может протекать либо по механизму обратимого обрыва (RT OMRP), либо по механизму

дегенеративного переноса (DT OMRP) [71]. В первом случае МК выступает как агент, временно деактивирующей растущую полимерную цепь через образование металл-углеродной связи с формированием «спящей» металл-замещенной полимерной цепи. Обратимо деактивированные таким образом цепи способны при направленном воздействии реактивироваться, высвобождая МК и позволяя полимерному радикалу принять новую порцию мономера (Схема 3) [72].

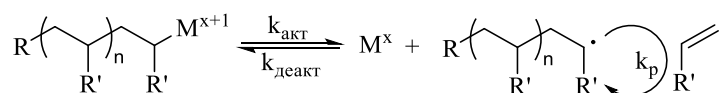


Схема 3 – Механизм обратимого обрыва OMRP

В случае DT OMRP на начальном этапе процесса радикалы, образовавшиеся в результате распада инициатора, вступают во взаимодействие с металлоорганическим регулятором, переходя в «спящее» состояние вплоть до его исчерпания. В этих условиях вновь образующиеся радикалы получают возможность либо взаимодействовать с мономером, либо участвовать в процессе ассоциативного обмена, вытесняя радикал, связанный с металлом, который затем вступает в реакцию с мономером по аналогии с RAFT полимеризацией (Схема 4) [72].

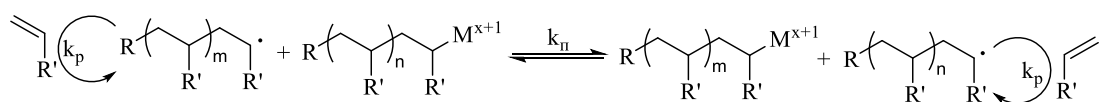


Схема 4 – Механизм дегенеративного переноса OMRP

1.2.3.1 Синтез полимеров на основе винилхлорида и акрилонитрила методом радикальной полимеризации, опосредованной металлоорганическими соединениями

В работе [73] была проведена РП ВХ, опосредованная кобальтом (CMRP) в присутствии комбинации азоинициатор/бис(ацетилацетонат)кобальта(II) ([Co(асас)₂]) при температуре 40 °С. Было выявлено, что CMRP не оказывает существенного

влияния на уровень дефектов по сравнению с ПВХ, полученным свободно-радикально при той же температуре. Последующее повышение температуры процесса, проведенное в неизотермических условиях, позволило проявить признаки контролируемого процесса, так как ММ увеличивалась с увеличением конверсии мономера.

В работе [74] CMRP АН проводилась в диметилсульфоксиде в присутствии вышеописанной системы инициатор/контролирующий агент. В результате выбранные условия позволили получить ПАН с узким ММР вплоть до 1.1.

1.2.4 Недостатки методов радикальной полимеризации с переносом атома, полимеризации по механизму обратимого присоединения-фрагментации, радикальной полимеризации, опосредованной металлоорганическими соединениями

Как и в классической РП, ATRP требует строго исключения кислорода из системы [75], что делает процесс трудоемким. Кислород препятствует активации и росту цепи, деактивируя радикалы и окисляя активатор. Другой проблемой ATRP является введение в полимеризационную систему катализаторов комплекса меди [76]. Подобные катализаторы негативно влияют на качество конечного продукта, тем самым снижая привлекательность метода для использования в промышленности.

Основным недостатком метода RAFT является использование сераорганических агентов передачи цепи, так как они могут встраиваться в полимер, что негативно влияет на его органолептические показатели [77]. Другим недостатком является дороговизна синтеза и очистки RAFT агентов, что делает большинство из них коммерчески недоступными.

Полимеризация по механизму OMRP также имеет ряд недостатков [78]. Самым весомым является необходимость применения токсичных соединений переходных металлов.

1.2.5 Комплексно-радикальная полимеризация

Вышеописанным методам предшествовали работы по КРП отечественных ученых, а именно работы, посвященные механизму комплексно-радикальной полимеризации [79].

Метод комплексно-радикальной полимеризации по сей день представляет интерес как инструмент для направленного синтеза полимеров [80, 81]. Тем не менее, применение данного подхода проблематично, поскольку подразумевает добавление в полимеризационную систему регулирующих добавок в большом количестве (1-5 масс. %) по отношению к мономеру, вызывающих отрицательное воздействие на свойства синтезируемого полимера [82]. Это приводит к необходимости включения в схему производства трудоемкого и дорогостоящего этапа очистки.

1.2.5.1 Синтез сополимеров на основе винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила методом комплексно-радикальной полимеризации

Подходы к контролю над составом сополимеров основаны на применении кислот Льюиса различной природы. Данные кислоты образуют комплексы с мономерами и радикалами роста, тем самым меняя их электроноакцепторные свойства, что позволяет синтезировать чередующиеся полимеры [82].

В [83] была рассмотрена сополимеризация АХ (m_2) с бутилакрилатом (m_1) в присутствии хлорида олова (IV). На основе полученных данных сделан вывод о том, что присутствие в полимеризационной системе этой кислоты Льюиса приводит к появлению заметного эффекта предпоследнего звена, причем направленного в сторону снижения вероятности элементарных актов $\sim m_1(x) - m_1^*(x) + M_iX$ относительно $\sim m_2(x) - m_1^*(x) + M_iX$.

В работе [84] изучена сополимеризация ВХ с этилакрилатом (ЭА) и АН в присутствии все того же $SnCl_4$. В случае сополимеризации ВХ с ЭА также наблюдался эффект предпоследнего звена, близкий к описанному в источнике [83].

Однако в случае сополимеризации ВХ с АН подобный эффект практически отсутствует. Авторы предполагают, что дело в особенностях пространственного строения цепи сополимеров ВХ-АН и ВХ-ЭА. Как показано на схеме 5, в случае предпоследнего звена, возможно такое расположение карбонильной группы, связанной в комплекс, при котором АЦ входит в состав переходного циклического комплекса, в котором предпоследнее звено играет существенную роль [85]:

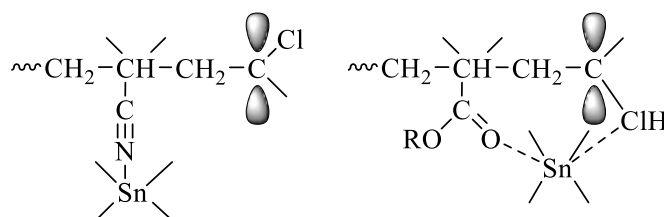


Схема 5 – Координация кислоты Льюиса по предпоследнему звену растущей цепи в сополимеризации ВХ-АН и ВХ-ЭА

Влияние комплексообразования мономеров с кислотами Льюиса в условиях гетерофазной сополимеризации проявляет иные особенности [85-87]. Так, при сополимеризации АН с винилиденхлоридом в присутствии хлорида цинка максимальное значение констант $r_1^{\text{эф}}$ и $r_2^{\text{эф}}$ достигается при значительно меньшем содержании (почти на порядок) комплексообразователя (КО), нежели в гомогенных системах. Подобная особенность объясняется адсорбированием кислоты Льюиса на образующейся полимерной фазе. Концентрирование КО в зоне реакции роста, в свою очередь, приводит к значительному увеличению скорости реакции и повышению вязкости сополимеров. Важно отметить, что в условиях гетерофазного процесса происходит самопроизвольное разделение КО и сополимера, что позволяет получать чистый продукт.

1.2.6 Координационно-радикальная полимеризация

В дальнейшем, исходя из концепции комплексно-радикальной полимеризации, было внесено предложение использовать наряду с традиционными инициаторами, радикальные инициаторы на основе элементоорганических

соединений (ЭОС). В сравнении с обычными радикальными инициаторами, ЭОС на основе алкильных производных бора или алюминия наделены большим рядом ценных свойств [88]. Так, в комбинации с пероксидами, как органическими, так и элементоорганическими, ЭОС формируют каталитические системы, обеспечивающие высокую скорость инициирования полимеризации винильных и аллильных мономеров в широком интервале температур. Наряду с этим, в исследовании [89] был раскрыт потенциал ЭОС инициатора. Оказалось, что помимо формирования активных радикалов, он способен влиять на процессы роста и обрыва цепи. Еще одним весомым преимуществом явилась возможность использовать минимальные количества добавки, например, в случае ЭОС III группы элементов можно использовать каталитическое количество инициатора (0.10-1.00 мол. %) [88]. Действительно, на основе полученных экспериментальных данных был сделан вывод, что ускорение полимеризации полярных виниловых мономеров под действием триалкилборанов обусловлено особым механизмом координационного взаимодействия [90]. На схеме 6 приведено несколько направлений взаимодействия радикала роста по атому бора ЭОС [90]. В первом случае это координация по реакционному центру с участием неспаренного электрона. Во втором случае это координация по функциональной группе X. Также возможно их синхронное взаимодействие по обоим направлениям, что сопровождается делокализацией неспаренного электрона.

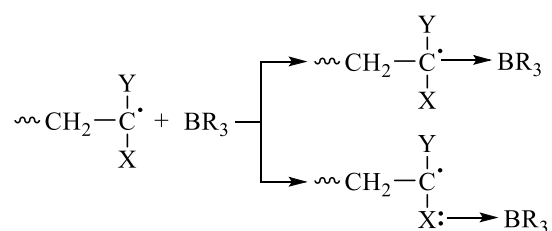


Схема 6 – Механизм взаимодействия радикалов роста с ЭОС

X – функциональная группа; Y – атом водорода

Металлоорганические добавки в сравнении с кислотами Льюиса, даже в минимальных концентрациях, сопоставимых с содержанием инициатора, существенно влияют на рост полимерных цепей. Ускорение полимеризации в этом

случае объясняется комплексообразованием ЭОС с радикалами роста, а не с молекулами мономера. Согласно исследованиям, приведенным в [90], было выдвинуто предположение, на основании которого одна молекула ЭОС способна принимать последовательное участие в нескольких актах роста цепи, непрерывно удерживая радикал роста в координационной сфере. Сам процесс роста цепи протекает в циклическом реакционном комплексе, который состоит непосредственно из радикала роста, молекулы мономера и КО (Схема 7).

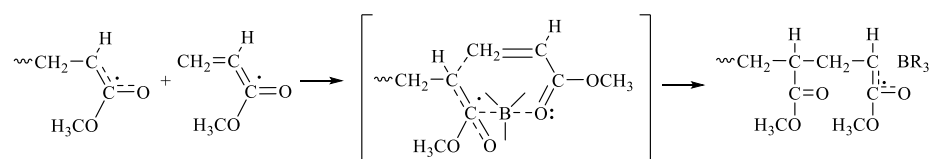


Схема 7 – Механизм образования циклического комплекса

1.2.6.1 Синтез сополимеров на основе винилхлорида, аллилхлорида и акрилонитрила методом координационно-радикальной полимеризации

Особенности комплексообразования в радикальной сополимеризации в присутствии кислот Льюиса существенно зависят от электронного строения мономеров [90]. В зависимости от природы мономера возможно взаимодействие КО, либо с одним сомономером, либо с обоими. Примером может послужить сополимеризация ММА с АХ. При использовании ДАК состав сополимера на всем пути процесса обогащен более активным ММА ($r_{\text{ММА}}=3.05$; $r_{\text{АХ}}=0.05$) [91], а скорость реакции постепенно снижается с увеличением доли АХ в исходной смеси. Однако применение бинарного инициатора триизобутилбор-ди-трет-бутилперокси-трифенил сурьмы [92] приводит к S-образной кривой состава, что соответствует одинаковому содержанию ММА и АХ, как в исходной смеси, так и в сополимере. Все это сопровождается выравниванием значений r_1 и r_2 , значение которых <1 . При этом произведение r_1 и r_2 стремится к нулю, что является признаком координационно-радикального механизма сополимеризации. Другим признаком координационно-радикальной сополимеризации служит четкий пик скорости сополимеризации ММА с АХ в диапазоне составов, близких к эквимольному

соотношению [90]. Все это дает право предположить, что на стадии роста цепи мономеры и радикалы роста формируют циклический реакционный комплекс (Рисунок 2):

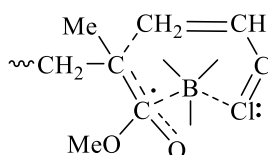


Рисунок 2 – Циклический реакционный комплекс

Образование такого комплекса объясняет высокую концентрацию АХ в сополимере, так как циклический механизм просто препятствует деградиционной передаче цепи на аллильный мономер. Однако в случае сополимеризации АН с АХ, циклический реакционный комплекс в силу стерических препятствий не образуется, что говорит о том, что влияние ЭОС инициатора на процесс никак не проявляется.

Другим примером может послужить сополимеризация АН с винилацетатом [90]. Зафиксировано, что в результате разницы констант скоростей реакций, координированных с ЭОС полимерных цепей с сомономерами, наблюдается чередование мономерных звеньев, причем координация с ПАН радикалом оказывает определяющее влияние. Авторы отмечают, что для этой пары сомономеров реализуется такая же зависимость скорости сополимеризации от состава мономерной смеси, как и в случае пары ММА-АХ. Выраженный максимум должен свидетельствовать о координационно-радикальной природе полимеризации.

Координационно-радикальная полимеризация позволила решить проблему сополимеризации полярных виниловых мономеров и α -олефинов, таких как ВХ и этилен. Процесс в присутствии ЭОС третьей группы протекал в щадящих условиях с высокой скоростью и конверсией [90].

1.3 Металлоцены в радикальной полимеризации. Концепция радикально-координационной полимеризации

1.3.1 Металлоцены: структура и свойства

Согласно номенклатуре IUPAC МЦ— это комплексы, в которых переходный металл заключён между двумя циклопентадиенильными кольцами, которые представляют собой параллельные плоскости с равными длинами и прочностью связей металл-С в «сэндвичевой» структуре.

Типичным представителем МЦ является ФЦ, который демонстрирует высокую реакционную способность в реакциях электрофильного и радикального замещения, а именно, ацилирования, алкилирования, формилирования, галогенирования и арилирования. Стоит отметить, что все эти процессы касаются катиона ферроцена.

МЦ [94] способны и к образованию циклопентадиенильных и металлоцентрированных радикалов. Благодаря резонансному состоянию циклопентадиенильного радикала, связи с циклопентадиенильным кольцом легко гомолизуются. Это было показано на примере фотолиза цирконоцен дихлорида (Рисунок 3) и проверено при помощи ЭПР. Наличие таких интермедиатов в фотохимических реакциях цирконоценов предполагает возможность их использования в качестве инициаторов в радикальной полимеризации.

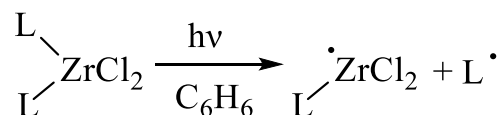


Рисунок 3 – Образование циклопентадиенильного радикала из цирконоцен дихлорида

1.3.2 Концепция радикально-координационной полимеризации

В литературе представлен ряд теоретических и экспериментальных исследований, анализирующих влияние МЦ на РП виниловых мономеров. К характерным закономерностям можно отнести увеличение скорости инициирования процесса [95-98], влияние на ММ [99, 100] и ММР [101, 102] получаемых полимеров и сополимеров, а также повышение стереорегулярности [103-106] конечных продуктов. С 70-х годов XX века закономерности полимеризации виниловых мономеров в присутствии МЦ пытались объяснить, как прибегая к уже известным механизмам полимеризации, так и формируя новые концепции и гипотезы.

В основном было исследовано влияние ряда МЦ в сочетании с пероксидными инициаторами на РП ММА, в том числе при достаточно низких для данного процесса температурах от +5 до -4 °С [107]. Авторами было установлено, что ФЦ, титаноцен дихлорид, цирконоцен дихлорид ускоряют распад ПБ, тем самым увеличивая скорость инициирования, что приводит к уменьшению значений M_n и уширению ММР полимера. Важно отметить и увеличение степени синдиотактичности ММА до 77% в присутствии МЦ, что свидетельствовало о возможно прямом воздействии МЦ на стадию роста цепи.

В работах [108, 109] было выдвинуто предположение о том, что некоторые МЦ способны образовывать комплексы с переносом заряда (КПЗ) с мономером и была предложена их вероятная структура (Рисунок 4).

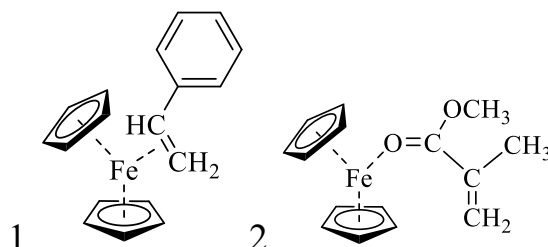


Рисунок 4 – Структуры КПЗ мономеров с МЦ: 1 – Ст с ФЦ; 2 – ММА с ФЦ [109]

Эта идея позволяла отнести радикальные процессы в присутствии координационно-ненасыщенных МК к комплексно-радикальному механизму, теория которого предполагает активацию молекул мономера за счет образования КПЗ.

Однако в работе [110] при помощи расчетов было показано, что в случае ФЦ образование внутрисферных комплексов со Ст и ММА либо нереализуемо в принципе из-за координационной насыщенности, либо сопряжено со значительными энергетическим затратами, а поэтому маловероятно. К тому же в указанных работах не было выявлено существенного перераспределения электронной плотности на координированных молекулах мономеров, в то время как подобная активация играет важную роль в теории комплексно-радикальной полимеризации и имеет место в случае использования кислот Льюиса. Молекула ФЦ также может образовать КПЗ и с молекулами инициатора, в частности имеются данные [110] о том, что возможно образование неустойчивых комплексов с ПБ, роль которых в основном сводится к ускорению распада инициатора. Помимо этого, в работе было выяснено, что образование комплексно связанных радикалов роста во внутренней сфере МЦ не происходит.

В исследовании, представленном в работе [111], авторами отмечен бимодальный характер кривых ММР ПС, полученного в присутствии МЦ (Рисунок 5). Это позволило им выдвинуть гипотезу о существовании двух конкурирующих механизмов роста полимерной цепи. В работе также утверждалось, что в присутствии МЦ в полимеризационной системе наряду с классическим радикальным механизмом роста цепи возможен еще один канал роста через образование координационно-связанных радикалов, рост которых обеспечивается внедрением мономера в цепь по лабильной связи углерод-металл.

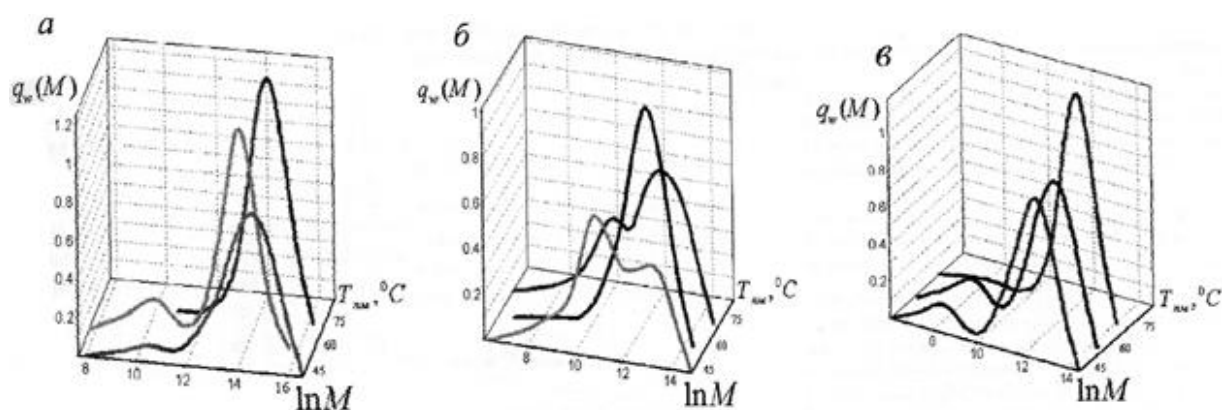


Рисунок 5 – Кривые ММР полимеризации Ст при различных температурах в присутствии разных МЦ: а – Cr_2ZrCl_2 , б – Cr_2Fe , в – Cr_2TiCl_2 [111]

В целом ряде работ [112-115] вышеописанные закономерности протекания полимеризации в присутствии МЦ объясняются реализацией механизма комплексно-радикальной полимеризации. Закладывалось представление о том, что МК образуют комплексы с мономерами и радикалами роста, тем самым меняя их реакционную способность, что в дальнейшем модифицирует процесс полимеризации и получаемый продукт. Это объясняло и проявление описанной в [111] полицентровости, обусловленной тем, что в системе помимо обычных макрорадикалов могут функционировать комплексно-связанные макрорадикалы. Однако механизмом комплексно-радикальной полимеризации не удалось объяснить безобрывность процесса в присутствии МК, отмеченную в работе [116], а также почему полученные полимеры могут инициировать полимеризацию своих и «чужих» мономеров. Так, в работах [117, 118] была впервые продемонстрирована пост-полимеризация виниловых мономеров с использованием «макроинициаторов» полиметилметакрилата (ПММА) и ПС, полученных в присутствии МЦ. Также в работе [118] была показана возможность ПММА, синтезированного в присутствии ФЦ, запускать полимеризацию классического ионно-координационного мономера, такого как гексен-1, что говорило о возможной реализации механизма координационного роста цепи. Пост-полимеризация может протекать и на сополимерах, полученных в присутствии МК. Так, в работе [119] было показано, что сополимеры ММА-Ст, бутилметакрилат (БМА)-Ст, Ст-АН,

полученные в присутствии карбонильных МК железа, были способны возбуждать полимеризацию Ст. При этом процесс пост-полимеризации протекал быстрее именно на сополимерах, а не на гомополимерном «макроинициаторе». Казалось бы, подобные возможности можно объяснить в рамках механизма «псевдоживой» полимеризации. Однако в работе [118] акцентируется внимание на том, что при ингибировании 3% масс. гидрохинона (HQ) пост-полимеризация ММА, синтезированного в присутствии ФЦ, начинается сразу, минуя индукционный период, характерный для обычной радикальной полимеризации, результатом чего стала конверсия мономера на 50% за 300 часов. Такая динамика резко контрастирует с классическим радикальным процессом (включая «псевдоживую» полимеризацию), где добавление HQ эффективно ингибирует процесс. Так, в контрольном эксперименте РП ММА была полностью подавлена тем же количеством ингибитора и наблюдался индукционный период в течение 280 часов до начала процесса.

Теоретическая интерпретация процессов, протекающих в полимеризационной системе с добавлением металлокомплексных добавок, была сформирована на основе результатов квантовохимического моделирования в работе [110]. На примере радикально инициируемой полимеризации Ст и ММА в присутствии МЦ был представлен новый механизм — РКП. Концепция данного механизма состоит в том, что процесс РП в присутствии координационно-ненасыщенных МК протекает по двум каналам формирования макромолекул: свободно-радикальному и координационному (за счет роста цепи в координационной сфере металла на координационных АЦ). Координационные АЦ образуются непосредственно в реакционной среде (*in situ*) в ходе превращений протекающих с участием молекул мономера, радикалов роста и МЦ. При этом многостадийный процесс формирования АЦ проходит одновременно со свободнорадикальным ростом цепи, но требует преодоления более высоких энергетических барьеров, чем процессы с участием свободнорадикальных АЦ. Основным условием для вышеописанного процесса является смещение или элиминирование лигандов, связанных с атомом металла МЦ, приводящее к

высвобождению вакансий в его координационной сфере. Это открывает возможность для последующей координации молекул мономера или растущих цепей. Для того чтобы АЦ (Рисунок 6) функционировали, необходима определенная пространственная организация полимерных цепей и мономера, координированных по металлу, чтобы те могли взаимодействовать друг с другом (координационный рост). Если вышеописанные условия не выполняются, то координационный канал не реализуется, что было показано автором для МК, содержащего макроциклический порфириновый лиганд [110].

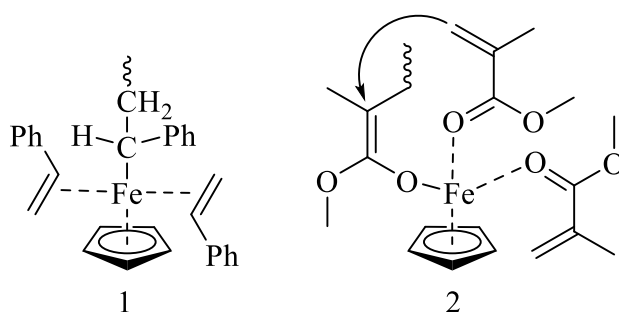


Рисунок 6 – Структуры АЦ мономеров: 1 – Ст с ФЦ; 2 – ММА с ФЦ [110]

Характерной особенностью как для «псевдоживой» РП, так и для РКП является установление равновесия между активными и «спящими» цепями. В случае РКП «спящими» цепями могут выступать структуры АЦ, стабилизированные координационным взаимодействием мономеров с металлоценовым центром (аналог спиновой ловушки в OMRP). Однако ключевым отличием является то, что при радикально-координационном механизме «спящие» цепи могут участвовать в росте цепи, а в «псевдоживой» РП нет. Также проглядываются сходства координационного механизма роста цепи с механизмами координационно-радикальной и координационно-ионной полимеризации, так как во всех случаях акты процесса протекают в координационной сфере переходного металла, который в свою очередь стабилизирует растущую цепь, активирует мономер и обеспечивает возможность стереорегулирующего контроля. Но есть и различия: так, в АЦ координационно-радикальной полимеризации неспаренный электрон всегда локализован на растущей полимерной цепи, а перенос спиновой

плотности на атом металла отсутствует. Тогда как в рассчитанных автором [110] структурах АЦ, неспаренный электрон локализован на атоме металла, либо отсутствует.

Действительно, несмотря на сходства с другими контролируруемыми механизмами полимеризации, РКП является самостоятельным направлением, что проявляется в существенных отличиях, как в строении АЦ, так и в способности повлиять на реакционную способность радикалов роста и молекул мономера при вхождении в координационную сферу атома переходного металла. Важно отметить, что структура АЦ во многом зависит от строения мономера. Так же от этого зависит механизм элементарного акта внедрения мономера в реакции роста цепи. Было показано, что характер взаимодействия полимерных цепей и молекул мономера («координация-внедрение» или «координация-присоединение») с ФЦ разный для неполярного Ст и полярного ММА. Ст координируется по вакансии двойной связью $C=C$, а с радикалом роста Ст образуются ковалентные связи металл-углерод. Молекулы ММА и его радикалы роста координируются карбонильной группой. Энтальпии активации координационного роста цепи в сфере атома железа также отличаются для разных видов мономеров. Так, для ПС она составляет 98.6 кДж/моль, что более чем в 3 раза выше (30.3 кДж/моль) энергии активации свободно-радикального роста цепи. ПММА же наоборот имеет более близкое значение энтальпии активации 14.9 кДж/моль координационного роста цепи к свободно-радикальному (19.7 кДж/моль). Стоит отметить, что практически все стадии процесса на пути образования АЦ носят эндотермический характер (Схемы 8-9).

полимерных цепей в АЦ будут преобладать те или иные последовательности звеньев в цепи.

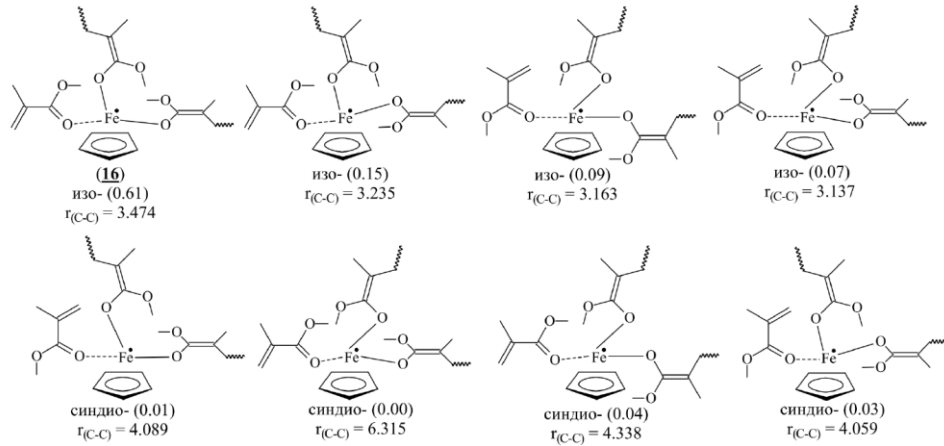


Рисунок 7 – Возможные конфигурации АЦ типа $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{MMA})(\text{R})_2$ и значения их заселённостей, а также расстояния между взаимодействующими атомами С (в Å) [110]

Исходя из представленных на рисунке 7 конфигураций можно сделать вывод, что в этом типе АЦ преимущественно будет формироваться синдиотактический полимер. Повышение синдиотактичности ММА в присутствии ФЦ констатировалось в работах [103-105, 117, 119].

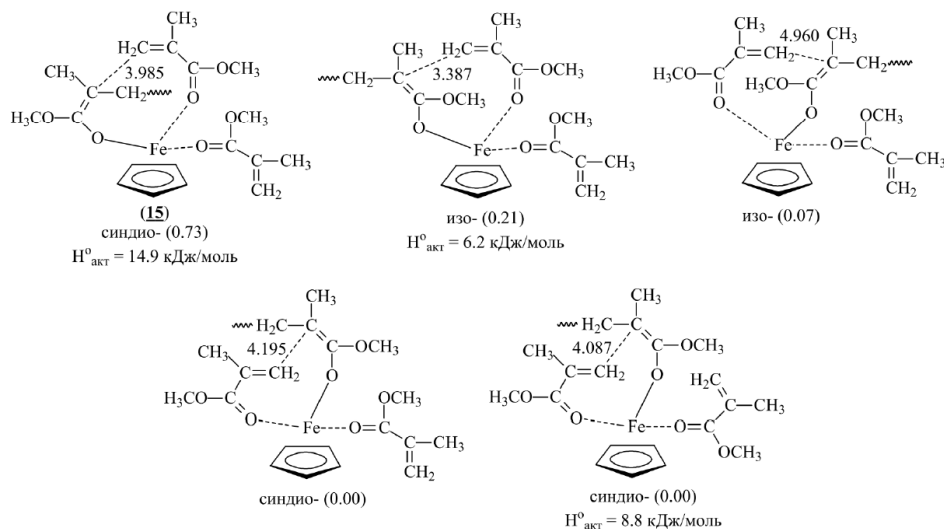


Рисунок 8 – Возможные конфигурации АЦ типа $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{MMA})_2(\text{R})$. Приближение РВЕ/3 ζ . Термодинамические характеристики представлены в кДж/моль. В скобках указаны значения заселённостей состояний [110]

Однако из представленных на рисунке 8 конфигураций можно сделать вывод, что для такого типа АЦ превалируют структуры, на которых будут преимущественно формироваться изо-последовательные звенья полимерной цепи. Это отмечено в работах [103-105, 119, 120], где оценены не только содержание тех или иных конфигурационных изомеров в цепях ПММА, но и их относительные изменения в случае формирования полимера в присутствии МК.

Совокупность экспериментальных и квантовохимических данных, накопленных в литературе, позволяет чётко разграничить РКП и другие методы КРП. Однако детально изучены механизмы РКП лишь для Ст и ММА, хотя потенциальная возможность протекания таких процессов показана и для ряда других мономеров, способных полимеризоваться по классическому радикальному механизму. На это косвенно указывают результаты по использованию сополимеров ММА-Ст, БМА-Ст, в которых могут присутствовать два типа АЦ (двух мономеров), в качестве полимерных катализаторов пост(со)полимеризации [119]. Вдобавок другие мономеры могут повести себя в РКП иначе. Таким образом, включение в рассмотрение более широкого круга мономеров, особенно мономеров, содержащих другие виды функциональных групп, представляется очень важным. Соответственно целью данной работы явилась разработка теоретически обоснованных представлений о механизме радикально инициированной полимеризации для ряда других отличающихся по строению от вышеуказанных мономеров: ВХ, АХ и АН в присутствии ФЦ в соответствии с представлениями РКП квантовохимическим моделированием и дальнейшим экспериментальным подтверждением.

1.4 Заключение по литературному обзору

Обзор литературы показывает, что имеется множество работ, в которых исследовано влияние различных соединений металлов на процессы свободно-радикальной полимеризации, от простых солей кислот Льюиса до металлокомплексов и металлоорганических соединений. В этих исследованиях был

сформулирован целый ряд гипотез о механизмах процессов, протекающих в присутствии тех или иных металлосодержащих соединений, объясняющих изменение характера полимеризации и характеристик полимеров, получаемых в их присутствии.

В процессах КРП ATRP и OMRP роль металлосодержащих соединений сводится исключительно к контролю обрыва и реиницирования «спящих» цепей, при этом механизм роста цепи по-прежнему остается свободно-радикальным. Соответственно влияние металлосодержащих соединений заключается лишь в регулировании молекулярно-массовых характеристик и топологии полимерных цепей.

Аналогичным образом трактуется роль металлосодержащих соединений (кислот Льюиса) в комплексно-радикальной полимеризации, где процесс связан с изменением реакционной способности мономеров и радикалов, но механизм роста цепи по-прежнему рассматривается как свободно-радикальный. В то же время в процессах комплексно-радикальной полимеризации впервые высказаны предположения о возможности протекания реакции роста в координационной сфере соединений металлов, где происходит взаимодействие радикалов роста и мономера по свободно-радикальному механизму.

Некоторые специфические явления, обнаруженные при каталитических количествах возбuditеля, привели к представлениям о том, что координационный комплекс, в котором происходит радикальный рост цепи, может постоянно присутствовать на концах макромолекулы. Вместе с тем, следует особенно обратить внимание, что формирование таких комплексов всегда рассматривается в отношении координационно-ненасыщенных соединений металлов, кислот Льюиса, металлокомплексов, металлоорганических соединений. Влияние координационно-насыщенных соединений металлов в эти представления не укладывается, хотя в КРП была рассмотрена возможность использования в качестве агента ATRP координационно-насыщенного цирконодихлорида. При этом строение комплекса не оказало влияние на процесс, поскольку реакция проходит за счет передачи атома Cl от этого металлокомплекса к растущей цепи.

Обсуждаемые механизмы полимеризации не следует рассматривать отдельно от особенностей строения образующихся полимеров, а именно молекулярно-массовых характеристик и структуры цепей. Более того, в этом состоит одна из целей реализации комплексно-радикальной полимеризации и КРП, поскольку позволяет значительно влиять на структуру полимеров, а также влиять на молекулярно-массовые характеристики (сужение ММР и рост ММ по механизму безобрывных процессов), а также возможность регулировать архитектуру макромолекул (синтез блок и привитых сополимеров). Однако это не исчерпывает всех особенностей полимеров, которые образуются в присутствии металлосодержащих соединений. В частности, при обсуждении роли координационно-насыщенных металлоценовых соединений в процессах радикальной полимеризации многократно отмечалось изменение стереорегулярности цепей акриловых полимеров, чего не фиксировалось в других процессах. Все это привело к формированию новых представлений о возможностях координационно-насыщенных металлокомплексов регулировать процесс радикально-инициируемой полимеризации. Стоит отметить, что данная концепция еще недостаточно развита в плане количества изученных объектов (ММА, Ст), поэтому исследование механизма РКП для более широкого круга мономеров различной природы является приоритетным направлением. Соответственно становится актуальной задача целенаправленной разработки теоретически обоснованных представлений о механизме радикально инициированной полимеризации в присутствии МЦ для виниловых мономеров с другими функциональными группами (ВХ, АН) и мономерами аллильного ряда (в частности АХ), при помощи квантовохимического моделирования и экспериментального подтверждения на примере РКП в присутствии ФЦ.

ГЛАВА 2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Методика проведения квантово-химических расчетов

Квантово-химические расчеты проводились в программном комплексе Priroda 17 [121, 122]. Был использован функционал плотности Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [123] и сжатые орбитальные базисные наборы функций гауссового типа: (5s1p)/[3s1p] для атомов H, (11s6p2d)/[6s3p2d] для атомов C, (15s11p2d)/[10s6p2d] для атомов Cl, (11s6p2d)/[6s3p2d] для атомов N. Вспомогательные базисы представляют собой несжатые наборы функций гауссова типа размера (5s2p) для H, (10s3p3d1f) для C, (14s3p3d1f1g) для Cl, (10s3p3d1f) для N. Комбинация функционала плотности PBE и базиса тройного валентного расщепления 3 ζ корректно воспроизводит геометрические и энергетические характеристики молекулы ФЦ, а также Cl и N содержащих молекул, что было продемонстрировано в ряде работ [124-129], подбор метода в данной работе представлен в разделе 2.2.

Оптимизация строения исследуемых структур проводилась без ограничения на симметрию. Для поиска переходных состояний и продуктов реакций проводилось сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции с последующей оптимизацией геометрических и энергетических параметров найденных структур стационарных точек для температуры 298.15 К. Идентификация типа стационарной точки (минимум, седловая точка) проводилась путем расчета матрицы вторых производных полной энергии системы по всем нормальным координатам (гессиана). Наличие в гессиане одной соответствующей мнимой частоты и верный расчет IRC (Internal Coordinate Reaction) являлись доказательством истинности переходного состояния.

Для анализа волновых функций исследуемых систем применялся программный пакет Multiwfn [130, 131]. Для получения файлов Multiwfn стационарные точки рассчитывали в программном пакете Gaussian 09 функционал TPSS базисный набор TZVP (выбор обоснован в апробации расчетных методов).

Для исследования и описания характеристик связей использовались приведенные ниже методы. AIM анализ [130-134] был задействован для оценки влияния водородных связей в АЦ, прочность этих связей рассчитывалась с использованием аппроксимирующего уравнения [134]: $BE \left(\frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \right) = -223.08 * p_BCP(\text{a. e.}) + 0.7423$, где BE - энергия связи, p_BCP – электронная плотность в критической точке связи, -223.08 коэффициент регрессии, 0.7423 константа для линейного уравнения регрессии. Метод локализованных орбиталей LMO (локализация орбиталей по методу Пипека-Мезея) [130, 135] для оценки их вклада, дескрипторы порядка связи FBO (fuzzy bond order) и IBSI (intrinsic bond strength index) [131, 136, 137] для оценки прочности и характера связей в молекулах. Анализ ВЗМО и НСМО проводился [130] с целью предварительной оценки реакционной способности и стабильности соединений, для этого рассчитывается разница энергий между ВЗМО и НСМО, так называемое значение зазора НОМО- LUMO (ΔE_{H-L}) [138-140]. Высокое значение ΔE_{H-L} для молекулы связано с низкой реакционной способностью и высокой стабильностью, тогда как чем ниже значение ΔE_{H-L} , тем выше реакционная способность молекулы, как это было показано в работе [141]. В том числе параметр ΔE_{H-L} широко используется для изучения МЦ и их производных, таких как ФЦ и кобальтоцен [142], титаноцен дихлорид [143], никелоцен [144], цирконоцен дихлорид [145].

Заряды и спиновые плотности были рассчитаны по методу Хиршфельда [130]. Для визуализации результатов расчетов использовались программы ChemCraft Lite и VMD.

2.2 Апробация расчетных методов

МЦ и их производные исследовались сочетаниями функционалов и базисных наборов: PBE/3 ζ [146-148], B3LYP/6-31+G(d,p) [149], B97D3/6-311+G(d,p) [150], M06L/ cc-Pvtz [151], TPSS/TZVP [152], TPSS/def2-TZVP [153], M06-2X/def2-TZVP [154], дополнительно для учета дисперсионных

взаимодействий вводилась полуэмпирическая поправка Гримме с затуханием по Бекке-Джонсону (GD3BJ) [155, 156]. Ранее квантовохимическое исследование процессов РКП проводилось с применением лишь следующих функционалов и базисных наборов: PBE/3 ζ в программном комплексе Priroda 06, B3LYP/ 6-31+G(d,p) и TPSS/TZVP в программе Gaussian 09. Однако на сегодняшний день используется более широкая линейка функционалов и базисных наборов для описания геометрии и энергетических характеристик взаимодействий МЦ. Поэтому для того, чтобы получить достоверные теоретические данные, которые согласуются с экспериментальными, нами было проведено методологическое исследование и рассмотрены вышеописанные методы в приближении теории функционала плотности.

Первоначально изучена адекватность воспроизведения геометрических параметров и энергетических характеристик изучаемых систем на примере ФЦ и мономеров (Таблица 1). Сравнивались длины связей С-Н, С-С, С-Fe, Fe-Н, а также первый потенциал ионизации (вертикальный) молекулы ФЦ с экспериментальными значениями, найденными в литературе [157, 158]. В случае молекул мономеров с литературными данными [159, 160] сравнивались лишь длины связей С-Н, С-С, С-гетероатом.

Таблица 1 – Сравнение длин связей (в Å) и вертикальных первых потенциалов ионизации (в кДж/моль) ФЦ, рассчитанных различными методами, с экспериментальными данными

Параметр	PBE/ 3 ζ	B3LYP/ 6-31+G(d,p) ^a	B97D3/ 6-311+G(d,p) ^a	M06L/ cc-Pvtz ^a	TPSS/ TZVP ^a	TPSS/ def2- TZVP ^a	M06- 2X/ def2- TZVP ^a	Эксперимент
С-Н	1.086	1.082	1.084	1.078	1.082	1.082	1.079	1.110 [157]
С-С	1.434	1.429	1.434	1.423	1.434	1.432	1.419	1.430 [157]
С-Fe	2.051	2.070	2.048	2.026	2.047	2.038	2.045	2.050 [157]
Fe-Н	2.823	2.829	2.816	2.794	2.818	2.808	2.805	2.810 [157]
IP ₁	664.94	684.40	752.37	680.94	647.00	638.61	637.71	647.42 [158]

^aРасчеты выполнялись в программе Gaussian 09 [161]

Длины связей молекулы ФЦ адекватно описываются всеми примененными методами, однако наибольшие различия по сравнению с длинами, рассчитанными методом электронной дифракции [157], наблюдаются при использовании метода M06L/cc-Pvtz и M06-2X/ def2-TZVP.

Первые потенциалы ионизации, рассчитанные в вертикальном приближении, отличаются от экспериментальных данных в большей степени, нежели геометрические параметры. При этом наиболее близкие к экспериментальным [158] значения обеспечивают методы PBE/3 ζ и TPSS/TZVP, а расчет методом B97D3/6-311+G(d, p) приводит к неадекватно завышенным значениям.

В случае ВХ (Таблица 2) длины связей в молекуле адекватно описываются всеми представленными методами, кроме функционалов M06-L и M06-2X, в которых наблюдаются наибольшие отклонения от данных, найденных в литературе, за исключением связи углерода с хлором. Что же касается молекулы АН (Таблица 2), то наибольшие отклонения от экспериментальных значений дают такие функционалы, как B3LYP, M06-L и M06-2X, остальные же приводят к практически полному совпадению геометрии молекулы с экспериментально найденной.

Таблица 2 – Сравнение длин связей (в Å) молекул мономеров ВХ и АН, рассчитанных различными методами, с экспериментальными данными

Параметр	PBE/ 3 ζ	B3LYP/ 6-31+G(d,p) ^a	B97D3/ 6-311+G(d,p) ^a	M06L/ cc-Pvtz ^a	TPSS/ TZVP ^a	TPSS/ def2- TZVP ^a	M06- 2X/ def2- TZVP ^a	Эксперимент
ВХ								
C1-C2	1.330	1.329	1.331	1.319	1.327	1.327	1.316	1.332 [б]
C1-H2	1.089	1.085	1.087	1.079	1.086	1.085	1.082	1.078 [б]
C1-H3	1.088	1.084	1.086	1.079	1.084	1.084	1.082	1.090 [б]
C2-H1	1.088	1.083	1.086	1.079	1.084	1.084	1.082	1.079 [б]
C2-Cl	1.750	1.751	1.751	1.729	1.758	1.742	1.729	1.726 [б]
АН								
C1-C2	1.342	1.335	1.345	1.330	1.340	1.339	1.326	1.339 [в]
C2-C3	1.426	1.427	1.428	1.417	1.426	1.426	1.422	1.426 [в]
C1-H1	1.088	1.082	1.087	1.079	1.085	1.085	1.082	1.086 [в]
C1-H2	1.088	1.083	1.088	1.080	1.085	1.085	1.082	1.086[в]

Параметр	PBE/ 3 ζ	B3LYP/ 6-31+G(d,p) ^a	B97D3/ 6-311+G(d,p) ^a	M06L/ cc-Pvtz ^a	TPSS/ TZVP ^a	TPSS/ def2- TZVP ^a	M06- 2X/ def2- TZVP ^a	Эксперимент
АН								
C2-H3	1.089	1.085	1.090	1.083	1.088	1.087	1.085	1.086[в]
C3-N	1.166	1.155	1.166	1.157	1.164	1.162	1.150	1.164[в]

^aРасчеты выполнялись в программе Gaussian 09 [161]; ^b [159]; ^в [160]

Таким образом, наиболее подходящими для использования представляются методы PBE/3 ζ (в Priroda 17), а также B3LYP/6-31+G(d, p) и TPSS/TZVP (в Gaussian 09).

Чтобы определить, какой из выбранных методов наиболее точен в воспроизведении энергетических характеристик молекул мономеров, было проведено моделирование реакции гидрирования ВХ (как представителя С1-содержащих мономеров) и полимеризации АН. В качестве энергетических характеристик сравнения были выбраны тепловые эффекты реакции. Сравнение с найденными в литературе тепловыми эффектами, полученными экспериментально [162, 163], приведено в таблице 3.

Таблица 3 – Тепловые эффекты реакций (в кДж/моль) ВХ и АН, рассчитанные различными методами в сравнении с экспериментальными величинами

Метод	АН	
	ΔH°, кДж/моль	
PBE/3 ζ	-136.8	-71.2
B3LYP/6-31+G(d, p)	-135.6	-71.2
B97D3/6-311+G(d, p)	-122.7	-58.8
M06L/cc-Pvtz	-144.7	-73.9
TPSS/TZVP	-135.6	-56.02
TPSS/def2-TZVP	-133.2	-71.7
M06-2X/def2-TZVP	-135.7	-91.4
Эксперимент	-144.6 [162]	-76.0[163]

Из представленных выше данных видно, что наиболее точно воспроизводят энергетику реакций мономеров методы PBE/3 ζ , B3LYP/6-31+G(d, p) и M06L/cc-Pvtz, при этом третий наиболее близок к эксперименту. Однако высокая точность

метода M06L/cc-Pvtz требует увеличения времени расчета в ~10 раз по сравнению с PBE/3 ζ , что делает использование метода M06L/cc-Pvtz нерациональным, так как в работе исследуются механизмы с большим количеством реакций.

2.3 Выбор модели радикала

Для моделирования полимерных радикалов неопределенной длины использовались частицы $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\cdot\text{CHCl}$ (ПВХ \cdot), $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\cdot\text{CH-CH}_2\text{Cl}$ (ПАХ \cdot) и $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\cdot\text{CH-CN}$ (ПАН \cdot), в которых конец растущей цепи имитируется метильной группой. Адекватность такого подхода была продемонстрирована в работах [110, 164]. Авторы справедливо указывают на то, что использование радикалов меньшего размера не позволяет учесть влияние стерических препятствий, создаваемых концом растущей цепи. Использование радикалов большей длины, например, составленных из двух мономерных звеньев, не приводит к существенным изменениям в энергетических характеристиках реакций, рассмотренных в соответствующих работах.

В таблицах 4-6 приведены энергетические характеристики реакций присоединения модельных радикалов ВХ, АХ и АН разного строения к циклопентадиенильному кольцу молекулы ФЦ.

Таблица 4 – Тепловые эффекты и энтальпии активации реакций (в кДж/моль) присоединения нескольких модельных ПВХ-радикалов к циклопентадиенильному кольцу ФЦ

Модельный радикал	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль
$\text{H-CH}_2\text{-C}\cdot\text{HCl}$	29.9	-48.4
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\cdot\text{HCl}$	35.1	-38.3
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\cdot\text{HCl}$	35.1	-38.2
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-C}\cdot\text{HCl}$	32.9	-45.8

Таблица 5 – Тепловые эффекты и энтальпии активации реакций (в кДж/моль) присоединения нескольких модельных ПАХ-радикалов к циклопентадиенильному кольцу ФЦ

Модельный радикал	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль
$\text{H-CH}_2\text{-C}^\cdot\text{H-CH}_2\text{Cl}$	26.6	-37.0
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}^\cdot\text{H-CH}_2\text{Cl}$	35.5	-27.2
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}^\cdot\text{H-CH}_2\text{Cl}$	32.9	-31.9
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{-CH}_2\text{-C}^\cdot\text{H-CH}_2\text{Cl}$	39.9	-29.0

Таблица 6 – Тепловые эффекты и энтальпии активации реакций (в кДж/моль) присоединения нескольких модельных ПАН-радикалов к циклопентадиенильному кольцу ФЦ

Модельный радикал	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль
$\text{H-CH}_2\text{-C}^\cdot\text{HCN}$	28.6	-19.9
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}^\cdot\text{HCN}$	30.8	-20.9
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}^\cdot\text{HCN}$	31.0	-20.5
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CN})\text{-CH}_2\text{-C}^\cdot\text{HCN}$	31.0	-20.6

Видно, что увеличение длины алкильного заместителя в радикале не оказывает заметного влияния на энергетические характеристики реакции, типичной для механизма РКП.

2.4 Расчет энергетических параметров реакций

Абсолютные энтальпии соединений рассчитывались из полной энергии E_{tot} при учете энергии нулевых колебаний ε_{ZVP} и термических поправок к энтальпии H_{corr} (Формула 1):

$$H^\circ_{298.15} = E_{tot} + \varepsilon_{ZVP} + H_{corr} \quad (1)$$

Тепловые эффекты (ΔH°) и энтальпии активации реакций (ΔH^\ddagger) рассчитывались по соответствующим формулам 2 и 3:

$$\Delta H^\circ = \sum_{\text{продукты}} H^\circ - \sum_{\text{реагенты}} H^\circ \quad (2)$$

$$\Delta H^\ddagger = H^\circ_{TS} - \sum_{\text{реагенты}} H^\circ \quad (3)$$

Расчеты в настоящей работе выполнены в газовой фазе. Основанием для такого выбора послужило то, что энергетические характеристики реакций, рассчитанные в газовой фазе и в растворителе отличаются незначительно. Это было подтверждено проведением тестовых расчетов без и с учетом влияния растворителя в рамках модели поляризованного континуума (PCM). Расчеты были проведены в программе Gaussian 09 как в виде единичного расчета энергии структуры, оптимизированной в программе Priroda, так и с оптимизацией геометрии в самой программе Gaussian 09.

В качестве растворителя для АН выбран ДМФА. Так как в базе растворителей для метода PCM в Gaussian 09 нет ВХ, была предпринята попытка добавить собственный растворитель при помощи добавления к ключевому слову SCRF следующих параметров *solvent=generic,read*, а также добавления в конец входного файла через одну пустую строку после завершения объявления координат атомов системы следующих параметров:

$$eps=10.5$$

$$epsinf=1.97290116$$

$$vmol=37.647$$

$$density=0.008777948$$

где *eps* – это статическая диэлектрическая проницаемость растворителя,

epsinf – оптическая диэлектрическая проницаемость растворителя, равная квадрату показателя преломления растворителя,

vmol – объем молекулы растворителя, рассчитываемый в Gaussian 09 при добавлении ключевого слова *volume* во входной файл,

density – плотность растворителя, выраженная в количестве частиц в кубическом ангстреме (D), и рассчитанная как

$$D = \frac{\rho}{(1.66 * M_r)} \quad (4)$$

Как видно по данным из таблицы 7, учет влияния растворителя в приближении PCM незначительно влияет на рассчитанные энергетические

характеристики реакции присоединения модельных радикалов ВХ(R[•]) и АН (R[•]) к Ср-кольцу ФЦ.

Таблица 7 – Энергетические характеристики реакции (в кДж/моль) R[•] + Fc → Fc[•]-R (без учета / с учетом растворителя) для ВХ и АН

Метод	ВХ		АН	
	ΔH^\ddagger	ΔH°	ΔH^\ddagger	ΔH°
С оптимизацией в Gaussian 09				
B97D3/6-311+G(d,p)	12.7/14.2	-58.2/-58.9	19.6/19.8	-27.8/-21.9
B3LYP/6-31+G(d, p)	58.6/60.0	-37.1/-37.6	62.2/62.7	-14.67/-10.5
M06L/cc-pVTZ	36.6/37.8	-41.5/-42.6	46.7/47.3	-10.5/-7.05
TPSS/TZVP	44.6/46.4	-25.7/-26.0	48.3/48.8	-5.8/-6.1
TPSS/def2-TZVP	25.8/27.0	-34.8/-33.4	31.1/31.7	-12.2/-10.7
M06-2X/def2-TZVP	31.7/35.2	-82.9/80.9	6.5/5.3	-66.1/-63.5
Единичный расчет в Gaussian 09				
B97D3/6-311+G(d,p)	9.2/10.9	-59.3/-58.8	14.6/14.8	-29.9/-26.2
B3LYP/6-31+G(d, p)	59.8/61.6	-30.9/-30.4	62.9/63.9	-9.2/-6.4
M06L/cc-pVTZ	29.8/31.2	-47.0/-47.3	38.7/39.2	-17.1/-13.8
TPSS/TZVP	40.4/42.2	-26.6/-26.0	43.0/43.4	-1.4/2.2
TPSS/def2-TZVP	10.4/9.1	-34.8/-33.4	14.0/12.4	-12.2/-10.7
M06-2X/def2-TZVP	18.5/16.7-	-81.8/-80.9	6.9/6.2	-66.2/-62.5
В Priroda 17				
PBE/3 ζ	35.1/-	-38.9/-	30.82/-	-20.94/-

Учет влияния растворителя незначительно меняет значения энергетических характеристик реакции. Таким образом, дальнейшие вычисления можно проводить в газовой фазе без необходимости смены метода/программы.

2.5 Экспериментальная часть

Исходные реагенты

Мономеры. В работе использовались следующие мономеры: ММА, Ст, АХ, АН. Очистка мономеров проводилась с использованием стандартных методик [139]. Чистота мономеров контролировалась по показателю преломления (коэффициенту рефракции) и с использованием метода ЯМР ¹Н-спектроскопии.

Физико-химические параметры мономеров после очистки соответствовали эталонным данным из справочной литературы.

ММА ($T_{\text{кип}} = 48.0^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1.4130$; $d_4^{20} = 0.941$ г/мл);

Ст ($T_{\text{кип}} = 69.0^{\circ}\text{C}$ при 50 мм рт. ст.; $n_D^{20} = 1.5468$; $d_4^{20} = 0.906$ г/мл);

АХ ($T_{\text{кип}} = 45.0^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1.4135$; $d_4^{20} = 0.939$ г/мл);

АН ($T_{\text{кип}} = 77.0^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1.3914$; $d_4^{20} = 0.8064$);

Инициаторы. ПБ и ДАК дважды перекристаллизовывали из метанола [165], остаточную влагу удаляли путем сушки при комнатной температуре в вакууме до постоянного значения массы.

Металлокомплекс. ФЦ является коммерческим продуктом фирмы Sigma-Aldrich (США) и был использован без предварительной очистки (чистота 98%).

Ингибитор. В качестве ингибитора использовался гидрохинон (HQ) марки х.ч.

Растворители. В работе использовались следующие растворители: метанол, хлороформ, диметилформамид. Очистка растворителей производилась по стандартным методикам, температуры кипения соответствовали справочным данным [166].

Метанол ($T_{\text{кип}} = 64.7^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1.3288$; $d_4^{20} = 0.791$ г/мл);

Хлороформ ($T_{\text{кип}} = 61.2^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1.4467$; $d_4^{20} = 1.498$ г/мл);

ДМФА ($T_{\text{кип}} = 153.0^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1.4305$; $d_4^{20} = 0.795$ г/мл).

2.6 Гомополимеризация. Сополимеризация. Анализ кинетики

2.6.1 Гомополимеризация акрилонитрила в присутствии ферроцена

Гомополимеризацию АН проводили путем загрузки в ампулу расчетных количеств растворителя (ДМФА), мономера (АН), инициатора (ДАК) и ФЦ, после чего ампулу подвергали дегазации путем трехкратного цикла заморозки в жидком азоте, вакуумирования до остаточного давления ниже 1.3 Па и оттаивания. Для гравиметрического исследования дегазированную ампулу с полимеризационной

смесью помещали в термостат и подвергали термостатированию заданное время. По истечении этого времени ампулу извлекали из термостата и охлаждали, после чего из нее в избыток дистиллированной воды высаживали полимер. Проводили очистку от остаточных примесей промыванием полимера дистиллированной водой и метанолом, затем образец сушили под вакуумом до постоянной массы. Выход определяли гравиметрически. Степень превращения x рассчитывали по формуле 5:

$$x = \frac{m(\text{полимера})}{m(\text{мономера})} \times 100 \quad (5)$$

2.6.2 Сополимеризация метилметакрилата и стирола с аллилхлоридом

Сополимеризацию ММА-АХ и Ст-АХ проводили в массе по аналогичной методике: смесь мономеров, инициатор (ПБ) и ФЦ загружали в ампулы, подвергали дегазации путем трехкратного повторения циклов заморозки, вакуумирования и оттаивания. После этого ампулы запаивали и подвергали термостатированию при заданной температуре (погрешность температурного режима составляет 0.1 °С). Кинетику расходования мономера определяли дилатометрически. Степень превращения x рассчитывали по формуле 6:

$$x = \frac{\Delta V}{V_0 k} \times 100\% \quad (6)$$

где V_0 – первоначальный объем мономера, ΔV – его изменение, k – коэффициент контракции [165].

При достижении нужной степени конверсии ампулы охлаждали и сополимеры высаживали в избыток метанола. Проводили несколько циклов очистки сополимеров от остаточных примесей путем растворения в хлороформе и повторном высаживании в метанол, затем образцы сушили под вакуумом до постоянной массы. Выход определяли гравиметрически и дилатометрически. Составы сополимеров определяли по данным ЯМР ^1H -спектроскопии.

2.6.3 Пост-полимеризация

Реакции пост-полимеризации и пост-(со)полимеризации проводили в массе согласно методике гомополимеризации с добавлением в систему полимерного катализатора (ПММА, ПС, ММА-АХ), который представляет из себя полимер или сополимер, полученный на системе ФЦ-ПБ. Для нивелирования радикального канала полимеризации в смесь вводился ингибитор (НҚ), эффективность использования которого для подобных систем была показана в работах [118, 119]. Исследование кинетики данных реакций проводили аналогично обычным радикальным процессам. Для сравнения скоростей пост-полимеризации новых мономерных систем был воспроизведен описанный в других исследованиях эксперимент по пост-полимеризации ММА на макрокатализаторе ПММА, полученном на иницирующей системе ПБ-ФЦ в присутствии 1% масс. НҚ от веса мономера (Рисунок 9).

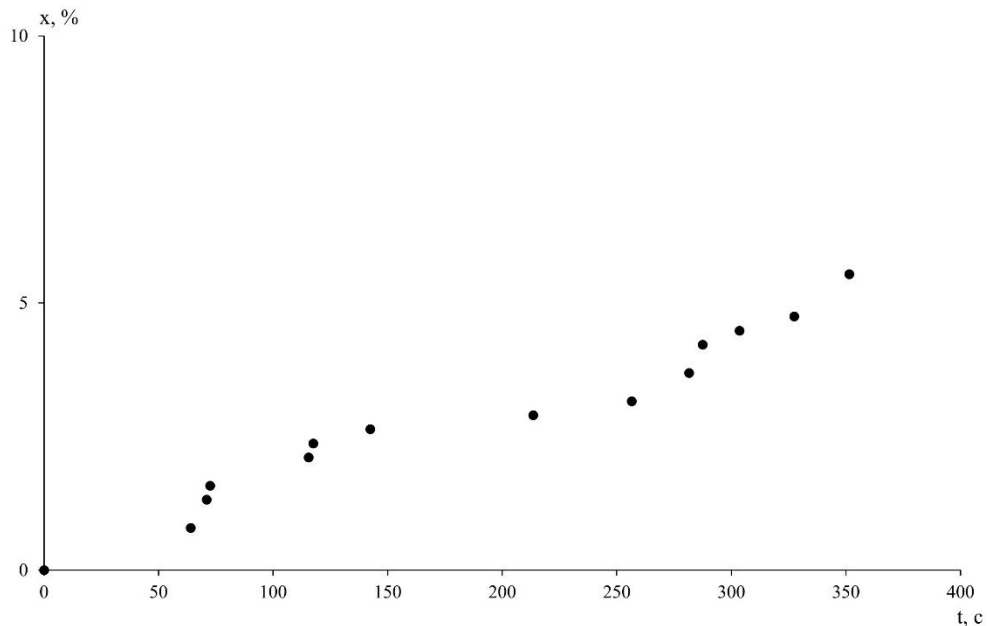


Рисунок 9 – Кинетика пост-полимеризации ММА на ПММА, получен на системе $[ФЦ] = [ПБ] = 1.0 \times 10^{-3}$ моль/л. $T = 60$ °С; Условия пост-полимеризации: $[НҚ] = 1$ % масс.

Кинетические зависимости процесса полимеризации во всех случаях представлены в виде графиков в системе координат конверсия – время. Обработка

экспериментальных данных производилась с использованием программного пакета Microsoft Excel. Погрешность расчета скорости полимеризации на различных участках кинетических кривых составляет 3-5%.

2.6.4 Расчет составов сополимеров методом ЯМР ^1H и ^{13}C

Спектральные исследования проводились на ЯМР-спектрометре Bruker Avance III 500. Для ЯМР-спектрального анализа готовились растворы полимеров в CDCl_3 . В качестве внутреннего стандарта был использован тетраметилсилан. Регистрировали стандартные ЯМР ^1H и ^{13}C , а также двумерные спектры корреляции HMBС и HSQC.

Структура и стереорегулярность (со)полимеров MMA (M1) с AX, (M2) полученных в присутствии системы ФЦ-ПБ, установлена согласно данным ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектров с использованием двумерных корреляционных методик $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HSQC-edited, $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMBС и $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY-DQF. DEPT-редактирование ЯМР спектров $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ позволило провести первичное отнесение сигналов к четвертичным атомам углерода, метиновым, метиленовым, хлорметильным и α -метиловым группам. Положения сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C были локализованы на основании корреляционных кросс-пиков в мультиплетно-редактированном варианте спектра HSQC и подтверждено в HMBС спектре.

Для расчета составов сополимеров по данным ЯМР ^1H спектров использовались следующие формулы:

$$m_1 = \frac{n_2 H_1}{(n_2 H_1 + n_1 H_2)} \quad (7)$$

$$m_2 = \frac{n_1 H_2}{(n_2 H_1 + n_1 H_2)} \quad (8)$$

где m_1 и m_2 – массовые доли мономеров в сополимере, H_1 и H_2 – интегральные интенсивности пиков функциональных групп первого и второго мономеров, n_1 и n_2 количество протонов функциональных групп первого и второго мономеров [167, 168].

Так, для сополимеров ММА-АХ использовали соотношения значений интегральных интенсивностей сигнала протонов метоксильных групп ММА ($\delta = 3.5-3.7$ м.д.) и протонов хлорметильных групп АХ ($\delta = 3.15-3.49$ м.д.)

Расчет производили следующим образом, если $m_1(\text{ММА})$ и $m_2(\text{АХ})$:

$$m_1 = \frac{2H_1}{(2H_1+3H_2)} \quad (9)$$

$$m_2 = \frac{3H_2}{(2H_1+3H_2)} \quad (10)$$

где H_1 и H_2 – значения интегральных высот пиков метоксильной группы ММА и хлорметильных групп АХ соответственно.

Для сополимеров Ст-АХ использовали соотношения значений интегральных интенсивностей сигнала протонов фенильных групп Ст ($\delta_H = 6.3-7.2$ м.д.) и протонов хлорметильных групп АХ ($\delta_H = 3.5-3.7$ м.д.).

Расчет производили следующим образом, если $m_1(\text{Ст})$ и $m_2(\text{АХ})$:

$$m_1 = \frac{2H_1}{(2H_1+5H_2)} \quad (11)$$

$$m_2 = \frac{5H_2}{(2H_1+5H_2)} \quad (12)$$

где H_1 и H_2 – значения интегральных высот пиков фенильной группы Ст и хлорметильных групп АХ соответственно.

Относительная ошибка измерений при определении состава сополимеров с использованием ЯМР-спектров составляет не более 5 %.

2.6.5 Расчет констант сополимеризации

Значение параметров r_1 и r_2 оценивали для начальных степеней превращения с помощью линейных методов Майо-Льюиса [169], Файнмана-Росса [170] и Келена-Тьюдоша [171].

2.6.6 Исследование молекулярных характеристик гомополимера

Оценку средневязкостной ММ ПАН, полученного в присутствии ФЦ и в его отсутствии, осуществляли вискозиметрически [172] при помощи вискозиметра типа Уббелоде. В качестве растворителя использовали ДМФА. Были подобраны такие концентрации раствора полимера, чтобы время истечения растворителя и раствора полимера различалось примерно в 2 раза. На основе полученных данных, согласно известным формулам [173], находили значения характеристической вязкости. Далее из уравнения Марка-Куна-Хаувинка (Формула 13) вычислили значение ММ, используя справочные значения K и α [174].

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (13),$$

где $K = 0.000392$ и $\alpha = 0.75$

2.6.7 Рентгенофлуоресцентный анализ полученных полимеров

Измерения концентрации железа проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре Xenometrix X-Calibur (Израиль), оснащённом кремниевым дрейфовым детектором с термоэлектрическим охлаждением и рентгеновской трубкой мощностью до 4 кВт с Rh-анодом и Be-окном. Перед анализом полученные полимеры измельчали до однородного состояния; масса анализируемой пробы составляла 1 г. Концентрацию Fe определяли методом добавок [175]. Для идентификации железа использовали характеристическую линию Fe K α с энергией 6,40 кэВ. Анализ выполняли в воздушной среде при следующих параметрах: напряжение рентгеновской трубки — 15 кВ, сила тока — 2000 мкА, применялся Ti-фильтр, время накопления спектра составляло 100 с.

ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Радикально-координационная полимеризация хлорсодержащих мономеров в присутствии ферроцена. Квантовохимическое исследование

ВХ и АХ являются хлорсодержащими мономерами, лишь с той разницей, что хлор находится на разном удалении от винильной группы. Однако в случае радикалов АХ хлор может находиться и у аллильной группы из-за возможности формирования радикалов аллильного типа. Вследствие вышеописанных особенностей данных мономеров было проведено их сопоставление в процессах формирования АЦ РКП.

3.1.1 Начальная стадия радикально-координационной полимеризации винилхлорида и аллилхлорида в присутствии ферроцена

3.1.1.1 Взаимодействие мономера с ферроценом

В процессе полимеризации возможны различные взаимодействия между ФЦ и компонентами полимеризационной системы. На начальной стадии полимеризации, когда концентрация мономера максимальна и намного больше концентрации радикалов роста, существует вероятность взаимодействия ФЦ с ВХ и АХ.

При сканировании ППЭ сближения молекул ФЦ и ВХ, ФЦ и АХ было показано, что теоретически такая реакция возможна. По структуре образовавшегося η^2 -комплекса $(\eta^5\text{-Cp})(\eta^3\text{-Cp})\text{Fe}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl})$ (Рисунок 10), видно, что в результате координации происходит смещение одного из Cp-лигандов с изменением типа связи с металлом с η^5 на η^3 . Это смещение объясняет возможность освобождения вакансии в координационной сфере металла для успешной координации молекулы мономера, однако с высоким энергетическим барьером. Высокие энтальпии активации и высокие положительные изменения энтальпии

реакции (Рисунок 10) указывают на то, что координация молекулы мономера по атому железа ФЦ практически невозможна в условиях радикальной полимеризации.

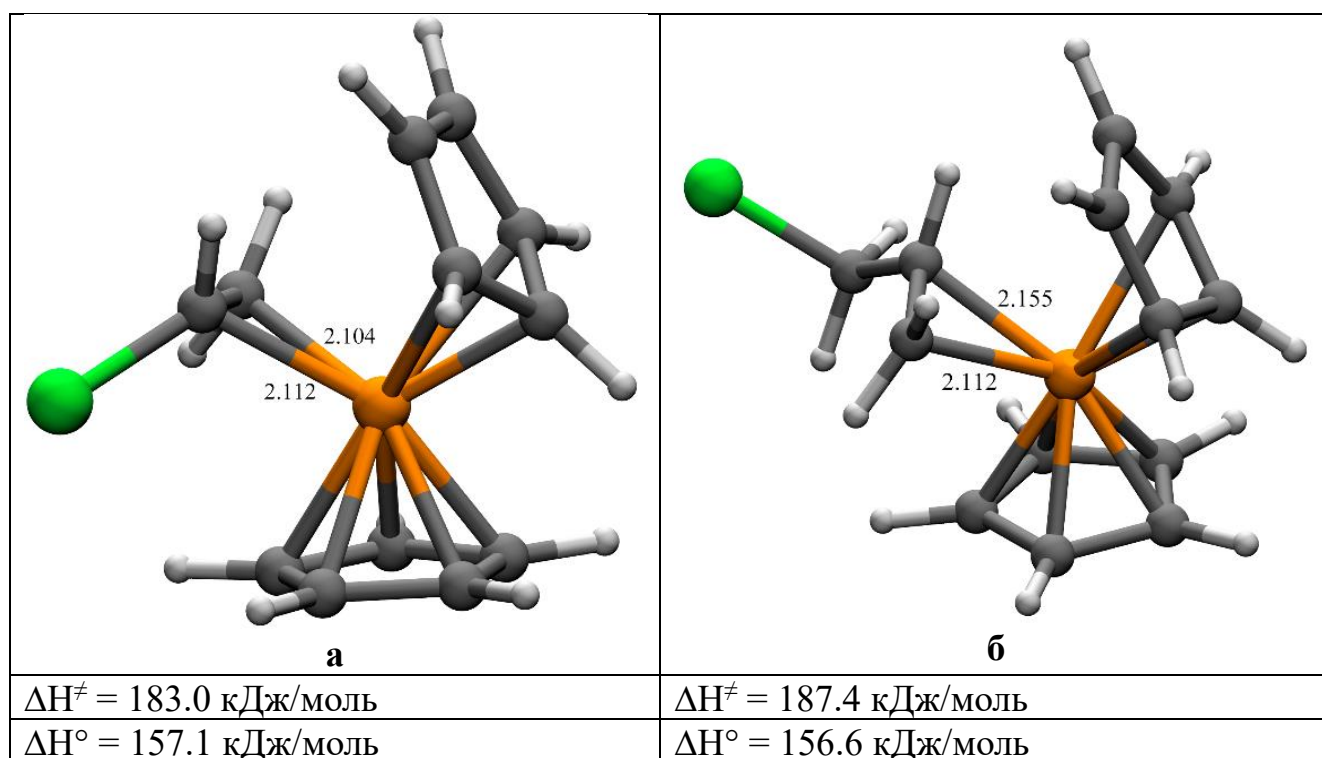


Рисунок 10 – Строение η^2 -комплекса ФЦ с **а**) VX и **б**) AX. Длины связей C-Fe между молекулой мономера и атомом железа указаны в Å

3.1.1.2 Взаимодействие радикалов полимеризационной смеси с ферроценом

В полимеризационной смеси присутствуют различные типы радикальных частиц, включая радикалы, образовавшиеся в результате распада инициатора, а также растущие полимерные радикалы. Предполагается, что реакции с участием различных радикалов с ФЦ конкурируют как между собой, так и с реакциями между радикалами и молекулами мономера (М) (реакциями инициирования и роста цепи). На схеме 10 приведены термодинамические параметры таких реакций для случая инициирования реакции роста цепи изоцианпропильными радикалами, которые образуются при распаде ДАК, и роста цепи VX и AX (результаты по AX из [164]).

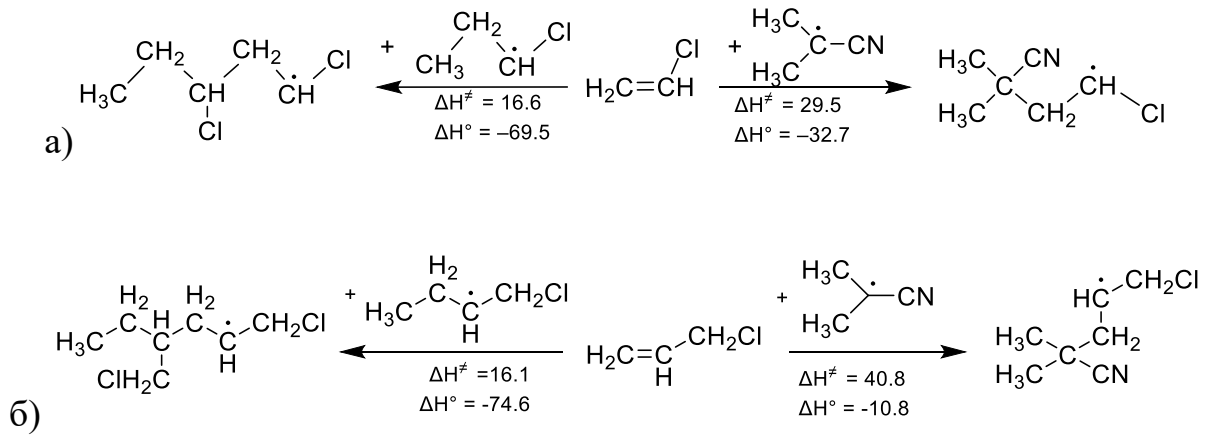


Схема 10 – Иницирование и рост цепи ВХ (а) и АХ (б) [164].

Термодинамические параметры приведены в кДж/моль

Особенностью радикальной полимеризации аллильных мономеров является деградационный перенос цепи (Схема 11) [164].

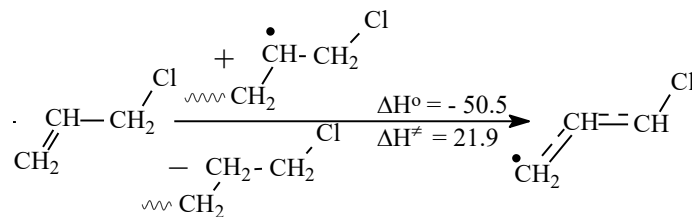


Схема 11 – Деградационный перенос цепи в радикальной полимеризации АХ.

Термодинамические параметры приведены в кДж/моль

Соответственно помимо винильных радикалов роста в системе также могут образовываться стабильные аллильные мономерные радикалы. Причем стоит отметить, что аллильный мономерный радикал можно представить в виде двух резонансных структур, в которых неспаренный электрон локализован либо при углероде СНСl-, либо СН₂-группе (Схема 12).

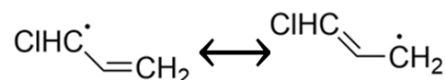


Схема 12 – Резонансные структуры аллильного мономерного радикала

Аллильные мономерные радикалы также могут взаимодействовать либо с ФЦ, либо с молекулами мономеров (реакции эффективного переноса цепи (Схема

13) [164]. Однако такие реакции практически не протекают в условиях радикальной полимеризации аллильных мономеров [17]. В условиях радикальной полимеризации в присутствии ФЦ аллильные мономерные радикалы также могут взаимодействовать с МЦ.

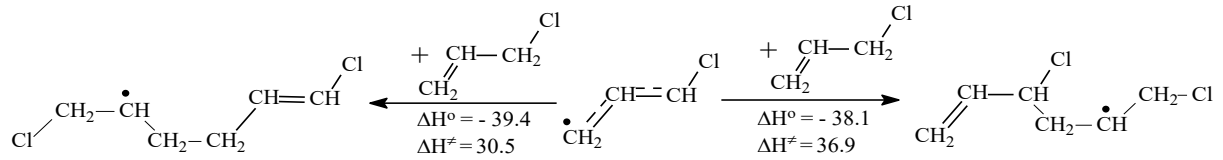


Схема 13 – Эффективный перенос и его энергетические характеристики.

Термодинамические параметры приведены в кДж/моль

Координация радикалов на атоме металла ФЦ. В литературе [176] имеются данные о том, что взаимодействие инициирующих цианизопропильных радикалов, образующихся при распаде ДАК, с ФЦ не происходит. Кроме того, в других работах [177, 178] было установлено, что по причине высоких активационных барьеров реакции присоединения радикалов роста Ст и ММА к атому железа ФЦ также маловероятны. Следовательно, можно предположить, что протекание подобной реакции и с радикалами роста ВХ, АХ и аллильными мономерными радикалами представляется маловероятным. Действительно, квантовохимическое моделирование взаимодействия радикалов с ФЦ показало, что ввиду больших энергетических барьеров (Таблица 8) практически невозможно в условиях реальной полимеризации присоединение ни винильного радикала роста ВХ и АХ (ПВХ \cdot и ПАХ \cdot), ни аллильных мономерных радикалов (А \cdot _{CH₂}; А \cdot _{CHCl}) по атому железа ФЦ. Продукты данной реакции (строение представлено на Рисунке 11) являются металлоцентрированными радикалами (спиновая плотность на Fe указана на Рисунке 11).

Таблица 8 – Термодинамические параметры реакции (в кДж/моль) присоединения радикалов ВХ и АХ по атому железа ФЦ

	Тип радикала			
	ПВХ*	ПАХ*	A [•] CH ₂	A [•] CHCl
ΔH^\ddagger , кДж/моль	111.2	119.8	126.7	141.6
ΔH° , кДж/моль	85.5	107.5	121.3	126.9

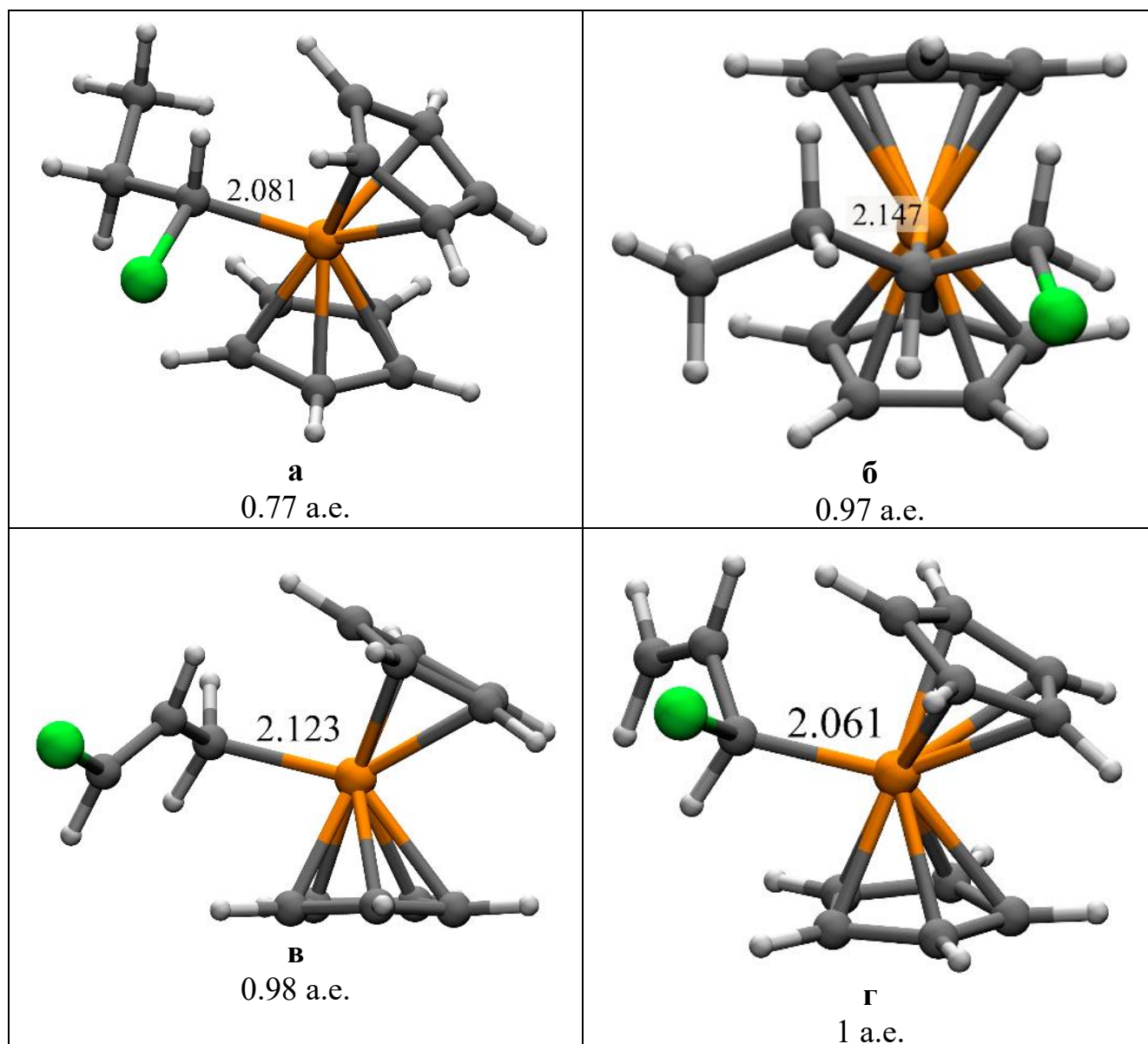


Рисунок 11 – Структура продуктов присоединения радикалов к ФЦ по атому Fe: **а**) радикала роста ВХ; **б**) – радикала роста АХ; **в**) аллильного по CH₂-группе (C₅H₅ACH₂); **г**) аллильного по CHCl-группе (C₅H₅ACHCl). Длины связей C-Fe между радикалами и атомом железом указаны в Å, значение спиновой плотности на атоме Fe в а.е.

Присоединение радикалов к углеродному атому Ср-лиганда ФЦ. Несмотря на невозможность координации радикалов по атому железа ФЦ, существует возможность присоединения радикалов к Ср-лиганду [179]. Нами проведено моделирование присоединения радикалов, присутствующих в полимеризационной смеси ВХ и АХ к Ср-лиганду ФЦ. Термодинамические характеристики реакций представлены в схеме 14 для ВХ (интермедиат 1) [180]. На схеме 15 представлены термодинамические характеристики для АХ (интермедиат 10). Строение интермедиатов показано на рисунке 12. При этом такие интермедиаты являются металлоцентрированными радикалами. Об этом свидетельствует локализация спиновой плотности на атоме железа (значения представлены на Рисунке 12) у интермедиатов типа $(C_5H_5R)Fe^{\bullet}Cp$.

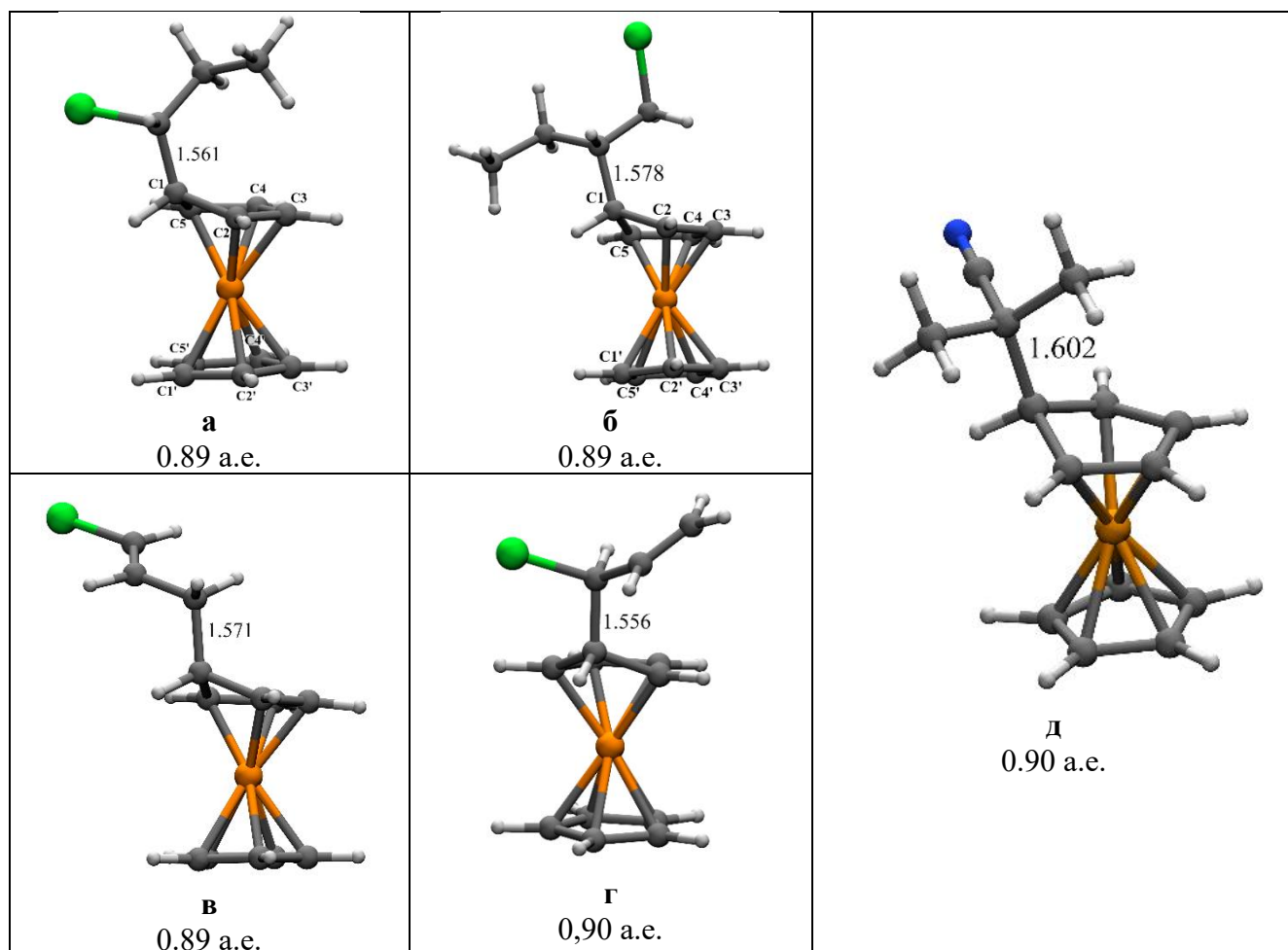


Рисунок 12 – Строение продуктов присоединения к Ср-лиганду ФЦ радикалов: а) радикала роста ВХ; б) радикала роста АХ; в) $C_5H_5AcH_2$; г) C_5H_5AcHCl ; д) изоцианпропильный радикал. Длины связей С-С между радикалами и атомом углерода Ср-лиганда указаны в Å, значения спиновой плотности в а.е.

Присоединение иницирующего радикала к Ср-лиганду ФЦ эндотермично ($\Delta H^\circ = 4.1$ кДж/моль) и имеет высокий энергетический барьер ($\Delta H^\ddagger = 45.5$ кДж/моль), больший, чем в реакции инициирования роста цепи [181]. Следовательно, с энергетической и концентрационной точек зрения протекание реакции инициирования роста цепи более вероятно, чем присоединения иницирующих радикалов к ФЦ, поэтому интермедиат $(C_5H_5(CH_3)_2C(CN))Fe^*Sr$ далее рассматриваться не будет.

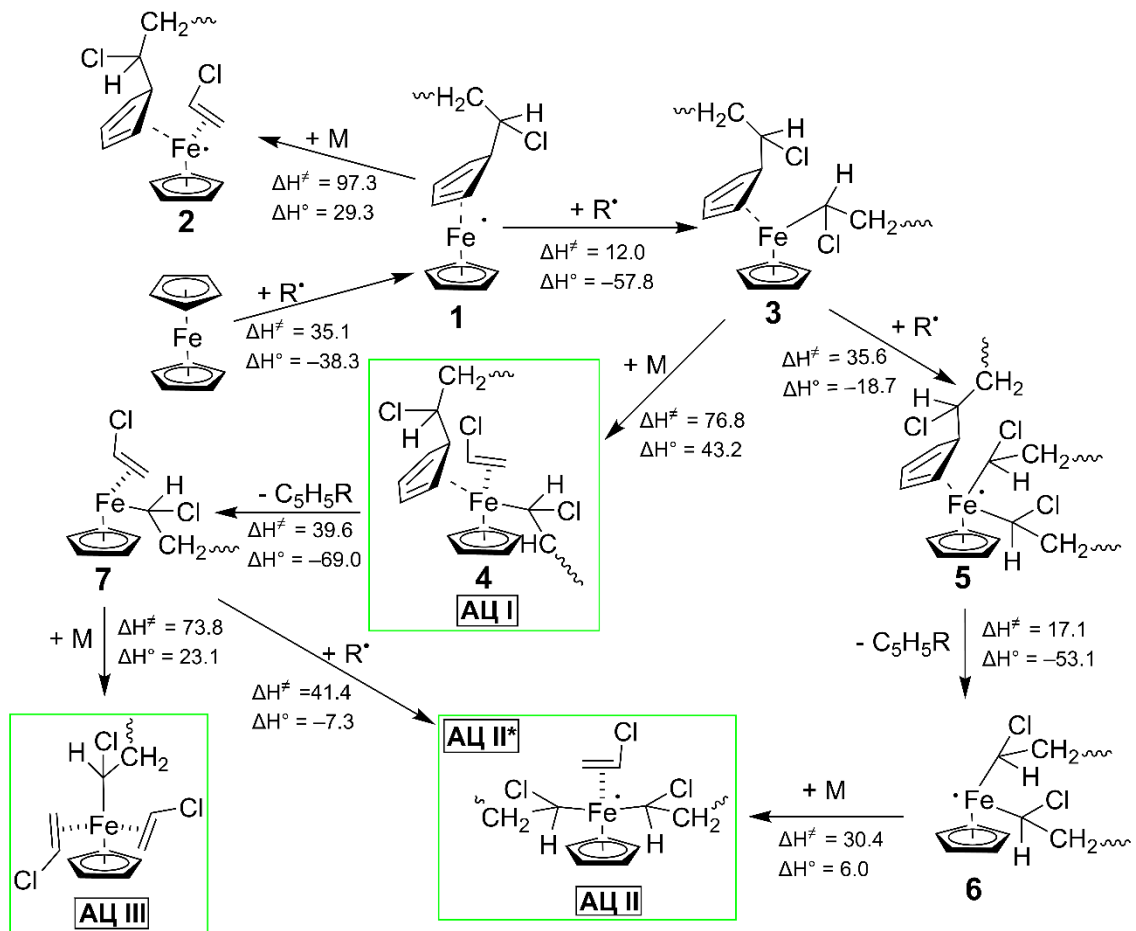


Схема 14 – Механизм формирования АЦ координационного роста цепи в процессе радикально иницируемой полимеризации ВХ в присутствии ФЦ.

Термодинамические параметры приведены в кДж/моль

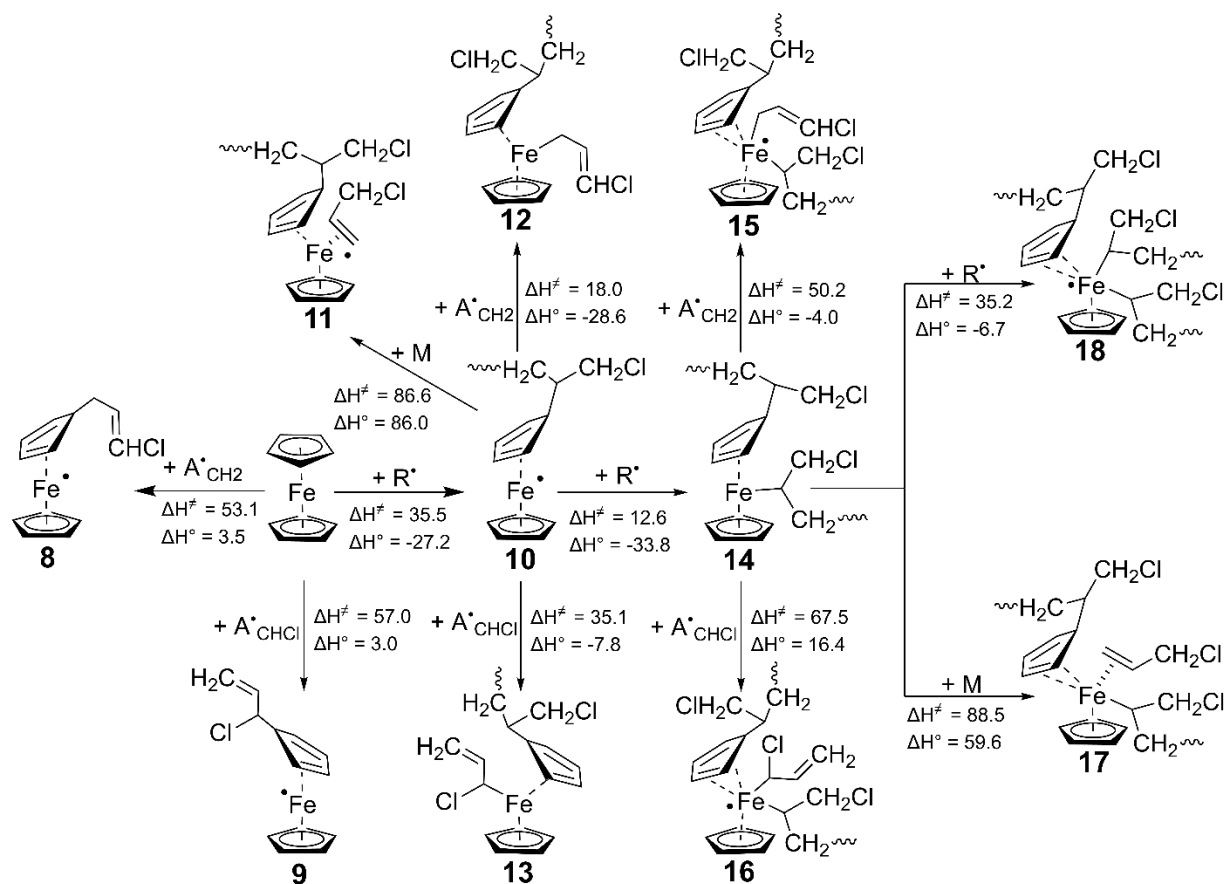


Схема 15 – Механизм формирования АЦ координационного роста цепи в процессе радикально инициируемой полимеризации АХ в присутствии ФЦ.

Термодинамические параметры приведены в кДж/моль

Присоединение же радикалов роста ВХ и АХ к Ср-лиганду ФЦ является экзотермической реакцией и характеризуется низким барьером (интермедиаты $(C_5H_5R)Fe\cdot Sr$ (**1** и **10**), Схема 14 и Схема 15, строение показано на Рисунке 12), а присоединение аллильных мономерных радикалов по Ср-лиганду эндотермично и протекает с более высоким барьером (Схема 15). Таким образом, наиболее вероятно, что ФЦ реагирует с радикалами роста, причем происходит присоединение радикала к Ср-лиганду ФЦ. Следует отметить, что аллильные мономерные радикалы участвуют в эффективном переносе цепи с меньшим барьером (Схема 13), следовательно, присоединение к Ср-лиганду ФЦ для них маловероятно. Кроме того, мы предполагаем, что интермедиаты **8-10** имеют схожую реакционную способность. Из литературных данных известно, что в ходе РКП происходит элиминирование лиганда C_5H_5R [117, 182, 183] и тип радикала

присоединенного к Cr-лиганду радикала не будет сильно влиять на реакционную способность интермедиатов $(C_5H_5R)Fe^{\bullet}Cr$. По этой причине далее будут рассматриваться лишь взаимодействия продуктов присоединения радикалов роста к Cr-лиганду ФЦ (**1** и **10**) с компонентами полимеризационной смеси.

По схемам 10 и 14 видно, что реакции роста цепи ВХ и присоединения радикалов роста к ФЦ практически равновероятны. Реакция же классического свободно-радикального роста цепи АХ на данном этапе наиболее вероятна, так как имеет энергетический барьер в 2 раза ниже (Схема 10 и 15). Однако нельзя отрицать, что присоединение ПАХ \bullet к ФЦ невозможно, так как особенностью РП АХ является образование олигомерных радикалов и вырождение цепи, что повышает вероятность присоединения как радикалов роста АХ, так и аллильных мономерных радикалов.

3.1.2 Реакционная способность интермедиата $(C_5H_5R)Fe^{\bullet}Cr$

Анализ строения интермедиата $(C_5H_5R)Fe^{\bullet}Cr$. Присоединение радикала к циклопентадиенильному кольцу приводит к значительным изменениям геометрического строения и молекулярных орбиталей в интермедиате **1** и **10** по сравнению с ФЦ (Приложение А1, Рисунок А1, Таблица А1). Длины, порядки и прочности связей в интермедиатах $(C_5H_5R)Fe^{\bullet}Cr$ приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Характеристики связывания (длина связи, в Å / прочность связывания по шкале IBSI/порядок связи FBO) лигандов с атомом железа в интермедиатах $(C_5H_5R)Fe^{\bullet}Cr$

Связь	ПВХ			ПАХ		
	Å	IBSI	FBO	Å	IBSI	FBO
C1-C2	1.531	0.41	0.94	1.528	0.41	0.95
C2-C3	1.431	0.58	1.09	1.430	0.60	1.10
C3-C4	1.434	0.60	1.08	1.435	0.60	1.08
C4-C5	1.430	0.60	1.10	1.430	0.64	1.10
C5-C1	1.531	0.43	0.93	1.530	0.43	0.94
C1'-C2'	1.426	0.62	1.15	1.426	0.60	1.15
C2'-C3'	1.435	0.56	1.12	1.436	0.56	1.12
C3'-C4'	1.425	0.60	1.16	1.425	0.61	1.16

Связь	ПВХ			ПАХ		
	Å	<i>IBSI</i>	FBO	Å	<i>IBSI</i>	FBO
C4'-C5'	1.437	0.56	1.11	1.437	0.60	1.11
C5'-C1'	1.426	0.64	1.14	1.426	0.63	1.14
Fe-C1	2.464	0.04	0.30	2.469	0.04	0.30
Fe-C2	2.034	0.13	0.90	2.036	0.13	0.90
Fe-C3	2.014	0.14	0.81	2.016	0.14	0.80
Fe-C4	2.019	0.13	0.80	2.018	0.13	0.80
Fe-C5	2.039	0.13	0.89	2.036	0.13	0.90
Fe-C1'	2.132	0.08	0.68	2.131	0.10	0.68
Fe-C2'	2.114	0.10	0.70	2.109	0.10	0.71
Fe-C3'	2.123	0.10	0.68	2.120	0.10	0.68
Fe-C4'	2.115	0.10	0.69	2.117	0.10	0.69
Fe-C5'	2.104	0.10	0.71	2.106	0.10	0.71

По строению интермедиатов $(C_5H_5R)Fe^{\bullet}Cr$ (Рисунок 12) видно, что присоединение радикала роста к Cr-лиганду приводит к частичной потере его ароматичности (оценка ароматичности проводилась по длинам связей в лиганде (C_5H_5R)). Об этом свидетельствует тот факт, что атом C1 (Рисунок 12) переходит из состояния sp^2 -гибридизации в ФЦ в sp^3 -гибридизацию в $(C_5H_5R)Fe^{\bullet}Cr$.

Расстояния между атомами C1-C2 и C1-C5 составляют 1.531 Å, что характерно для одинарных связей; длины между атомами C2-C3; C3-C4 и C4-C5 составляют 1.431 Å, 1.434 Å, 1.430 Å, что соответствует полуторным связям. В самом же ФЦ (Приложение А1, Таблица А1) все связи в Cr-лигандах имеют одинаковую длину равную 1.430 Å. Кроме того, дистанция Fe-C1 составляет 2.464 Å, при этом показатель *IBSI* равен 0.04, а порядок – 0.30, что свидетельствует об отсутствии связи между Fe и C1. Длины связей Fe-C, где атомы углерода с C2 по C5, немного укорачиваются по сравнению с длиной связи в самом ФЦ (с 2.040 Å до 2.014–2.039 Å). Кроме того, происходит небольшое «упрочнение» связи по шкале *IBSI*. Так, показатель связи Fe-C у ФЦ равен 0.12, а в интермедиате – 0.13 и 0.14; порядки связей согласуются с данными *IBSI*. Однако взаимодействие атома Fe с Cr-лигандом немного ослабевает, что обусловлено тем, что циклопентадиеновый лиганд $\eta^4-C_5H_5R$ является более сильным π -акцептором и оттягивает большую электронную плотность от атома железа. Так, в случае интермедиата **1** суммарный заряд по Хиршфильду на C_5H_5 ПВХ равен -0.10 а.е., причем на ПВХ заряд равен -

0.05 а.е., а на C_5H_5 составляет -0.05 а.е. В случае интермедиата **10** заряд на C_5H_5 ПАХ равен -0.08 а.е., причем на ПАХ заряд равен -0.04 а.е., а на C_5H_5 составляет -0.05 а.е. Поэтому $\eta^4-C_5H_5R$ прочнее координируется с атомом железа (заряд на котором равен +0.09 а.е. в $(C_5H_5ПВХ)Fe^{\bullet}Cr$ и +0.08 а.е. в $(C_5H_5ПАХ)Fe^{\bullet}Cr$), чем Cr (суммарный заряд на Cr равен 0.01 а.е. в $(C_5H_5ПВХ)Fe^{\bullet}Cr$ и 0.03 а.е. в $(C_5H_5ПАХ)Fe^{\bullet}Cr$). Тем самым координация Cr-лиганда с атомом Fe становится слабее, чем в свободном ФЦ (суммарный заряд на Cr равен -0.025 а.е., а на Fe +0.05 а.е.).

Отсутствие химической связи Fe-C1 доказывается и отсутствием общих орбиталей с вкладами Fe и C1, что видно из анализа локализованных молекулярных орбиталей по методу Пипека-Мезея на основе заселенности по Бекке (Orbital localization analysis: Pipek-Mezey based on Becke population). Анализ вкладов каждого атома в молекулярную орбиталь показал, что присутствуют только трехцентровые орбитали с общим вкладом атомов железа и углеродов C2-C4 лиганда C_5H_5R (Таблица 10). Причем для двух орбиталей, Fe+C2+C3 и Fe+C4+C5, высок вклад атомов C2 и C5, а для орбитали Fe+C3+C4 вклады двух атомов углерода практически равны. По сравнению с самим ФЦ, у которого тоже три орбитали: Fe+C1+C5; Fe+C2+C3; Fe+C3+C4.

Таблица 10 – Анализ локализованных молекулярных орбиталей по методу Пипека-Мезея на основе заселенности по Бекке интермедиатов $(C_5H_5ПВХ)Fe^{\bullet}Cr$ и $(C_5H_5ПАХ)Fe^{\bullet}Cr$

LMOs	Вклад атомов			LMOs	Вклад атомов		
α -занятая				β -занятая			
$(C_5H_5ПВХ)Fe^{\bullet}Cr$							
$C_5H_5ПВХ$	(C5) 40.8%	(Fe) 32.8%	(C4) 12.8%	$C_5H_5ПВХ$	(C2) 39.8%	(Fe) 36.1%	(C3) 9.5%
$C_5H_5ПВХ$	(C2) 40.9%	1(Fe) 34.4%	(C3) 10.5%	C_5H_5	(C5') 39.6%	(C1') 19.8%	(Fe) 19.0%
$C_5H_5ПВХ$	(Fe) 33.6%	(C3) 28.6%	(C4) 25.5%	$C_5H_5ПВХ$	(C5) 40.6%	(Fe) 28.9%	(C4) 17.4%
				$C_5H_5ПВХ$	(C3) 32.4%	(Fe) 32.2%	(C4) 21.9%

C ₅ H ₅ ПАХ	(Fe) 33,2%	(C4) 27,4%	(C3) 27,1%	C ₅ H ₅ ПАХ	(C5) 35,4%	(C4) 29,0%	(Fe) 21,8%
LMOs	Вклад атомов			LMOs	Вклад атомов		
α-занятая				β-занятая			
(C ₅ H ₅ ПАХ)Fe•Ср							
C ₅ H ₅ ПАХ	(C2) 41,0%	15(Fe) 33,6%	(C3) 11,7%	C ₅ H ₅ ПАХ	17(C2) 35,9%	16(C3) 28,4%	15(Fe) 22,1%
C ₅ H ₅ ПАХ	(C5) 41,0%	(Fe) 33,9%	(C4) 11,5%	C ₅ H ₅ ПАХ	15(Fe) 53,8%	16(C3) 10,9%	14(C4) 10,7%

На основании проведенного комплексного анализа строения интермедиата на уровне атомных орбиталей и их заселенности можно заключить, что лиганд C₅H₅R координируется по атому железа лишь четырьмя атомами углерода. К тому же неспаренный электрон делокализуется на атоме железа, согласно анализу заселенности электронов. Все это делает интермедиат (C₅H₅R)Fe•Ср реакционноспособным по отношению к другим компонентам полимеризационной смеси.

Интермедиаты типа (C₅H₅R)Fe•Ср (**1** и **10**) являются металлоцентрированными радикалами со свободной координационной вакансией, ВЗМО и НСМО (Приложение А2, Рисунок А2) локализуются на атоме железа, что должно облегчить дальнейшую координацию молекул мономера и радикалов роста. Разница в энергиях ВЗМО и НСМО (ΔE_{H-L}) как для (C₅H₅ПВХ)Fe•Ср, так и для (C₅H₅ПАХ)Fe•Ср, составляет 2.8 эВ, что является небольшим значением, а значит эти интермедиаты относительно неустойчивы [138, 139]. Следовательно, интермедиаты типа (C₅H₅R)Fe•Ср будут практически сразу после формирования взаимодействовать с другими компонентами полимеризационной смеси. Если сравнивать энергии ВЗМО и НСМО интермедиатов **1** и **10** (-4.4 эВ/-1.6 эВ для (C₅H₅ПВХ)Fe•Ср и -4.3 эВ/-1.6 эВ (C₅H₅ПАХ)Fe•Ср) и радикалов роста (-4.7 эВ/-0.1 эВ для ПВХ• и -5.2 эВ/-0.4 эВ для ПАХ•) и молекул мономеров (-6.4 эВ/-1.1 эВ для ВХ и -6.8 эВ/-1.5 эВ для АХ), то можно предположить, что наиболее вероятно взаимодействие именно с радикалами роста, а не координация молекул мономеров.

Взаимодействие интермедиата $(C_5H_5R)Fe\cdot Cr$ с молекулой мономера.

Проведенное моделирование взаимодействия $(C_5H_5R)Fe\cdot Cr$ с мономером показало, что образование интермедиата $(C_5H_5R)Fe\cdot MCr$ (строение показано на рисунке 13 (а,б)) в случае обоих мономеров маловероятно из-за высокого энергетического барьера (Схема 14 и 15). При этом энергетический барьер координации молекулы АХ к $(C_5H_5ПАХ)Fe\cdot Cr$ ($\Delta H^\ddagger = 86.6$ кДж/моль) ниже, чем для координации ВХ.

Взаимодействие интермедиата $(C_5H_5R)Fe\cdot Cr$ с радикалами. Как и предполагалось, более предпочтительной является реакция координации $R\cdot$ по атому железа $(C_5H_5R)Fe\cdot Cr$, (Схемы 14 и 15), т.к. она характеризуется меньшей энтальпией активации по сравнению с реакцией координации мономера (в случае ВХ меньше на 41.2 кДж/моль, а в случае АХ на 73.5 кДж/моль). В целом радикалы роста ВХ и АХ координируются по атому железа интермедиатов **1** и **10** с преодолением практически равных барьеров. Кроме того, в случае радикальной полимеризации АХ в присутствии ФЦ возможно взаимодействие интермедиата $(C_5H_5ПАХ)Fe\cdot Cr$ с аллильными мономерными радикалами (Схема 15, строение продуктов представлено в Приложении А3, Рисунок А3). Однако из-за высоких значений энергетических барьеров такая координация оказалась менее вероятной, чем координация радикала роста АХ винильного типа. При этом вследствие стерических препятствий координация аллильного мономерного радикала группой СНСl имеет барьер почти в 2 раза выше, чем группой СН₂.

Стоит отметить, что реакция присоединения радикалов роста по атому железа в интермедиате $(C_5H_5R)Fe\cdot Cr$ (**10**) является экзотермичной, в отличие от реакции координации мономера. Кроме того, примечательно, что взаимодействие радикалов роста ВХ и АХ с интермедиатом **1** предпочтительнее, чем реакция роста цепи, так как барьер реакции роста цепи ВХ выше в 1.4 раза, а АХ – в 1.3 раза. Относительная простота присоединения радикалов роста к **1** и **10** по сравнению с молекулами мономеров в данном случае объясняется рекомбинационным характером реакции между радикалами, а также тем, что в интермедиатах $(C_5H_5R)Fe\cdot Cr$ свободной является всего одна координационная вакансия. Однако важно подчеркнуть, что на

этом этапе наибольшую ценность для нас представляют интермедиаты **3** и **14**, строение которых представлено на рисунке 13 (в, г).

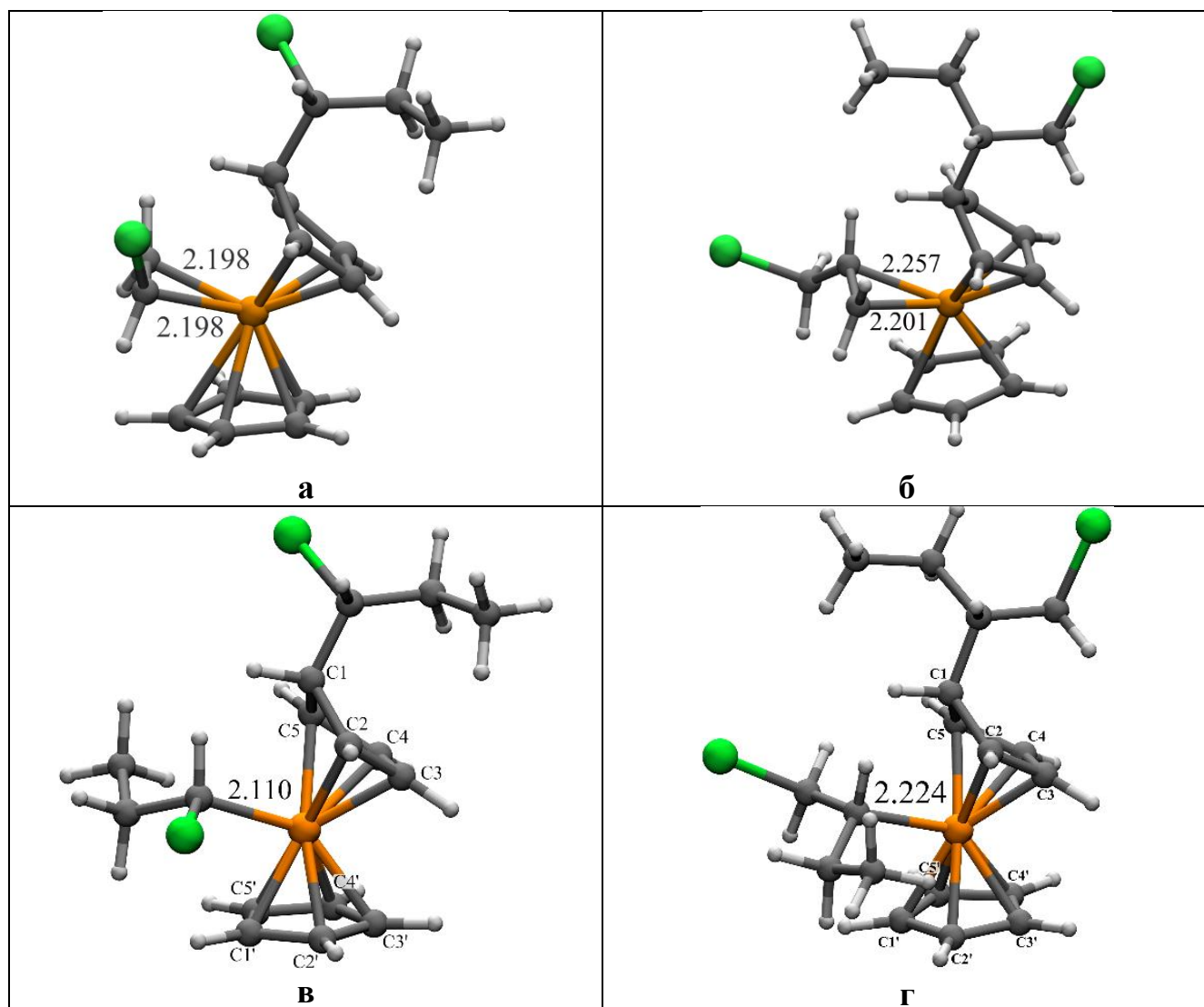


Рисунок 13 – Строение продуктов координации по атому железа интермедиата $(C_5H_5R)Fe\cdot Sr$ молекулы мономера: **а**) ВХ (**2**); **б**) АХ (**11**); **в**) радикала роста ВХ (**3**); **г**) радикала роста АХ (**14**). Длины связей С-Fe между мономерами, радикалами и атомом железа указаны в Å

Однако на этом этапе есть вероятность протекания других реакций с радикалом роста. Так, помимо присоединения радикала роста по атому железа была обнаружена возможность взаимодействия растущей цепи с C_5H_5R - и Sr-лигандами интермедиата $(C_5H_5R)Fe\cdot Sr$ (Схема 16).

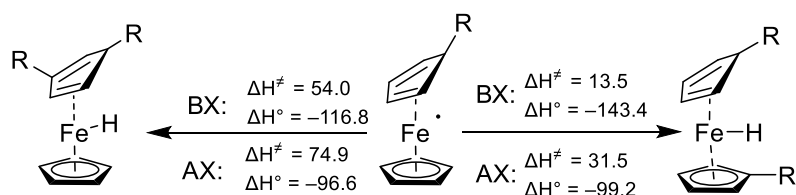


Схема 16 – Побочные реакции интермедиата $(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\text{Fe}\cdot\text{Cp}$, где R – радикал роста ВХ или АХ. Термодинамические параметры приведены в кДж/моль

Примечательно, что в ходе взаимодействия радикала с $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}$ -лигандом интермедиатов типа $(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\text{Fe}\cdot\text{Cp}$ происходит замещение одного из атомов водорода лиганда $\text{C}_5\text{H}_5\text{R}$ макрорадикалом, при этом водород занимает свободную вакансию железа, что делает этот интермедиат координационно-насыщенным. Аналогично присоединение радикала роста по свободному Cp-лиганду интермедиатов **1** и **10** приводит к формированию координационно-насыщенного комплекса $(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\text{FeH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})$.

Интермедиаты $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R}_2)\text{FeH}\text{Cp}$ и $(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\text{FeH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})$ не имеют большого значения для дальнейшего формирования координационных АЦ в силу того, что их образование связано с преодолением больших энергетических барьеров, чем при образовании структуры $(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\text{FeRCp}$. Координационно-насыщенный характер интермедиатов $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R}_2)\text{FeH}\text{Cp}$ и $(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\text{FeH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})$, по-видимому, приведет к тому, что координация молекулы мономера и радикала роста по атому железа будет затруднена, как и у обычного ФЦ (Cp_2Fe).

Таким образом, стоит отметить, что реакция присоединения радикала роста по атому железа, интермедиата $(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\text{Fe}\cdot\text{Cp}$ (**1** и **10**) является экзотермичной, в отличие от реакции координации мономера. Кроме того, растущие полимерные цепи предпочтительнее взаимодействуют с $(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\text{Fe}\cdot\text{Cp}$, чем с молекулами мономера.

Относительная простота присоединения радикала роста к **1** и **10** по сравнению с молекулой ВХ или АХ в данном случае объясняется рекомбинационным характером реакции между радикалами, а также тем, что в интермедиатах **1** и **10** свободной является всего одна координационная вакансия.

3.1.3 Реакционная способность интермедиатов (C₅H₅R)FeRCp

Анализ строения интермедиата (C₅H₅R)FeRCp. Интермедиат (C₅H₅R)FeRCp является нейтральной частицей, поэтому более вероятно его взаимодействие с радикалами, чем с молекулами мономера. Однако координированная полимерная цепь влияет на характер связывания лиганда с атомом железа, поэтому, прежде всего для определения реакционной способности молекулы и нахождения сайтов связывания с молекулами мономера и радикалов роста, нами был проведен анализ строения (Таблица 11) и электронного распределения в структуре (C₅H₅R)FeRCp.

Таблица 11 – Характеристики связывания (длина связи, в Å / прочность связывания по шкале IBSI/порядок связи FBO) лигандов с атомом железа в интермедиатах (C₅H₅R)FeRCp

Связь	ПВХ			ПАХ		
	Å	IBSI	FBO	Å	IBSI	FBO
C1-C2	1.524	0.41	0.97	1.525	0.41	0.97
C2-C3	1.417	0.64	1.13	1.415	0.66	1.15
C3-C4	1.442	0.60	1.04	1.442	0.62	1.04
C4-C5	1.416	0.68	1.13	1.419	0.67	1.12
C5-C1	1.522	0.42	0.96	1.522	0.41	0.97
Fe-R(1)*	2.110	0.14	0.93	2.224	0.11	0.85
Fe-C1	2.760	0.02	0.16	2.757	0.02	0.08
Fe-C2	2.180	0.10	0.77	2.195	0.10	0.77
Fe-C3	2.034	0.14	0.77	2.043	0.12	0.76
Fe-C4	2.042	0.13	0.76	2.036	0.13	0.77
Fe-C5	2.194	0.09	0.78	2.174	0.10	0.81

*где R(1) это координированная по атому железа полимерная цепь

По данным таблицы 11 видно, что модельная ПВХ цепь координируется по атому железа и образует практически ковалентную связь (значение IBSI равно 0.14, а для ковалентной – 0.15). Модельная ПАХ цепь координируется слабее (значение IBSI равно 0.11) и длина связи больше, чем в случае координации ПВХ. Данный факт объясняется отдаленностью атома хлора от атома углерода с неспаренным электроном радикала роста АХ в отличие от радикала роста ВХ, где атом хлора непосредственно связан с атомом углерода с неспаренным электроном. При этом

лиганд C_5H_5R и в случае $(C_5H_5PBX)FePBXCp$ и $(C_5H_5ПАХ)FeПАХCp$ немного отдалается и остается координированным с той же прочностью, как и в интермедиатах **1** и **10**, только атомами C3 и C4. Остальные же атомы углерода в лиганде отдаляются от железа, а прочность их связи уменьшается. Порядки связей согласуются с данными IBSI.

Распределение зарядов по Хиршфильду в интермедиатах **3** и **14** показывает, что на атоме железа заряд равен +0.05, на Cp +0.10, на C_5H_5R +0.01, на координированной к железу цепи заряд составляет -0.17. По сравнению с интермедиатами **1** и **10**, в данном интермедиате заряд на железе уменьшается, а на C_5H_5R становится положительным.

Изменение характера связывания лиганда C_5H_5R заметно и по анализу локализованных молекулярных орбиталей по методу Пипека-Мезея на основе заселенности по Бекке (Таблица 12). Вклады в трехцентровые орбитали, где максимальные вклады атомов Fe+C4+C5 и Fe+C3+C4, так же увеличиваются для атомов C3 и C4 и уменьшаются для атомов C2 и C5. А в орбитали C3+C4+Fe уменьшается вклад атомов углерода, по сравнению с аналогичными для интермедиата **1** и **10**. Тем самым, лиганд C_5H_5R в интермедиате **3** и **14** меньше связан с атомом железа, чем в интермедиате **1** и **10**. Следовательно, уменьшаются и стерические препятствия для дальнейшей координации других молекул.

Таблица 12 – Анализ локализованных молекулярных орбиталей по методу Пипека-Мезея на основе заселенности по Бекке интермедиатов $(C_5H_5PBX)FePBXCp$ и $(C_5H_5ПАХ)FeПАХCp$

LMOs	Вклад атомов $(C_5H_5PBX)FePBXCp$			LMOs	Вклад атомов $(C_5H_5ПАХ)FeПАХCp$		
	(C5)	(C4)	(Fe)		(C2)	(C3)	(Fe)
C_5H_5PBX	34.4%	28.9%	21.1%	$C_5H_5ПАХ$	32.5%	30.9%	20.7%
C_5H_5PBX	(C2) 35.0%	(C3) 27.8%	(Fe) 21.6%	$C_5H_5ПАХ$	(C5) 37.1%	(C4) 25.8%	(Fe) 22.1%
C_5H_5PBX	(Fe) 60.3%	(C3) 8.2%	(C4) 8.1%	$C_5H_5ПАХ$	(Fe) 60.6%	(C4) 9.9%	(C3) 6.4%
Fe-R(1)*	(C) 49.4%	(Fe) 33.1%		Fe-R(1)*	(Fe) 76.8%	(C) 3.5%	

*где R(1) это координированная по атому железа полимерная цепь

Таким образом, лиганд C_5H_5R в интермедиатах **3** и **14** остается координированным четырьмя атомами углерода, но слабее чем в интермедиатах **1** и **10**. Несмотря на то, что интермедиаты **3** и **14** не имеют неспаренного электрона судя по ΔE_{H-L} они реакционноспособнее интермедиатов **1** и **10**, так как ΔE_{H-L} у них меньше (у $(C_5H_5PBX)FePBXCp$ – 2.5 эВ и $(C_5H_5PAX)FePAXCp$ – 2.4 эВ), чем у соответствующих интермедиатов **1** и **10**. Как и в интермедиатах $(C_5H_5R)Fe^{\bullet}Cp$, в интермедиатах $(C_5H_5R)FeRCp$ ВЗМО (-4.7 эВ для $(C_5H_5PBX)FePBXCp$, -4.7 эВ для $(C_5H_5PAX)FePAXCp$) ближе к ВЗМО радикалов роста, но выше, чем у молекул мономеров. Вследствие этого, по-видимому, наиболее вероятно взаимодействие интермедиатов **3** и **14** с радикалами роста. К тому же вклад атома железа в граничные орбитали и их энергию максимален по сравнению с другими атомами, следовательно, дальнейшее взаимодействие интермедиатов **3** и **14** с компонентами полимеризационной смеси будет протекать в виде координации по атому железа.

Взаимодействие интермедиатов $(C_5H_5R)FeRCp$ с радикалами роста и молекулами мономера. Литературные данные свидетельствуют о возможности присоединения радикалов роста и координации молекул мономера к интермедиату $(C_5H_5R)FeRCp$ в случае РКП Ст и ММА в присутствии ФЦ [117, 182, 183]. Координирование мономера или радикала роста по атому Fe интермедиатов типа $(C_5H_5R')FeR'Cp$, где R' – радикалы роста Ст и ММА, в работах [117, 182, 183] всегда приводило и к одновременному элиминированию C_5H_5R' .

Однако моделирование координации радикала роста или мономера к интермедиатам **3** и **14** приводит лишь к изменению характера связывания лиганда C_5H_5R с атомом железа, но никак не к элиминированию.

На рисунке 14 представлены структуры интермедиатов $(C_5H_5R)FeM(R)Cp$ (интермедиат **4**, Схема 14) и $(C_5H_5R)Fe^{\bullet}R_2(Cp)$ (интермедиат **5**, схема 14), где R – радикал роста BX , а M – BX . На рисунке 15 представлены структуры интермедиатов $(C_5H_5R)FeM(R)Cp$ (интермедиат **17**, Схема 15) и $(C_5H_5R)Fe-R_2(Cp)$ (интермедиат **18**, Схема 15), где R – радикал роста AX , аллильный мономерный радикал, а M – AX .

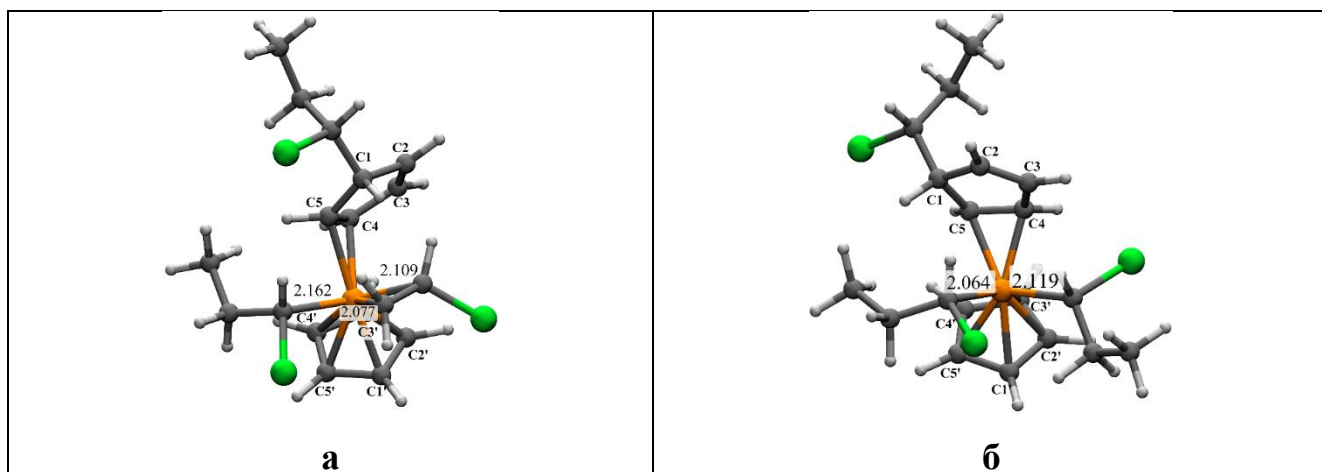


Рисунок 14 – Строение продуктов координации к $(C_5H_5R)FeRCp$ (интермедиат **3**): **а**) мономера (интермедиат **4**, АЦ I); **б**) радикала роста (интермедиат **5**). Длины связей С-Fe между мономерами, радикалами и атомом железа указаны в Å

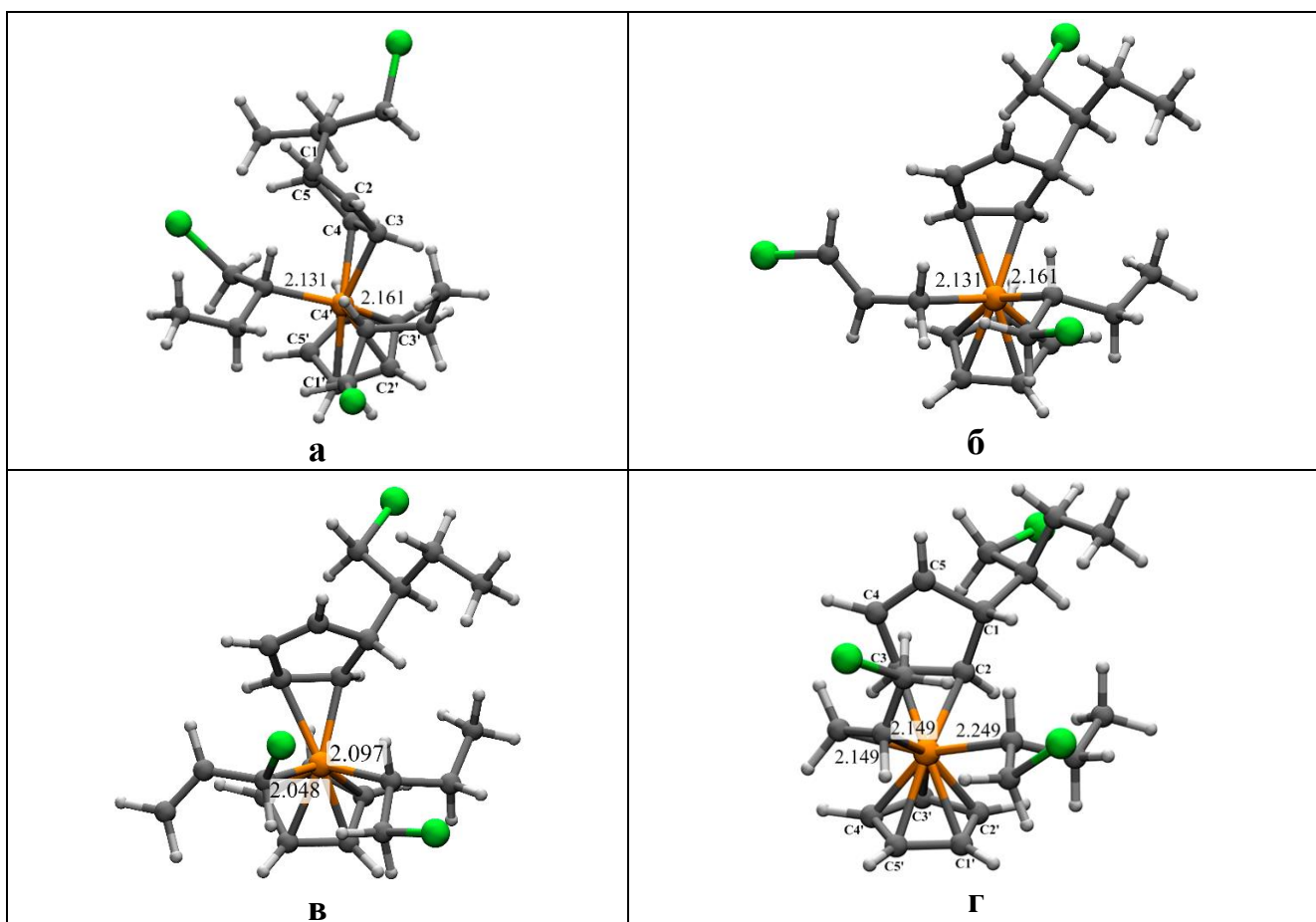


Рисунок 15 – Строение продуктов координации к $(C_5H_5R)FeRCp$ (интермедиат **14**): **а**) R^\bullet (промежуточное соединение **18**; **б**) $A^\bullet_{CH_2}$ (интермедиат **15**); **в**) A^\bullet_{CHCl} (интермедиат **16**); **г**) мономер (промежуточное соединение **17**, АЦ I). Длины связей С-Fe между мономерами, радикалами и атомом железа указаны в Å

По термодинамическим характеристикам, приведенным на схеме 14, видно, что координация молекулы ВХ к интермедиату $(C_5H_5PBX)FePBXCp$ менее вероятна, чем присоединение радикала роста ВХ, так как барьер реакции выше в 2.2 раза. Аналогично и в случае координации АХ по атому железа $(C_5H_5PAH)FePAHCp$ барьер координации АХ больше в 2.5 раз, чем барьер координации радикала роста АХ. При этом барьер координации АХ выше, чем ВХ к соответствующим интермедиатам.

Несмотря на высокий барьер координации М к интермедиатам **3** и **14**, образующийся $(C_5H_5R)FeM(R)Cp$ (**4** и **17**) представляет интерес как потенциальный АЦ координационного роста цепи (АЦ I). Стоит отметить, что ранее в работах по радикально-инициируемой полимеризации Ст и ММА в присутствии ФЦ [110, 117, 182, 183] формирование подобных АЦ роста цепи не наблюдалось.

Однако с энергетической точки зрения наиболее вероятно присоединение радикалов роста АХ и ВХ к интермедиатам типа $(C_5H_5R)FeRCp$, так как реакции экзотермичны и характеризуются наличием небольшого энергетического барьера. Координация же аллильных мономерных радикалов по атому Fe интермедиата **14** протекает с преодолением энергетического барьера ниже, чем координации М к железу этого же интермедиата, но выше почти в 1.4 и 2 раза, для координации CH_2 - и $CHCl$ -группами, соответственно, барьера координации радикала роста. Несмотря на большую вероятность протекания реакции координации A_{CH_2} или A_{CHCl} по атому железа интермедиата **14**, она приводит либо к разветвлению цепи при взаимодействии аллильных мономерных радикалов с олигомерными цепями в координационной сфере железа, либо к образованию олигомерных цепей с концевыми металлокомплексными включениями. Поэтому далее для проверки наших предположений об участии интермедиатов, содержащих аллильные мономерные радикалы мы моделировали взаимодействие с радикалами роста или мономера только для интермедиата $(C_5H_5R)Fe^*RA_{CH_2}Cp$.

3.1.4 Реакционная способность интермедиатов $(C_5H_5R)Fe\cdot R_2(Cp)$ и $(C_5H_5R)FeM(R)Cp$. Формирование активных центров

Анализ строения интермедиатов $(C_5H_5R)Fe\cdot R_2Cp$ и $(C_5H_5R)FeM(R)Cp$. По строению интермедиатов **4** и **17**, **5** и **18** видно, что C_5H_5R -лиганд координируется только двойной связью, а в самой сфере атома железа отсутствуют свободные вакансии. При этом граничные орбитали (Приложение А4, Рисунок А4), которые локализируются на атоме железа, экранируются присоединенными лигандами, т.е. для последующей координации молекул создаются стерические препятствия. Поэтому нами был проведен детальный анализ прочности связывания лиганда C_5H_5R с атомом железа в интермедиатах **4** и **17**, **5** и **18** (Таблица 13 и 14).

Таблица 13 – Характеристики связывания (длина связи, в Å / прочность связывания по шкале $IBSI$ /порядок связи FBO) лигандов с атомом железа в интермедиатах $(C_5H_5R)FeRM(Cp)$

Связь	ПВХ			ПАХ			Связь	ПВХ			ПАХ		
	Å	$IBSI$	FBO	Å	$IBSI$	FBO		Å	$IBSI$	FBO	Å	$IBSI$	FBO
C1-C2	1.515	0.42	1.04	1.529	0.39	1.00	Fe-C4	2.245	0.08	0.67	^a 2.240	0.09	0.70
C2-C3	1.352	0.65	1.71	1.409	0.61	1.15	Fe-C5	2.254	0.09	0.72	^b 2.208	0.09	0.70
C3-C4	1.469	0.48	1.11	1.471	0.46	1.11	Fe-C1'	2.109	0.11	0.71	2.141	0.11	0.68
C4-C5	1.400	0.61	1.16	1.349	0.66	1.71	Fe-C2'	2.113	0.11	0.65	2.136	0.11	0.66
C5-C1	1.524	0.39	0.98	1.509	0.44	1.05	Fe-C3'	2.162	0.10	0.62	2.134	0.11	0.71
Fe-CH ₂	2.077	0.13	0.85	2.149	0.11	0.78	Fe-C4'	2.195	0.10	0.72	2.160	0.10	0.65
Fe-CHX ^b	2.108	0.13	0.83	2.149	0.11	0.79	Fe-C5'	2.148	0.11	0.67	2.148	0.11	0.67
H ₂ C=CHX	1.396	0.67	1.15	1.401	0.61	1.18	Fe-R(1) ^г	2.162	0.13	0.91	2.294	0.11	0.87

^a данные для связи Fe-C2;

^b данные для связи Fe-C3;

^в где X – Cl в VX, CH₂Cl в AX;

^г R(1) это координированная по атому железа полимерная цепь.

Таблица 14 – Характеристики связывания (длина связи, в Å / прочность связывания по шкале IBSI/порядок связи FBO) лигандов с атомом железа в интермедиатах (C₅H₅R)FeR₂Cp

Связь	R						Связь	R					
	ПВХ			ПАХ				ПВХ			ПАХ		
	Å	IBSI	FBO	Å	IBSI	FBO		Å	IBSI	FBO	Å	IBSI	FBO
C1-C2	1.512	0.40	1.03	1.508	0.41	1.05	Fe-C4	2.125	0.12	0.75	2.155	0.10	0.75
C2-C3	1.350	0.58	1.71	1.351	0.63	1.71	Fe-C5	2.191	0.10	0.75	2.195	0.10	0.76
C3-C4	1.472	0.47	1.07	1.471	0.49	1.11	Fe-C1'	2.163	0.10	0.67	2.255	0.08	0.66
C4-C5	1.412	0.65	1.12	1.412	0.57	1.13	Fe-C2'	2.141	0.10	0.63	2.191	0.09	0.67
C5-C1	1.525	0.41	0.99	1.527	0.39	1.00	Fe-C3'	2.179	0.09	0.65	2.136	0.10	0.68
Fe-R(1)*	2.068	0.14	1.00	2.134	0.12	0.97	Fe-C4'	2.220	0.09	0.63	2.155	0.09	0.62
Fe-R(2)**	2.100	0.13	0.94	2.161	0.12	0.94	Fe-C5'	2.217	0.09	0.60	2.219	0.08	0.55

*где R(1) это координированная по атому железа первая полимерная цепь

**где R(2) это координированная по атому железа вторая полимерная цепь

Из таблиц 13 и 14 следует, что в лиганде C₅H₅R интермедиатов **4** и **17**, **5** и **18** присутствует одна двойная связь (между атомами C2-C3 для **4**, **5** и **18**; между атомами C4-C5 для **17**), а вторая двойная связь (C4-C5 для **4**, **5** и **17**; C2-C3 для **18**) координируется по атому железа и за счет этого удлиняется примерно на 0.060-0.070Å в отличие от стандартной двойной связи. Кроме того, связь между атомами C3 и C4 является полуторной, что свидетельствует о влиянии атома железа. Точно так же анализ характеристики IBSI и длин связей между атомами углерода лиганда C₅H₅R и железом доказывает наличие координации лишь атомами C4 и C5, а связь между атомом железа и атомами углерода C1-C3 отсутствует полностью. Стоит отметить, что координация лиганда C₅H₅R слабее, чем координация Cp-лиганда, полимерных цепей и мономеров, как в случае интермедиатов **4** и **5** ВХ, так и АХ. Следовательно, в реакциях лигандного обмена будут участвовать именно C₅H₅R лиганды. Порядки связей согласуются с данными IBSI. Кроме того, происходит отдаление Cp-лиганда от атома Fe по сравнению с другими интермедиатами и ФЦ, причем в большей степени для интермедиата **5**. Как и в случае интермедиата **1** это объясняется тем, что по атому железа координированы бóльшие π-акцепторы, чем Cp-кольцо. Так, в интермедиате **4** заряд на ПВХ составляет -0.12, а на ВХ = -0.10 (на Cp же 0.10 и на C₅H₅R = 0.08, на Fe = 0.05). В интермедиате **5** ПВХ цепи являются

еще большими акцепторами электронной плотности, заряды на ПВХ цепях по -0.13 (на Cr же 0.15 и на C₅H₅R = 0.02, на Fe= 0.09).

В случае интермедиатов **4** и **17** связь Fe-R(1) удлиняется на 0.04 Å по сравнению с интермедиатами **3** и **14**, а мономер координируется ближе к атому железа. За счет этой координации происходит удлинение двойной связи в VX и AX примерно на 0.070 Å по сравнению с двойной связью свободными VX и AX (1.330 Å). В случае интермедиата **5** длина связи железо-углерод первой координированной ПВХ и ПАХ цепи немного укорачивается (примерно на 0.040 Å и 0,09 Å).

По анализу локализованных молекулярных орбиталей по методу Пипека-Мезея на основе заселенности по Бекке (Таблица 15 и 16), также видно, что атомы углерода мономера и атом железа в интермедиатах **4** и **17** формируют две общие трехцентровые орбитали, что доказывает π-координацию молекул мономеров. Аналогично анализ локализованных молекулярных орбиталей доказывает координацию лиганда одной двойной связью (наличие общих орбиталей с железом характерны лишь для атомов C4 и C5 в интермедиатах **4**, **5**, **17** и для атомов C2-C3 в **18**). Кроме того, присутствует орбиталь с максимальным вкладом трех атомов углерода C₅H₅R C3-C4-C5.

Таблица 15 – Анализ локализованных молекулярных орбиталей по методу Пипека-Мезея на основе заселенности по Бекке интермедиатов (C₅H₅ПВХ)FeПВХ-VX-Cr и (C₅H₅ПАХ)FeПАХ-AX-Cr

LMOs	Вклад атомов			LMOs	Вклад атомов		
(C ₅ H ₅ ПВХ)FeПВХ-VX-Cr				(C ₅ H ₅ ПАХ)FeПАХ-AX-Cr			
C ₅ H ₅ ПВХ	(C5) 34.1%	(C4) 31.3%	(Fe) 18.5%	C ₅ H ₅ ПАХ	(C2) 34.1%	(C3) 31.3%	(Fe) 19.2%
C ₅ H ₅ ПВХ	(Fe) 72.8%	(C4) 6.6%	(C5) 6.0%	M (AX)	(C) 34.8%	(C) 30.7%	(Fe) 20.5%
C ₅ H ₅ ПВХ	(C3) 38.8%	(C2) 38.5%	(C4) 4.9%	C ₅ H ₅ ПАХ	(C4) 39.3%	(C5) 37.7%	(C3) 4.9%
M (VX)	(C) 37.6%	(C) 29.0%	(Fe) 22.0%	R (ПАХ)	(C) 44.5%	(Fe) 33.3%	(C) 4.3%
M (VX)	(Fe) 66.7%	(C) 12.0%	(C) 7.9%	M (AX)	(Fe) 68.0%	(C) 9.5%	(C) 7.2%

Таблица 16 – Анализ локализованных молекулярных орбиталей по методу Пипека-Мезея на основе заселенности по Бекке интермедиатов $(C_5H_5PBX)Fe^{\bullet}PBX_2Cp$ и $(C_5H_5PAX)Fe^{\bullet}PAX_2Cp$

LMOs	Вклад атомов			LMOs	Вклад атомов		
α -занятая				β -занятая			
$(C_5H_5PBX)Fe^{\bullet}PBX_2Cp$							
C_5H_5PBX	(C3) 38.4%	(C2) 38.3%	(C4) 4.7%	C_5H_5PBX	(C5) 33.9%	(C4) 31.6%	(Fe) 19.5%
C_5H_5PBX	(C5) 31.9%	(C4) 30.9%	(Fe) 21.8%	C_5H_5PBX	(Fe) 68.5%	(C4) 8.7%	(C5) 7.9%
				C_5H_5PBX	(C2) 39.3%	(C3) 37.7%	(C4) 4.4%
$(C_5H_5PAX)Fe^{\bullet}PAX_2Cp$							
C_5H_5PAX	(C3) 39.6%	(C2) 37.1%	(C4) 5.1%	C_5H_5PAX	(C5) 35.0%	(C4) 30.9%	(Fe) 19.2%
C_5H_5PAX	(C4) 32.3%	(C5) 30.9%	(Fe) 21.5%	C_5H_5PAX	(C3) 39.0%	(C2) 37.8%	(C4) 5.0%
R (PAX)	(Fe) 41.8%	(C) 40.8%		C_5H_5PAX	(Fe) 69.9%	(C4) 8.5%	(C5) 7.4%
R (PAX)	(Fe) 76.1%	(C) 6.5%		R (PAX)	(C) 44.4%	(C) 37.3%	
				C_5H_5	(Fe) 84.2%	(C2) 2.6%	

Реакционную способность интермедиатов **4**, **17** и **5**, **18** сравнивали по характеристике ΔE_{H-L} : для $(C_5H_5PBX)Fe^{\bullet}PBX_2Cp$ ΔE_{H-L} составляет 2.2 эВ, а для $(C_5H_5PAX)Fe^{\bullet}PAX_2Cp$ – 2.3 эВ, что незначительно отличается от соответствующих интермедиатов типа $(C_5H_5R)Fe^{\bullet}RCp$ и $(C_5H_5R)Fe^{\bullet}Cp$. Совсем другая картина наблюдается для интермедиатов $(C_5H_5R)Fe^{\bullet}R_2Cp$: значение для интермедиатов с PBX равно 0.9 эВ, а для PAX – 1 эВ, что является очень небольшим значением, следовательно, данные интермедиаты весьма нестабильны и реакционноспособны. Неспаренный электрон в интермедиатах **5** и **18** локализован на атоме железа, а спиновая плотность на этом атоме составляет 1.02 и 1.09 а.е., соответственно.

Элиминирование лиганда C_5H_5R . Сканирование ППЭ координации молекул мономера к $(C_5H_5R)Fe^{\bullet}R_2(Cp)$ (**5**, Схема 14, **18**, Схема 15) и мономера, радикала роста к $(C_5H_5R)Fe^{\bullet}M(R)Cp$ (**4**, Схема 14, **17**, Схема 15) показало, что координация по атому железа в данных интермедиатах невозможна. В отличие от

предыдущих реакций, результатом которых было ступенчатое ослабление связи центрального атома с циклопентадиеновым лигандом, в интермедиатах **4**, **17** и **5**, **18** протекают лишь реакции лигандного обмена. Дальнейшие взаимодействия с компонентами полимеризационной смеси возможны лишь после элиминирования C_5H_5R -лиганда с преодолением небольшого барьера для $(C_5H_5R)Fe^{\bullet}R_2(Cp)$ (образование интермедиата **6**, Схема 14) и значительного барьера для $(C_5H_5R)FeM(R)Cp$ (образование интермедиат **7**, Схема 14). Данный факт может быть объяснен низким значением НОМО-LUMO gap для интермедиата $(C_5H_5ПВХ)Fe^{\bullet}ПВХ_2Cp$. В случае же интермедиатов **17** и **18**, наоборот, элиминирование C_5H_5R -лиганда из интермедиата $(C_5H_5ПАХ)Fe^{\bullet}ПАХ_2Cp$ имеет барьер в 3.6 раза больше, чем для элиминирования из $(C_5H_5ПАХ)FeПАХ-АХ-Cp$ (Схема 15). Причем во всех случаях при элиминировании лиганда C_5H_5R происходит выделение энергии сопоставимой с энергетическим барьером последующей стадии координирования молекулы мономера или радикала роста к соответствующему интермедиату (образование АЦ II и III, Схема 17).

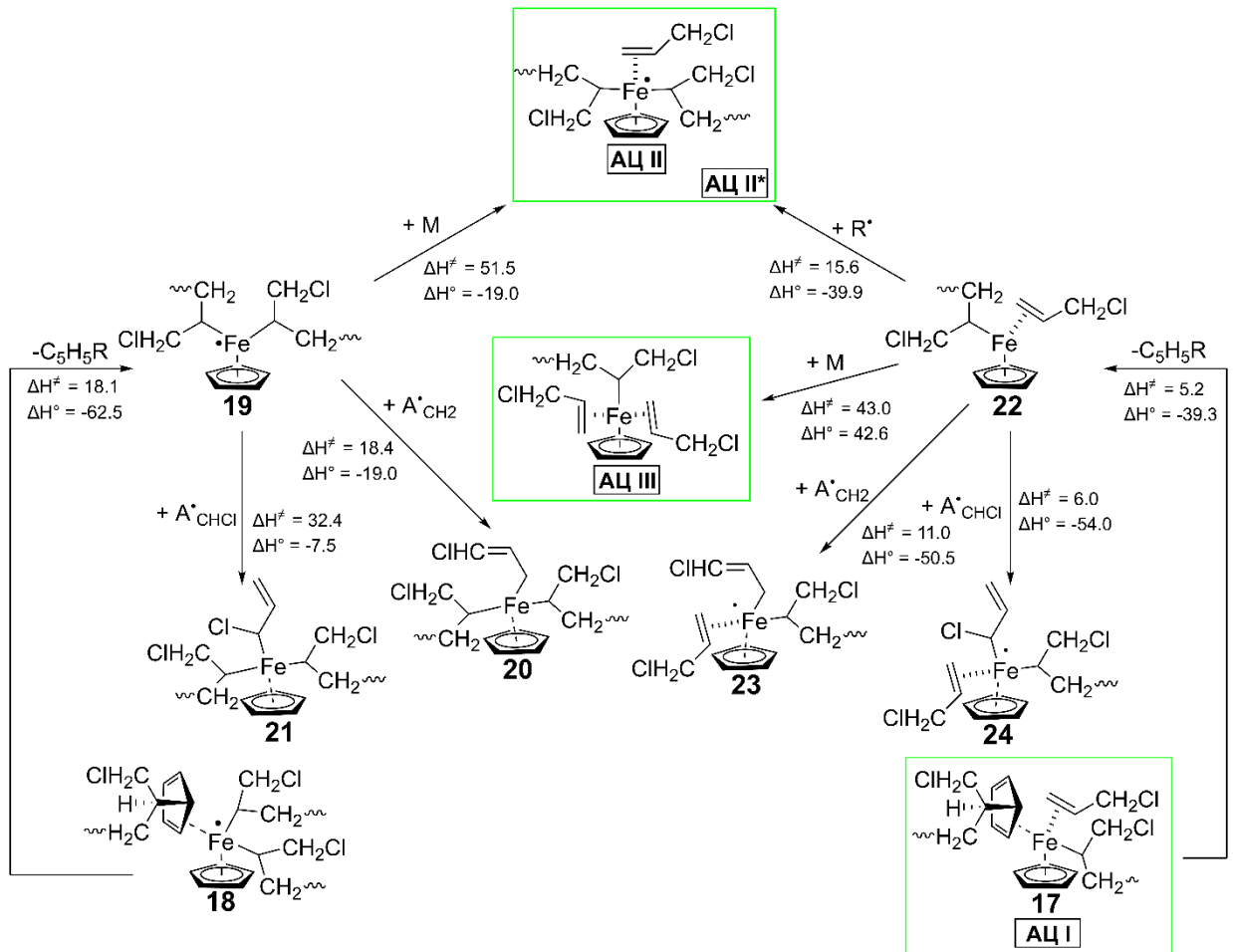


Схема 17 – Образование АЦ координационного роста цепи в процессе радикально иницируемой полимеризации АХ в присутствии ФЦ. Термодинамические параметры приведены в кДж/моль

Формирование АЦ $Fe^*R_2M Cp$ и $FeRM_2Cp$. В результате элиминирования лиганда C_5H_5R формируются макроинициаторы координационной полимеризации – интермедиаты Fe^*R_2Cp и $FeRM_2Cp$ (Схемы 14 и 17), при взаимодействии молекулы мономера, с которыми образуются АЦ координационного роста цепи. В таких интермедиатах молекула мономера может координироваться между ПАХ и АХ лигандами. Следует отметить, что при элиминировании лиганда происходит дополнительная координация атома хлора ПВХ цепи по атому железа в интермедиатах **6** и **7**. Здесь проявляется различие во влиянии функциональных групп. Так, интермедиаты типа **6** и **7** со Ст и АХ образуют агостическую связь Fe-H с атомом водорода полимерной цепи, тогда как в случае ВХ атом Fe связывается

непосредственно с атомом хлора. Любые такие дополнительные координации частично компенсируют ненасыщенность данных комплексов. Однако в интермедиате **19** не происходит никакой координации другими атомами, т.е. не происходит частичной компенсации и комплекс остается координационно-ненасыщенным.

Реакции интермедиата $R_2Fe\cdot Cp$. Дальнейшая координация молекулы ВХ к $R_2Fe\cdot Cp$ с образованием АЦ координационного роста цепи $R_2MFe\cdot Cp$ (АЦ II, Схема 14), не требует существенных затрат энергии. Это обусловлено большой реакционной способностью интермедиата **6**. В ходе координации рвется связь железо-хлор и происходит координация мономера двойной связью. Энтальпия активации такой реакции оказалась равна 30.4 кДж/моль (Схема 14). В случае АХ (Схема 17) аналогичная реакция требует бóльших энергетических затрат, чем для ВХ.

Координация растущего макрорадикала к **6** и **19** не рассматривалась, так как интермедиаты R_3FeCp в ходе реакций лигандного обмена с молекулами мономера переходят в АЦ II типа.

Реакции интермедиата $M(R)FeCp$. К интермедиату $M(R)FeCp$ способны координироваться как молекула мономера, так и радикал роста. Взаимодействие $M(R)FeCp$ и мономера приводит к образованию АЦ координационного роста цепи $M_2(R)FeCp$ (АЦ III, Схемы 14 и 17). С энергетической точки зрения образование данного АЦ вполне вероятно, однако координация ВХ по атому железа интермедиата **6** протекает с преодолением достаточного большого барьера (схема 14), причем больше, чем для координации АХ к соответствующему интермедиату **22** (схема 17).

При этом в обоих случаях для АХ и ВХ наиболее вероятно взаимодействие интермедиатов **7** и **22** с радикалами роста. Такая реакция приводит к образованию конформера АЦ типа II (АЦ II* Схема 14 и 17). Энергетический барьер такой реакции несколько ниже, чем координации мономера (формирования АЦ III), т.е. с энергетической точки зрения, интермедиат $M(R)FeCp$ так же приводит к образованию АЦ типа $R_2FeM\cdot Cp$. С другой стороны, с концентрационной точки

зрения, формирование $M_2(R)FeCp$ все же возможно вследствие большой концентрации мономера. Однако образование самого интермедиата $(C_5H_5R)FeM(R)Cp$ несколько затруднено по сравнению с интермедиатом $(C_5H_5R)FeR_2(Cp)$. Следовательно, нельзя утверждать, что в РКП АХ и ВХ в присутствии ФЦ будут преобладать АЦ M_2RFeCp .

Таким образом, в реальных условиях радикально-инициированной полимеризации ВХ в присутствии ФЦ возможно образование трех типов АЦ координационного роста цепи. При этом допустимо предположить, что содержание АЦ II в системе будет преобладать, так как и относительно легко образующийся $R_2Fe\cdot Cp$ и предшествующий образованию АЦ III интермедиат $RMFeCp$ способны к превращению в АЦ II.

3.1.5 Участие аллильных мономерных радикалов в формировании активных центров координационного роста цепи

Взаимодействие с интермедиатом $(C_5H_5R)Fe\cdot Cp$. Взаимодействие стабильных аллильных мономерных радикалов с ФЦ маловероятно, но участие таких радикалов в других стадиях РКП уже имеет значительное влияние. При этом координация стабильного аллильного радикала преимущественно протекает CH_2 -группой по атому Fe (Схема 18, интермедиат **12**), что может быть объяснено стерическими факторами, создаваемыми объемным атомом хлора при координации $CHCl$ -группой. Так, наряду с координацией радикала роста к интермедиату **10** вполне возможно присоединение аллильного радикала наряду с радикалом роста, хотя такая реакция характеризуется несколько бóльшим энергетическим барьером. В результате такой реакции образуется интермедиат $(C_5H_5R)FeA_{CH_2}Cp$, где у железа координирована молекула с «внешней» двойной связью на конце, которая может присоединить радикал роста по ней (Схема 18, интермедиат **12**).

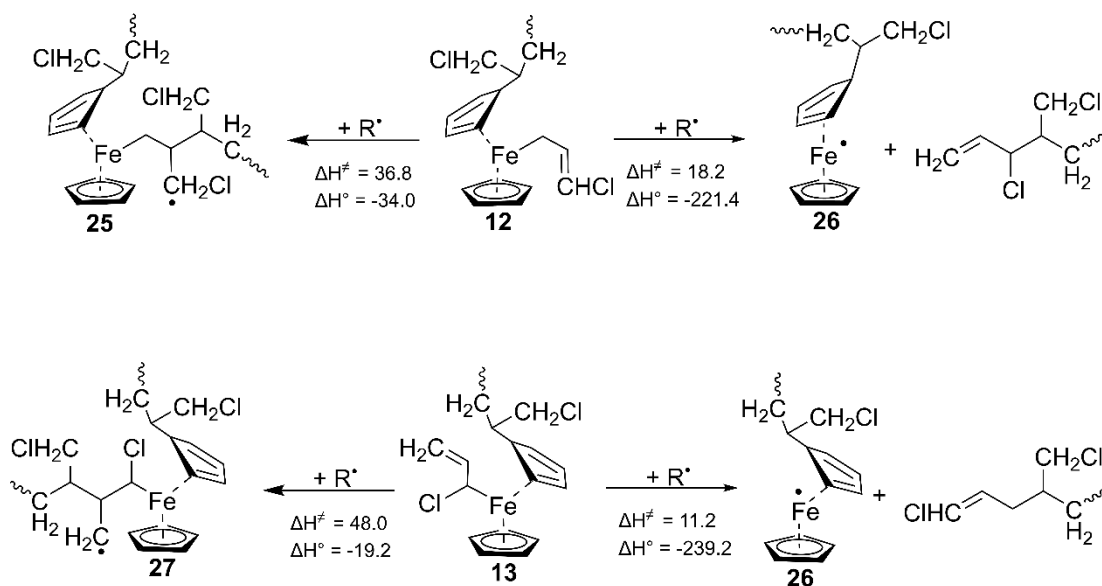


Схема 18 – Взаимодействие радикала роста с лигандом в координационной сфере железа интермедиатов **12** и **13**

При этом образуются два типа продуктов реакции в зависимости от того, к какому атому углерода «внешней» двойной связи присоединяется радикал роста. Присоединение радикала роста по первичному атому углерода имеет небольшой барьер и приводит к образованию интермедиата **10** и элиминированию полимерной цепи с концевой двойной связью. Образование связи со вторичным атомом углерода присоединенного аллильного мономерного радикала не приводит к элиминированию полимерной цепи. В результате формируются интермедиаты, спиновая плотность на которых сосредоточена на CH_2 - или CH_2Cl -группах в **25** и **27** 0.67 а.е. и 0.62 а.е., соответственно. Вероятно, такой интермедиат, не являясь металлоцентрированным радикалом, уже не способен участвовать в процессах формирования АЦ координационного роста цепи. При этом несмотря на то, что неспаренный электрон находится на атоме углерода, такая полимерная цепь может присоединить молекулу АХ с барьером в 2.7 раз больше, чем для свободно-радикального роста цепи (Схема 10 и Схема 19). Более вероятной представляется реакция рекомбинации с радикалами роста, что приводит к гибели кинетической цепи и образованию полимеров с ковалентносвязанным атомом железа.

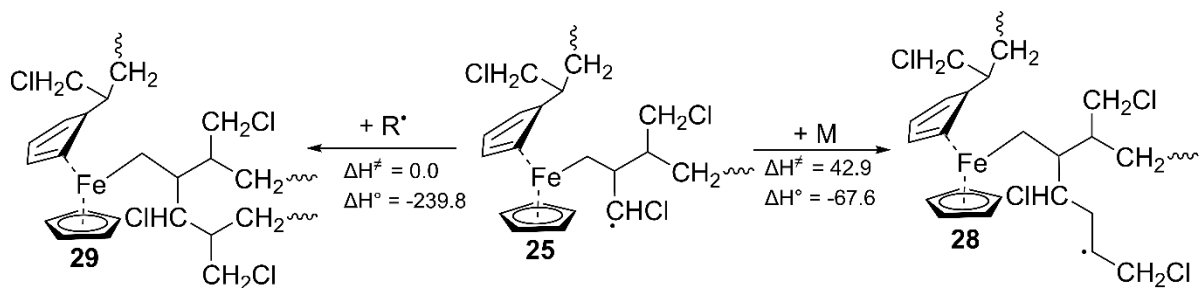


Схема 19 – Взаимодействие радикала роста и мономера с лигандом в координационной сфере железа интермедиата **25**

Таким образом, присоединение аллильного мономерного радикала к интермедиату **10** мало того, что маловероятно, так и не оказывает существенного влияния на механизм РКП АХ в присутствии ФЦ, т.к. интермедиаты $(C_5H_5R)FeACr$ наиболее предпочтительно будут взаимодействовать с радикалами роста с элиминированием полимерной цепи с концевой двойной связью (продукта присоединения) и регенерацией интермедиата **10**.

Однако возможно протекание координации радикала роста по атому железа интермедиата $(C_5H_5R)FeACH_2Cr$, хотя такая реакция характеризуется наличием большого энергетического барьера (интермедиат **30**, Схема 20). При этом интермедиат **30** является конформером интермедиата **15**, который образуется при координации аллильного радикала по интермедиату **14**.

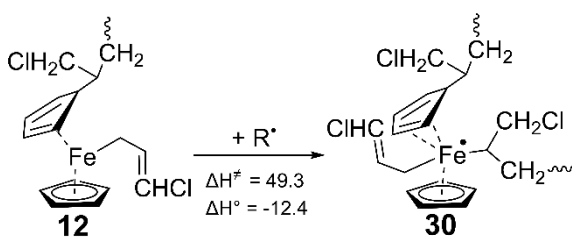


Схема 20 – Взаимодействие радикала роста с лигандом в координационной сфере железа интермедиата **12**

Взаимодействие с интермедиатом 14 $(C_5H_5R)FeRCr$. Следует отметить, что так же, как и в случае интермедиата **10**, преимущественно протекает координация радикала роста к интермедиату **14**, нежели аллильного радикала (Схема 15). Однако для выяснения возможного влияния аллильных мономерных радикалов на РКП АХ

в присутствии ФЦ рассмотрены все гипотетические реакции с участием стабилизированных аллильных мономерных радикалов. Например, интермедиат **15** содержит некоординированную по атому железа двойную связь и полимерную цепь, которые могут взаимодействовать в сфере атома железа. Однако оценка энергетического барьера этой реакции показала, что процесс характеризуется большими значениями энтальпии активации присоединения как СНСl-, так и СН- группой (Схема 21), следовательно, такое взаимодействие невозможно.

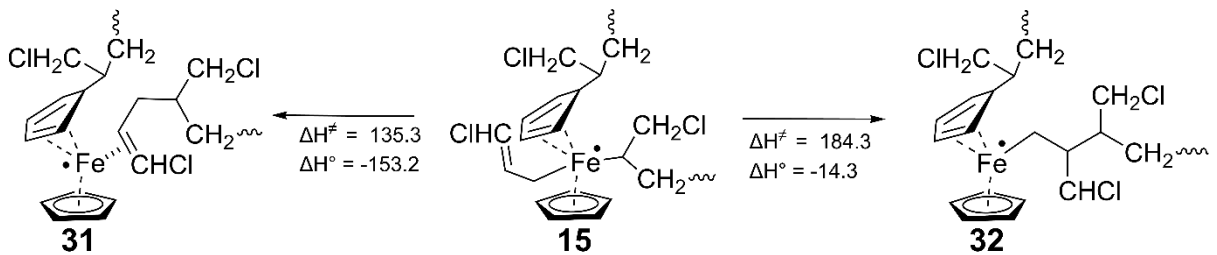


Схема 21 – Взаимодействие между лигандами в координационной сфере железа интермедиата **15**

Другой гипотетической реакцией является присоединение некоординированного радикала роста АХ по двойной связи лиганда $\text{CH}_2\text{-CH=CHCl}$. Присоединение радикала роста по СНСl-группе двойной связи аллильного лиганда интермедиата **15** приводит к его элиминированию из координационной сферы атома железа, т.е. происходит регенерация интермедиата **14** (Схема 22). Координация по СН-группе двойной связи менее вероятна и приводит к образованию интермедиата **33** (судя по анализу заселенности электронов, в интермедиате имеются два неспаренных электрона на атоме железа и атоме углерода СНСl-группы; в Приложении А5, Рисунок А5 представлено расположение граничных орбиталей на СНСl-группе и на атоме Fe) и последующей гибели цепи при взаимодействии с радикалом роста. Такой радикал не способен участвовать в продолжении роста цепи, так как реакция имеет достаточно высокий энергетический барьер.

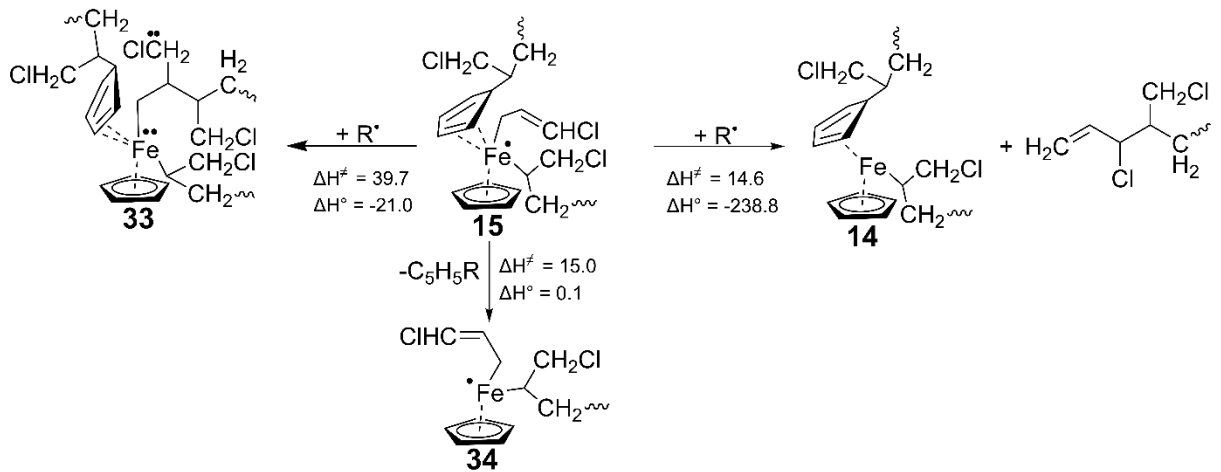


Схема 22 – Взаимодействие радикала роста с лигандом в координационной сфере железа интермедиата **15**

По термодинамическим характеристикам видно, что наиболее вероятна регенерация интермедиата **14**, кроме того, практически с таким же энергетическим барьером происходит элиминирование лиганда C_5H_5R из интермедиата **15** (Схема 22). Таким образом, интермедиат **15** в ходе радикальной полимеризации может либо регенерировать интермедиат **14**, либо происходит элиминирование C_5H_5R -лиганда и формируется интермедиат **34** $RFe^\bullet ACp$, который препятствует образованию АЦ координационного роста цепи.

Реакции $RFe^\bullet ACp$. Интермедиат $RFe^\bullet ACp$ является аналогом макрокатализатора, однако содержит в координационной сфере железа лиганд $-CH_2-CH=CHCl$, вместо полимерной цепи или координированной молекулы мономера. При этом, судя по ΔE_{H-L} интермедиат $RFe^\bullet ACp$ является крайне неустойчивым ($\Delta E_{H-L} = 0.9$ эВ), особенно по сравнению с $RFeMCp$ и $R_2Fe^\bullet Cp$, следовательно, данный интермедиат активно взаимодействует с другими компонентами полимеризационной смеси.

Взаимодействие интермедиата $RFe^\bullet ACp$ с радикалами роста происходит по двум путям: либо присоединение по двойной связи лиганда, либо координация по атому железа (Схема 23). При этом наиболее вероятна координация по атому железа, в ходе которой образуется конформер интермедиата **20** – продукта координации аллильного радикала по атому железа макрокатализатора $Fe^\bullet R_2 Cp$.

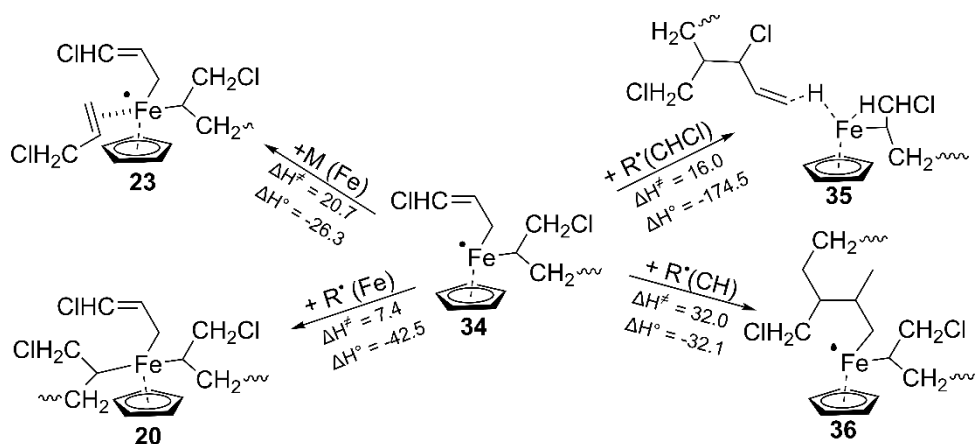


Схема 23 – Взаимодействие радикала роста с лигандом в координационной сфере железа интермедиата **34**

Присоединение радикала роста по двойной связи лиганда $RFe^{\bullet}ACp$ представляется менее вероятным вследствие бóльших энергетических барьеров по сравнению с координацией радикала роста по атому железа.

Интермедиат $RFe^{\bullet}ACp$ способен координировать и молекулу мономера, однако энтальпия активации координации молекулы мономера по атому железа в интермедиате $FeA^{\bullet}RCp$ больше, чем для реакции координации радикала роста. Так как концентрация мономеров намного больше, чем радикалов роста, нельзя утверждать, что интермедиаты $FeA^{\bullet}RCp$ не образуются.

Реакции аллильных мономерных радикалов с $R_2Fe^{\bullet}Cp$ и $FeMRCp$. К сожалению, макрокатализаторы **19** и **22** взаимодействуют со стабильными аллильными радикалами с наименьшими энергетическими барьерами, нежели с молекулами A_X , что существенно снижает концентрацию координационных АЦ. Так, барьер реакции образования АЦ II из интермедиата **19** имеет барьер в 2.8 раза выше, чем координация A_{CH_2} радикала по атому железа интермедиата **18** (формирование интермедиата $AFeR_2Cp$). Аналогично, энергетический барьер реакции присоединения радикала роста к интермедиату **22** выше, чем присоединения A_{CHCl} (формирование интермедиата $A_{CHCl}FeR(M)Cp$), в 2.6 раза. Причем в этом случае наиболее вероятно присоединение аллильного мономерного радикала $CHCl$ -группой, чего не наблюдалось ранее.

3.1.6 Реакции координационного роста цепи

Следует отметить, что интермедиаты $(C_5H_5R)FeM(R)Cp$ (АЦ I) и M_2RFeCp (АЦ III) являются нейтральными молекулами, а интермедиат $R_2MFe^{\cdot}Cp$ (АЦ II) – металлоцентрированным радикалом. При этом полимерные цепи в таких интермедиатах не имеют неспаренного электрона, но способны участвовать в реакциях координационного роста по механизму внедрения (Схема 8). Этому способствует ослабление связи Fe-C полимерной цепи при координации молекулы мономера к интермедиатам 6 и 7 (и радикала роста при формировании АЦ II* из интермедиата 7), что облегчает ее разрыв при приближении координированной к атому железа молекулы мономера. Этот механизм подобен механизму роста, характерным для ионно-координационной полимеризации. Однако в случае радикальной полимеризации в присутствии ФЦ формируются производные МЦ, содержащие полимерные цепи и молекулы мономера без сильной делокализации заряда, причем частичные заряды на атоме углерода полимерной цепи и на атоме углерода мономера имеют небольшие отрицательные значения. Согласно данному факту, механизм роста в координационной сфере металла в данных АЦ не является ионным. Заряды на атомах углерода приведены в Приложении А6, Рисунок А6.1-А6.2.

Следует отметить, что ввиду образования координационных центров одного типа по нескольким путям непрерывного процесса роста цепи на АЦ и их регенерации, возможно образование нескольких конформаций таких интермедиатов, различающихся взаимным расположением функциональных групп лигандов. Образование нескольких конформаций маловероятно в случае АЦ I из-за стерических эффектов, создаваемых лигандом C_5H_5R .

Координационный рост цепи ВХ. По строению АЦ I и III типа координационного роста цепи ВХ можно предположить, что реакция преимущественно протекает по типу «голова-хвост» (Рисунок 16).

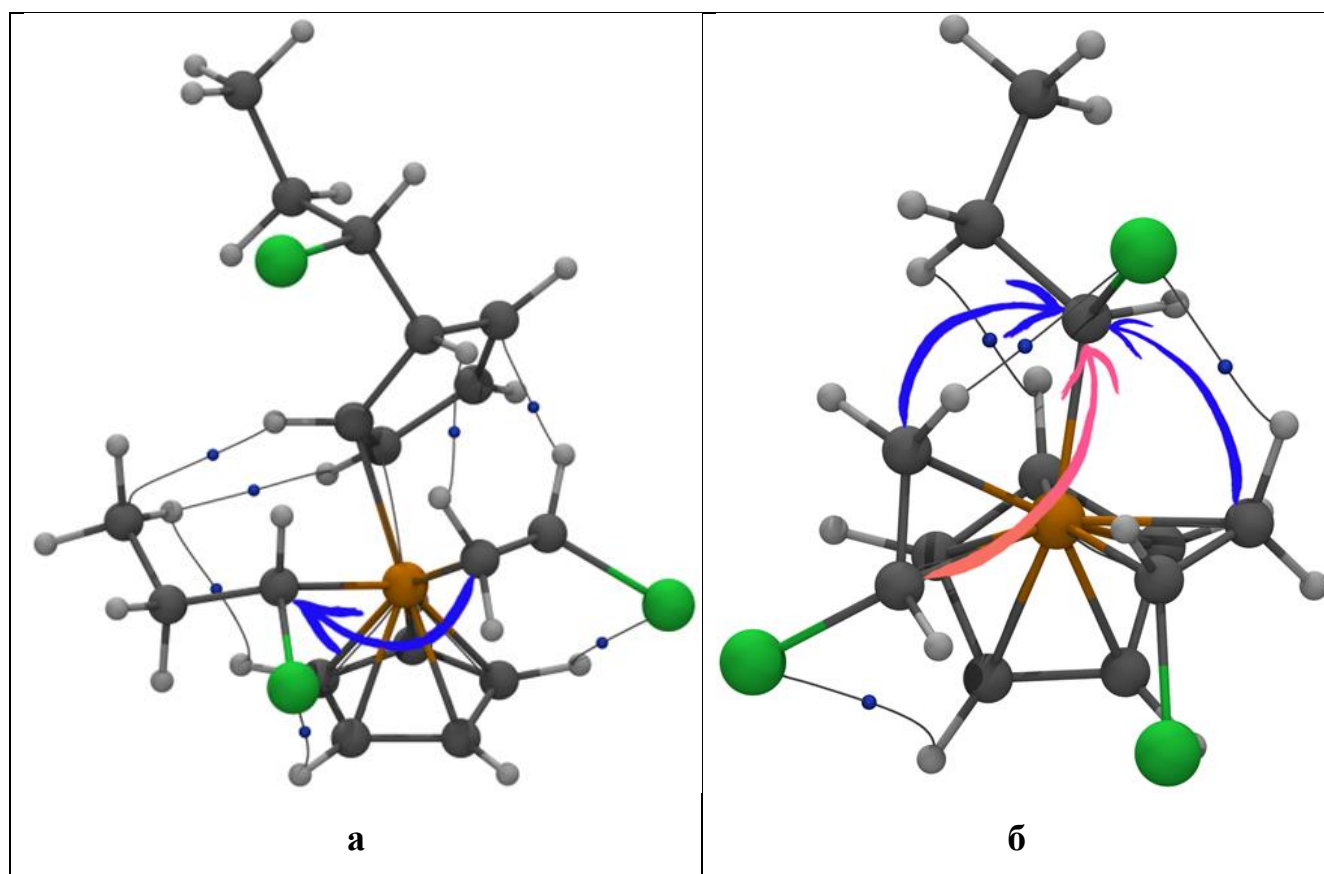


Рисунок 16 – Структура АЦ координационного роста цепи ВХ первого и третьего типа: **а)** $(C_5H_5R)FeM(R)Cr$ (АЦ I); **б)** M_2RFeCr (АЦ III). Точками показаны критические точки связей по теории Бейдера

В случае же АЦ II (Рисунок 17) можно предположить, что вероятны оба варианта роста цепи: «голова-хвост» и «голова-голова». Следует отметить, что АЦ типа II образуется по двум путям (на Схеме 14 АЦ II и АЦ II*), поэтому дополнительно рассмотрели лишь одну конформацию АЦ II.

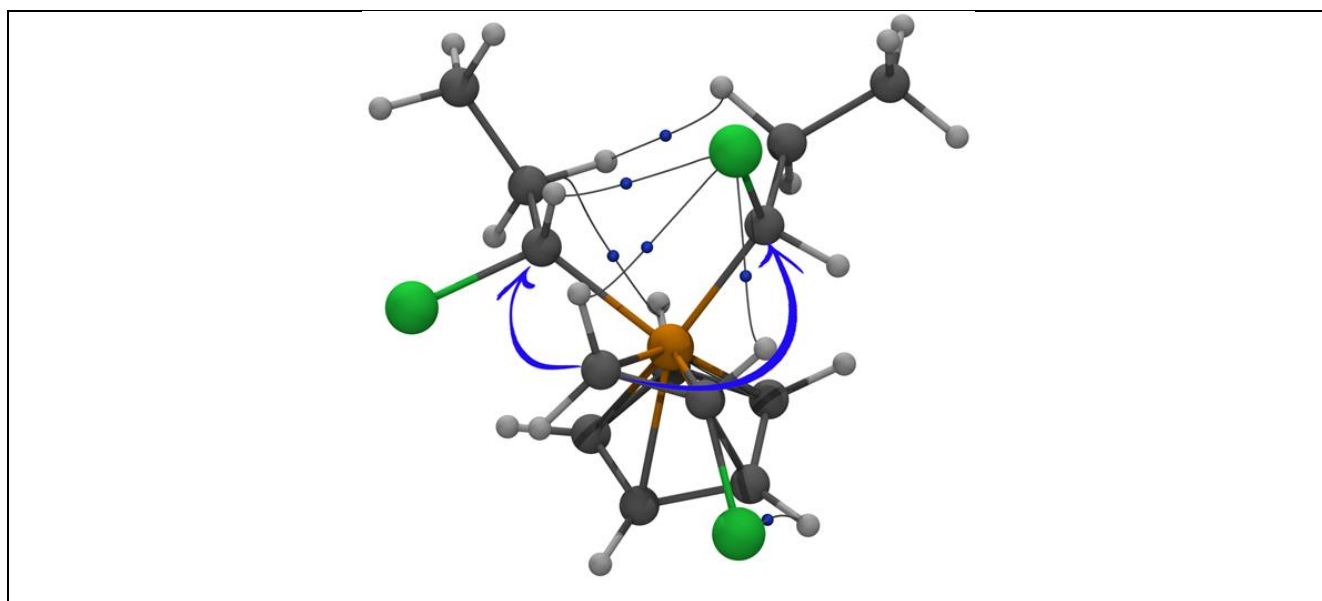


Рисунок 17 – Структура АЦ координационного роста цепи ВХ второго типа: $R_2(M)Fe \cdot Cr$ (АЦ II). Точками показаны критические точки связей по теории Бейдера

Энергетические характеристики координационного роста цепи на всех возможных конформациях АЦ трех видов по типам «голова-хвост» и «голова-голова» представлены в таблице 17. Для объяснения значений энергетических характеристик реакций координационного роста цепи был проведен AIM анализ строения всех исследуемых конформеров винилхлоридных АЦ.

По результатам AIM анализа строения АЦ I видно (Рисунок 17), что атомы хлора, как мономера, так и полимерной цепи связаны водородными связями с атомами водорода Cr-лиганда. Причем энергия связывания атома хлора мономера составляет -14.5 кДж/моль, а энергия связывания хлора полимерной цепи равна -14.6 кДж/моль. Подобные значения соответствуют водородным связям средней силы по классификации, приведенной в работе [134]. Это приводит к небольшому увеличению барьеров роста цепи за счет необходимости разрыва такой связи между атомами хлора полимерной цепи и водородом Cr-лиганда. По строению АЦ (Рисунки 16-17) видно, что рост цепи в этом случае приводит к преимущественному образованию последовательности диад голова-хвост. Причем в случае АЦ I возможно протекание лишь координационного роста цепи по типу Г-Х, так как

барьер реакции Г-Г выше в 1.7 раз, чем по типу Г-Х, и имеет максимальное значение энтальпии активации среди всех рассмотренных случаев координационного роста цепи по типу Г-Г. Это обусловлено необходимостью изменения конформации **АЦ I** для протекания реакции роста по типу Г-Г, а именно поворота молекулы мономера вокруг оси железо–двойная связь и разрыва водородных связей между атомом С1 мономера и Н-атомом Ср-лиганда.

При этом более вероятно, что **АЦ I** участвует в других реакциях, так как барьер реакции координационного роста в 2 раза выше, чем барьер реакции элиминирования C_5H_5R -лиганда. Таким образом, наиболее вероятно, что **АЦ I** будет переходить в **АЦ II** или **АЦ III**.

Таблица 17 – Термодинамические параметры координационного роста цепи ВХ (в кДж/моль) на координационных АЦ трех типов

Тип/строение АЦ	Тип роста	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль
$(C_5H_5R)FeM(R)Cp$ (АЦ I)	Г-Х	76.8	-87.3
	Г-Г	133.6	-59.4
$R_2(M)Fe^*Cp$ (АЦ II)	Г-Х (M-R ₁)	61.8	-82.9
	Г-Г (M-R ₁)	106.3	-48.2
	Г-Х (M-R ₂)	90.1	-34.6
	Г-Г (M-R ₂)	114.5	-96.1
M_2RFeCp (АЦ III)	Г-Х (M ₁ -R)	106.0	-47.5
	Г-Г (M ₁ -R)	182.6	-119.7
	Г-Х (M ₂ -R)	51.1	-55.9
	Г-Г (M ₂ -R)	83.4	-54.8

Из всех рассматриваемых видов АЦ наиболее вероятно образование **АЦ II** (R_2MFe^*Cp), кроме того, координационный рост на его конформерах протекает с меньшими энергетическими затратами по типу Г-Х. Согласно результатам АИМ анализа строения **АЦ II** также присутствуют водородные связи между атомом хлора мономера и водородом Ср кольца, а также между атомом хлора первой цепи и водородами второй (Таблица 17). Однако по сравнению с **АЦ I** сила связывания слабеет: так в случае связывания мономера она уже составляет -12.7 кДж/моль. Энергии водородных связей между первой и второй полимерными цепями равны

-10.5 кДж/моль /-9.7 кДж/моль /-7.4 кДж/моль, что говорит о слабой силе связывания [134] между ними. Возможно, именно это и объясняет меньшие барьеры координационного роста цепи по типу Г-Х в сравнении с другими типами АЦ. При этом образуются полимерные цепи с преобладающими *изо*- и/или *синдио*-триадами. Следует отметить, что координационный рост цепи на АЦ II по типу Г-Г, приводящий лишь к атактическим полимерным цепям, маловероятен из-за больших энергетических барьеров. В целом в АЦ II типа протекает рост преимущественно синдиотактической цепи с энтальпией активации около 62 кДж/моль, что больше этой величины для роста синдиотактической цепи ВХ по свободно-радикальному механизму в 2 раза.

В АЦ III (M_2RFeCr) наиболее вероятен рост по типу Г-Х, что приводит к регулярному строению полимерной цепи. Причем в АЦ III в том числе присутствуют связи между атомом хлора полимерной цепи и атомами водорода мономеров (Таблица 17). Энергия связей при этом равна -17.1 кДж/моль и -12.4 кДж/моль, соответственно, что характеризует их как водородные связи средней силы [134]. Также присутствует водородная связь средней силы (-14.0 кДж/моль) между хлором мономера (M_1) и водородом Cr кольца. Рост по типу Г-Г во всех конформациях АЦ III в основном приводит к нерегулярным полимерным цепям. Наименьшее значение энтальпии активации составляет 51.1 кДж/моль, что в 1.8 раз больше энтальпии активации роста цепи ВХ по свободно-радикальному механизму.

Таким образом, координационный рост ПВХ цепи на основных конформерах АЦ характеризуется наличием энергетического барьера в 1.8-2 раза, превышающего таковой для свободно-радикального роста цепи. При этом координационный рост цепи приводит к образованию последовательности диад «голова-хвост», а полученный полимер имеет синдио- и изотактическое строение. Причем координационный рост цепи в сфере железа на АЦ II и АЦ III требует преодоления меньших энергетических барьеров, нежели на АЦ I. При этом на АЦ I образуются лишь изотактические полимеры.

Координационный рост цепи АХ. Так же, как и в случае ВХ по строению (Рисунок 18) АЦ координационного роста цепи АХ III типа можно предположить,

что реакция роста цепи преимущественно протекает по типу «голова-хвост», а в АЦ II (Рисунок 18) можно предположить, что вероятны оба варианта роста цепи: «голова-хвост» и «голова-голова».

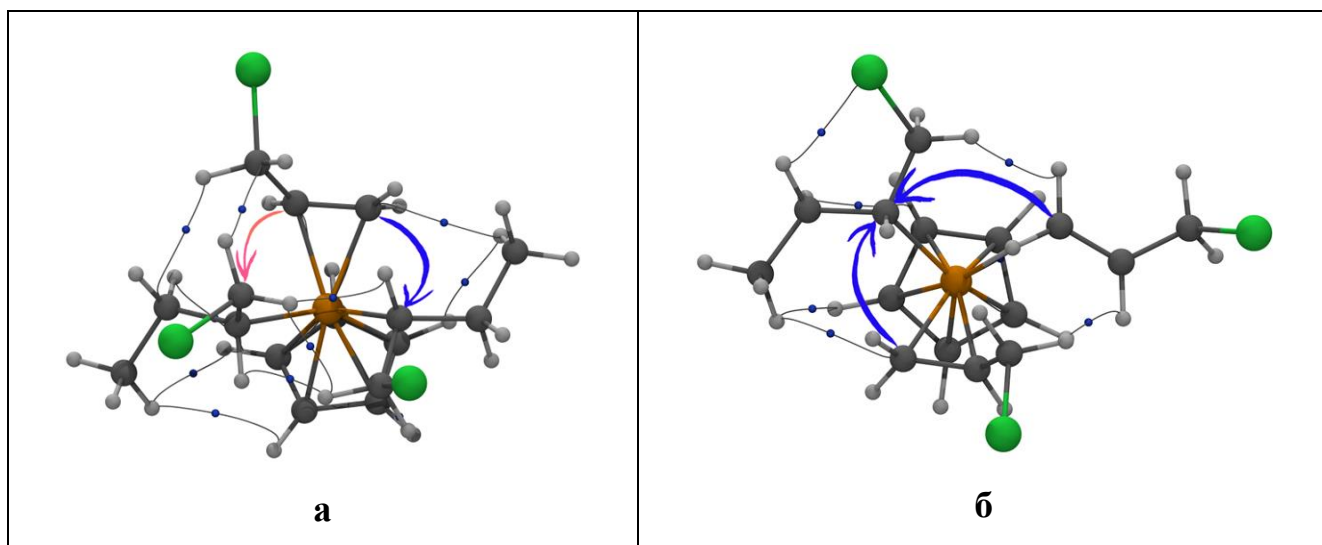


Рисунок 18 – Структура АЦ координационного роста цепи АХ второго и третьего типа: а) $R_2MFe\cdot Cp$ (АЦ II); б) M_2RFeCp (АЦ III). Точками показаны критические точки связей по теории Бейдера

Однако, в случае АЦ I, судя по расположению координированного мономера и цепи относительно друг друга, можно предположить, что протекает преимущественно реакция роста по типу «голова-голова» (Рисунок 19).

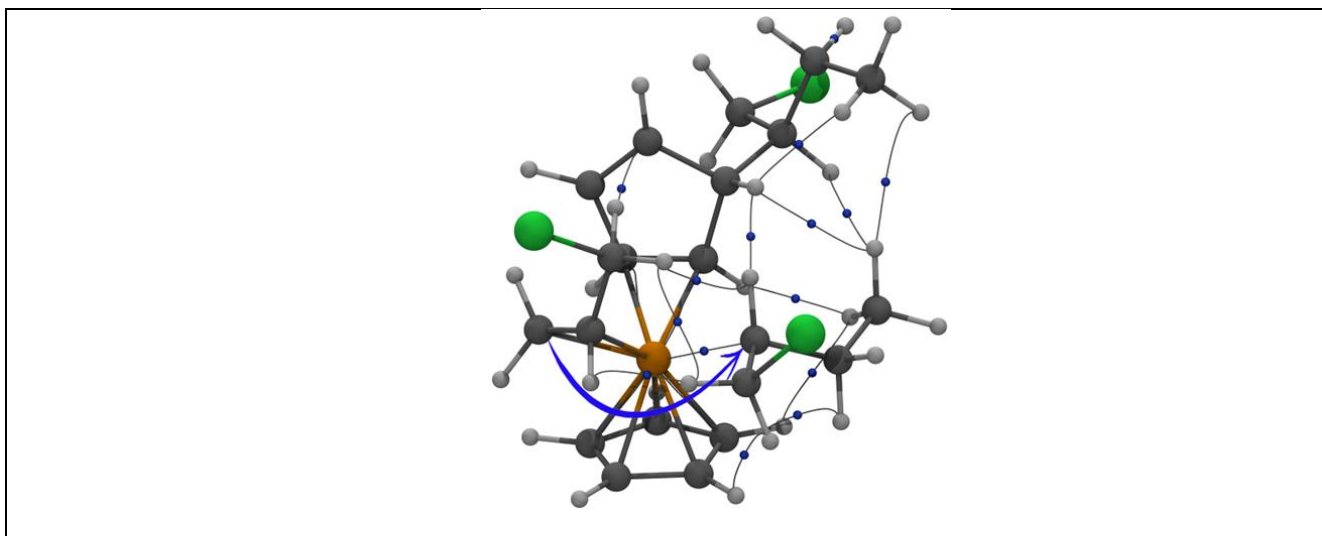


Рисунок 19 – Структура АЦ координационного роста цепи АХ первого типа: $(C_5H_5R)FeM(R)Cp$ (АЦ I). Точками показаны критические точки связей по теории Бейдера

Важно отметить отличие в строении АЦ АХ. В отличие от АЦ ВХ во всех трех типах АЦ АХ водородных связей с атомами хлора между лигандами по результатам анализа АИМ обнаружено не было. Энергетические характеристики координационного роста цепи на АЦ трех видов по типам «голова-хвост» и «голова-голова» представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Термодинамические параметры координационного роста цепи АХ (в кДж/моль) на координационных АЦ трех типов

Тип/строение АЦ	Тип роста	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль
$(C_5H_5R)FeM(R)Cp$ (АЦ I)	Г-Х	88.0	-51.2
	Г-Г	117.2	-88.1
R_2MFe^*Cp (АЦ II)	Г-Х (M-R ₁)	70.5	-103.1
	Г-Г (M-R ₁)	61.2	-85.4
	Г-Х (M-R ₂)	85.0	-55.0
	Г-Г (M-R ₂)	92.0	-53.0
M_2RFeCp (АЦ III)	Г-Х (M ₁ -R)	69.2	-57.2
	Г-Г (M ₁ -R)	118.4	-105.1
	Г-Х (M ₂ -R)	105.4	-15.1
	Г-Г (M ₂ -R)	132.0	17.6

Данные, представленные в таблице 18, показывают, что рост цепи на координационных АЦ приводит к преимущественному образованию последовательности диад «голова-хвост». При этом наиболее вероятен рост цепи по типу Г-Х с образованием изотактичного полимера, даже с учетом того, что необходимо преодолеть барьер конформационного перехода молекулы. Энергетический барьер роста цепи по типу Г-Г в $(C_5H_5R)FeM(R)Cp$ в 7 раз выше, чем для обычного свободно-радикального роста цепи. Координационный рост цепи на дициклопентадиенильном АЦ также имеет бóльший энергетический барьер реакции, нежели на АЦ I и II типа. Следует учесть, что в АЦ I может идти рост цепи, либо элиминирование C_5H_5R с последующей координацией М и образованием АЦ III. При этом для того, чтобы образовалась структура АЦ III (Схема 17) из интермедиата **22** необходимо количество энергии, меньшее по сравнению с активационным барьером роста Г-Х на АЦ I. Следовательно, с

энергетической точки зрения рост цепи на $(C_5H_5R)FeM(R)Cp$ возможен, хотя с течением времени **АЦ I** все равно будут трансформироваться в **АЦ II** или **АЦ III**.

Таким образом, если рассматривать все возможные пути образования АЦ от интермедиата **14**, то для образования **АЦ II** через интермедиат **18**, необходимы немного меньшие энергетические затраты на преодоление барьеров промежуточных реакций. Для образования **АЦ II*** и **АЦ III** на всем пути необходимы бóльшие энергетические затраты, при этом образование **АЦ II*** по пути через **АЦ I** имеет несколько меньший барьер, чем **АЦ III** (Схема 17). Следовательно, образование **АЦ II** более вероятно в реальных условиях.

В ходе радикальной полимеризации Ax в присутствии ФЦ наиболее высока вероятность образования **АЦ II** (R_2MFe^*Cp), однако рост на конформерах такого координационного АЦ в большей степени приводит к нерегулярному строению цепи полимера за счет меньших значений энтальпий активации координационного роста цепи по типу Г-Г. При этом барьер реакции роста Г-Х выше всего лишь на 10 кДж/моль, чем по типу Г-Г. Таким образом, координационный рост цепи на АЦ, который должен преобладать в системе РКП Ax в присутствии ФЦ, наиболее вероятно протекает по типу Г-Г, образуя при этом нерегулярные по химической изомерии полимерные цепи.

Другой тип **АЦ III** (M_2FeCp) (Таблица 18), по-видимому, образуется в меньшем количестве, но строение его конформеров такое, что наиболее вероятен рост по типу Г-Х.

Среди АЦ координационного роста цепи Ax - типа по энергетическим характеристикам наиболее вероятно образование **АЦ II**. Однако на конформерах данного АЦ преимущественно протекает координационный рост цепи по типу Г-Г. Образование полимерных цепей регулярного строения по типу Г-Х, возможно на **АЦ I** и **АЦ III**, но в первом случае наиболее вероятно элиминирование C_5H_5R -лиганда, нежели рост цепи. При этом следует учесть, что макрокатализаторы R_2Fe^*Cp и $FeMRCp$ наиболее активно взаимодействуют не с радикалами роста и мономером, а со стабильными аллильными радикалами, что несколько уменьшает

вероятность образования координационных АЦ типа $(C_5H_5R)FeM(R)Cp$ (АЦ I), $R_2MFe^{\bullet}Cp$ (АЦ II) и M_2RFeCp (АЦ III).

Реакции R_2FeACp и $AFe^{\bullet}MRCp$. Как уже было сказано, аллильные мономерные радикалы при взаимодействии с ФЦ и его производными способны образовывать структуры, аналогичные координационным АЦ. При этом также могут образовываться интермедиаты $RAFe^{\bullet}M(AC_{HCl})Cp$ и $R_2Fe(AC_{H_2})Cp$, в которых после присоединения аллильных мономерных радикалов происходит перераспределение электронной плотности и формируется двойная связь, не координированная по атому железа. Следовательно, такой лиганд может взаимодействовать с координированными полимерными цепями, приводя к образованию атактических полимерных цепей с дефектами (Схемы 24 и 25), либо в присутствии таких лигандов координационный рост цепи в интермедиате $RFeM(AC_{HCl})Cp$ затруднен (Схема 25).

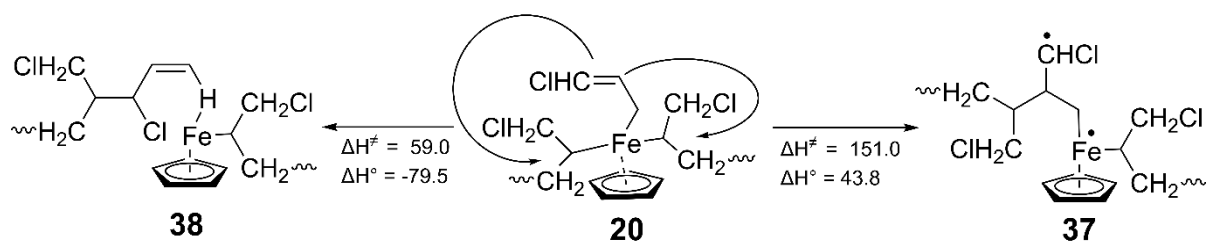


Схема 24 – Взаимодействие между лигандами в координационной сфере железа интермедиата **20**

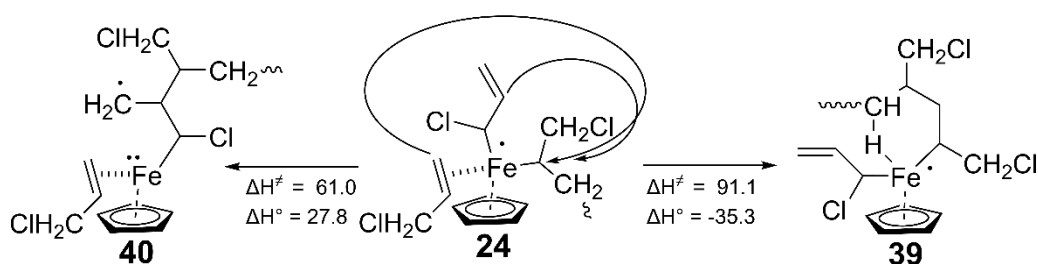


Схема 25 – Взаимодействие между лигандами в координационной сфере железа интермедиата **24**

Из термодинамических характеристик, представленных на схемах 24 и 25, следует, что взаимодействие полимерной цепи и присоединенного стабильного

аллильного радикала имеет большой энергетический барьер. Причем в случае $R_2Fe(A_{CH_2})Cp$ образуется полимерная цепь с концевой двойной связью, которая остается координированной по атому железа, в случае $RFe^*M(A_{CHCl})Cp$ полимерная цепь присоединяется по третичному атому углерода лиганда, в результате чего происходит перераспределение электронной плотности и свободный электрон оказывается делокализован на боковой CH_2 -группе полимерной цепи. Это позволяет вести рост цепи, а фрагмент ФЦ остается в виде боковой функциональной группы. Как и предполагалось, координационный рост аллилхлоридных цепей в интермедиате $RFe^*M(A_{CHCl})Cp$ несколько затруднен и имеет высокое значение энтальпии активации (Таблица 19).

Таблица 19 – Термодинамические параметры координационного роста цепи АХ (в кДж/моль) на аллильных АЦ нескольких типов

Тип АЦ	Тип роста	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль
$R_2A^*_{CH_2}Fe^*Cp$ (по типу АЦ II)	Г-Х	74.4	-78.2
	Г-Г	151.0	44.0
	Г-Х	132.1	-86.0
	Г-Г	198.3	38.1
$R_2A^*_{CHCl_2}Fe^*Cp$ (по типу АЦ II)	Г-Х	80.5	-46.4
	Г-Г	182.3	30.3
	Г-Х	98.1	-70.2
	Г-Г	158.4	30.3
$M_2(A^*_{CH_2})FeCp$ (по типу АЦ III)	Г-Х	73.1	-54.0
	Г-Г	93.2	-36.0
$M_2(A^*_{CHCl})FeCp$ (по типу АЦ III)	Г-Г	76.0	29.5
	Г-Х	112.5	-96.5
$M_2(A^*_{CHCl})FeCp$ (по типу АЦ III)	Г-Г	206.1	28.0
	Г-Х	91.1	-35.3
	Г-Г	103.2	-23.0

Координационный рост цепи в этих структурах как для Г-Г, так и для Г-Х, требует преодоления немного бóльших (в диапазоне примерно от 4 кДж/моль до 120 кДж/моль) энергетических барьеров, нежели на подобных АЦ АХ винильного типа.

На основании описанных в главе 3.1 данных можно сформулировать обоснованное предположение, что с энергетической и концентрационной точек зрения, вклад реакций роста цепи, протекающих в координационной сфере атома железа, будет существенно меньше вклада классического роста на свободно-радикальных центрах роста цепей. Повлиять на образование координационных АЦ возможно с помощью повышения температуры, как это было осуществлено в работе о кинетической неоднородности в процессе полимеризации Ст в присутствии ФЦ [182]. Увеличение температуры интенсифицирует, в том числе, и классический рост цепи на радикалах роста, однако ключевой доказанной [117] особенностью координационных АЦ в условиях радикальной полимеризации является возможность осуществления на них пост-полимеризации. В процессе пост-полимеризации, когда радикальный рост полностью подавлен, единственным доступным каналом роста остается координационный, что открывает возможности по контролю над молекулярно-массовыми характеристиками получаемых таким способом полимеров.

3.2 Радикально-координационная полимеризация акрилонитрила в присутствии ферроцена

3.2.1 Начальная стадия радикально-координационной полимеризации акрилонитрила в присутствии ферроцена

Взаимодействие мономера с ФЦ. При взаимодействии с ФЦ за счет строения АН возможна его координация как двойной связью, так и атомом азота (наличие неподеленной пары электронов на атоме азота циано-группы). Однако моделирование таких реакций показало, что эти процессы невозможны в условиях радикальной полимеризации из-за высоких значений энтальпий активации координации как двойной связью, так и нитрильной группой АН по атому железа ФЦ, а также за счет сильной эндотермичности реакции (Рисунок 20). Высокие значения термодинамических параметров объясняются необходимостью смещения

одного из Cp-лигандов с изменением типа связи с металлом с η^5 на η^3 и образованием структуры $(\eta^5\text{-Cp})(\eta^3\text{-Cp})\text{Fe}(\eta^2\text{-CH}_2\text{CHCN})$.

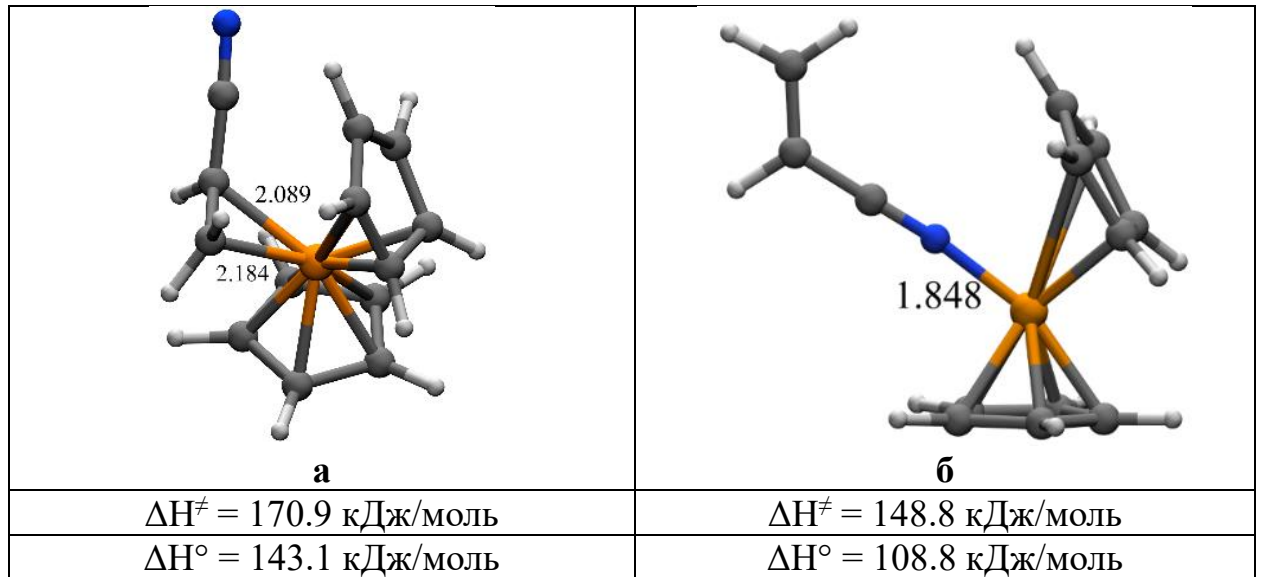


Рисунок 20 – Структура η^2 -комплекса ФЦ с АН: **а)** координация атомом углерода; **б)** координация атомом азота. Длины связей C-Fe и N-Fe между мономером и атомом железа указаны в Å

3.2.2 Взаимодействие радикалов полимеризационной смеси с ферроценом

Другим типом компонентов полимеризационной смеси являются свободные радикалы, следовательно, возможно протекание их конкурентных реакций с ФЦ и молекулами мономера. На схеме 26 представлены термодинамические характеристики реакций роста и иницирования цепи. Кроме этого, радикалы роста могут взаимодействовать с ФЦ двумя способами: координация по атому железа и присоединение к Cp-лиганду

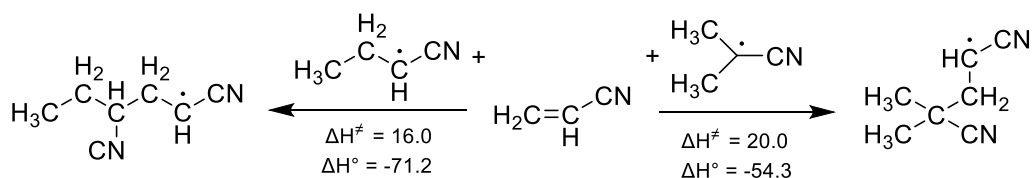


Схема 26 – Иницирование и рост цепи АН. Термодинамические параметры приведены в кДж/моль

Координация радикалов по атому металла ФЦ. Квантовохимическое моделирование координации радикала роста АН третичным атомом углерода или

атомом азота по атому железа ФЦ показало, что такие реакции маловероятны, судя по высоким значениям энтальпии активации (термодинамические характеристики и строение продуктов реакции представлены на Рисунке 21). Продукт данной реакции является металлоцентрированным радикалом (спиновая плотность на Fe (координация двойной связью) равняется 0.77 а.е., спиновая плотность на Fe (координация функциональной группой) равняется 0.44 а.е.).

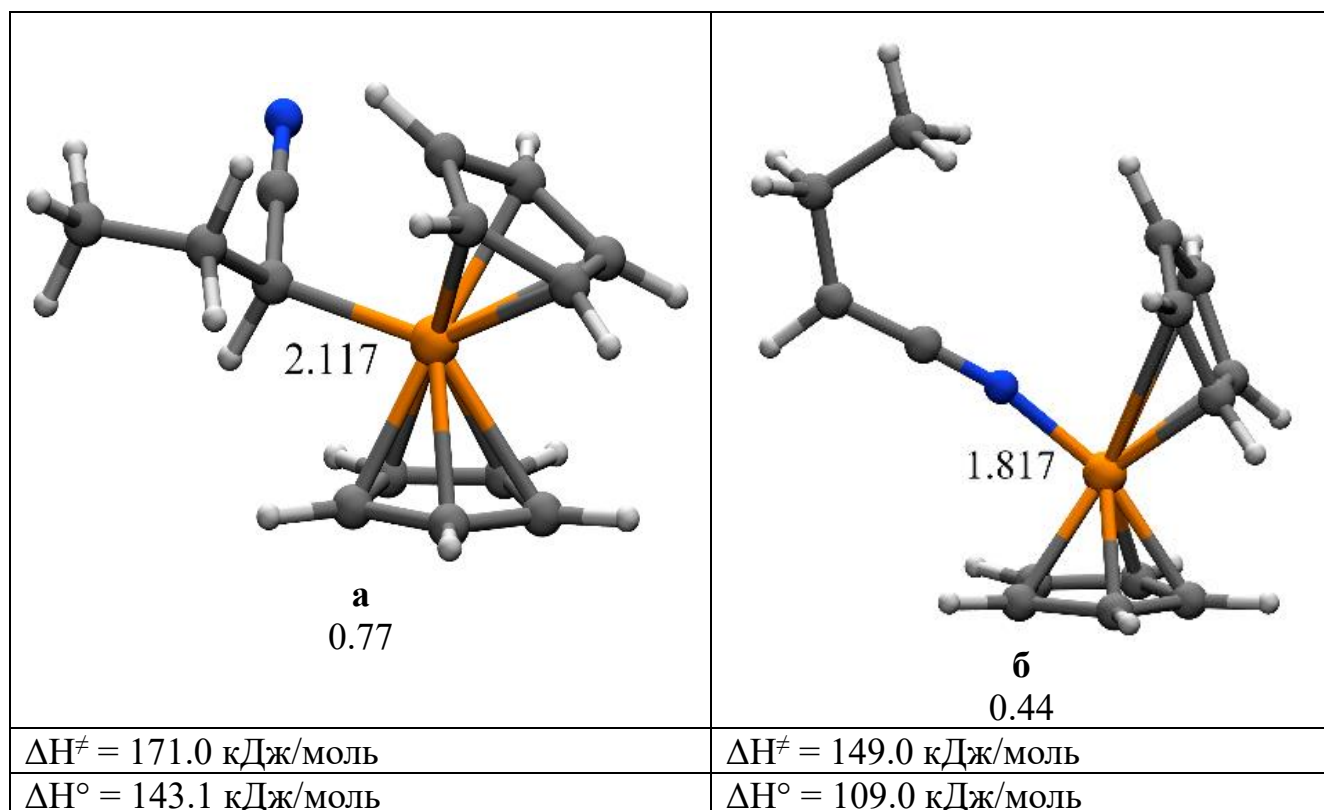


Рисунок 21 – Строение продуктов присоединения R[•] к ФЦ по атому Fe: **а**) атомом углерода; **б**) атомом азота. Длины связей C-Fe и N-Fe между радикалом и атомом железа указаны в Å, значения спиновой плотности в а.е.

Присоединение радикалов к углеродному атому Ср-лиганда ФЦ. Присоединение растущего радикала АН к Ср-лиганду ФЦ преимущественно протекает по третичному атому углерода, а не по атому азота (Рисунок 22). В результате описываемого взаимодействия образуется металлоцентрированный радикал, аналогичный тем, которые образуются при координации радикала роста по атому железа ФЦ. Другими словами, при присоединении радикала к ферроценовому Ср-лиганду происходит перенос электронной плотности с лиганда

на железо. Об этом свидетельствует локализация спиновой плотности на атоме железа (значение представлено на Рисунке 22) и наличие одного неспаренного электрона у атома железа согласно анализу заселенности электронов $(C_5H_5R)Fe^{\bullet}Sr$.

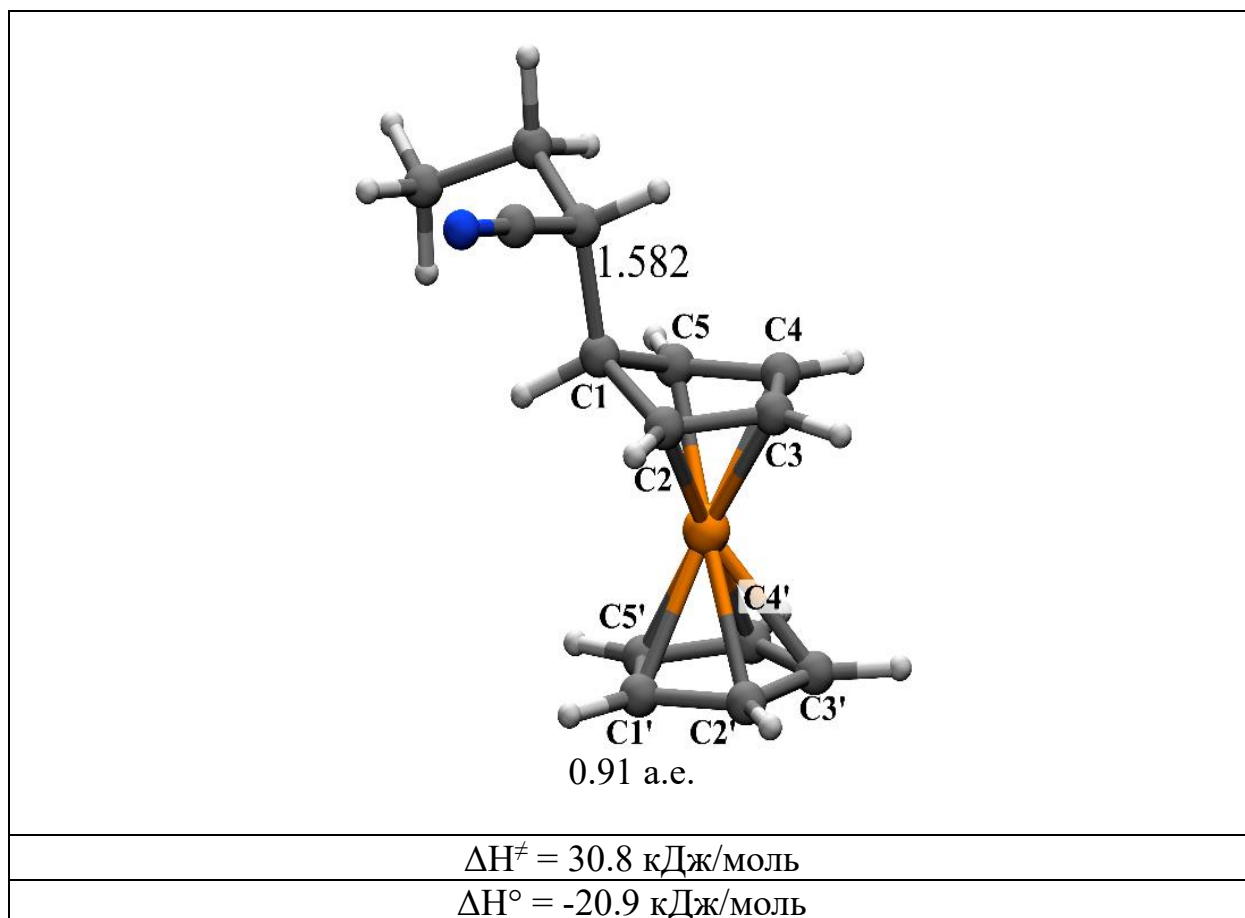


Рисунок 22 – Строение продукта присоединения R^{\bullet} к ФЦ по циклопентадиенильному кольцу: атомом углерода. Длины связей С-С, между радикалом и атомом углерода Ср-лиганда указаны в Å, значения спиновой плотности в а.е.

Несмотря на небольшой энергетический барьер реакции присоединения ПАН-радикала к Ср-лиганду ФЦ (Рисунок 22), на данном этапе реакция классического свободно-радикального роста цепи АН представляется более вероятной, поскольку ее энергетический барьер почти вдвое ниже (Схема 26). Тем не менее, возможность образования $(C_5H_5R)Fe^{\bullet}Sr$ достаточно высока, а такой интермедиат реакционноспособнее самого ФЦ и в условиях радикальной полимеризации будет взаимодействовать с другими компонентами полимеризационной смеси.

3.2.3 Реакционная способность интермедиата $(C_5H_5R)Fe\cdot Cp$

Анализ строения интермедиата $(C_5H_5R)Fe\cdot Cp$. Присоединение радикала роста АН, как и других радикалов, к Cp-лиганду приводит к значительным отличиям в геометрическом строении и молекулярных орбиталях в интермедиате **41** (Схема 27) по сравнению с ФЦ (Приложение А1, Рисунок А1, Таблица А1). Длины, порядки и прочности основных связей в интермедиате $(C_5H_5ПАН)Fe\cdot Cp$ приведены в таблице 20.

Таблица 20 – Характеристики связывания (длина связи, в Å / прочность связывания по шкале IBSI/порядок связи FBO) лиганда с атомом железа в интермедиате $(C_5H_5ПАН)Fe\cdot Cp$

Связь	ПАН			Связь	ПАН		
	Å	IBSI	FBO		Å	IBSI	FBO
C1-C2	1.526	0.44	0.95	Fe-C1	2.482	0.05	0.30
C2-C3	1.432	0.62	1.10	Fe-C2	2.020	0.14	0.90
C3-C4	1.432	0.62	1.10	Fe-C3	2.019	0.13	0.80
C4-C5	1.433	0.55	1.10	Fe-C4	2.018	0.14	0.80
C5-C1	1.527	0.42	0.95	Fe-C5	2.020	0.13	0.91
C1'-C2'	1.431	0.62	1.12	Fe-C1'	2.074	0.11	0.73
C2'-C3'	1.435	0.53	1.11	Fe-C2'	2.071	0.12	0.73
C3'-C4'	1.422	0.56	1.17	Fe-C3'	2.121	0.10	0.70
C4'-C5'	1.422	0.60	1.17	Fe-C4'	2.184	0.08	0.60
C5'-C1'	1.434	0.60	1.12	Fe-C5'	2.125	0.10	0.70

В интермедиате $(C_5H_5ПАН)Fe\cdot Cp$ (Рисунок 22а и 22б), как и в случае присоединения радикалов ВХ, АХ к Cp-лиганду ФЦ, $C_5H_5ПАН$ -лиганд не является ароматической системой (оценка ароматичности проводилась по длинам связей в лиганде (C_5H_5R)), атом С1 (Рисунок 22а и 22б) переходит из sp^2 -гибридизации в ФЦ в sp^3 -гибридизацию в $(C_5H_5ПАН)Fe\cdot Cp$. По длинам связей видно, что связи С1-С2 и С1-С5 являются одинарными, С2-С3, С3-С4 и С4-С5 – полуторными. Как и в других интермедиатах типа $(C_5H_5R)Fe\cdot Cp$, связь между Fe и С1 в $(C_5H_5ПАН)Fe\cdot Cp$ отсутствует (дистанция Fe-С1 составляет 2.482 Å, а показатели порядка связи и прочности IBSI минимальны). Более того, происходит и небольшое «упрочнение» связей Fe-С, где С – атомы углерода с С2 по С5, что видно по результатам анализа

длин, прочности связи по IBSI и значениям порядков связей. Это также происходит из-за того, что циклопентадиеновый лиганд C_5H_5R является более сильным π -акцептором, нежели Cr-лиганд и оттягивает большую электронную плотность от атома железа (суммарный заряд по Хиршфильду на C_5H_5 ПАН равен -0.11, поэтому он сильнее связывается с железом, заряд на котором равен +0.09, чем Cr (суммарный заряд на Cr равен +0.02). Вследствие этого координация Cr-лиганда по атому Fe немного ослабевает.

Анализ локализованных молекулярных орбиталей по методу Пипека-Мезея на основе заселенности по Бекке подтверждает отсутствие химической связи Fe-C1 и отсутствие общих орбиталей с вкладами Fe и C1 (Таблица 21). Анализ вкладов каждого атома в молекулярную орбиталь демонстрирует только присутствие трехцентровых орбиталей с общими вкладами атомов железа и углеродов C2-C4 лиганда C_5H_5R (Таблица 21). Причем для двух орбиталей, Fe+C2+C3 и Fe+C4+C5, высок вклад атомов C2 и C5, а для орбитали Fe+C3+C4 вклады двух атомов углерода практически равны.

Таблица 21 – Анализ локализованных молекулярных орбиталей по методу Пипека-Мезея на основе заселенности по Бекке C_5H_5 ПАН-лиганда и железа в интермедиате $(C_5H_5$ ПАН)Fe•Cr

LMOs	Вклад атомов			LMOs	Вклад атомов		
	α -занятая				β -занятая		
C_5H_5 ПАН	(C2)	(Fe)	(C3)	C_5H_5 ПАН	(C5)	(Fe)	(C4)
	40.1%	35.6%	10.8%		41.6%	32.3%	12.2%
	(C5)	(Fe)	(C4)		(C2)	(Fe)	(C3)
	40.4%	35.3%	10.4%		40.9%	33.3%	12.1%
	(Fe)	(C4)	(C3)		(Fe)	(C4)	
30.8%	28.6%	27.9%	77.5%	3.8%			
(Fe)	(C3)		(Fe)	(C5)			
79.0%	3.6%		85.0%	1.7%			

Таким образом лиганд C_5H_5 ПАН координируется по атому железа лишь четырьмя атомами углерода, как и C_5H_5 ПАХ, C_5H_5 ПВХ в интермедиатах $(C_5H_5R)Fe\cdot Cr$.

В интермедиате $(C_5H_5PAN)Fe^{\cdot}Cr$ **41** ВЗМО и НСМО (Приложение А7, Рисунок А7) локализируются на атоме железа, также на атоме железа локализован неспаренный электрон, что должно упростить последующую координацию по нему молекул мономера и радикалов роста. Значение ΔE_{H-L} в $(C_5H_5PAN)Fe^{\cdot}Cr$ (2.9 эВ) свидетельствует о слабой устойчивости интермедиата [138, 139] и быстром его взаимодействии с компонентами полимеризационной смеси. Сопоставление энергетических характеристик интермедиата **41** (Схема 27, ВЗМО: -4.6 эВ, НСМО: -1.7 эВ) с радикалом роста ПАН \cdot (ВЗМО: -5.7 эВ, НСМО: -0.5 эВ) и молекулой мономера АН (ВЗМО: -7.2 эВ, НСМО: -2.5 эВ) указывает на преимущественное взаимодействие интермедиата с радикалами роста, а не с молекулами мономера.

Взаимодействие интермедиата $(C_5H_5R)Fe^{\cdot}Cr$ с молекулой мономера. Интермедиат $(C_5H_5PAN)Fe^{\cdot}Cr$ является важным промежуточным соединением в механизме РКП (рассмотрены элементарные акты РКП путем координации атома углерода радикала роста и координацией двойной связью АН по ФЦ на Схеме 27 и координацией циано-группой мономера и полимерной цепи в Схеме 28). При этом координация циано-группой молекулы АН характеризуется наличием барьера в 1.9 раза меньшим, по сравнению с координацией двойной связью АН по атому железа в ФЦ, что, по-видимому, объясняется стерическими затруднениями координации двойной связью мономера (Схемы 27 и 28). К тому же, действительно, $(C_5H_5PAN)Fe^{\cdot}Cr$ имеет меньшую реакционную способность по отношению к мономеру, чем к радикалу роста.

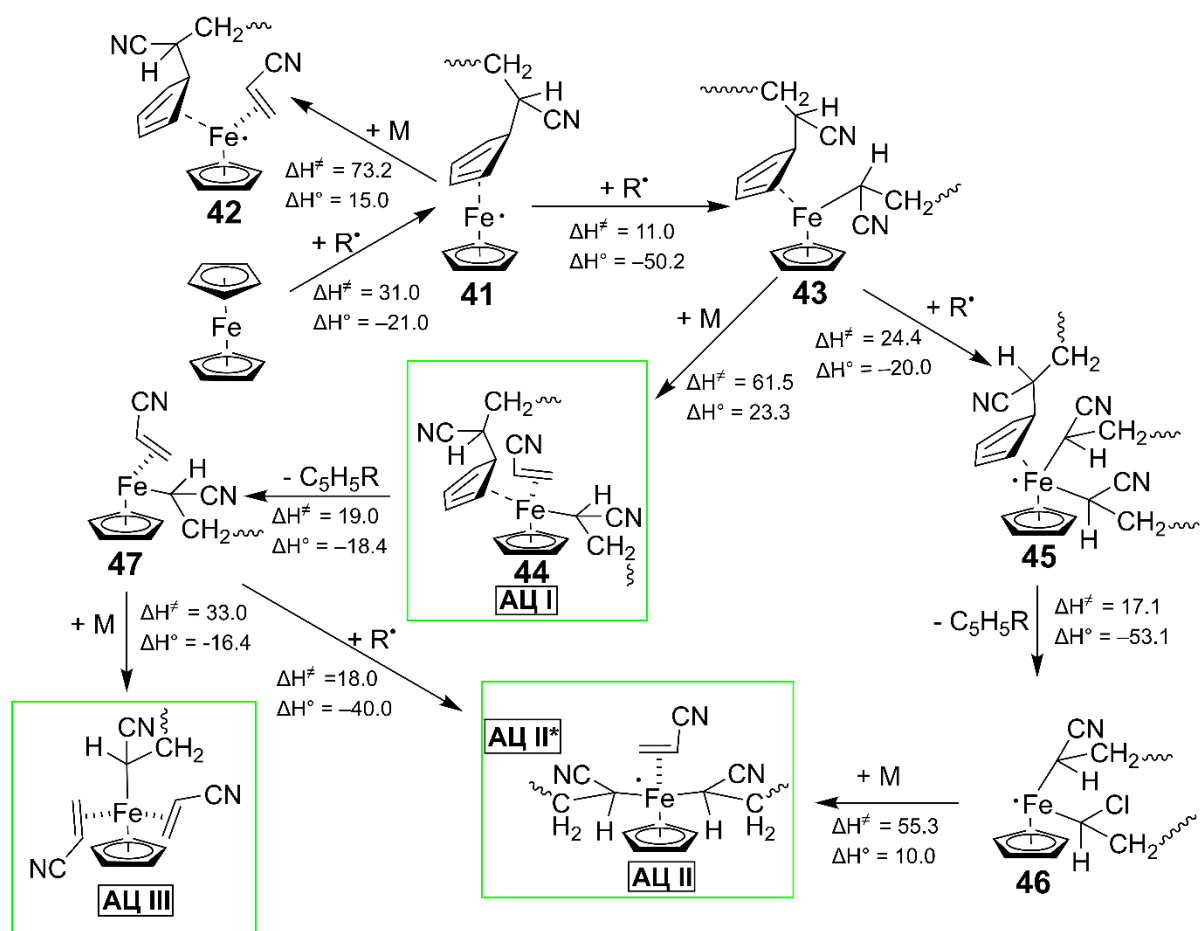


Схема 27 – Механизм формирования АЦ координационного роста цепи в процессе радикально инициируемой полимеризации АН в присутствии ФЦ путем ковалентного связывания через атом углерода и координации двойной связи.

Термодинамические параметры приведены в кДж/моль

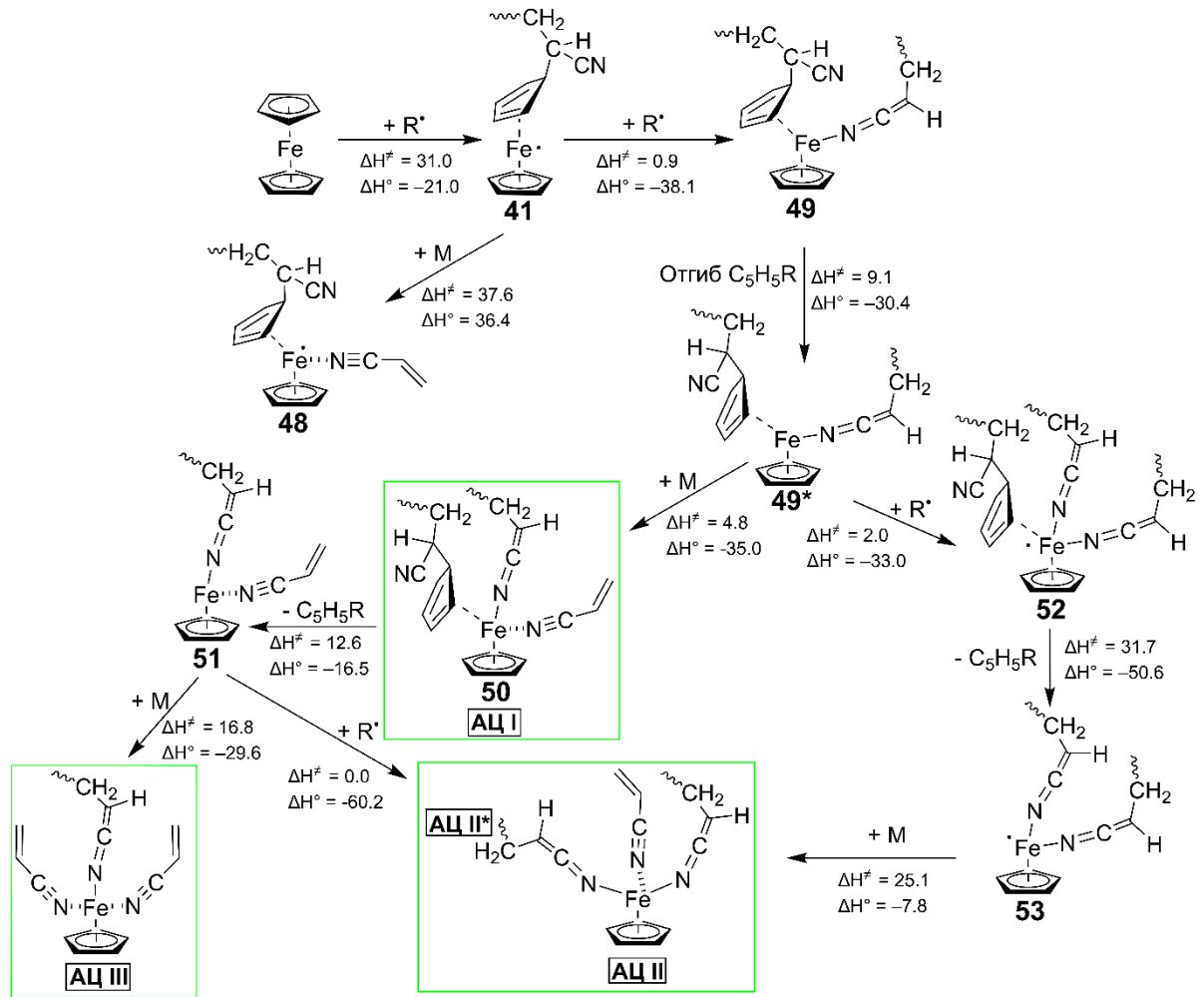


Схема 28 – Механизм образования АЦ координационного роста цепи в процессе радикально инициируемой полимеризации АН в присутствии ФЦ путем координации через функциональную группу. Термодинамические параметры приведены в кДж/моль

Взаимодействие интермедиата $(C_5H_5PAN)Fe^\bullet Cr$ с мономером и радикалом роста. Координация R^\bullet по атому железа $(C_5H_5PAN)Fe^\bullet Cr$, как и в случае РКП других мономеров, явилась более предпочтительной, чем взаимодействие с молекулой мономера (Рисунок 23). Такая реакция характеризуется меньшей энтальпией активации по сравнению с реакцией координации мономера, как в случае координации углеродом $(C_5H_5PAN)FePAN(C)Cr$, так и гетероатомом $(C_5H_5PAN)FePAN(N)Cr$. При этом, координация всех рассматриваемых радикалов роста атомами углерода к интермедиатам $(C_5H_5R)Fe^\bullet Cr$ требует преодоления барьера несмотря на то, что

такая реакция является рекомбинацией двух радикалов, но в случае координации радикала роста АН циано-группой барьер такой реакции практически нулевой ($\Delta H^\ddagger = 0.9$ кДж/моль).

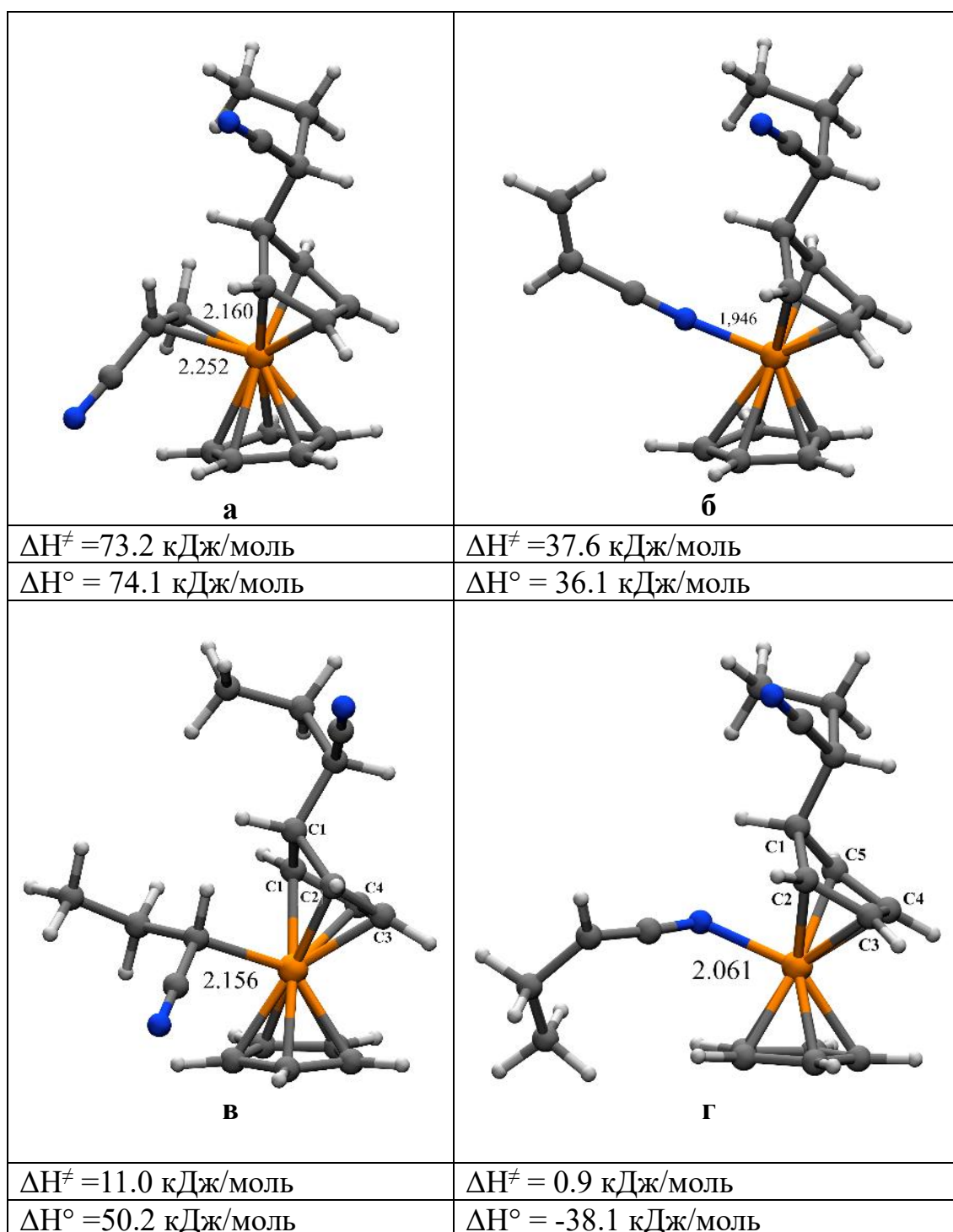


Рисунок 23 – Строение продуктов координации по атому железа интермедиата $(C_5H_5PAN)Fe^{\cdot}Sr$ 41 молекулы мономера: **а**) двойной связью; **б**) атомом азота; радикала роста: **в**) атомом углерода; **г**) атомом азота. Длины связей C-Fe и N-Fe между радикалом и атомом железа указаны в Å

Кроме того, примечательно, что взаимодействие радикала роста с интермедиатом **41** (при этом характер координации по атому железа неважен через связь Fe-N или Fe-C) предпочтительнее вследствие более низкого значения энтальпии активации, чем реакция роста цепи. Таким образом, с энергетической точки зрения, радикалы роста будут в большей степени взаимодействовать с интермедиатом **41**, а не с АН.

3.2.4 Реакционная способность интермедиатов (C₅H₅ПАН)FeПАНСр

Анализ строения интермедиата (C₅H₅R)FeRCr. В предыдущей главе упоминалось, что интермедиаты типа (C₅H₅R)FeRCr находятся в нейтральном состоянии, поэтому более вероятно их взаимодействие с радикалами, нежели с молекулами мономера. Как было установлено ранее в разделе **3.1.2** для ВХ и АХ, координированная полимерная цепь влияет на характер связывания лиганда с атомом железа, поэтому для оценки реакционной способности интермедиатов **43** и **49** и поиска точек связывания с компонентами полимеризационной смеси, также был проведен их структурный (Таблица 22) и электронный анализ.

Таблица 22 – Характеристики связывания (длина связи, в Å / прочность связывания по шкале IBSI/порядок связи FBO) лигандов с атомом железа в интермедиатах (C₅H₅ПАН)FeПАНСр

Связь	ПАН(C)			ПАН(N)			Связь	ПАН(C)			ПАН(N)		
	Å	IBSI	FBO	Å	IBSI	FBO		Å	IBSI	FBO	Å	IBSI	FBO
C1-C2	1.527	0.42	0.97	1.523	0.40	0.96	Fe-C1	2.707	0.03	0.16	2.653	0.02	0.18
C2-C3	1.414	0.61	1.14	1.413	0.54	1.15	Fe-C2	2.148	0.10	0.79	2.129	0.06	0.78
C3-C4	1.442	0.62	1.05	1.444	0.50	1.05	Fe-C3	2.039	0.13	0.76	2.041	0.10	0.76
C4-C5	1.421	0.62	1.12	1.412	0.60	1.16	Fe-C4	2.030	0.14	0.77	2.048	0.06	0.75
C5-C1	1.520	0.42	0.97	1.521	0.40	0.96	Fe-C5	2.124	0.11	0.82	2.145	0.04	0.78
Fe-R(1)*	2.156	0.12	0.87	2.061	0.04	1.00							

*где R(1) это координированная по атому железа полимерная цепь

Из таблицы 22 следует, что если модельная ПАН цепь координируется по атому железа углеродом, то формируется связь, по своей природе близкая к ковалентной (значение IBSI равно 0.12, а для ковалентной 0.15), а если ПАН цепь

координируется азотом, то формируется более слабая координационная связь (значение IBSI равно 0.04), однако длина связи меньше, чем в случае координации углеродом, а порядок связи Fe-N выше, чем Fe-C. Данный факт объясняется высокой электроотрицательностью атома азота, что снижает прочность связи Fe-N, делая ее координационной. При этом лиганд C₅H₅R в обоих случаях немного удаляется и остается координированным с той же прочностью, как и в интермедиате **41** только атомами C3 и C4, остальные же атомы углерода в лиганде отдаляются от железа, а прочность их связи уменьшается. По результатам анализа порядка связей атома железа с атомами C2-C5 видно, что все эти связи ослабевают.

Распределение зарядов по Хиршфильду в интермедиатах **43** и **49** показывает, что на атоме железа заряд равен +0.06 и +0.08 соответственно, на Cp +0.14 и +0.11, на C₅H₅R +0.007 и -0.001, на присоединенном к железу радикале ПАН заряд составляет -0.21 и -0.18. По сравнению с интермедиатом **41**, в данных интермедиатах заряд на железе несколько уменьшается, а на C₅H₅R увеличивается в случае интермедиата **49**.

Ослабление связи C₅H₅R-лиганда с железом по сравнению с таковым в интермедиате **41** заметно и по анализу локализованных молекулярных орбиталей по методу Пипека-Мезея на основе заселенности по Бекке (Таблица 23). Вклады в трехцентровые орбитали Fe+C4+C5 и Fe+C3+C4, так же, как и в случае AX и VX, увеличиваются для атомов C3 и C4 и уменьшаются для атомов C2 и C5. А в орбитали C3+C4+Fe уменьшается вклад атомов углерода по сравнению с аналогичными для интермедиата **41**. Следовательно, за счет ослабления связи увеличивается вероятность координации других молекул.

Таблица 23 – Анализ локализованных молекулярных орбиталей по методу Пипека-Мезея на основе заселенности по Бекке интермедиатов (C₅H₅ПАН)FeПАН(C)Cp и (C₅H₅ПАН)FeПАН(N)Cp

LMOs	Вклад атомов	LMOs	Вклад атомов
	(C ₅ H ₅ ПАН)FeПАН(C)Cp		(C ₅ H ₅ ПАН)FeПАН(N)Cp
C ₅ H ₅ ПАН	(C2) 33.5% (C3) 30.0% (Fe) 21.3%	C ₅ H ₅ ПАН	(C5) 34.8% (C4) 29.4% (Fe) 21.0%

LMOs	Вклад атомов (C ₅ H ₅ ПАН)FeПАН(C)Cp	LMOs	Вклад атомов (C ₅ H ₅ ПАН)FeПАН(N)Cp
C ₅ H ₅ ПАН	(C5) 37.2% (C4) 25.8% (Fe) 22.2%	Fe-R(1)*	(N) 56.3% (Fe) 20.9% (C) 12.5%
Fe-R(1)*	(C) 46.0% (Fe) 31.4% (C) 5.5%	C ₅ H ₅ ПАН	(C2) 32.9% (C3) 30.7% (Fe) 21.5%
C ₅ H ₅ ПАН	(Fe) 59.6% (C4) 10.7% (C3) 7.0%	C ₅ H ₅ ПАН	(Fe) 62.0% (C4) 7.3% (C3) 6.8%
C ₅ H ₅ ПАН	(Fe) 77.3% (C3) 3.6% -	C ₅ H ₅	(Fe) 78.7% (C) 3.1% -

*где R(1) это координированная по атому железа полимерная цепь

Таким образом, C₅H₅R-лиганд во всех интермедиатах (C₅H₅R)FeRCp координирован четырьмя атомами углерода, но слабее чем в интермедиате **41**. При этом интермедиаты **43** и **49**, хоть и являются нейтральными молекулами, но судя по ΔE_{H-L}, они реакционноспособнее интермедиата **41**: ΔE_{H-L} ((C₅H₅ПАН)FeПАН(C)Cp) = 2.4 эВ, а ΔE_{H-L} ((C₅H₅ПАН)FeПАН(N)Cp) = 1.6 эВ). Эти значения меньше, чем в (C₅H₅ПАН)Fe·Cp. Как и в интермедиате (C₅H₅R)Fe·Cp, в интермедиатах (C₅H₅ПАН)FeПАНCp ВЗМО -5.0 эВ, для (C₅H₅ПАН)FeПАН(C)Cp, -4.0 эВ, для (C₅H₅ПАН)FeПАН(N)Cp ближе к ВЗМО радикалов роста, но выше, чем у молекул мономера. Вследствие этого, по-видимому, наиболее вероятно взаимодействие интермедиатов **43** и **49** с радикалами роста. Дальнейшее взаимодействие интермедиатов **43** и **49** с компонентами полимеризационной смеси будет протекать в виде координации по атому железа.

Взаимодействие интермедиатов (C₅H₅R)FeRCp с радикалами роста и молекулами мономера. Как и в случае ВХ и АХ моделирование координации радикала роста или мономера к интермедиатам **43** и **49** показало, что координация C₅H₅R-лиганда по атому железа ослабевает, но при этом элиминирование лиганда не происходит. На рисунке 24 представлены структуры продуктов такой реакции: 1) координация по атому железа через третичный атом углерода полимерной цепи и двойную связь мономера (C₅H₅R)FeM(R)Cp (интермедиат **44**, Схема 27) и (C₅H₅R)Fe·R₂(Cp) (интермедиат **45**, Схема 27), 2) координация через атом азота циано-группы C₅H₅R)FeM(R)Cp (интермедиат **50**, схема 28) и (C₅H₅R)Fe·R₂(Cp) (интермедиат **52**, схема 28), где R – радикал роста ПАН, а М – молекула АН.

По результатам AIM анализа строения АЦ I видно (Рисунок 24 (в)), что атом азота полимерной цепи C_5H_5R образует водородную связь с атомом водорода полимерной цепи, координированной по Fe. Однако энергия связывания составляет -0.05 кДж/моль, что соответствует водородным связям очень слабой силы по классификации, приведенной в работе [134].

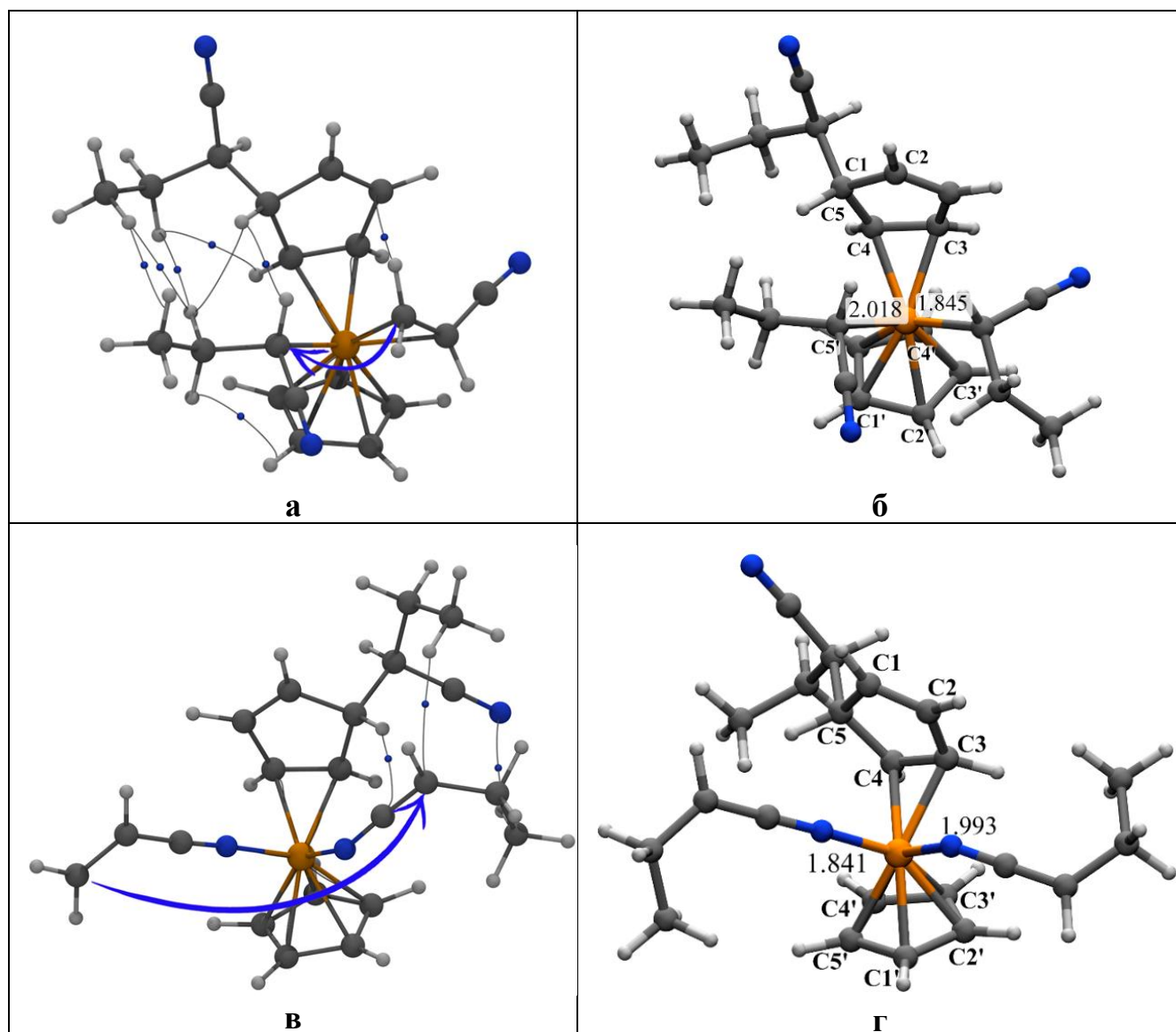


Рисунок 24 – Строение продуктов координации к $(C_5H_5PAN)FePAN(C)Cr$ (интермедиат **43**) и $(C_5H_5PAN)FePAN(N)Cr$ (интермедиат **49**): **а**) мономера (интермедиат **44**, $(C_5H_5R)FeM(C)(R(C))Cr$ (АЦ I); **б**) радикала роста (интермедиат **45**); **в**) мономера (интермедиат **50**, $(C_5H_5R)FeM(N)(R(N))Cr$ (АЦ I); **г**) радикала роста (интермедиат **52**). Длины связей C-Fe и N-Fe между мономерами, радикалами и атомом железа указаны в Å. Точками показаны критические точки связей по теории Бейдера

Аналогично ВХ и АХ координация молекулы АН к интермедиату **43** и **49** менее вероятна, чем присоединение радикала роста АН, так как барьер реакции выше в 2.5 раза в случае координации как атомом углерода, так и азота (Схема 27 и 28). Интересно отметить, что в случае интермедиата $(C_5H_5PAN)FePANCr$ координация атомом азота полимерной цепи и мономера протекает в две стадии: сначала происходит изменение конформации интермедиата **49**→**49***, а именно ослабевание связи C_5H_5PAN -лиганда с атомом железа с невысоким барьером (9.1 кДж/моль), а затем безбарьерная координация радикала роста циано-группой (Схема 28). Координация же АН атомом азота с атомом железа интермедиата $(C_5H_5PAN)FePAN(N)Cr$ характеризуется наличием барьера в 4.8 кДж/моль. Таким образом, наиболее вероятна координация радикалов роста и АН атомом азота циано-группы по интермедиату **49***, нежели координация углеродными атомами к атому железа интермедиата **43**. С энергетической точки зрения наиболее вероятно взаимодействие АН и радикала роста АН (2.0 кДж/моль) с интермедиатом $(C_5H_5PAN)FePAN(N)Cr$, нежели между собой, то есть реакции роста цепи. При этом барьеры координации мономера АН и цепи ПАН как гетероатомом, так и углеродным скелетом, по атому Fe интермедиата **43** и **49*** ниже, чем барьеры координации ВХ и АХ (76.8 и 88.5 кДж/моль) и их радикалов роста (35.6 и 35.2 кДж/моль) к соответствующим интермедиатам. С энергетической точки зрения наиболее вероятно присоединение радикалов роста АН к интермедиатам типа $(C_5H_5PAN)FeRCr$, так как реакция экзотермична и характеризуются наличием небольшого энергетического барьера.

Интермедиаты $(C_5H_5PAN)FeM(R)Cr$ по сути являются АЦ координационного роста цепи (АЦ I). В случае АН без затруднений образуется $(C_5H_5PAN)FePAN(AN(N))Cr$, но реакционная способность и дальнейший путь превращений интермедиата $(C_5H_5PAN)FePAN(AN(C))Cr$, несмотря на высокий барьер (61.5 кДж/моль) координации М к интермедиату **43**, в данной работе рассматривается, так как барьер такой реакции меньше, нежели для ВХ и АХ.

3.2.5 Реакционная способность интермедиатов $(C_5H_5PAN)Fe \cdot R_2(Cp)$ и $(C_5H_5PAN)FeM(R)Cp$. Формирование активных центров

Анализ строения интермедиатов $(C_5H_5PAN)Fe \cdot R_2Cp$ и $(C_5H_5PAN)FeM(R)Cp$. Из строения интермедиатов **4,17** и **5,18** в случае ВХ и АХ следует, что лиганд C_5H_5R координируется только двойной связью. Аналогичная ситуация наблюдается и в случае интермедиатов **44,50** и **45,52** с АН. Граничные орбитали (Приложение А8, Рисунок А8) локализуются на атоме железа, достаточно заметно экранируются присоединенными лигандами в случае координации АН и ПАН углеродными атомами и меньше экранируются в случае координации атомом азота. Следовательно, такие интермедиаты по реакционной способности могут отличаться как между собой, так и по сравнению с интермедиатами **4,17** и **5,18** в случае РКП ВХ и АХ. Поэтому нами был проведен детальный анализ прочности связывания лигандов с атомом железа в интермедиатах **44,50** и **45,52** (Таблицы 24 и 25).

Таблица 24 – Характеристики связывания (длина связи, в Å / прочность связывания по шкале IBSI/порядок связи FBO) лиганда с атомом железа в интермедиате $(C_5H_5PAN)FeRM(Cp)$

Связь	АН(C)			АН(N)			Связь	АН(C)			АН(N)		
	Å	IBSI	FBO	Å	IBSI	FBO		Å	IBSI	FBO	Å	IBSI	FBO
C1-C2	1.508	0.40	1.05	1.510	0.41	1.04	Fe-C4	2.198	0.10	0.72	2.194	0.12	0.79
C2-C3	1.346	0.62	1.72	1.347	0.63	1.71	Fe-C5	2.155	0.10	0.77	2.105	0.10	0.70
C3-C4	1.472	0.43	1.10	1.467	0.48	1.12	Fe-C1'	2.159	0.11	0.62	2.087	0.11	0.71
C4-C5	1.410	0.62	1.14	1.410	0.58	1.14	Fe-C2'	2.137	0.11	0.70	2.085	0.11	0.70
C5-C1	1.527	0.41	1.00	1.524	0.38	0.98	Fe-C3'	2.126	0.11	0.67	2.123	0.11	0.72
Fe-MCH ₂ **	2.111	0.12	0.83	-	-	-	Fe-C4'	2.124	0.10	0.67	2.123	0.10	0.65
Fe-MCH-CN***	-	-	-	1.845	0.17	1.03	Fe-C5'	2.124	0.11	0.71	2.102	0.10	0.68
							Fe-R(1)*	2.138	0.12	0.90	2.018	0.12	1.20

*где R(1) это координированная по атому железа полимерная цепь

** где М координируется CH₂

*** где М координируется CH-CN

Таблица 25 – Характеристики связывания (длина связи, в Å / прочность связывания по шкале IBSI/порядок связи FBO) лиганда с атомом железа в интермедиате (C₅H₅ПАН)FeR₂Ср

Связь	ПАН(С)			ПАН(Н)			Связь	ПАН(С)			ПАН(Н)		
	Å	IBSI	FBO	Å	IBSI	FBO		Å	IBSI	FBO	Å	IBSI	FBO
C1-C2	1.509	0.42	1.05	1.511	0.40	1.04	Fe-C4	2.161	0.11	0.74	2.160	0.08	0.72
C2-C3	1.346	0.62	1.72	1.345	0.78	1.72	Fe-C5	2.160	0.11	0.77	2.154	0.10	0.74
C3-C4	1.472	0.45	1.10	1.470	0.47	1.09	Fe-C1'	2.163	0.10	0.62	2.123	0.10	0.70
C4-C5	1.408	0.62	1.14	1.404	0.62	1.15	Fe-C2'	2.156	0.10	0.66	2.103	0.10	0.69
C5-C1	1.526	0.42	1.00	1.520	0.48	0.99	Fe-C3'	2.162	0.10	0.63	2.106	0.10	0.65
Fe-R(1)*	2.060	0.13	0.10	1.841	0.17	1.29	Fe-C4'	2.160	0.09	0.65	2.115	0.10	0.70
Fe-R(2)**	2.118	0.12	0.93	1.993	0.13	1.06	Fe-C5'	2.154	0.10	0.66	2.119	0.11	0.68

*где R(1) это координированная по атому железа первая полимерная цепь
**где R(2) это координированная по атому железа вторая полимерная цепь

Из таблиц 24 и 25 следует, что в лиганде C₅H₅ПАН интермедиатов **44,50** и **45,52** присутствует одна двойная связь (между атомами C2-C3 для **44,50** и **45,52**), а полуторная связь (C4-C5 для **44,50** и **45,52**) координируется по атому железа и за счет этого удлиняется на 0.004-0.010 Å от стандартной полуторной связи. Кроме того, связь между атомами C3 и C4 также является полуторной, что свидетельствует о влиянии атома железа. Анализ IBSI и длин связей между атомами углерода лиганда C₅H₅ПАН и железом доказывает наличие координации лишь атомами C4 и C5, а связь между атомом железа и атомами углерода C1-C3 отсутствует полностью. Стоит отметить, что координация лиганда C₅H₅ПАН слабее, чем координация Ср-лиганда, полимерных цепей и мономеров, как в случае интермедиатов **4,17** и **5,18**. Следовательно, в реакциях лигандного обмена будет участвовать именно C₅H₅ПАН лиганд. Данные IBSI сходятся с порядками связей. Кроме того, происходит отдаление Ср-лиганда по сравнению с другими интермедиатами и ФЦ. Как и в случае интермедиата **41** это объясняется тем, что по атому железа координированы большие π-акцепторы чем Ср-кольцо. Так, в интермедиате **44** заряд на ПАН составляет 0.19, а на АН = -0.10 (на Ср же 0.19 и на C₅H₅ПАН = 0.03, на Fe= 0.06). В интермедиате **50** заряд на ПАН составляет -0.23, а на АН = 0.11 (на Ср же 0.10 и на C₅H₅ПАН = -0.06, на Fe= 0.08). В интермедиате **45** ПАН цепи являются еще большими акцепторами электронной плотности, заряды на ПАН цепях составляют

-0.16 и -0,18 (на Cr же 0.19 и на C₅H₅ПАН = 0.04, на Fe= 0.11). В интермедиате **52** заряды на ПАН цепях имеют значения -0.06 и -0,19 (на Cr же 0.13 и на C₅H₅ПАН = 0.001, на Fe= 0.11).

В случае интермедиата **44** связь Fe-R(1) укорачивается на 0.018 Å по сравнению с интермедиатом **43**, а мономер координируется ближе к атому железа. За счет этой координации происходит удлинение двойной связи в АН на 0.060 Å по сравнению с двойной связью свободного АН (1.34 Å). В случае интермедиата **45** длина связи железо-углерод первой координированной ПАН цепи немного укорачивается. В случае интермедиата **50** связь Fe-R(1) укорачивается на 0.043 Å по сравнению с интермедиатом **49**, а мономер координируется ближе к атому железа. Причем удлинение двойной связи в АН по сравнению с двойной связью свободного АН (1.34 Å) не происходит. В случае интермедиата **52** длина связи железо-углерод первой координированной ПАН цепи уменьшается на 0.220 Å.

Из анализа локализованных молекулярных орбиталей по методу Пипека-Мезея на основе заселенности по Бекке (Таблицы 26 и 27), подтверждается, что атомы углерода мономера и атом железа в интермедиате **44** формируют две общие трехцентровые орбитали, что доказывает π -координацию молекул мономеров. В интермедиате **50** атомы азота и железа формируют две двухцентровые орбитали, образуя координационную связь. Аналогично анализ локализованных молекулярных орбиталей подтверждает координацию лиганда одной двойной связью (наличие общих орбиталей с железом характерны лишь для атомов C4 и C5 в интермедиатах **44,50** и **45,52**). Кроме того, присутствуют орбитали с максимальным вкладом трех атомов углерода C₅H₅ПАН C2-C4-C5 и C₅H₅ПАН C2-C3-C4.

Таблица 26 – Анализ локализованных молекулярных орбиталей по методу Пипека-Мезея на основе заселенности по Бекке интермедиатов (C₅H₅ПАН)FeПАН-АН(C)-Cr и (C₅H₅ПАН)FeПАН-АН(N)-Cr

LMOs	Вклад атомов			LMOs	Вклад атомов		
	(C ₅ H ₅ ПАН)FeПАН-АН(C)-Cr				(C ₅ H ₅ ПАН)FeПАН-АН(N)-Cr		
C ₅ H ₅ ПАН	(C3) 38.9%	(C2) 38.6%	(C4) 5.0%	C ₅ H ₅ ПАН	(C3) 40.0%	(C2) 38.7%	(C4) 5.2%

LMOs				LMOs			
Вклад атомов				Вклад атомов			
(C ₅ H ₅ ПАН)FeПАН-АН(C)-Cp				(C ₅ H ₅ ПАН)FeПАН-АН(N)-Cp			
M(АН)	(C) 35.6%	(C) 30.2%	(Fe) 19.4%	Fe-R(1)*	(N) 57.6%	(Fe) 21.2%	(C) 12.1%
C ₅ H ₅ ПАН	(C5) 33.7%	(C4) 31.4%	(Fe) 19.7%	C ₅ H ₅ ПАН	(C5) 33.5%	(C4) 31.5%	(Fe) 20.2%
Fe-R(1)*	35(C) 46.0%	12(Fe) 30.9%	33(C) 5.8%	C ₅ H ₅ ПАН	(Fe) 69.8%	(C4) 7.6%	(C5) 7.2%
M(АН)	(Fe) 69.5%	(C) 9.7%	(C) 6.3%	Fe-R(1)*	(C) 47.3%	(C) 32.0%	(C) 4.4%
C ₅ H ₅ ПАН	(Fe) 70.3%	(C4) 7.3%	(C5) 7.3%	M(АН)	(N) 76.5%	(Fe) 16.9%	-
				M(АН)	(Fe) 83.5%	(N) 4.1%	-

*где R(1) это координированная по атому железа полимерная цепь

Таблица 27 – Анализ локализованных молекулярных орбиталей по методу Пипека-Мезея на основе заселенности по Бекке интермедиатов (C₅H₅ПАН)FeПАН(C)-ПАН(C)-Cp и (C₅H₅ПАН)FeПАН(N)-ПАН(N)-Cp

LMOs				LMOs			
Вклад атомов				Вклад атомов			
α-занятая				β-занятая			
(C ₅ H ₅ ПАН)FeПАН(C)-ПАН(C)-Cp							
C ₅ H ₅ ПАН	(C3) 39.3%	(C2) 38.3%	(C4) 5.1%	C ₅ H ₅ ПАН	(C5) 34.7%	(C4) 31.4%	(Fe) 19.2%
C ₅ H ₅ ПАН	(C5) 33.1%	(C4) 30.4%	(Fe) 21.5%	C ₅ H ₅ ПАН	(C2) 39.5%	(C3) 38.6%	(C4) 4.7%
Fe-R(2)**	46(C) 44.3%	12(Fe) 36.6%	-	C ₅ H ₅ ПАН	(Fe) 69.7%	(C4) 8.2%	(C5) 7.5%
Fe-R(1)*	(C) 45.5%	(Fe) 36.0%	-	Fe-R(1)*	(C) 47.5%	(Fe) 33.7%	-
C ₅ H ₅ ПАН	12(Fe) 75.5%	25(C) 6.3%	-				
(C ₅ H ₅ ПАН)FeПАН(N)-ПАН(N)-Cp							
C ₅ H ₅ ПАН	(C3) 39.8%	(C2) 39.1%	(C4) 5.2%	C ₅ H ₅ ПАН	24(C) 33.9%	25(C) 31.5%	12(Fe) 19.8%
C ₅ H ₅ ПАН	(C5) 34.4%	(C4) 30.4%	(Fe) 20.7%	C ₅ H ₅ ПАН	27(C) 39.8%	26(C) 39.4%	25(C) 4.9%
C ₅ H ₅ ПАН	(Fe) 72.6%	(C4) 6.7%	(C5) 6.1%	Fe-R(1)*	(Fe) 54.6%	(N) 18.2%	(C) 9.8%
Fe-R(1)*	(N) 75.3%	(Fe) 18.0%	-	C ₅ H ₅ ПАН	(Fe) 70.7%	(C4) 7.0%	(C5) 6.9%
Fe-R(1)*	(Fe) 84.3%	(N) 2.8%	-	Fe-R(1)*	(Fe) 83.9%	(N) 3.6%	-
Fe-R(2)**	(N) 59.4%	(Fe) 20.6%	-	Fe-R(1)*	(N) 75.8%	(Fe) 17.6%	-

*где R(1) это координированная по атому железа полимерная цепь

**где R(2) это координированная по атому железа полимерная цепь

Реакционную способность интермедиатов **44** и **45** сравнивали по характеристике ΔE_{H-L} : для (C₅H₅ПАН)FeПАН(C)-АН(C)-Cp и

(C₅H₅ПАН)FeПАН(C)-ПАН(C)-Cr значения ΔE_{H-L} составили 2.3 эВ и 2.5 эВ, соответственно, что ниже, чем в соответствующих интермедиатах типа (C₅H₅R)FeR(C)Cr и (C₅H₅R)Fe·Cr. Эти значения также свидетельствуют о том, что данные интермедиаты могут обладать большей реакционной способностью. Неспаренный электрон в интермедиате **45** локализован на атоме железа, а спиновая плотность на этом атоме составляет 1.04 а.е. Для интермедиатов **50** и **52** ΔE_{H-L} составляет 1.5 эВ, что меньше величины ΔE_{H-L} в случае интермедиатов (C₅H₅R)FeR(N)Cr и (C₅H₅R)Fe·Cr, что также свидетельствует о более высокой реакционной способности. Неспаренный электрон в интермедиате **52** локализован на атоме железа, а спиновая плотность на этом атоме составляет 0.42 а.е.

3.2.6 Элиминирование лиганда C₅H₅R

Как и в случае ВХ и АХ, сканирование ППЭ координации молекул мономера к (C₅H₅R)Fe·R₂(Cr) (**45**, Схема 27 и **52**, Схема 28) и мономера, радикала роста к (C₅H₅R)FeM(R)Cr (**44**, Схема 27 и **50**, Схема 28), показало, что координация по атому железа в данных интермедиатах невозможна. В отличие от предыдущих реакций, результатом которых было ступенчатое ослабление связи центрального атома с циклопентадиеновым лигандом, в интермедиатах **44,50** и **45,52** протекают лишь в реакции лигандного обмена. Дальнейшие взаимодействия с компонентами полимеризационной смеси возможны лишь после элиминирования C₅H₅ПАН-лиганда с преодолением низкого барьера (ΔH[‡] = 17.1 кДж/моль) для (C₅H₅R)Fe·R(C)₂(Cr) (образование интермедиата **46**, Схема 27) и чуть большего барьера (ΔH[‡] = 19.0 кДж/моль) для (C₅H₅R)FeM(C)(R(C))Cr (образование интермедиата **47**, Схема 27). Элиминирование C₅H₅ПАН-лиганда для интермедиатов **50** и **52** (Схема 28) протекает с барьерами ΔH[‡] = 31.7 кДж/моль для (C₅H₅R)Fe·R(N)₂(Cr) и ΔH[‡] = 12.6 кДж/моль для (C₅H₅R)FeM(N)(R(N))Cr. Следует отметить, что барьер образования интермедиата R₂Fe-Cr близок по значению к барьерам образования подобных интермедиатов для ВХ и АХ.

Во всех случаях при элиминировании лиганда C_5H_5PAN происходит выделение энергии, меньшей или сопоставимой с энергетическим барьером последующей стадии координирования молекулы мономера или радикала роста к соответствующему интермедиату (образование АЦ II и III, Схемы 27 и 28).

3.2.7 Формирование активных центров $Fe^*R_2M Cp$ и $FeRM_2Cp$

В результате высвобождения из координационной сферы Fe лиганда C_5H_5R , как и в случае с ВХ и АХ, образуются макроинициаторы координационной полимеризации – интермедиаты $Fe^*R(C)_2Cp$, $FeR(C)M(C)Cp$ и $Fe^*R(N)_2Cp$, $FeR(N)M(N)Cp$ (Схемы 27 и 28). При координации молекулы мономера по атому металла данных интермедиатов образуются АЦ координационного роста цепи (Рисунок 25).

По AIM анализу строения АЦ типа II и III связь между атомом азота и атомом водорода была обнаружена только в АЦ II типа (Рисунок 24 (a)) между полимерными цепями координированными по атому Fe. Энергия связи составила -1.1 кДж/моль, что соответствует очень слабому взаимодействию [134].

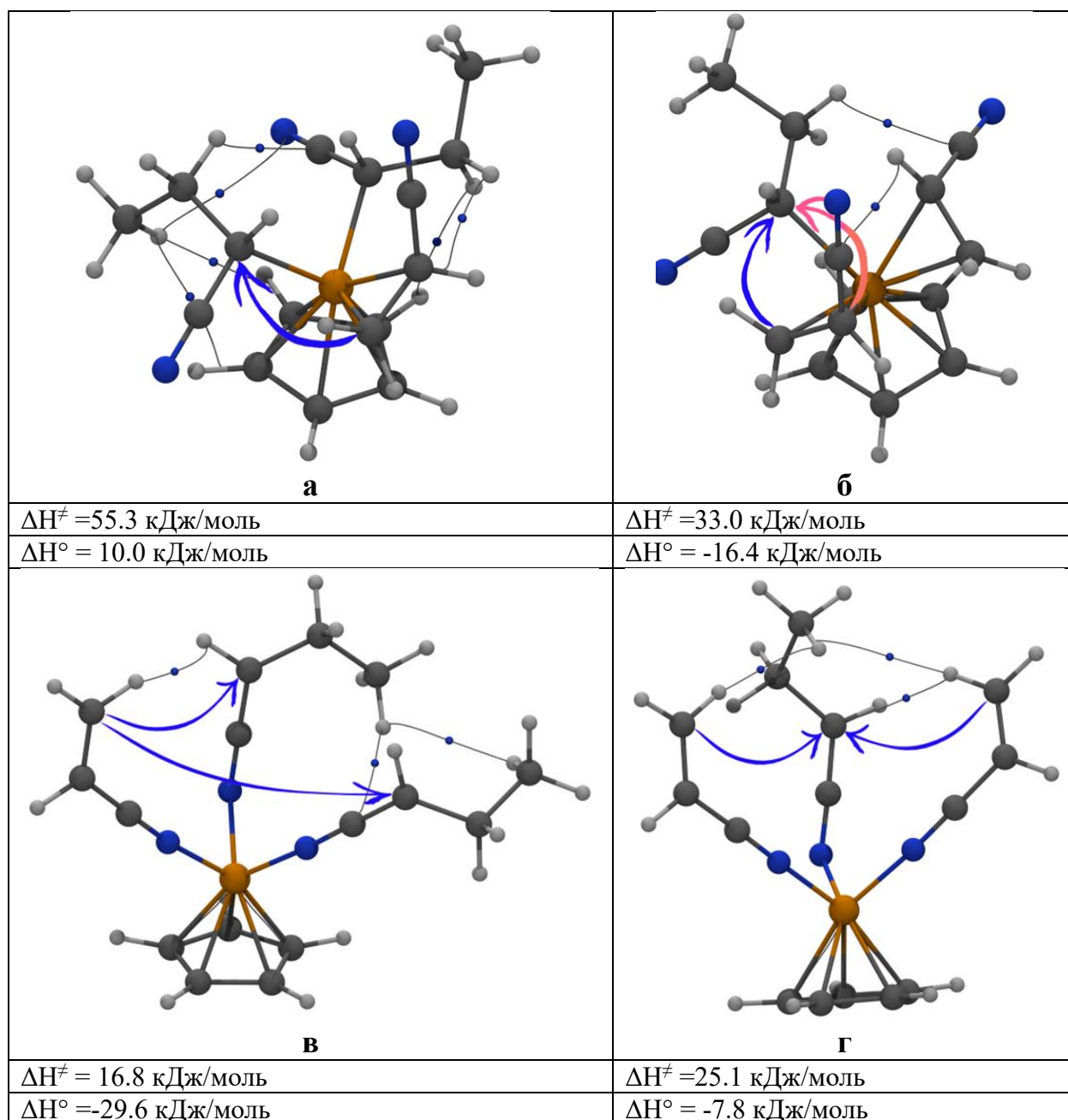


Рисунок 25 – Строение координационных АЦ II и III, где мономер координировался: а) двойной связью; б) двойной связью; в) атомом азота; г) атомом азота. Точками показаны критические точки связей по теории Бейдера

В обоих случаях наиболее вероятно взаимодействие интермедиатов **47** и **51** и радикалов роста с образованием конформера АЦ типа II (АЦ II*), причем координация радикала роста азотом к **51** протекает безбарьерно. С энергетической точки зрения наиболее вероятно образование АЦ II и III типа, где мономер и полимерная цепь координируются к атому Fe гетероатомом (Схема 28). Причем с

большим преимуществом будет образовываться **АЦ II** типа (безбарьерная координация ПАН цепи к интермедиату **51**, Схема 28). Тем не менее, концентрационный фактор позволяет предположить, что формирование $(N)M_2(R(N))FeCr$ (Схема 28) все же возможно с достаточной скоростью вследствие большой концентрации мономера. В то же время сам интермедиат $(C_5H_5R)FeM(N)(R(N))Cr$ (Схема 28) формируется с несколько бóльшим барьером (4.8 кДж/моль), чем интермедиат $(C_5H_5R)FeR_2(N)$ (Cr) (2.0 кДж/моль). Поэтому, нельзя утверждать, что в РКП АН в присутствии ФЦ будут преобладать **АЦ** M_2RFeCr .

Таким образом, в реальных условиях радикально-инициированной полимеризации АН в присутствии ФЦ возможно образование трех типов **АЦ** координационного роста цепи. При этом допустимо предположить, что содержание **АЦ II** (Схема 28) в системе будет преобладать, так как образующийся $(N)R_2Fe^*Cr$, и предшествующий образованию **АЦ III** (Схема 28) интермедиат $R(N)M(N)FeCr$ способны к превращению в **АЦ II** (Схема 28).

3.2.8 Реакция координационного роста цепи

Как было отмечено выше, структуры типа **АЦ I** и **АЦ III** являются нейтральными молекулами в отличие от **АЦ II**, который является металлоцентрированным радикалом. Как было описано ранее для ВХ и АХ, **АЦ** АН способны инициировать координационный рост цепи по механизму внедрения (Схема 8). Для понимания того, как влияет расположение гетероатома на функционирование того или иного **АЦ**, было проведено сравнение **АЦ** трех типов, сформированных по схеме 27, с **АЦ** трех типов, сформированных по схеме 28.

Важно подчеркнуть, что, как и в случае ВХ и АХ, по пути формирования **АЦ II** и **III** типов возможно образование нескольких конформеров таких **АЦ**. Образование же конформаций для **АЦ I** так же маловероятно в силу стерических препятствий. В конформациях **АЦ I** и **АЦ II** было проанализировано расположение

функциональных лигандов и проведена оценка термодинамической вероятности реакции координационного роста цепи.

Координационный рост цепи АН. На всех шести АЦ АН был смоделирован координационный рост цепи по типу «голова-хвост» и «голова-голова» (таблицы 28, 29). По строению АЦ координационного роста цепи, а именно расположению координированных молекул мономера и полимерных цепей относительно друг друга можно предположить, что рост цепи на этих центрах будет протекать по типу «голова-хвост». Действительно, как и в случае ВХ реакция роста цепи, судя по энергетическим барьерам, протекает преимущественно по типу Г-Х. При этом образуются полимерные цепи с преобладающими *изо*- и/или *синдио*- триадами.

Из данных таблицы 28 следует, что наиболее выгодно протекание этого процесса на АЦ II (барьер реакции ниже в 1.2-1.5 раза), что может свидетельствовать о наиболее выгодном расположении лигандов по отношению друг к другу в координационной сфере металла.

Таблица 28 – Термодинамические параметры координационного роста цепи АН на АЦ трех типов (в кДж/моль), где полимерные цепи координируются третичным атомом С, а молекулы мономера координируются по двойной связи

Тип АЦ	Тип роста	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль
$(C_5H_5R)FeM(C)(R(C))Cp$ (АЦ I)	Г-Х	111.2	-45.1
	Г-Г	174.3	-50.8
$(C)R_2M(C)Fe^*Cp$ (АЦ II)	Г-Х (M-R ₁)	78.3	-85.4
	Г-Г (M-R ₁)	93.1	-48.1
	Г-Х (M-R ₂)	–	–
	Г-Г (M-R ₂)	–	–
M_2FeRCp (АЦ III)	Г-Х (M ₁ -R)	90.1	-45.7
	Г-Г (M ₁ -R)	117.1	-61.8
	Г-Х (M ₂ -R)	100.5	-82.4
	Г-Г (M ₂ -R)	94.6	-63.3

Нужно отметить, что координационный рост цепи с присоединением по типу «голова-хвост», судя по энергетическим барьерам, на всех типах АЦ, где мономер координируется гетероатомом по атому металла равновероятен (Таблица 29). Координация молекул мономеров и полимерных цепей азотом по атому металла

позволяет избежать стерических препятствий для их взаимодействия по типу «голова-хвост» в координационной сфере. Даже в случае $(C_5H_5R)FeM(N)(R(N))Cp$ АЦ I такой рост термодинамически более выгоден, чем в структуре $(C_5H_5R)FeM(C)(R(C))Cp$ (АЦ I). Однако не стоит оставлять без внимания, что барьер образования для АЦ I выше, чем барьеры образования интермедиатов, из которых в дальнейшем формируются АЦ II.

Таблица 29 – Термодинамические параметры координационного роста цепи АН на АЦ трех типов (в кДж/моль), где полимерные цепи координируются и мономер координируются гетероатомом

Тип АЦ	Тип роста	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль
$(C_5H_5R)FeM(N)(R(N))Cp$ (АЦ I)	Г-Х	42.2	-39.8
	Г-Г	–	–
$(N)R_2M(N)Fe^*Cp$ (АЦ II)	Г-Х (M-R ₁)	41.7	-42.0
	Г-Г (M-R ₁)	137.9	61.1
	Г-Х (M-R ₂)	41.8	-40.3
	Г-Г (M-R ₂)	–	–
$(N)M_2R(N)FeCp$ (АЦ III)	Г-Х (M ₁ -R)	43.2	-39.7
	Г-Г (M ₁ -R)	163.4	91.0
	Г-Х (M ₂ -R)	44.4	-38.0
	Г-Г (M ₂ -R)	165.1	91.8

Таким образом, координационный рост ПАН цепи на основных конформерах АЦ характеризуется наличием энергетического барьера, в 2.6 раза превышающим таковой для свободно-радикального роста цепи. При этом координационный рост цепи приводит к образованию последовательности диад «голова-хвост». Координационный рост цепи в сфере железа как на АЦ I, так и на АЦ II и АЦ III, требует преодоления почти равных энергетических барьеров в 41-44 кДж/моль.

По главе 3.2 можно заключить, расположение лигандов относительно друг друга в АЦ обуславливает высокие барьеры координационного роста цепи для АЦ АН (С) и низкие для АЦ АН (N), так как координация радикалов роста и мономеров гетероатомом по атому металла при формировании АЦ позволяет избежать в дальнейшем стерических препятствий на пути координационного роста цепи.

При этом важно отметить, что в случае АЦ АН (N) практически невозможно протекание реакции роста цепи по типу Г-Г, что значительно повышает регулярность цепи, а в случае АЦ АН (С) разница между Г-Х и Г-Г составляет порядка 5-15 кДж/моль. При этом самое минимальное значение энтальпии активации координационного роста (Г-Х на АЦ III) больше в 2.7 раза, а Г-Г в АЦ II в 2.6 раза, чем в свободно-радикальном росте цепи. С энергетической точки зрения в ходе РКП радикалы роста АН с большей вероятностью будут взаимодействовать с интермедиатами ФЦ, чем с молекулами мономера, тем самым можно предположить, что в РКП АН в большей степени протекает формирование АЦ и рост цепи на них, нежели в РКП АХ и ВХ, несмотря на то, что во всех рассматриваемых случаях координационный рост цепи имеет барьеры почти в 3 раза выше, чем рост цепи по свободно-радикальному механизму.

3.3 Радикально-координационная (со)полимеризации аллилхлорида и акрилонитрила в присутствии ферроцена. Экспериментальное исследование

3.3.1 Общие закономерности сополимеризации аллилхлорида с метилметакрилатом и стиролом в присутствии ферроцена

В литературном обзоре отмечено, что ММА и Ст – это тестовые мономеры, которые использовались для теоретического и экспериментального описания влияния металлоценовых каталитических систем на сополимеризацию с другими мономерами.

Гомополимеризация ММА в присутствии ФЦ при 60 °С характеризуется почти полным исчезновением гель-эффекта [118]. Другой особенностью является повышение скорости на ранних стадиях процесса, что связывают с каталитическим воздействием ФЦ на распад ПБ [184].

В случае свободно-радикальной сополимеризации ММА и АХ в отсутствие ФЦ процесс останавливается при сравнительно небольших конверсиях (x), а в его присутствии продолжает протекать со скоростью, характерной для реакций пост-

полимеризации [118, 119]. Вид типичных кинетических кривых гомополимеризации ММА и его сополимеризации с АХ в присутствии ФЦ сохраняется, но скорости этих реакций заметно отличаются, особенно на конечном участке кинетических кривых [95]. Аналогичное увеличение начальной скорости, обусловленное каталитическим распадом ПБ, описано в литературе на примере сополимеризации Ст с АХ [185].

При малом содержании АХ в системе скорость процесса практически определяется гомополимеризацией ММА. Повышение содержания АХ, в частности от 20 до 50 мол. %, приводит к зависимостям характерного вида с выходом на постоянное значение скоростей (Рисунок 26) [187].

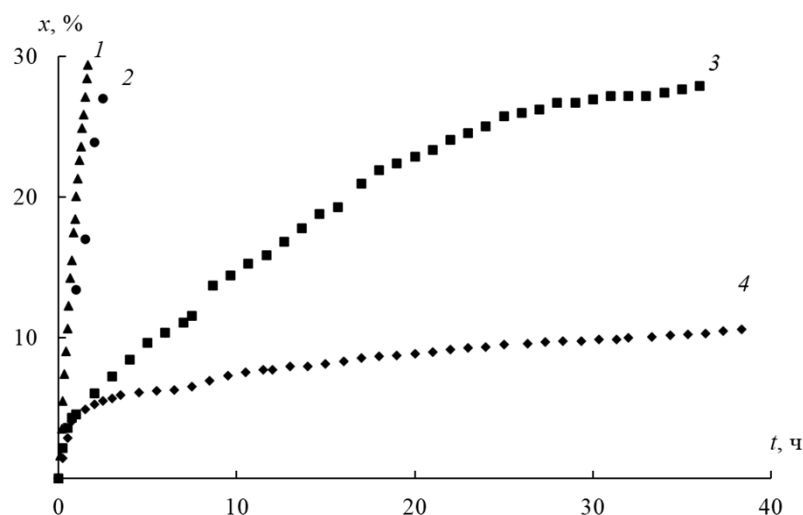


Рисунок 26 – Кинетика сополимеризации ММА и АХ в присутствии иницирующей системы ФЦ-ПБ. Содержание АХ в исходной смеси, моль. %:

1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50. Условия полимеризации: $[\text{ФЦ}] = [\text{ПБ}] = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

ММА в этой системе является более активным сомономером, быстро расходуемым в сополимеризации, и уменьшение его содержания в мономерной смеси должно приводить к снижению общей скорости процесса. Однако существенное замедление наблюдается намного раньше, чем это могло бы быть вследствие уменьшения доли ММА в смеси по ходу процесса. Так, при эквимольном соотношении мономеров резкое снижение скорости имеет место уже

при конверсии порядка 5 % (Таблица 30). По всей видимости, это связано не с реакционной способностью мономеров и разной скоростью их расходования, а с изменением механизма полимеризации за счет формирования координационных центров роста цепи.

Таблица 30 – Значения начальной скорости (конверсия $\leq 5\%$ масс.) сополимеризации ММА (M_1) с АХ (M_2) в зависимости от состава сомономерной смеси, $[ПБ] = [ФЦ] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

Условия полимеризации		$w_0 \times 10^5$, моль/л с			
		Соотношение $M_1:M_2$			
Иницирующая система	$T, ^\circ\text{C}$	20:80	30:70	50:50	80:20
ФЦ	80	1.80	10.50	39.80	54.10
	60	1.32	2.38	10.89	40.33
	50	0.38	0.57	2.70	5.78
Без ФЦ	60	0.73	1.71	3.75	5.28
	50	0.30	0.45	1.57	1.51

В реакционной смеси, вероятнее всего, параллельно могут образовываться координационные АЦ двух типов: на основе ММА и АХ, но центров с АХ должно быть больше. Так, в работе [186] показано, что малоактивные радикалы АХ (винильного типа) взаимодействуют с ФЦ быстрее, чем радикалы ММА и Ст, в связи с чем процесс быстрее переходит в режим координационной полимеризации.

Подтверждением этого может служить сравнение скорости сополимеризации ММА с АХ в присутствии ФЦ на глубоких степенях превращения со скоростью пост-полимеризации ММА на своем макрокатализаторе ПММА(ФЦ) (Таблица 31).

Таблица 31 – Значения скорости сополимеризации ММА (M_1) с АХ (M_2) в присутствии системы ФЦ-ПБ при $T = 60$ °С, вычисленная на конечном участке кинетической кривой и скорость пост-полимеризации ММА на ПММА(ФЦ) – макрокатализаторе

M_1	M_2	Катализатор	$w \times 10^7$, моль/л с
мол. %			
80.0	20.0	ФЦ-ПБ	29.3
50.0	50.0		67.6
100.0	0	ПММА(ФЦ)	38.0*

Примечание: * по данным рисунка 9 (Глава 2. Экспериментальная часть)

Исходя из значений полученных скоростей, можно сделать вывод, что они характерны для координационной полимеризации, так как являются величинами одного порядка, что и скорость пост-полимеризации, где функционирует исключительно координационный канал полимеризации.

3.3.2 Анализ состава сополимеров

Истинное соотношение звеньев мономеров ММА и АХ в составе полученных сополимеров находили из спектра ЯМР ^1H (Рисунок 27), используя соотношение значений интегральных интенсивностей сигнала протонов метоксильных групп ММА ($\delta_H = 3.5\text{-}3.7$ м.д.) и протонов хлорметильных групп АХ ($\delta_H = 3.15\text{-}3.49$ м.д.).

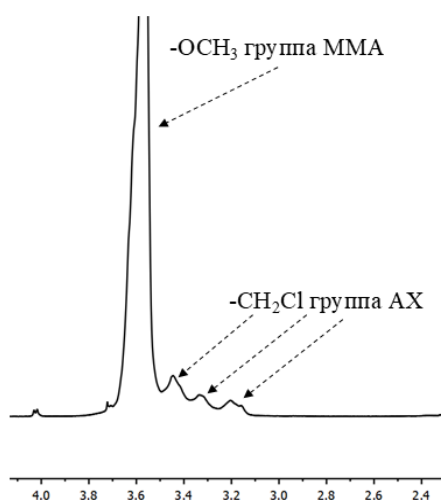


Рисунок 27 – ЯМР ^1H -спектр сополимера ММА-АХ ($M_1: M_2 = 20:80$ мол. %)

На спектре ЯМР ^{13}C (Рисунок 28) представлены сигналы, соответствующие MMA- и AX-звеньям. Положения сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C были локализованы на основании кросс-пииков в мультиплетно-редактированном варианте спектра HSQC (Рисунок 29). Так, найдены кросс-пики метиленовых групп MMA-фрагмента в области 54-55 м.д./ 1.4-2.1 м.д.; метоксильных групп 51-53 м.д./3.5-3.7 м.д.; хлорметиленовых групп 49-50 м.д./3.1-3.5 м.д.; метиленовых групп AX-фрагмента 47-48 м.д./1.0-1.9 м.д.; метиновых групп 32-33 м.д./1.6-1.8 м.д.; α -метиленовых групп 16-19 м.д./0.8-1.2 м.д.

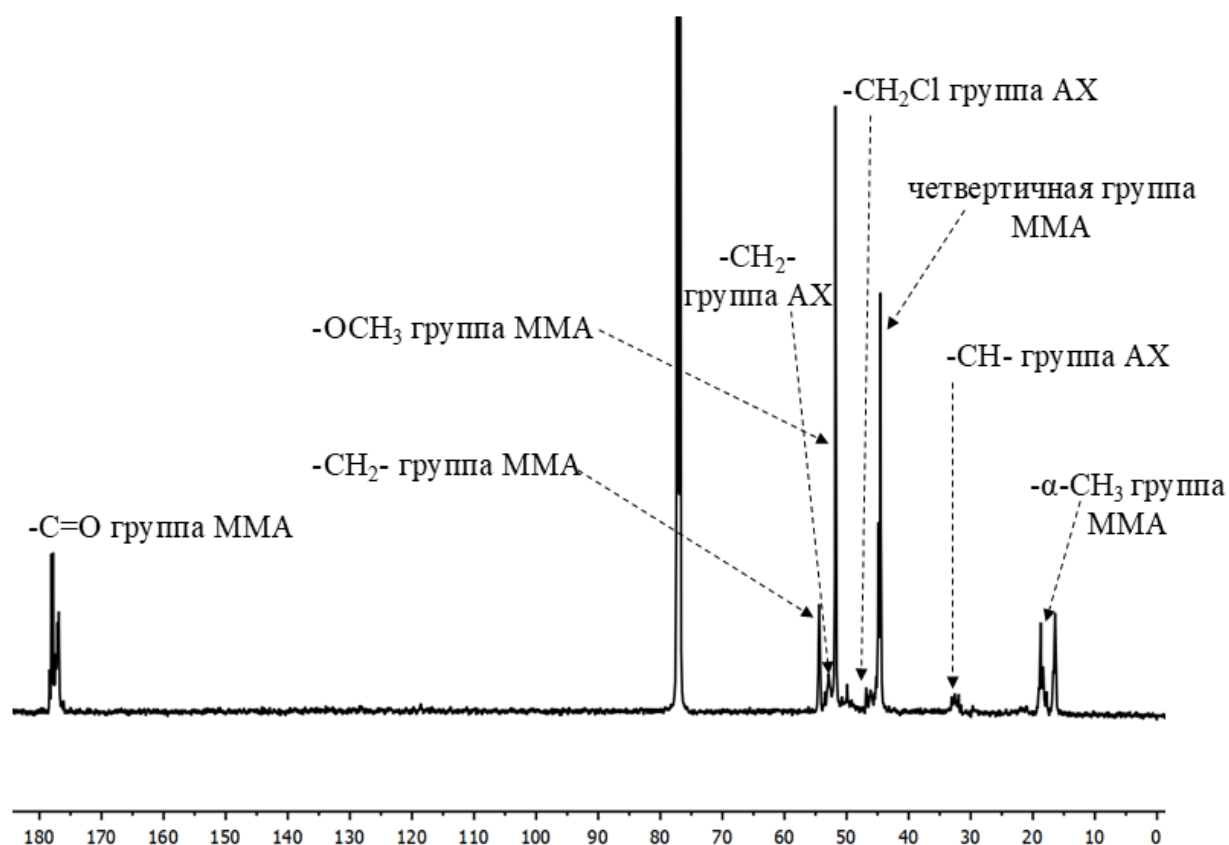


Рисунок 28 – ЯМР C^{13} спектр сополимера MMA-AX ($M_1:M_2 = 20:80$ мол. %)

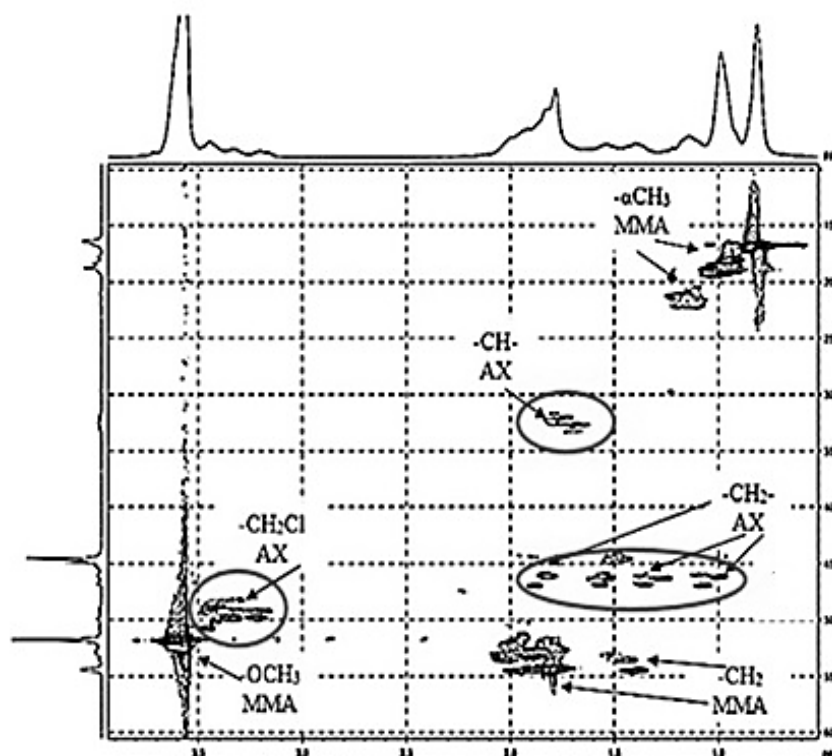


Рисунок 29 – 2D-HSQC-спектр сополимера MMA-AX
($M_1:M_2 = 20:80$ мол. %)

Наличие кросс-пиков сигналов, соответствующих сигналам метиленовых групп AX (45.6-47.2/0.8-2.0 м.д.) и, соответственно, НМВС-взаимодействие α -метильных групп MMA-звена с метиленовыми группами AX (Рисунок 30) позволяет сделать вывод, что в ходе сополимеризации имеет место присоединение по типу «голова-хвост».

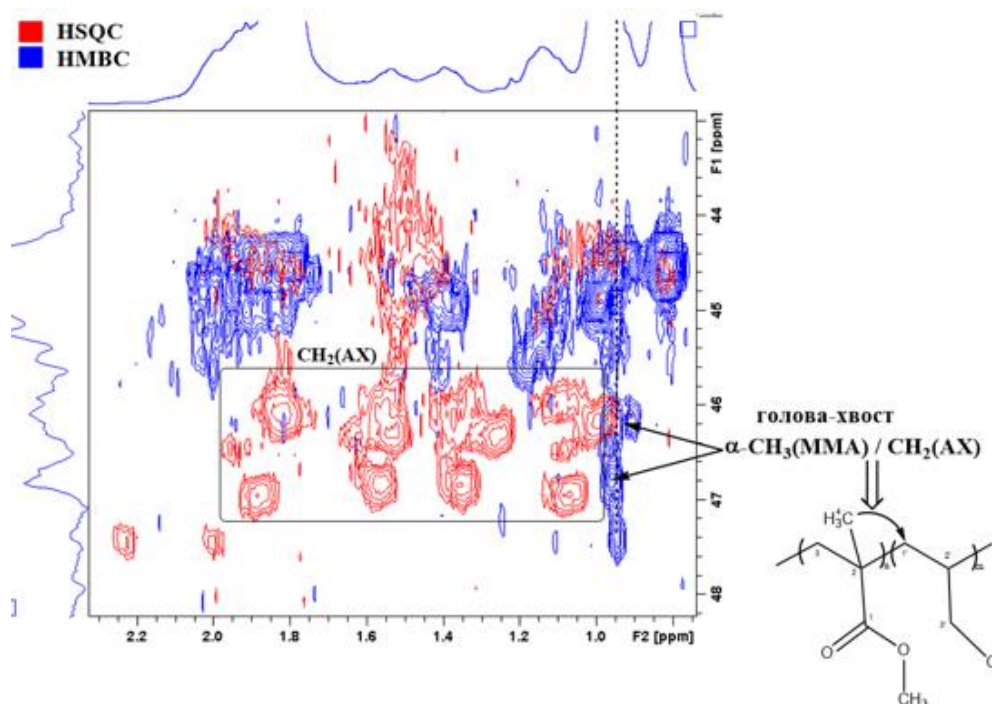


Рисунок 30 – 2D-HSQC и 2D-HMBC-спектры и структуры сополимера MMA-AX ($M_1: M_2 = 20:80$ мол. %)

Надо отметить, что по данным ЯМР спектров AX входит в состав сополимеров MMA-AX в виде единичных звеньев, что может быть обусловлено низкой способностью AX к гомополимеризации из-за протекания деградиационного переноса цепи. Однако по результатам анализа ЯМР-спектров звенья цепи, соответствующие реакциям присоединения MMA к радикалам аллильного типа, не были найдены. Таким образом, результаты спектральных исследований показывают, что в сополимеры MMA-AX преимущественно входит звено AX винилового типа, что хорошо согласуется с результатами квантово-химического моделирования.

Для определения микротактичности сополимера нами была исследована область α -метильных групп и по интегральной интенсивности сигналов рассчитано содержание звеньев изо- ($\delta = 1.17$ м.д.), гетеро- ($\delta = 0.98$ м.д.) и синдио- ($\delta = 0.80$ м.д.) триад метилметакрилатного фрагмента (Рисунок 31) для образцов с соотношением мономеров в исходной смеси $M_1:M_2 = 20:80$ и $50:50$.

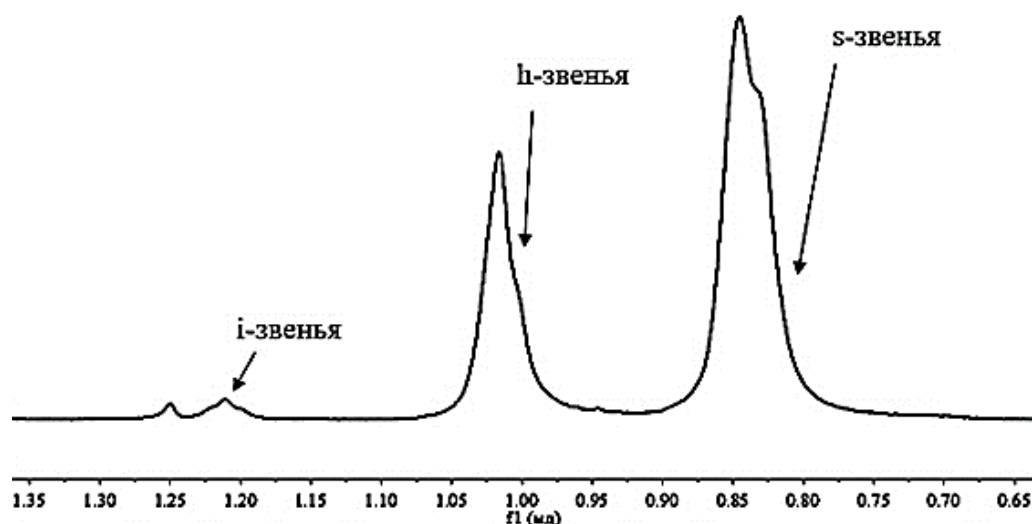


Рисунок 31 – ЯМР ^1H -спектр сополимера ММА-АХ в области α -метильных групп ($M_1:M_2 = 20:80$ мол. %)

Анализируя полученные данные по структуре сополимеров, возможно определение долей триад, образующихся из двух разных мономерных звеньев. Фактически обнаружены только триады 111, хотя на основании тех же спектральных данных, можно сделать предположение о том, что, если звенья АХ входят единично, то, как минимум должны присутствовать триады 112 и 121, но их количество так невелико, что надежно на спектре обнаружить их не удалось. Что касается триад 111, то они показывают характерные признаки реализации координационного роста. Из данных, приведенных в таблице 32, следует, что сополимеры ММА-АХ, которые были получены в присутствии ФЦ, характеризуются повышенным содержанием как синдио-, так и изотактических структур, а также пониженным содержанием гетеротактических структур по сравнению с сополимерами, полученными при инициировании полимеризации только ПБ. Эти изменения позволяют предположить, что в присутствии ФЦ формируются стереоспецифические координационные АЦ, которые влияют на формирование стереоизомерного состава виниловых последовательностей макромолекул сополимеров.

Таблица 32 – Стереорегулярность триад 111 в сополимерах ММА (1) с АХ (2), полученных в присутствии и в отсутствие ФЦ. Условия сополимеризации: [ФЦ] = [ПБ] = 1×10^{-3} моль/л; конверсия ≤ 5 % масс

Система		Триады 111, %			Относительный прирост, %		
МК	$T, ^\circ\text{C}$	<i>s</i> -	<i>h</i> -	<i>i</i> -	Δs -	Δh -	Δi -
Соотношение $M_1/M_2 = 80/20$							
ФЦ	60	62.0	35.7	2.3	+9.5	-13.6	+9.5
	50	66.4	31.4	2.2	+16.9	-23.8	+10.0
Без МК	60	56.6	41.3	2.1	-	-	-
	50	56.8	41.2	2.0	-	-	-
Соотношение $M_1/M_2 = 50/50$							
ФЦ	60	63.8	33.7	2.5	+11.9	-17.8	+25.0
	50	64.2	33.0	2.8	+13.2	-19.7	+27.2
Без МК	60	57.0	41.0	2.0	-	-	-
	50	56.7	41.1	2.2	-	-	-

В сополимерах Ст (M_1) и АХ (M_2) содержание соответствующих мономерных звеньев (Рисунок 32) определяли исходя из соотношения сигналов протонов фенильных групп Ст ($\delta_H = 6.3-7.2$ м.д.) и протонов хлорметильных групп АХ ($\delta_H = 3.5-3.7$ м.д.).

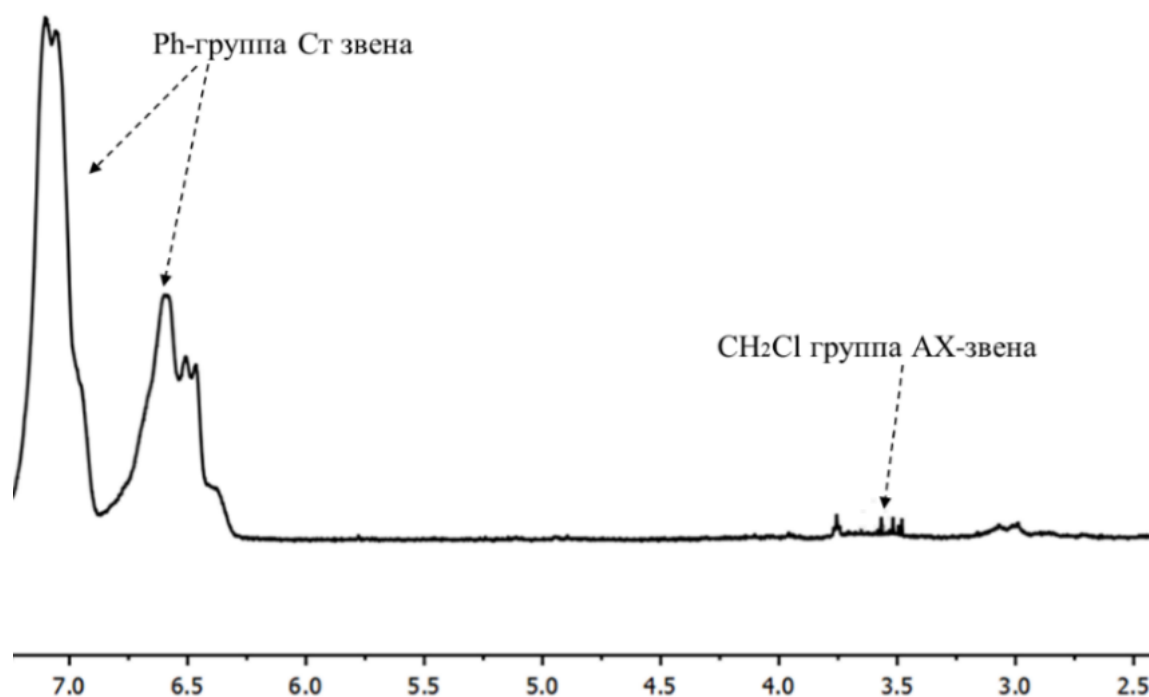


Рисунок 32 – ЯМР H^1 -спектр сополимера Ст-АХ ($M_1:M_2 = 30:70$)

3.3.3 Различие состава сополимеров, полученных радикально-координационной сополимеризацией, и сополимеров, полученных свободно-радикальной полимеризацией

Из литературы известно, что мономеры ММА и Ст близки по своей активности при сополимеризации [188], но Ст в присутствии МЦ формирует координационные АЦ роста цепи, отличающиеся по строению от координационных центров в ММА. Поэтому для нас было важно рассмотреть Ст в роли еще одного тестового сомономера для оценки влияния этих отличий в сополимеризации с АХ. Наличие ФЦ в полимеризационной системе ММА-АХ практически не оказывает влияние на изменение состава сополимеров во всем диапазоне по сравнению со свободнорадикальной полимеризацией (Таблица 33).

Таблица 33 – Зависимость содержания АХ (m_2) от его содержания в исходной сомономерной смеси (M_2) в сополимерах ММА-АХ, полученных в присутствии иницирующей системы $[ПБ] = [ФЦ] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л; $T = 60$ °С; конверсия 5%

Соотношение ММА:АХ в исходной сомономерной смеси, мол. %	Содержание АХ в исходной сомономерной смеси (M_2)	
	Мол. доли	
	Свободно-радикальная сополимеризация	
70:30	0.30	0.03
50:50	0.50	0.06
30:70	0.70	0.09
Радикально-координационная сополимеризация		
70:30	0.30	0.02
50:50	0.50	0.05
30:70	0.70	0.08

Из данных таблицы 34 видно, что сополимер Ст-АХ также характеризуется значительно большим содержанием Ст-звеньев, т.е. звеньев винилового мономера.

Таблица 34 – Зависимость содержания АХ от его содержания в исходной сомономерной смеси (M_2) в сополимерах Ст-АХ (m_2), полученных в присутствии иницилирующей системы $[ПБ] = [ФЦ] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л; $T = 60$ °С; конверсия 5%

Соотношение Ст:АХ в исходной сомономерной смеси, мол. %	Содержание АХ в исходной сомономерной смеси (M_2)	
	Мол. доли	
Свободно-радикальная сополимеризация		
70:30	0.30	0.02
50:50	0.50	0.05
30:70	0.70	0.10
Радикально-координационная сополимеризация		
70:30	0.30	0.06
50:50	0.50	0.10
30:70	0.70	0.14

Тем не менее, присутствие ФЦ в полимеризационной системе во всем диапазоне состава сополимеров обеспечивает несколько большее вхождение АХ-звеньев в сополимер.

3.3.4 Влияние ферроцена на константы сополимеризации метилметакрилата и стирола с аллилхлоридом

Рассчитанные константы сополимеризации ММА с АХ (Таблица 35) говорят о том, что относительная реакционная способность сомономеров значительно не меняется. При этом следует учитывать, что рассчитываемые константы являются эффективными, поскольку состав сополимера формируется по двум реакциям роста — по свободнорадикальной и координационной. При этом в свободнорадикальной сополимеризации в макромолекулах также образуются изолированные звенья АХ.

Таблица 35 – Значения констант относительных активностей сомономеров ММА (r_1) и АХ (r_2), полученных при сополимеризации на иницирующей системе $[\text{ПБ}] = [\text{ФЦ}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

Система	$T, ^\circ\text{C}$	r_1	r_2	$r_1 \times r_2$
ФЦ-ПБ	60	10.93	0.02	0.22
	50	7.15	0.03	0.21
ПБ	60	7.44	0.04	0.30
	50	7.01	0.05	0.36

Анализируя данные по константам сополимеризации Ст и АХ (Таблица 36) можно заключить, что относительные активности мономеров также значительно отличаются друг от друга. При сополимеризации без ФЦ активность Ст в разы превышает активность АХ. Введение в полимеризационную систему ФЦ приводит к некоторым изменениям. Так, для АХ показатель активности практически не изменился, а для Ст снизился почти в 2 раза.

Таблица 36 – Значения констант относительных активностей сомономеров Ст (r_1) и АХ (r_2), полученных при сополимеризации на иницирующей системе $[\text{ПБ}] = [\text{ФЦ}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

Иницирующая система	$T_{\text{пм}}, ^\circ\text{C}$	r_1	r_2	$r_1 \times r_2$
ФЦ-ПБ	60	19.77	0.04	0.59
ПБ	60	36.80	0.03	1.10

Представленные данные не позволяют сделать заключение об участии АХ в координационной полимеризации. Ввиду того, что состав и эффективные константы сополимеризации практически не меняются или изменяются незначительно, можно сделать вывод, что АХ не участвует в этой реакции, а вовлекается только в свободнорадикальный процесс, на что и указывают составы сополимеров. Важные аргументы в пользу радикально-координационного механизма полимеризации можно получить из данных экспериментов по пост-полимеризации.

3.3.5 Пост-полимеризация аллилхлорида с метилметакрилатом и стиролом

Для понимания, способна ли сомономерная пара ММА-АХ к пост-полимеризации, был проведен полимеризационный эксперимент на ПС-катализаторе, полученном до этого в системе ФЦ-ПБ. На рисунке 33 приведена кинетика процесса пост-(со)полимеризации.

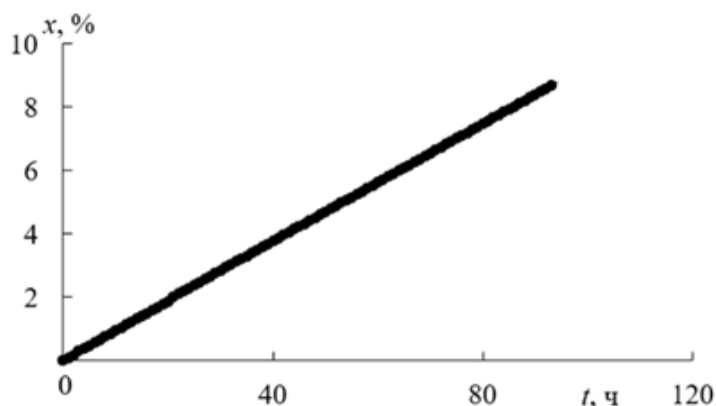


Рисунок 33 – Кинетика пост-сополимеризации эквимольной смеси ММА с АХ. [ПС(ФЦ)] = 3 масс. %; [НҚ] = 1 масс. %, $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

При этом нельзя исключить возможность продолжения полимерных цепей только за счет координационной полимеризации одного ММА. Поэтому о способности АХ присоединяться к координационным центрам стирольного или метилметакрилатного типа, а также о способности ММА и Ст присоединяться к аллилхлоридному АЦ можно судить только по наличию АХ в составе пост-полимера. Содержание звеньев мономеров ММА и АХ в составе полученных пост-сополимеров находили из спектра ЯМР ^1H (Рисунок 34), используя соотношение интегральных интенсивностей сигнала протонов метоксильных групп ММА ($\delta\text{H} = 3.55\text{-}3.7$ м.д.) и протонов хлорметильных групп АХ ($\delta\text{H} = 3.15\text{-}3.50$ м.д.).

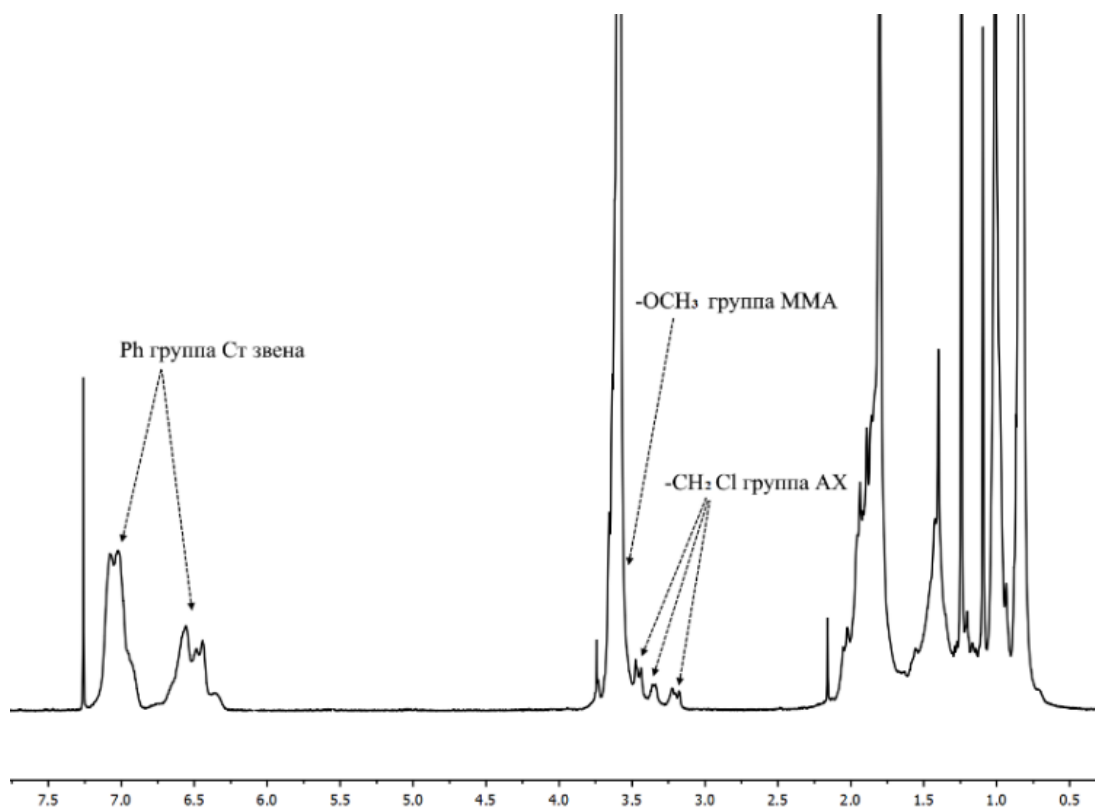


Рисунок 34 – ЯМР H^1 спектр пост-сополимера ММА-АХ на [ПС] (ММА:АХ = 30:70)

Содержание звеньев мономеров Ст и АХ в пост-сополимере (Рисунок 35) определяли исходя из соотношения сигналов протонов фенильных групп Ст ($\delta_H = 6.3-7.2$ м.д.) и протонов хлорметильных групп АХ ($\delta_H = 3.0-3.5$ м.д.).

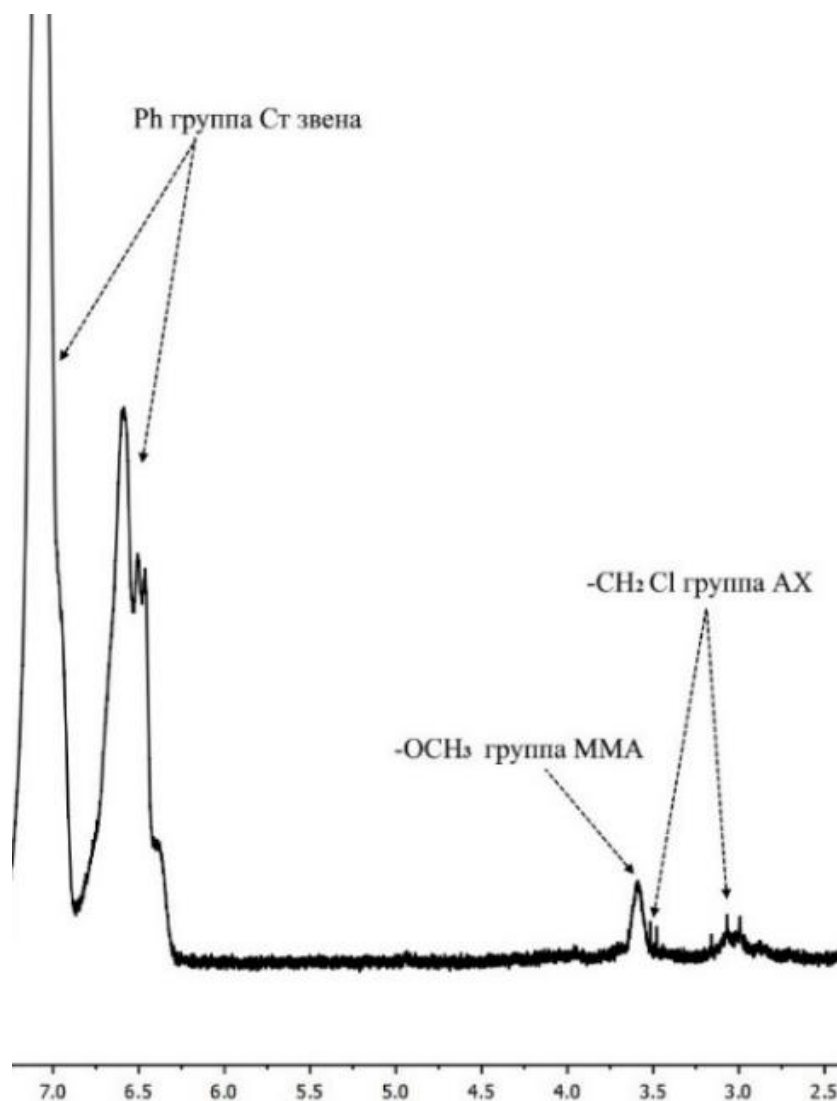


Рисунок 35 – ЯМР ^1H -спектр пост-сополимера Ст-АХ на [ПММА] (Ст:АХ = 30:70)

Составы полученных сополимеров приведены в таблице 37. Использование координационных макрокатализаторов ПС и ПММА, синтезированных на системе ФЦ-ПБ в роли возбудителей сополимеризации ММА с АХ и Ст с АХ, обеспечивает некоторое увеличение доли АХ, по крайней мере в сополимерах ММА-АХ (Таблица 33) в сравнении с сополимеризацией в присутствии только ПБ или ФЦ-ПБ.

Таблица 37 – Зависимость содержания (m_2) от его содержания в исходной сомономерной смеси (M_2) АХ в сополимерах ММА-АХ и Ст-АХ, полученных в присутствии иницирующей системы $[ПБ] = [ФЦ] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л; $T = 60$ °С

Соотношение ММА:АХ в исходной сомономерной смеси, мол.%	Содержание АХ в исходной сомономерной смеси (M_2)	Содержание АХ в сополимере (m_2)
	Мол. доли	
	Пост-сополимеризация на ПС(ФЦ)	
70:30	0.30	0.04
50:50	0.50	0.08
30:70	0.70	0.13

Соотношение Ст:АХ в исходной сомономерной смеси, мол.%	Содержание АХ в исходной сомономерной смеси (M_2)	Содержание АХ в сополимере (m_2)
	Мол. Доли	
	Пост-сополимеризация на ПММА(ФЦ)	
70:30	0.30	0.04
50:50	0.50	0.09
30:70	0.70	0.14

По составам полученных сополимеров впервые рассчитаны константы координационной сополимеризации (Таблица 38). Как видно, в обоих случаях наблюдается некоторое повышение относительной активности АХ и уменьшение активности ММА и Ст. Сопоставление изменений в величинах констант сополимеризации показывает, что в сравнении со свободнорадикальной сополимеризацией увеличение r_2 происходит в 1.5-1.7 раза, а уменьшение r_1 в 1.2-1.3 раза.

Таблица 38 – Значения констант относительных активностей ММА, Ст и АХ, полученных на макрокатализаторах

Система	$T, ^\circ\text{C}$	r_1	r_2	$r_1 \times r_2$
ММА-АХ [ПС(ФЦ)]	60	6.28	0.06	0.38
Ст-АХ [ПММА(ФЦ)]	60	27.89	0.05	1.39

Опираясь на эксперименты по пост-полимеризации, можно заключить, что результаты квантово-химического моделирования коррелируют с экспериментальными данными о возможности участия АХ в полимеризации, как по радикальному, так и по координационному механизму.

3.4 Общие закономерности гомополимеризации акрилонитрила в присутствии ферроцена

На рисунке 36 представлена кинетика гомополимеризации АН в присутствии иницирующей системы ФЦ-ДАК.

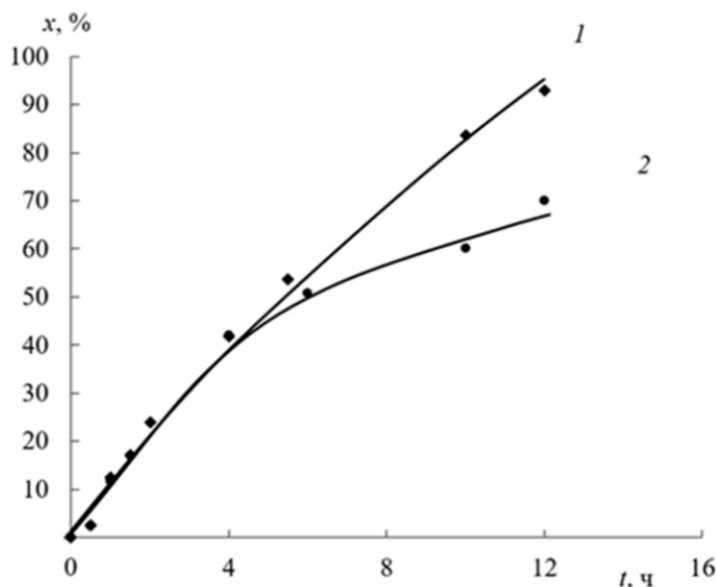


Рисунок 36 – Кинетика гомополимеризации АН в присутствии (1) и в отсутствие (2) ФЦ. Условия полимеризации: $[\text{ФЦ}] = [\text{ДАК}] = 1.0 \times 10^{-3}$ моль/л; $T = 60$ °С

Ранее в работе [118] по полимеризации акриловых мономеров, таких как ММА, было показано, что процесс протекает с высокой начальной скоростью и практически без проявления гель-эффекта. Как видно из рисунка 36, наблюдаемая разница в кинетике полимеризации АН в присутствии и в отсутствие ФЦ не связана с влиянием на скорость иницирования, поскольку все эксперименты проведены с использованием ДАК в качестве инициатора и изменение кинетики процесса происходит за счет участия ФЦ в процессе роста цепи (Рисунок 36, кривая 1). Это согласуется с показанной возможностью формирования АЦ.

3.4.1 Анализ полученных полимеров

Структура гомополимеров ПАН и сополимеров ПАН с ММА была изучена с помощью одно- и двумерной ЯМР-спектроскопии.

Положение метиновых групп ($\delta_H = 3.0-3.3$ м.д.) и метиленовых групп ПАН ($\delta_H = 2.0-2.2$ м.д.) подтверждается из спектра ЯМР 1H (Рисунок 37).

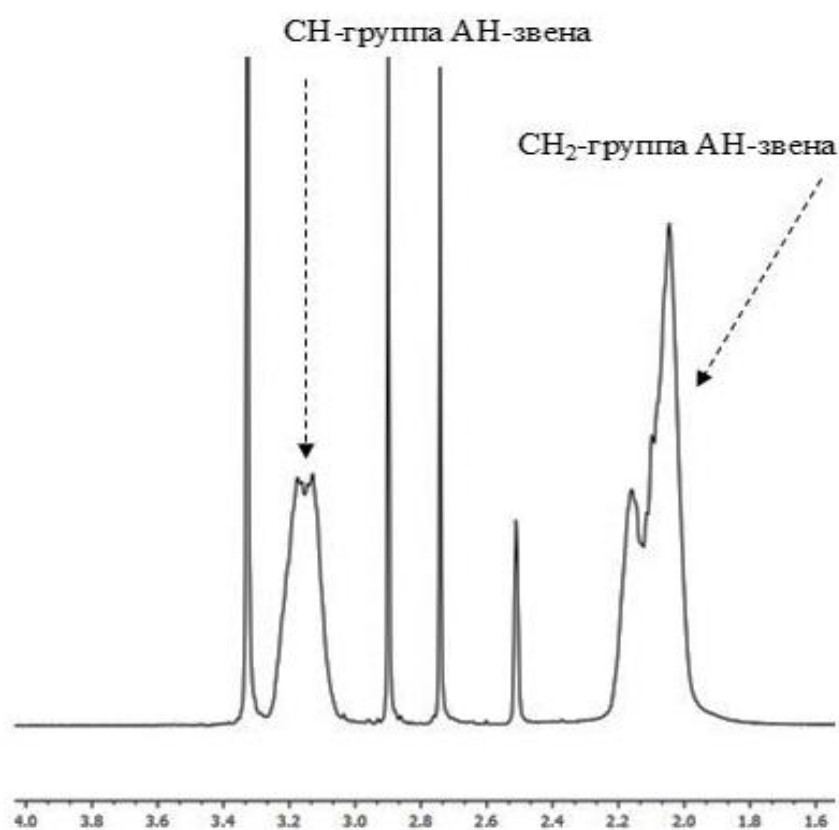


Рисунок 37 – ЯМР 1H -спектр гомополимера АН

Положение атомов циано-группы ПАН определено согласно результатам анализа спектров ЯМР ^{13}C (Рисунок 38): сигналы наблюдаются в области δ_C 119-120 м.д.; атомы метиленовой группы в области δ_C 32-33 м.д.; атомы метиновых групп в области δ_C 26-28 м.д.

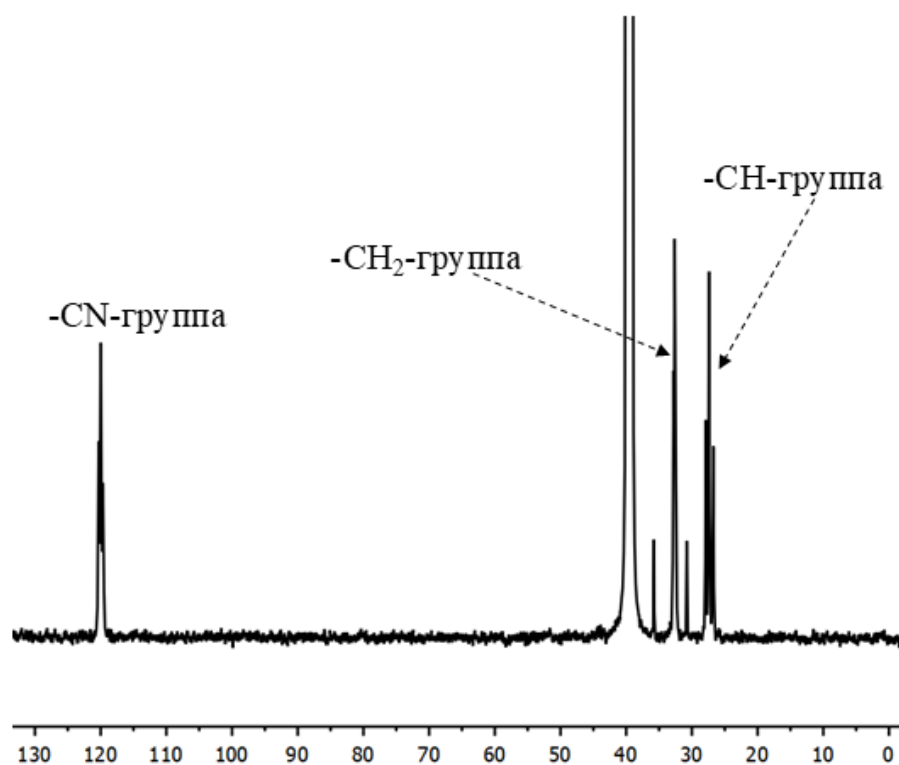


Рисунок 38 – ЯМР ^{13}C -спектр гомополимера АН

Положения сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C были локализованы на основании кросс-пиков в мультиплетно-редактированном варианте спектра HSQC (Рисунок 39). Так, наблюдаются кросс-пики метиленовых сигналов метиленовых групп АН-фрагмента в области 31.8-33.3 м.д./1.9-2.2 м.д. и метиновых групп 26.3-28.0 м.д./3.0-3.3 м.д.

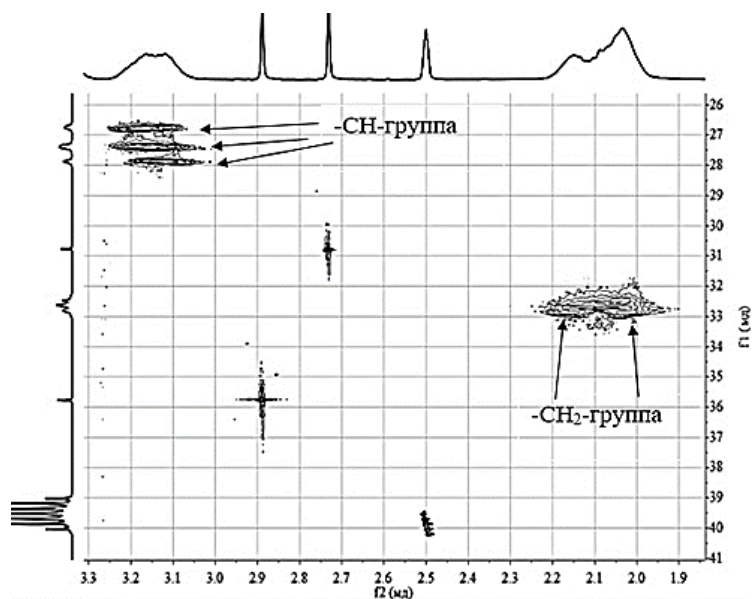


Рисунок 39 – Спектр HSQC образца ПАН

Микротаكتичность гомополимера ПАН определяли исходя из интегральных интенсивностей соответствующих сигналов метиновых групп: изо- ($\delta_C = 27.8-28.1$ м.д.), гетеро- ($\delta_C = 27.2-27.6$ м.д.) и синдио- ($\delta_C = 26.6-26.9$ м.д.) акрилонитрильного фрагмента (Рисунок 40). Значения микротаكتичности образцов ПАН приведены в таблице 39.

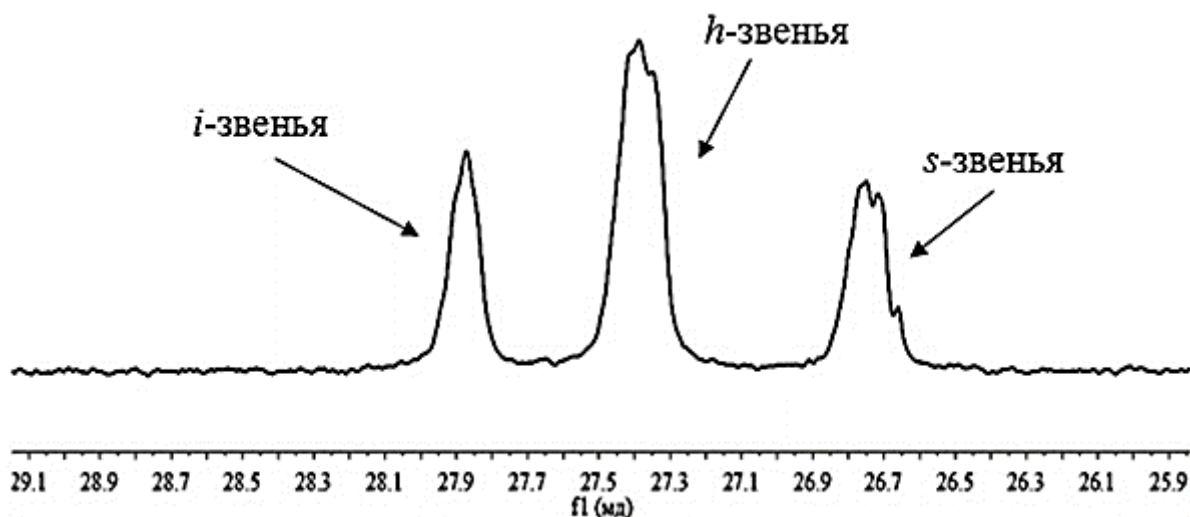


Рисунок 40 – ЯМР C^{13} -спектр гомополимера АН в области метиновых групп

Из данных, приведенных в таблице 39, можно сделать вывод, что ФЦ не оказывает существенного влияния на стереорегулярность ПАН.

Таблица 39 – Стереорегулярность триад 111 в гомополимерах ПАН, полученных в присутствии ФЦ в ДМФА. Условия полимеризации: $[ФЦ] = [ДАК] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л в мономере

Система		Триады, %			Относительный прирост, %		
МК	$T, ^\circ C$	<i>s</i> -	<i>h</i> -	<i>i</i> -	Δs -	Δh -	Δi -
ФЦ	70	24.0	53.0	23.0	+4.35	+3.92	-11.54
Без МК		23.0	51.0	26.0	-	-	-

На рисунке 41 представлены результаты определения характеристической вязкости ПАН в растворителе ДМФА.

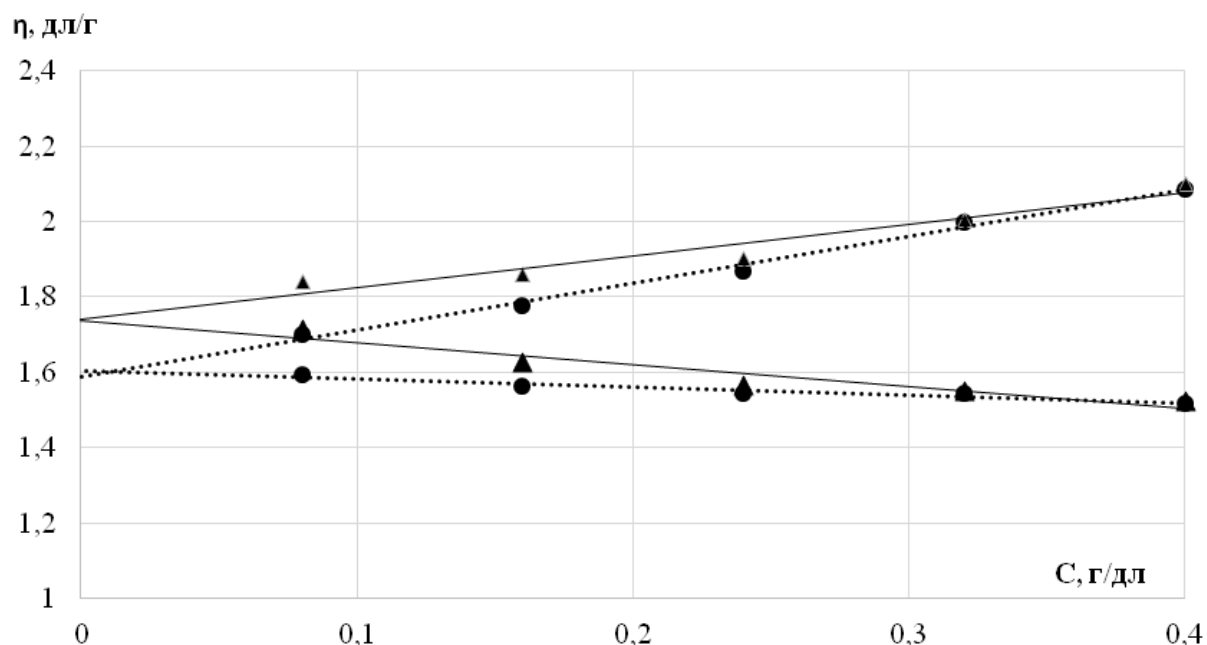


Рисунок 41 – Зависимость характеристической вязкости η раствора ПАН от концентрации полимера (С) в ДМФА, полученного в присутствии системы, содержащей ФЦ (сплошная линия), не содержащей ФЦ – (пунктирная линия)

Как видно из рисунка 41, добавление ФЦ в полимеризационную смесь оказывает влияние на значения характеристической вязкости и, как следствие, на значения ММ, рассчитанных по формуле 13. Так, система, не содержащая ФЦ, характеризуется значением средневязкостной ММ ~ 69000 , тогда как добавка ФЦ приводит к незначительному ее повышению до ~ 75500 , что ранее наблюдалось и при полимеризации других акриловых мономеров при полной конверсии. Как правило, средние ММ были выше, чем у свободно-радикальных полимеров.

3.4.2 Пост-полимеризация акрилонитрила

Ранее в работе [119] было показано, что в случае сополимеризации АН с ММА и АН со Ст в присутствии различных МК, происходит избирательное координационное связывание мономера с АЦ. Избирательное в том смысле, что мономер преимущественно включается в цепь через взаимодействие со «своим» АЦ. Все это подтверждалось увеличением доли соответствующих гомотриад в

сополимерах. Причем в сополимерах Ст-АН преобладали АН гомопоследовательности, в случае же сополимера ММА-АН наблюдалось одновременное увеличение доли как ММА, так АН участков. Очевидно, что в первом случае АН внедряется только через «свой» АЦ, во втором же случае установить конкретно, через какой АЦ внедряется АН не удалось. Тем более, как уже было показано ранее, Ст и ММА имеют АЦ различного строения, а квантово-химическое моделирование установило, что в РКП АН способны формироваться АЦ обоих типов.

Для оценки того, способен ли АН к полимеризации на «чужих» АЦ, была проведена пост-полимеризация АН на ПММА, полученном в присутствии системы ФЦ-ПБ при температуре 70 °С.

Спектр ЯМР ^1H полученного продукта пост-полимеризации ПАН-ПММА(ФЦ) представлен на Рисунке 42.

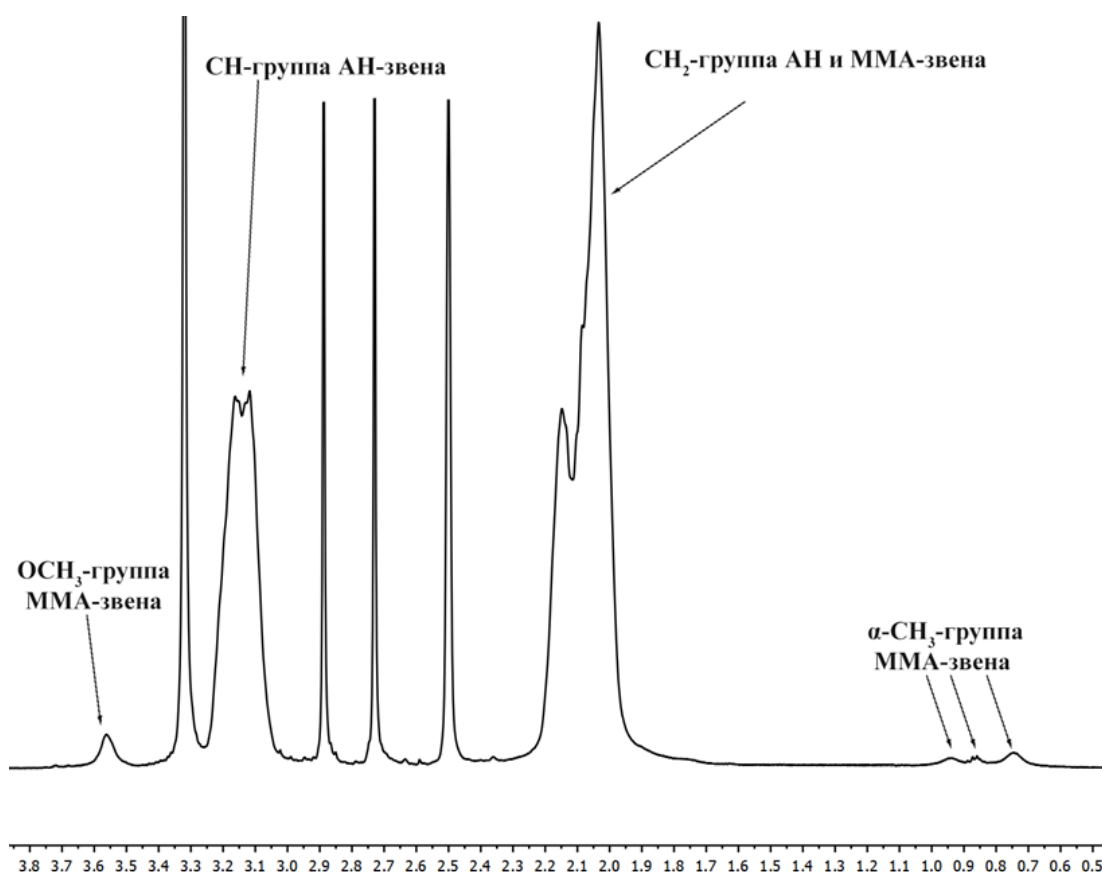


Рисунок 42 – ЯМР ^1H -спектр пост-полимера АН-ПММА

В спектрах ЯМР ^1H ПММА сигналы метоксильные группы находились при $\delta_{\text{H}} = 3.5-3.6$ м.д; метиленовые группы при $\delta_{\text{H}} = 2.0-2.2$ м.д. и сигналы α -метиловых групп при $\delta_{\text{H}} = 0.7-1.0$ м.д). В продукте пост-полимеризации помимо сигналов метоксильных, метиленовых и α -метиловых групп регистрируются сигналы метиновых групп ($\delta_{\text{H}} = 3.0-3.3$ м.д.), что свидетельствует о наличии АН-звеньев в пост-полимере.

Таким образом, показано, что АН способен к полимеризации на «чужих» АЦ, «метилметакрилатного» типа, что подтверждается квантовохимическими расчетами, так как АЦ такого типа, судя по энергетическим барьерам их формирования, преимущественно образуются в системе.

В то же время процессы пост-полимеризации ММА на ПАН, полученном в присутствии систем ФЦ-ДАК при температуре $70\text{ }^\circ\text{C}$, обнаружены не были. Возможно, это обусловлено тем, что связь Fe-N в координационных соединениях железа намного прочнее, чем Fe-O.

3.4.3 Рентгенофлуоресцентный анализ гомо- и пост-полимера акрилонитрила

Концентрационные зависимости содержания железа от типа образца установлены при помощи рентгенофлуоресцентного анализа. Установлено, что Fe присутствует во всех исследуемых образцах (Таблица 40). Наибольшее количество железа было обнаружено в образце ПММА, синтезированном с использованием системы ФЦ-ПБ, который использовался как макро-инициатор в постполимеризации АН. Почти в 2 раза меньшее количество Fe обнаружено в образце ПАН, полученным в присутствии системы ФЦ-ДАК. Еще меньшее количество металла обнаружено в пост-полимере ПАН.

Таблица 40 – Процентное содержание атомов железа в гомо- и пост-полимера АН

Образец	Количество Fe, мг/г	%
ПАН [ФЦ-ДАК]	0,16	0.016
ПММА [ФЦ-ПБ]	0,35	0,035
АН [ПММА(ФЦ)]	0,11	0,011

Полученные данные могут свидетельствовать о присутствии металлосодержащих АЦ в полимерной цепи.

3.5 Некоторые общие закономерности радикально-координационной полимеризации рассматриваемых мономеров

Несмотря на различный тип связывания рассматриваемых мономеров и радикалов роста с атомом металла интермедиатов ФЦ, в ходе РКП возможно формирование трех типов координационных АЦ. АЦ I типа $\eta^4-(C_5H_5R)FeM(R)Cp$ с сохранением «сэндвичевой» структуры циклопентадиенильного и циклопентадиенового лигандов в ходе последовательности реакций с радикалами роста и молекулами мономера с большой вероятностью переходит в АЦ других типов. Формирование АЦ II типа R_2FeMCp представляется наиболее вероятным. Предположительно этот центр будет доминирующим типом в РКП. АЦ III типа RFe^*M_2Cp может либо продолжать рост цепи, либо переходить в АЦ II типа. На всех трех типах координационный рост цепи, в основном ведет к получению полимеров с повышенной стереорегулярностью, кроме реакций продолжения АХ цепи в АЦ II типа.

Особенностью РКП АХ является взаимодействие стабильных аллильных радикалов с макрокатализаторами, что снижает концентрацию обычных координационных АЦ. Кроме того, стабильные аллильные радикалы в качестве лигандов создают стерические препятствия для координационного роста и взаимодействуют с полимерными цепями в координационной сфере железа, тем самым понижая вклад координационного роста.

Важно подчеркнуть, что несмотря на описанные ограничения проявление координационного канала в РП АХ в присутствии ФЦ все же возможно, что подтверждается в экспериментах по сополимеризации и пост-полимеризации АХ с более активными мономерами в присутствии этого МЦ. Стоит отметить, что в пост-полимеризации, когда процесс протекает исключительно на АЦ координационного роста цепи активность АХ несколько увеличивается, что характеризует его как мономер способный полимеризоваться по радикально-координационному механизму.

Координационный рост цепи в случаях трех рассматриваемых мономеров протекает с несколько бóльшими барьерами чем свободно-радикальный рост. Однако из трех мономеров наибольший координационный вклад должен наблюдаться в случае полимеризации АН, так как его радикалы роста легче вступают во взаимодействие с интермедиатами ФЦ, чем с мономером, тем самым повышается концентрация координационных АЦ и вероятность протекания роста цепи на них.

Для АН подтверждением реализации координационного канала полимеризации послужили эксперименты по гомополимеризации АН в присутствии ФЦ. Действительно разница наблюдалась, как минимум в кинетике процесса, так как скорость для образца, содержащего МЦ, увеличивается, что, возможно, связано с двухканальным процессом полимеризации. Следует подчеркнуть, что такая разница в кинетике не связана с влиянием ФЦ на скорость инициирования, поскольку эксперименты проводились с использованием инициатора ДАК, а не ПБ. Способность АН полимеризоваться на координационных АЦ была подтверждена в том числе пост-полимеризацией на метилметакрилатном катализаторе. Отсюда можно заключить, что АН действительно преимущественно полимеризуется на центрах «метилметакрилатного» типа, что подтверждается квантовохимическими расчетами.

Впервые предложена связь между стадией присоединения радикалов к циклопентадиенильному кольцу ФЦ и вероятностью образования координационных АЦ. Предполагается, что такая реакция является лимитирующей

стадией инициирования последовательного ослабления связи атома железа с ФЦ с циклопентадиенильным лигандом и высвобождения вакансий для координации радикалов роста и мономеров по атому железа с последующим формированием АЦ координационного роста цепи.

Поскольку в работе получены данные по энтальпиям активации присоединения радикалов роста исследуемых мономеров к ФЦ, то появляется возможность сопоставить в этой реакции пять мономеров, включая описанные в литературе радикалы роста Ст и ММА [110]. В целом, по энтальпиям активации присоединения к свободному циклопентадиенильному кольцу ФЦ (Таблица 41), они выстраиваются в некоторый ряд активности. Учитывая, что радикалы роста ММА и АН могут быть рассмотрены в своих резонансных формах, а АХ может быть представлен в полимеризации как в виде винильного, так и в виде аллильного радикала, ряд активности радикалов роста в первом акте РКП можно представить следующим образом: $(\text{ПАН}^{\bullet}(\text{C})) > (\text{ПВХ}^{\bullet}) > (\text{ПАХ}^{\bullet}(\text{В})) > (\text{ПММА}^{\bullet}(\text{С})) > (\text{ПС}^{\bullet}) > (\text{А}^{\bullet}_{\text{CH}_2}) > (\text{А}^{\bullet}_{\text{CHCl}}) > (\text{ПАН}^{\bullet}(\text{N}))$.

Таблица 41 – Энергетические характеристики (кДж/моль) присоединения радикалов роста Ст, ММА, АХ, ВХ, АН и стабильных аллильных радикалов к Ср-лиганду ФЦ и свободно-радикального роста цепи Ст, ММА, АН, ВХ, АХ

Радикал роста								
Присоединение R^{\bullet} к Ср	ПАН [•] (С)	ПВХ [•]	ПАХ [•] (В)	ПММА [•] (С)	ПС [•]	$\text{A}^{\bullet}_{\text{CH}_2}$	$\text{A}^{\bullet}_{\text{CHCl}}$	ПАН [•] (N)
$\Delta\text{H}^{\ddagger}$	31.0	35.1	35.5	43.3	51.4	53.1	57.0	71.5
ΔH°	-21.0	-38.3	-27.2	8.5	3.3	3.5	3.0	63.4
Радикал роста								
Присоединение R^{\bullet} к своему М	ПАН [•] (С)	ПВХ [•]	ПАХ [•] (В)	ПММА [•] (С) [164]	ПС [•] [164]	—		
$\Delta\text{H}^{\ddagger}$	16.0	16.6	16.1	18.1	18.6	—		
ΔH°	-71.2	-69.5	-74.6	-49.5	-63.8	—		

Исходя из данных таблицы 41, можно обосновано предполагать, что если взаимодействие радикала роста с циклопентадиенильным лигандом произошло, то пройдена лимитирующая стадия на пути к формированию АЦ координационного

роста с большей или меньшей вероятностью. Возникает вопрос – любой ли мономер, который способен активно участвовать в РП, может пройти путь до образования координационного АЦ, способного к осуществлению координационного роста. На данный момент видится по меньшей мере одно препятствие на этом пути – кинетическое, если радикалы роста с гораздо большей скоростью будут вступать в реакцию с мономерами в процессе роста цепи, нежели с другими субстратами в полимеризационной смеси (а именно МК), не доходя до лимитирующей стадии и образования координационного АЦ. Это позволяет сделать – какие именно типы мономеров могут отвечать данному условию. Так, можно предположить, что для таких мономеров, как например 1-этоксиэтил акрилат энергия активации роста имеет низкие значения [189], что свидетельствует о подавляющем преимуществе радикального роста цепи в сравнении с взаимодействием с МК. Если такое взаимодействие и будет иметь вероятность, то концентрация координационных АЦ будет крайне мала и не внесет существенного вклада в координационную составляющую. Это предположение имеет и некоторое экспериментальное подтверждение, в частности в [186] для ММА и Ст при температуре 100 °С даже при соотношении мономер/металлокомплекс (1:2) при анализе продуктов реакции методом хромато-масс-спектрометрии были обнаружены только олигомеры соответствующих мономеров. Фактически это свидетельствует о том, что в данных условиях скорость взаимодействия радикалов ПММА· и ПС· со своими мономерами достигла таких значений, при которых взаимодействие растущих радикалов с металлокомплексом не реализуется. Эти значения при 100 °С составляют порядка 10^3 (л/моль·с) (рассчитано по литературным данным для k_p и $E_{акт}$ роста при полимеризации ММА и Ст). Для ММА $k_p = 8.4 \cdot 10^2$ л/моль·с при 60 °С, $E_{акт} = 19.7$ кДж/моль. Для Ст $k_p = 3.4 \cdot 10^2$ л/моль·с при 60 °С, $E_{акт} = 30.3$ кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые на основании квантовохимического моделирования предложен механизм РКП ВХ, АХ и АН в присутствии ФЦ. Установлены наиболее вероятные пути взаимодействия полимерных цепей и молекул мономера с ФЦ, приводящие к формированию координационных АЦ роста цепи, проведен анализ их строения и функционирования. Для хлорсодержащих мономеров (ВХ, АХ) обнаружены закономерности, характерные для формирования координационных АЦ в РКП Ст, а именно координация углеродным скелетом по атому железа интермедиатов ФЦ. В случае же АН координация протекает через атом азота цианогруппы, как в РКП ММА, хотя существует и возможность формирования АЦ, подобных стирольным.

В дальнейшем квантовохимическое моделирование и описание механизма координационного роста может быть расширено моделированием радикально-координационной сополимеризации и оценкой возможности переходов АЦ одного типа мономера в АЦ другого типа в процессах пост-полимеризации. Результаты данной работы могут быть использованы для кинетического моделирования процессов полимеризации исследованных мономеров, как это было сделано в [178, 190] для ММА и Ст.

ВЫВОДЫ

1. Впервые на основе квантовохимического моделирования предложен механизм РКП ВХ, АХ и АН в присутствии ФЦ. Показано, что для всех полярных мономеров первой стадией взаимодействия с ФЦ является присоединение третичного атома углерода радикала роста к циклопентадиенильному кольцу ФЦ с формированием металлоцентрированного радикала и образованием координационной вакансии. В результате последующих стадий присоединения радикалов роста и координации мономеров наиболее вероятным является формирование координационных АЦ типа $R_2Fe^*M_{2}Cr$ и $FeRM_2Cr$. Взаимодействие АХ и ВХ с каталитическими центрами может протекать двумя путями: через координацию двойной связи $C=C$ мономера с атомом железа или через вовлечение третичного атома углерода радикала роста. В случае АН такие взаимодействия радикалов роста и молекул мономера осуществляются путем координации атомом азота цианогруппы.

2. Показано, что при полимеризации АХ наиболее вероятна координация стабильных аллильных радикалов по атому железа АЦ. Координация АХ или его радикалов аллильного типа приводит к стерическим препятствиям для координационного роста цепи и деактивации АЦ.

3. Сравнение энергетических характеристик роста цепи при РКП и свободнорадикальной полимеризации показало существенное различие в термодинамических и активационных параметрах процессов. Показано, что для АХ, ВХ, АН рост цепей на координационных АЦ характеризуется существенно более высокими энергетическими барьерами, чем при свободнорадикальном механизме: в 3.8 раза для АХ, в 3 раза для ВХ и в 2.6 раза для АН.

4. В результате теоретического исследования региоселективности процесса координационного роста цепи установлено, что в случае ВХ и АН реакция протекает преимущественно по типу присоединения «голова-хвост». В случае АХ энергетически более выгодным является координационный рост цепи по типу «голова-голова».

5. Впервые в процессе координационной пост-сополимеризации ММА или Ст с АХ определены константы сополимеризации r_1 и r_2 (относительные активности мономеров). В сравнении с радикально-координационной сополимеризацией в присутствии ФЦ для пары ММА-АХ r_1 уменьшается с 10.9 до 6.3, а r_2 увеличивается с 0.02 до 0.06; для пары Ст-АХ обе константы возрастают: r_1 с 19.7 до 28.0, а r_2 с 0.03 до 0.05.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АН – акрилонитрил

АЦ – активный центр

АХ – аллилхлорид

ВХ – винилхлорид

ДАК – динитрил азобисизомасляной кислоты

ДМФА – диметилформамид

КРП – контролируемая радикальная полимеризация

МК – металлокомплекс

ММ – молекулярная масса

ММА – метилметакрилат

ММР – молекулярно-массовое распределение

МЦ – металлоцены

ПАН – полиакрилонитрил

ПАХ – полиаллилхлорид

ПБ – пероксид бензоила

ПВХ – поливинилхлорид

ПММА – полиметилметакрилат

ПС – полистирол

РКП – радикально-координационная полимеризация

РП – радикальная полимеризация

Ст – стирол

ФЦ – ферроцен

ЭОС – элементорганические соединения

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс

АТРР – радикальная полимеризация с переносом атома

НQ – гидрохинон

OMRP – полимеризация, регулируемая металлоорганическими соединениями

RAFT – полимеризация с обратимым присоединением-фрагментацией

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reversible-deactivation radical polymerization (Controlled/living radical polymerization): From discovery to materials design and applications / N. Corrigan, K. Jung, G. Moad [et al.] // *Progress in Polymer Science*. – 2020. – Vol. 111. – Article No. 101311. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2020.101311.
2. Dworakowska, S. Toward Green Atom Transfer Radical Polymerization: Current Status and Future Challenges / S. Dworakowska, F. Lorandi, A. Gorczyński, K. Matyjaszewski // *Advanced Science*. – 2022. – Vol. 9. – No. 19. – Article No. 2106076. DOI:10.1002/advs.202106076.
3. Burdett, I. D. Ethylene Polymerization Processes and Manufacture of Polyethylene / I. D. Burdett, R. S. Eisinger. – Text : electronic // *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology* / eds. M. A. Spalding, A. M. Chatterjee. – Wiley, 2017. – P. 61-103. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781119159797.ch3> (date accessed: 25.01.2025).
4. Poly(vinyl chloride) (PVC): an updated review of its properties, polymerization, modification, recycling, and applications / G. I. Edo, W. Ndudi, A. B. M. Ali [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2024. – Vol. 59.– No. 47. – P. 21605-21648. DOI:10.1007/s10853-024-10471-4.
5. Su, W.-F. Principles of Polymer Design and Synthesis : Lecture Notes in Chemistry. Vol. 82 / W.-F. Su. – Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2013. – URL: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-642-38730-2> (date accessed: 25.01.2025). – Text : electronic.
6. Hirschler, M. M. Poly(vinyl chloride) and its fire properties // *Fire and Materials*. – 2017. – Vol. 41. – No. 8. – P. 993-1006. DOI:10.1002/fam.2431.
7. Geyer, R. Production, use, and fate of all plastics ever made / R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law // *Science Advances*. – 2017. – Vol. 3. – No. 7. – Article No. e1700782. DOI:10.1126/sciadv.1700782

8. Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly(vinyl chloride) in medical devices applications / F. Chiellini, M. Ferri, A. Morelli [et al.] // *Progress in Polymer Science*. – 2013. – Vol. 38. – No. 7. – P. 1067-1088. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2013.03.001.
9. Mijangos, C. Poly(vinyl chloride), a historical polymer still evolving / C. Mijangos, I. Calafel, A. Santamaría // *Polymer*. – 2023. – Vol. 266. – Article No. 125610. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125610.
10. Starnes, W. H. Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride) // *Progress in Polymer Science*. – 2002. – Vol. 27. – No. 10. – P. 2133-2170. DOI:10.1016/S0079-6700(02)00063-1.
11. Starnes, W. H. Mechanism of Autocatalysis in the Thermal Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride) / W. H. Starnes, X. Ge // *Macromolecules*. – 2004. – Vol. 37. – No. 2. – P. 352-359. DOI: 10.1021/ma0352835.
12. Synthesis of poly(vinyl chloride)-g-poly(3-sulfopropyl methacrylate) graft copolymers and their use in pressure retarded osmosis (PRO) membranes / R. Patel, W. S. Chi, S. H. Ahn [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – Vol. 247. – P. 1-8. DOI:10.1016/j.cej.2014.02.106.
13. Preparation of nonmigratory flexible poly(vinyl chloride)-b-poly(n-butyl acrylate)-b-poly(vinyl chloride) via aqueous reversible deactivation radical polymerization in a pilot reactor / C. M. R. Abreu, A. C. Fonseca, D. F. S. L. Rodrigues [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 2022. – Vol. 170. – Article No.105138. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105138
14. Synthesis of a Vinyl Chloride-Methyl Acrylate Random Copolymer with Controllable Copolymer Composition and Its Processing Features in Rigid PVC / Y. Wu, L. Fan, C. Song [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2024. – Vol. 63. – No. 17. – P. 7939-7949. DOI:10.1021/acs.iecr.4c00378.
15. Efficient internal plasticization of poly(vinyl chloride) via free radical copolymerization of vinyl chloride with an acrylate bearing a triazole phthalate mimic / T. C. Rezende, C. M. R. Abreu, A. C. Fonseca [et al.] // *Polymer*. – 2020. – Vol. 196. – Article No. 122473. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122473.

16. Controlled Radical Polymerization of Vinyl Chloride Mediated by Xanthene-9-Thione / P. Cui, C. Song, X. Zhang [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol. 58. – No. 47. – P. 21864-21871. DOI:10.1021/acs.iecr.9b04762.
17. Volodina, V. I. Polymerisation of Allyl Compounds / V. I. Volodina, A. I. Tarasov, S. S. Spasskii // *Russian Chemical Reviews*. – 1970. – Vol. 39. – No. 2. – P. 140-155.
18. Odian, G. Principles of Polymerization / G. Odian. – 1. – Wiley, 2004. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/047147875X> (date accessed: 25.01.2025). – Text : electronic.
19. Schildknecht, C. E. Allyl compounds and their polymers: incl. polyolefins : High polymers. Allyl compounds and their polymers / C. E. Schildknecht. – New York : Wiley-Interscience, 1973. – Vol. 28. – 736 p.
20. Addition–Fragmentation Chain Transfer in Allyl Polymerization at Elevated Temperatures / S. Inoue, H. Tamezawa, H. Aota [et al.] // *Macromolecules*. – 2011. – Vol. 44. – No. 8. – P. 3169-3173. DOI:10.1021/ma1029423.
21. Matsumoto, A. Polymerization of multiallyl monomers // *Progress in Polymer Science*. – 2001. – Vol. 26. – No. 2. – P. 189-257. DOI:10.1016/S0079-6700(00)00039-3.
22. Study on the photopolymerization mechanism of allyl monomers: A photo-driven radical-mediated [3+2] cyclopolymerization mechanism to reduce degradation chain transfer / P. Chen, Y. Zhou, Q. Li [et al.] // *Polymer*. – 2022. – Vol. 255. – Article No. 125153. DOI:10.1016/j.polymer.2022.125153.
23. Воробьева, А. И. Аллиловые соединения в реакциях радикальной полимеризации / А. И. Воробьева, Ю. А. Прочухан, Ю. Б. Монаков // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. – 2003. – Т. 45. – № 12. – С. 2118-2136.
24. Lewis, J. The Copolymerisation of Vinyl Chloride with Allyl Chloride / J. Lewis, F. E. Okieimen, G. S. Park // *British Polymer Journal*. – 1980. – Vol. 12. – No. 2. – P. 51-54. DOI:10.1002/pi.4980120202.

25. Okamoto, M. Bulk Copolymerization of Acrylonitrile with Allyl Chloride and Thermal Analysis of the Products / M. Okamoto, K. Suenaga, O. Ishizuka // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1986. – Vol. 59. – No. 5. – P. 1545-1547.
26. Pan, X. Photoinduced Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile / X. Pan, M. Lamson, J. Yan, K. Matyjaszewski // *ACS Macro Letters*. – 2015. – Vol. 4. – No. 2. – P. 192-196. DOI:10.1021/mz500834g.
27. Контролируемый синтез полиакрилонитрила с помощью псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи и его термическое поведение / Е. В. Черникова, З. А. Потеряева, С. С. Беляев [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2011. – Т. 53. – № 7. – С. 1119-1132.
28. Grishin, D. F. Radical-initiated controlled synthesis of homo- and copolymers based on acrylonitrile / D. F. Grishin, I. D. Grishin // *Russian Chemical Reviews*. – 2015. – Т. 84. – No. 7. – P. 712-736. DOI:10.1070/RCR4476.
29. Wu, M. M. Acrylonitrile Polymers, Survey and Styrene-Acrylonitrile (SAN) / M. M. Wu. – Text : electronic // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* / ed. Kirk-Othmer. – Wiley, 2001. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.1921182202011212.a01.pub2> (date accessed: 25.01.2025).
30. Dubé, M. A. Copolymerization / M. A. Dubé, E. Saldívar-Guerra, I. Zapata-González. – Text : electronic // *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing* / eds. E. Saldívar-Guerra, E. Vivaldo-Lima. – Wiley, 2013. – P. 105-125. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118480793.ch6> (date accessed: 25.01.2025).
31. Recent Developments and Future Challenges in Controlled Radical Polymerization: A 2020 Update / K. Parkatzidis, H. S. Wang, N. P. Truong, A. Anastasaki // *Chem*. – 2020. – Vol. 6. – No. 7. – P. 1575-1588. DOI:10.1016/j.chempr.2020.06.014.
32. Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization / K. Matyjaszewski, J. Xia // *Chemical Reviews*. – 2001. – Vol. 101. – No. 9. – P. 2921-2990. DOI:10.1021/cr940534g.

33. Moad, G. Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A Third Update / G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang // *Australian Journal of Chemistry*. – 2012. – Vol. 65. – No. 8. – P. 985-1076. DOI:10.1071/CH12295.
34. Debuigne, A. Organometallic-mediated radical polymerization of ‘less activated monomers’: Fundamentals, challenges and opportunities / A. Debuigne, C. Jérôme, C. Detrembleur // *Polymer*. – 2017. – Vol. 115.– P. 285-307. DOI:10.1016/j.polymer.2017.01.008.
35. Destarac, M. Industrial development of reversible-deactivation radical polymerization: is the induction period over? // *Polymer Chemistry*. – 2018. – Vol. 9.– No. 40. – P. 4947-4967. DOI:10.1039/C8PY00970H.
36. Toward Butadiene-ATRP with Group 10 (Ni, Pd, Pt) Metal Complexes / V. Vasu, J.-S. Kim, H.-S. Yu [et al.]. – Text : electronic // *ACS Symposium Series* / eds. K. Matyjaszewski [et al.]. – Washington, DC : American Chemical Society, 2018. – Vol. 1284. – P. 205-225. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-2018-1284.ch009> (date accessed: 25.01.2025).
37. Precision Synthesis of Ethylene and Polar Monomer Copolymers by Palladium-Catalyzed Living Coordination Copolymerization / S. Zhong, Y. Tan, L. Zhong [et al.] // *Macromolecules*. – 2017. – Vol. 50. – No. 15. – P. 5661-5669. DOI:10.1021/acs.macromol.7b01132.
38. Photocatalyzed Cu-Based ATRP Involving an Oxidative Quenching Mechanism under Visible Light / Q. Yang, F. Dumur, F. Morlet-Savary [et al.] // *Macromolecules*. – 2015. – Vol. 48. – No. 7. – P. 1972-1980. DOI:10.1021/ma502384y.
39. Coward, D. L. Radically Initiated Group Transfer Polymerization of Methacrylates by Titanium Amino-Phenolate Complexes / D. L. Coward, B. R. M. Lake, R. Poli, M. P. Shaver // *Macromolecules*. – 2019. – Vol. 52. – No. 9. – P. 3252-3256. DOI:10.1021/acs.macromol.9b00182.
40. Origin of Activity in Cu-, Ru-, and Os-Mediated Radical Polymerization / W. A. Braunecker, W. C. Brown, B. C. Morelli [et al.] // *Macromolecules*. – 2007. – Vol. 40. – No. 24. – P. 8576-8585. DOI:10.1021/ma702008v.

41. Wang, Y. ATRP of MMA with ppm Levels of Iron Catalyst / Y. Wang, Y. Zhang, B. Parker, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2011. – Vol. 44. – No. 11. – P. 4022-4025. DOI:10.1021/ma200771r.
42. Facile Synthesis of Well-Defined Telechelic Alkyne-Terminated Polystyrene in Polar Media Using ATRP With Mixed Fe/Cu Transition Metal Catalyst / N. Rocha, P. V. Mendonça, J. P. Mendes [et al.] // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2013. – Vol. 214. – No. 1. – P. 76-84. DOI:10.1002/macp.201200352.
43. Kinetics of Methyl Methacrylate Polymerization in the Presence of Initiating Systems “Peroxide + Zirconocene Dichloride” When the Methyl Methacrylate Adhesive is Cured / K. A. Tereshchenko, D. A. Shiyan, A. A. Osipov [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2024. – Vol. 63. – No. 27. – P. 11892-11908. DOI:10.1021/acs.iecr.4c01937.
44. Limer, A. Reverse atom transfer radical polymerisation (RATRP) of methacrylates using copper(I)/pyridinimine catalysts in conjunction with AIBN / A. Limer, D. M. Haddleton // *European Polymer Journal*. – 2006. – Vol. 42. – No. 1. – P. 61-68. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2005.08.011.
45. Jakubowski, W. Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene / W. Jakubowski, K. Min, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2006. – Vol. 39. – No. 1. – P. 39-45. DOI:10.1021/ma0522716.
46. Diminishing catalyst concentration in atom transfer radical polymerization with reducing agents / K. Matyjaszewski, W. Jakubowski, K. Min [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2006. – Vol. 103. – No. 42. – P. 15309-15314. DOI:10.1073/pnas.0602675103.
47. SARA ATRP or SET-LRP. End of controversy? / D. Konkolewicz, Y. Wang, P. Krys [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2014. – Vol. 5. – No. 15. – Article No. 4409. DOI: 10.1039/c4py00149d.
48. Thiourea Dioxide As a Green and Affordable Reducing Agent for the ARGET ATRP of Acrylates, Methacrylates, Styrene, Acrylonitrile, and Vinyl Chloride / P. V. Mendonça, J. P. M. Ribeiro, C. M. R. Abreu [et al.] // *ACS Macro Letters*. – 2019. – Vol. 8. – No. 3. – P. 315-319. DOI:10.1021/acsmacrolett.9b00139.

49. Under pressure: electrochemically-mediated atom transfer radical polymerization of vinyl chloride / F. De Bon, D. C. M. Ribeiro, C. M. R. Abreu [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2020. – Vol. 11. – No. 42. – P. 6745-6762. DOI: 10.1039/D0PY00995D.

50. Wang, C. PVC-g-PVP amphiphilic polymer synthesis by ATRP and its membrane separation performance for silicone-containing wastewater / C. Wang, X. Song, Y. Liu, C. Zhang // *Polymer*. – 2021. – Vol. 229. – Article No. 123965. DOI:10.1016/j.polymer.2021.123965.

51. Multifunctional Hydrophilic Poly(vinylidene fluoride) Graft Copolymer with Supertoughness and Supergluing Properties / S. Samanta, D. P. Chatterjee, S. Manna [et al.] // *Macromolecules*. – 2009. – Vol. 42. – No. 8. – P. 3112-3120. DOI:10.1021/ma9003117.

52. Grishin, I. D. Novel Copper-Based Catalytic Systems for Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile / I. D. Grishin, E. I. Zueva, Y. S. Pronina, D. F. Grishin // *Catalysts*. – 2023. – Vol. 13. – No. 2. – Article No. 444. DOI:10.3390/catal13020444.

53. Allyl Halide (Macro)initiators in ATRP: Synthesis of Block Copolymers with Polyisobutylene Segments / W. Jakubowski, N. V. Tsarevsky, T. Higashihara [et al.] // *Macromolecules*. – 2008. – Vol. 41. – No. 7. – P. 2318-2323. DOI:10.1021/ma7027837.

54. Semsarilar, M. Polymerizations by RAFT: Developments of the Technique and Its Application in the Synthesis of Tailored (Co)polymers / M. Semsarilar, V. Abetz // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2021. – Vol. 222. – No. 1. – Article No. 2000311. DOI:10.1002/macp.202000311.

55. RAFT Polymerization: Methods, Synthesis and Applications. RAFT Polymerization / eds. G. Moad, E. Rizzardo. – 1. – Wiley, 2021. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527821358> (date accessed: 25.01.2025). – Text : electronic.

56. Martin, L. On the Use of Redox Initiation in Aqueous RAFT Polymerisation / L. Martin, G. Gody, S. Perrier. – Text : electronic // ACS Symposium Series / eds. K. Matyjaszewski [et al.]. – Washington, DC : American Chemical Society, 2018. – Vol.

1285. – P. 57-79. – URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-2018-1285.ch004> (date accessed: 25.01.2025).

57. Ultra-fast aqueous polymerisation of acrylamides by high power visible light direct photoactivation RAFT polymerisation / R. W. Lewis, R. A. Evans, N. Malic [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2018. – Vol. 9. – No. 1. – P. 60-68. DOI: 10.1039/C7PY01752A.

58. Черникова, Е. В. Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии дитиобензоатов в качестве агентов обратимой передачи цепи / Е. В. Черникова, А. В. Тарасенко, Е. С. Гарина, В. Б. Голубев // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2008. – Т. 50. – № 4. – С. 565-578.

59. Черникова, Е. В. Контролируемая радикальная полимеризация стирола и н-бутилакрилата в присутствии тритиокарбонатов / Е. В. Черникова, П. С. Терпугова, Е. С. Гарина, В. Б. Голубев // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2007. – Т. 49. – № 2. – С. 208-221.

60. Perrier, S. 50th Anniversary Perspective : RAFT Polymerization – A User Guide // *Macromolecules*. – 2017. – Vol. 50. – No. 19. – P. 7433-7447. DOI:10.1021/acs.macromol.7b00767.

61. Keddie, D. J. RAFT Agent Design and Synthesis / D. J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang // *Macromolecules*. – 2012. – Vol. 45. – No. 13. – P. 5321-5342. DOI:10.1021/ma300410v.

62. Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Polymerization of Vinyl Chloride / C. M. R. Abreu, P. V. Mendonça, A. C. Serra [et al.] // *Macromolecules*. – 2012. – Vol. 45. – No. 5. – P. 2200-2208. DOI:10.1021/ma300064j.

63. Huang, Z. Solution and aqueous miniemulsion polymerization of vinyl chloride mediated by a fluorinated xanthate / Z. Huang, P. Pan, Y. Bao // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2016. – Vol. 54. – No. 14. – P. 2092-2101. DOI:10.1002/pola.28074.

64. Synthesis of high molecular weight and narrow molecular weight distribution poly(acrylonitrile) via RAFT polymerization / S. Niu, L. Zhang, J. Zhu [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2013. – Vol. 51. – No. 5. – P. 1197-1204. DOI:10.1002/pola.26488.

65. RAFT-Mediated *ab Initio* Emulsion Copolymerization of 1,3-Butadiene with Acrylonitrile / L. Hlalele, D. R. D'hooge, C. J. Dürr [et al.] // *Macromolecules*. – 2014. – Vol. 47. – No. 9. – P. 2820-2829. DOI:10.1021/ma500055q.
66. Wayland, B. B. Metalloradical reactions of rhodium(II) porphyrins with acrylates: reduction, coupling, and photopromoted polymerization / B. B. Wayland, G. Poszmik, M. Fryd // *Organometallics*. – 1992. – Vol. 11. – No. 11. – P. 3534-3542. DOI:10.1021/om00059a016.
67. Peng, C.H. Organocobalt Mediated Radical Polymerization of Acrylic Acid in Water / C.H. Peng, M. Fryd, B. B. Wayland // *Macromolecules*. – 2007. – Vol. 40. – No. 19. – P. 6814-6819. DOI:10.1021/ma070836n.
68. Poli, R. ATRP/OMRP/CCT Interplay in Styrene Polymerization Mediated by Iron(II) Complexes: A DFT Study of the α -Diimine System / R. Poli, M. P. Shaver // *Chemistry – A European Journal*. – 2014. – Vol. 20. – No. 52. – P. 17530-17540. DOI:10.1002/chem.201404208.
69. Controlled Radical Polymerization of Vinyl Acetate with Cyclopentadienyl Chromium β -Diketiminato Complexes: ATRP vs OMRP / Y. Champouret, K. C. MacLeod, K. M. Smith [et al.] // *Organometallics*. – 2010. – Vol. 29. – No. 14. – P. 3125-3132. DOI:10.1021/om1002649.
70. Perry, M. R. Organometallic mediated radical polymerization of vinyl acetate using bis(imino)pyridine vanadium trichloride complexes / M. R. Perry, L. E. N. Allan, A. Decken, M. P. Shaver // *Dalton Transactions*. – 2013. – Vol. 42. – No. 25. – P. 9157-9165. DOI:10.1039/C3DT32625J.
71. Allan, L. E. N. Organometallic mediated radical polymerization / L. E. N. Allan, M. R. Perry, M. P. Shaver // *Progress in Polymer Science*. – 2012. – Vol. 37. – No. 1. – P. 127-156. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2011.07.004.
72. Coward, D. L. Organometallic: Mediated Radical Polymerization / D. L. Coward, B. R. M. Lake, M. Shaver // *Metal-Catalyzed Polymerization: Fundamentals to Applications* / ред. S. Chikkali [и др.]. – CRC Press, 2017. – Т. 6. – С. 179-202.

73. Cobalt-mediated radical (co)polymerization of vinyl chloride and vinyl acetate / Y. Piette, A. Debuigne, C. Jérôme [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2012. – Vol. 3. – No. 10. – P. 2880-2891. DOI:10.1039/C2PY20413D.

74. Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Acrylonitrile: Kinetics Investigations and DFT Calculations / A. Debuigne, C. Michaux, C. Jérôme [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2008. – Vol. 14. – No. 25. – P. 7623-7637. DOI:10.1002/chem.200800371.

75. Making ATRP More Practical: Oxygen Tolerance / G. Szczepaniak, L. Fu, H. Jafari [et al.] // *Accounts of Chemical Research*. – 2021. – Vol. 54. – No. 7. – P. 1779-1790. DOI:10.1021/acs.accounts.1c00032.

76. Wang, J.S. Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes / J.S. Wang, K. Matyjaszewski // *Journal of the American Chemical Society*. – 1995. – Vol. 117. – No. 20. – P. 5614-5615. DOI:10.1021/ja00125a035.

77. Synthesis of High Molecular Weight Water-Soluble Polymers as Low-Viscosity Latex Particles by RAFT Aqueous Dispersion Polymerization in Highly Salty Media / R. J. McBride, J. F. Miller, A. Blanazs [et al.] // *Macromolecules*. – 2022. – Vol. 55. – No. 17. – P. 7380-7391. DOI:10.1021/acs.macromol.2c01071.

78. Matyjaszewski, K. Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications. Controlled and Living Polymerizations / K. Matyjaszewski. – 1st ed. – Weinheim : John Wiley & Sons, Incorporated, 2009. – 634 p.

79. Кабанов, В. А. Комплексно-радикальная полимеризация / В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Ю. Д. Семчиков. – М.: Химия, 1987.

80. Гусева, Е. В. Комплексно-радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии тетра{пероксодихлорфосфинродий(III)}каликс[4]резорцина / Е. В. Гусева, А. В. Потапова. – Текст : электронный // *Тенденции развития науки и образования*. – 2019. – URL: <https://doicode.ru/doi/1j/49/1j-04-2019-252.pdf> (дата обращения: 25.01.2025). DOI:10.18411/1j-04-2019-252.

81. Комплексно-радикальная полимеризация метилметакрилата, инициированная бинарной системой динитрил азоизомасляной кислоты в сочетании с три-н.-бутилбораном / В. А. Додонов, Т. И. Старостина, В. А. Куропатов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – № 1. – С. 84-90.

82. Фризен, А. К. Активные центры комплексно-радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии ферроцена : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.06 / А. К. Фризен. – Уфа : ИОХ УНЦ РАН, 2007. – 135 с.

83. Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров : Труды по химии и химической технологии. Т. 37 / Н. Л. Хватова, А. В. Семчиков, А. В. Рябов, [и др.]; сост. А. В. Александров; ред. К. П. Заботин. – Горький : Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР, Горьковский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, 1974. – Вып. 2. – 162 с.

84. Хватова, Н. Л. Исследование полимеризации и сополимеризации виниловых мономеров в присутствии кислот Льюиса : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. (02.00.06) / Н. Л. Хватова. – Горький : Горьк. гос. ун-т им. Н. И. Лобачевского, 1974.

85. Семчиков, Ю. Д. Влияние активных сред на радикальные реакции синтеза и распада сополимеров : диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук: 02.00.06 / Ю. Д. Семчиков. – Горький, 1974. – 302 с.

86. Хватова, Н. Л. Сополимеризация непредельных эфиров и нитрилов в присутствии $ZnCl_4$ / Н. Л. Хватова, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Н. К. Киреева // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1974. – Т. 16. – № 6. – С. 415-417.

87. Славицкая, Н. Н. Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров : Труды по химии и химической технологии. Т. 32 / Н. Н. Славицкая, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов; сост. А. А. Александров; ред. К. П. Заботин. – Горький : Упр. хим. и нефтеперерабатывающей пром. Совета нар. хозяйства. Науч.-исслед. ин-т химии Гос. Ун-та им. Н.И. Лобачевского. Обл. правл. ВХО им. Д.И. Менделеев, 1973. – Вып. 1.

88. Grishin, D. F. Coordination-radical (co)polymerisation of vinyl monomers in the presence of organic compounds of Group III-V elements // *Russian Chemical Reviews*. – 1993. – Т. 62. – No. 10. – С. 951-962. DOI:10.1070/RC1993v062n10ABEH000056.

89. Гришин, Д. Ф. Композиция триалкилбор – элементоорганический пероксид как инициатор комплексно-радикальной сополимеризации акрилонитрила / Д. Ф. Гришин, В. А. Додонов, О. В. Золотова // *Доклады Академии наук СССР*. – 1991. – Т. 319. – № 2. – С. 395-398.

90. Гришин, Д. Ф. Проблемы регулирования реакционной способности макрорадикалов и управления ростом полимерной цепи / Д. Ф. Гришин, Л. Л. Семенычева // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70. – № 5. – С. 486-510.

91. Гришин, Д. Ф. Некоторые особенности сополимеризации хлористого аллила с метилметакрилатом и акрилонитрилом в присутствии элементоорганических соединений / Д. Ф. Гришин, А. Б. Радбиль // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1993. – Т. 35. – № 9. – С. 1421-1424.

92. Гришин, Д. Ф. Элементоорганические соединения как регуляторы радикальной (со) полимеризации виниловых мономеров // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 1994. – Т. 36. – № 9. – С. 1574-1584.

93. Грин, М. *Металлоорганические соединения переходных элементов* / М. Грин; ред. С. П. Губин; пер. Л. И. Денисович. – М.: Мир, 1972. – 456 с.

94. Caliskan, B. *Radical Mechanisms in the Metallocenes* / B. Caliskan. – Text : electronic // *Recent Progress in Organometallic Chemistry* / eds. M. M. Rahman, A. M. Asiri. – InTech, 2017. – URL: <http://www.intechopen.com/books/recent-progress-in-organometallic-chemistry/radical-mechanisms-in-the-metallocenes> (date accessed: 25.01.2025).

95. *Металлоценовый катализ в координационно-радикальной полимеризации метилметакрилата* / Н. Н. Сигаева, А. К. Фризен, И. И. Насибуллин [и др.] // *Кинетика и катализ*. – 2012. – Т. 53. – № 4. – С. 491-498.

96. Особенности инициирования комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии металлоценов / Н. Н. Сигаева, А. К. Фризен, И. И.

Насибуллин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2012. – Т. 54. – № 4. – С. 597-604.

97. Сигаева, Н.Н. Комплексно-радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии металлоценов / Н. Н. Сигаева, Р. Х. Юмагулова, А. К. Фризен, С. В. Колесов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – Т. 51. – № 7. – С. 1211-1217.

98. Кинетические особенности комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии металлоценовых иницирующих систем / Н. Н. Сигаева, Р. Х. Юмагулова, Р. Н. Насретдинова [и др.] // Кинетика и катализ. – 2009. – Т. 50. – № 2. – С. 182-187.

99. Влияние металлоценов на фотоиницированную постполимеризацию виниловых мономеров / Н. Н. Сигаева, Е. М. Захарова, Р. Н. Гарифуллин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2010. – Т. 52. – № 4. – С. 684-690.

100. Колесов, С. В. Фотоиницированная постполимеризация виниловых мономеров в присутствии металлоценов / С.В. Колесов, Н. Н. Сигаева, А. К. Фризен, Е. М. Захарова // Доклады академии наук. – 2009. – Т. 424. – № 3. – С. 344-346.

101. Free-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of a ferrocenyl-containing iron(II) clathrochelate complex and initiators of various natures / R. M. Islamova, G. R. Sadykova, I. A. Ionova [et al.] // Polymer Science Series B. – 2009. – Vol. 51. – No. 7-8. – P. 219-225. DOI:10.1134/S1560090409070033.

102. Исламова, Р. М. Металлокомплексные соединения в контролируемой радикальной полимеризации виниловых мономеров : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук: 02.00.06 / Р. М. Исламова. – Уфа, 2010. – 45 с.

103. Исламова, Р. М. Трёхкомпонентные металлоценовые иницирующие системы для комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.06 / Р. М. Исламова. – Уфа, 2007. – 133 с.

104. Исламова, Р. М. Ферроцен- и азотсодержащие иницирующие системы для комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата / Р. М. Исламова, А. В. Заикина, Ю. И. Пузин, Ю. Б. Монаков // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13. – № 2. – С. 261-264.

105. Исламова, Р. М. Тройная иницирующая система для радикальной полимеризации метилметакрилата / Р. М. Исламова, Ю. И. Пузин, А. А. Фатыхов, Ю. Б. Монаков // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2006. – Т. 48. – № 6. – С. 1014-1018.

106. N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин-бифункциональный компонент иницирующих систем радикальной полимеризации метилметакрилата / А. В. Заикина, Э. И. Ярмухамедова, Ю. И. Пузин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2006. – Т. 48. – № 5. – С. 741-746.

107. Юмагулова, Р. Х. Системы «пероксиды – комплексные соединения переходных металлов» для иницирования радикальной полимеризации метилметакрилата : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.06 / Р. Х. Юмагулова. – Уфа, 2000. – 112 с.

108. О комплексообразовании металлоценовых соединений с акрилонитрилом / Ю. И. Пузин, М. А. Гафуров, А. А. Голованов [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23. – № 2. – С. 54-58.

109. Пузин, Ю. И. Взаимодействие ферроцена со стиролом и метилметакрилатом в средах разной полярности / Ю. И. Пузин, С. И. Кузнецов, А. А. Голованов // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87. – № 5. – С. 838-843.

110. Фризен, А. К. Металлокомплексные соединения в радикально иницируемой полимеризации. Квантово-химическое обоснование концепции Радикально-координационной полимеризации : диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук: 02.00.04 / А. К. Фризен. – Уфа, 2016. – 336 с.

111. Абдулгалимова, А. У. Кинетическая неоднородность активных центров радикальной полимеризации стирола в присутствии металлоценовых иницирующих систем : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.06 / А. У. Абдулгалимова. – Уфа, 2006. – 134 с.

112. Иницирующие системы металлоцен - амин - пероксид бензоила для комплексно радикальной полимеризации метилметакрилата / Р. М. Исламова, Г. Р. Садыкова, Ю. И. Пузин [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2007. – Т. 12. – № 4. – С. 28-29.

113. Кинетическая неоднородность в комплексно-радикальной полимеризации стирола в присутствии металлоценовых иницирующих систем / Н. Н. Сигаева, С. В. Колесов, А. У. Абдулгалимова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2004. – Т. 46. – № 8. – С. 1305-1311.

114. Полимеризация стирола в присутствии металлоценовых иницирующих систем / С. В. Колесов, Н. Н. Сигаева, А. У. Абдулгалимова [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2005. – № 4. – С. 30-34.

115. Фризен, А. К. Квантово-химическое исследование активных центров комплексно-радикальной полимеризации непредельных соединений в присутствии ферроцена / А. К. Фризен, С. Л. Хурсан, С. В. Колесов, Ю. Б. Монаков // Вестник Башкирского университета. – 2005. – № 3. – С. 31-34.

116. Прокудина, Е. М. Координационно-радикальная полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценов : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.06 / Е. М. Прокудина. – Уфа, 2004. – 114 с.

117. Закономерности постполимеризации в системе виниловый мономер–металлоцен–радикальный инициатор / С. В. Колесов, И. И. Насибуллин, А. К. Фризен [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2015. – Т. 57. – № 2. – С. 83-83.

118. Насибуллин, И. И. Формирование активных центров при полимеризации метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценовых иницирующих систем : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.06 / И. И. Насибуллин. – Уфа : Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (в лаборатории полимерной химии Уфимского института химии - обособленного структурного подразделения

Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук), 2013. – 134 с.

119. Галимуллин, Р. Р. Радиально-координационная сополимеризация виниловых мономеров в присутствии металлокомплексов железа : 1.4.7. Высокмолекулярные соединения: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Р. Р. Галимуллин. – Уфа : Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (в лаборатории полимерной химии Уфимского института химии - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук), 2022. – 162 с.

120. Bamford, C. H. Stereoregulation in the free radical polymerization of polar monomer / C. H. Bamford, M. S. Blackie, C. A. Finch // *Chemistry and Industry*. – 1962. – Т. 40. – No. 10. – P. 1763-1764.

121. Лайков, Д. Н. Развитие экономного подхода к расчёту молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук физико-математических наук: 02.00.17 / Д. Н. Лайков. – М. : МГУ, 2000. – 97 с.

122. Laikov, D. N. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing / D. N. Laikov, Yu. A. Ustynyuk // *Russian Chemical Bulletin*. – 2005. – Vol. 54. – PRIRODA-04. – No. 3. – P. 820-826. DOI:10.1007/s11172-005-0329-x.

123. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. – 1996. – Vol. 77. – No. 18. – P. 3865-3868.

124. Flores-Leonar, M. M. Further insights in DFT calculations of redox potential for iron complexes: The ferrocenium/ferrocene system / M. M. Flores-Leonar, R. Moreno-Esparza, V. M. Ugalde-Saldívar, C. Amador-Bedolla // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2017. – Vol. 1099. – P. 167-173. DOI:10.1016/j.comptc.2016.11.023.

125. Toma, M. Ionization Energy and Reduction Potential in Ferrocene Derivatives: Comparison of Hybrid and Pure DFT Functionals / M. Toma, T. Kuvék, V. Vrčák // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2020. – Vol. 124. – No. 39. – P. 8029-8039. DOI:10.1021/acs.jpca.0c06663.

126. Yáñez-S, M. Theoretical assessment of TD-DFT applied to a ferrocene-based complex / M. Yáñez-S, S. A. Moya, C. Zúñiga, G. Cárdenas-Jirón // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2017. – Vol. 1118. – P. 65-74. DOI:10.1016/j.comptc.2017.08.032.

127. Jawad, H. M. Experimental and theoretical study of (PVC) nanoparticles prepared by laser ablation in ethanol / H. M. Jawad, I. H. Shallal, M. H. Hassoni. – Текст : электронный // *Xiamen-custipen workshop on the equation of state of dense neutron-rich matter in the era of gravitational wave astronomy*. – Xiamen, China, 2019. – С. 020101. – URL: <https://pubs.aip.org/aip/acp/article/700899> (дата обращения: 08.02.2025).

128. Avilés, R. The spin significance in the capture and activation of N₂O by small Rh nanoparticles / R. Avilés, E. Poulain, O. Olvera-Neria, V. Bertin // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2013. – Vol. 376. – P. 22-33. DOI:10.1016/j.molcata.2013.03.025.

129. Dissociation of N₂O promoted by Rh₆ clusters. A ZORA/DFT/PBE study / H. Francisco, V. Bertin, E. Agacino [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2015. – Vol. 406. – P. 238-250. DOI:10.1016/j.molcata.2015.06.005.

130. Lu, T. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer / T. Lu, F. Chen // *Journal of Computational Chemistry*. – 2012. – Vol. 33. – Multiwfn. – No. 5. – P. 580-592. DOI:10.1002/jcc.22885.

131. Lu, T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn // *The Journal of Chemical Physics*. – 2024. – Vol. 161. – No. 8. – Article No. 082503. DOI:10.1063/5.0216272.

132. Ketkov, S. Ionization of Decamethylmanganocene: Insights from the DFT-Assisted Laser Spectroscopy / S. Ketkov, S.Y. Tzeng, E. Rychagova, W.B. Tzeng //

Molecules. – 2022. – Vol. 27. – Ionization of Decamethylmanganocene. – No. 19. – Article No. 6226. DOI:10.3390/molecules27196226.

133. Kumar, P. S. V. Bader's Theory of Atoms in Molecules (AIM) and its Applications to Chemical Bonding / P. S. V. Kumar, V. Raghavendra, V. Subramanian // Journal of Chemical Sciences. – 2016. – Vol. 128. – No. 10. – P. 1527-1536. DOI:10.1007/s12039-016-1172-3.

134. Emamian, S. Exploring Nature and Predicting Strength of Hydrogen Bonds: A Correlation Analysis Between Atoms-in-Molecules Descriptors, Binding Energies, and Energy Components of Symmetry-Adapted Perturbation Theory / S. Emamian, T. Lu, H. Kruse, H. Emamian // Journal of Computational Chemistry. – 2019. – Vol. 40. – No. 32. – P. 2868-2881. DOI:10.1002/jcc.26068.

135. Silvi, B. Localization and Localizability in Quantum Organic Chemistry: Localized Orbitals and Localization Functions / B. Silvi, P. Reinhardt // Current Organic Chemistry. – 2011. – Vol. 15. – Localization and Localizability in Quantum Organic Chemistry. – No. 20. – P. 3555-3565. DOI:10.2174/138527211797636174.

136. Mayer, I. Overlap populations, bond orders and valences for 'fuzzy' atoms / I. Mayer, P. Salvador // Chemical Physics Letters. – 2004. – Vol. 383. – No. 3-4. – P. 368-375. DOI:10.1016/j.cplett.2003.11.048.

137. New Way for Probing Bond Strength / J. Klein, H. Khartabil, J.C. Boisson [et al.] // The Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – Vol. 124. – No. 9. – P. 1850-1860. DOI:10.1021/acs.jpca.9b09845.

138. Mohamed, A. Effect of Molecular Structure on the B3LYP-Computed HOMO–LUMO Gap: A Structure –Property Relationship Using Atomic Signatures / A. Mohamed, D. P. Visco, K. Breimaier, D. M. Bastidas // ACS Omega. – 2025. – Vol. 10. – No. 3. – P. 2799-2808. DOI:10.1021/acsomega.4c08626.

139. Perepichka, D. F. Molecules with Exceptionally Small HOMO–LUMO Gaps / D. F. Perepichka, M. R. Bryce // Angewandte Chemie International Edition. – 2005. – Vol. 44. – No. 34. – P. 5370-5373. DOI:10.1002/anie.200500413.

140. Aihara, J. Reduced HOMO–LUMO Gap as an Index of Kinetic Stability for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1999. – Vol. 103. – No. 37. – P. 7487-7495. DOI:10.1021/jp990092i.

141. Arunkumar, A. Acceptor tuning effect on TPA-based organic efficient sensitizers for optoelectronic applications—quantum chemical investigation / A. Arunkumar, S. Shanavas, R. Acevedo, P. M. Anbarasan // *Structural Chemistry*. – 2020. – Vol. 31. – No. 3. – P. 1029-1042. DOI:10.1007/s11224-019-01484-w.

142. Woldeamanuale, T. B. Density Functional Study of Molecular Orbitals of Ferrocene and Cobaltocene Molecules / T. B. Woldeamanuale. – Текст : электронный // *Journal of Physical Chemistry & Biophysics*. – 2017. – Т. 06. – No. 05. – URL: <https://www.omicsonline.org/open-access/density-functional-study-of-molecular-orbitals-of-ferrocene-andcobaltocene-molecules-2161-0398-1000226.php?aid=83085> (дата обращения: 11.02.2025).

143. Tamafo Fouegue, A. D. A theoretical study of the structural and electronic properties of some titanocenes using DFT, TD-DFT, and QTAIM / A. D. Tamafo Fouegue, J. H. Nono, N. K. Nkungli, J. N. Ghogomu // *Structural Chemistry*. – 2021. – Vol. 32. – No. 1. – P. 353-366. DOI:10.1007/s11224-020-01630-9.

144. Woldeamanuale, T. B. Iron and Nickel -ligand bonding in metallocene: Differentiation between bond Stability and reactivity // *International Journal of Advanced Engineering Research and Science*. – 2017. – Vol. 4.– No. 7. – P. 6-19. DOI:10.22161/ijaers.4.7.2.

145. Machine Learning Models for Predicting Zirconocene Properties and Barriers / J. K. Kirkland, J. Kumawat, M. Shaban Tameh [et al.] // *Journal of Chemical Information and Modeling*. – 2024. – Vol. 64. – No. 3. – P. 775-784. DOI:10.1021/acs.jcim.3c01575.

146. Islamov, D. N. Quantum chemical study of the activator contribution to stereoinduction at the step of alkene insertion into the catalytically active centers Cp₂ZrMe(Cl)–methylalumoxane / D. N. Islamov, T. V. Tyumkina, L. V. Parfenova // *Mendeleev Communications*. – 2023. – Vol. 33. – No. 5. – P. 657-660. DOI:10.1016/j.mencom.2023.09.022.

147. Mechanically Tunable Quantum Interference in Ferrocene-Based Single-Molecule Junctions / M. Camarasa-Gómez, D. Hernangómez-Pérez, M. S. Inkpen [et al.] // *Nano Letters*. – 2020. – Vol. 20. – No. 9. – P. 6381-6386. DOI:10.1021/acs.nanolett.0c01956.

148. DFT Study on Mechanism of Olefin Hydroalumination by $XAlBu_2$ in the Presence of Cp_2ZrCl_2 Catalyst. I. Simulation of Intermediate Formation in Reaction of $HAlBu_2$ with Cp_2ZrCl_2 / E. Yu. Pankratyev, T. V. Tyumkina, L. V. Parfenova [et al.] // *Organometallics*. – 2009. – Vol. 28. – No. 4. – P. 968-977. DOI:10.1021/om800393j.

149. Latouche, C. High-Accuracy Vibrational Computations for Transition-Metal Complexes Including Anharmonic Corrections: Ferrocene, Ruthenocene, and Osmocene as Test Cases / C. Latouche, F. Palazzetti, D. Skouteris, V. Barone // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2014. – Vol. 10. – No. 10. – P. 4565-4573. DOI:10.1021/ct5006246.

150. Kégl, T. R. DFT Study on the Mechanism of Iron-Catalyzed Diazocarbonylation / T. R. Kégl, L. Kollár, T. Kégl // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25. – No. 24. – P. 5860. DOI:10.3390/molecules25245860.

151. Chamkin, A. A. Benchmarking DFT Calculations of 1H and ^{13}C Chemical Shifts in Monosubstituted Ferrocenes // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2021. – Vol. 121. – No. 4. – Article No. e26456. DOI:10.1002/qua.26456.

152. Geometries of Third-Row Transition-Metal Complexes from Density-Functional Theory / M. Bühl, C. Reimann, D. A. Pantazis [et al.] // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2008. – Vol. 4. – No. 9. – P. 1449-1459. DOI:10.1021/ct800172j.

153. Zhu, J. Characterization of B-H agostic compounds involved in the dehydrogenation of amine-boranes by group 4 metallocenes / J. Zhu, E.L. Zins, M. E. Alikhani // *Journal of Molecular Modeling*. – 2016. – Vol. 22. – No. 12. – Article No. 294. DOI:10.1007/s00894-016-3165-z.

154. Ketkov, S. Yu. Influence of Ionization and Spin Transitions on Electron Delocalization in the Molecules of Transition Metal Sandwich Complexes / S. Yu.

Ketkov, E. A. Rychagova // High Energy Chemistry. – 2023. – Vol. 57. – No. 1. – P. 60-68. DOI:10.1134/S0018143923010071.

155. Grimme, S. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory / S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk // Journal of Computational Chemistry. – 2011. – Vol. 32. – No. 7. – P. 1456-1465. DOI:10.1002/jcc.21759.

156. Tsuzuki, S. Accuracy of intermolecular interaction energies, particularly those of hetero-atom containing molecules obtained by DFT calculations with Grimme's D2, D3 and D3BJ dispersion corrections / S. Tsuzuki, T. Uchimaru // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2020. – Vol. 22. – No. 39. – P. 22508-22519. DOI:10.1039/D0CP03679J.

157. Первалова, Э. Г. Железоорганические соединения. Ферроцен / Э. Г. Первалова, М. Д. Решеткова, К. И. Грандберг. – М. : Наука, 1983. – 544 с.

158. Linstrom, P. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69 / P. Linstrom. – National Institute of Standards and Technology, 1997. – URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (date accessed: 08.03.2025). – Text : electronic.

159. Chang, J.L. Ab initio calculations of low-lying electronic states of vinyl chloride / J.L. Chang, Y.T. Chen // The Journal of Chemical Physics. – 2002. – Vol. 116. – No. 17. – P. 7518-7525. DOI:10.1063/1.1466828.

160. High electric field effects on the acrylonitrile molecule: An ab initio study / M. Reynaud, C. Reynaud, Y. Ellinger [et al.] // Chemical Physics. – 1990. – Vol. 142. – High electric field effects on the acrylonitrile molecule. – No. 2. – P. 191-201. DOI:10.1016/0301-0104(90)89080-A.

161. Gaussian 09 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel [et al.]. – Wallingford, CT : Gaussian, Inc., 2010.

162. Lacher, J. R. Reaction Heats of Organic Halogen Compounds. IV. A High Temperature Calorimeter and the Hydrogenation of Methyl, Ethyl, and Vinyl Chlorides / J. R. Lacher, E. Emery, B. Bohmfalk, J. D. Park // The Journal of Physical Chemistry. – 1956. – Vol. 60. – No. 4. – P. 492-495. DOI:10.1021/j150538a024.

163. Billmeyer, F. W. Textbook of polymer science : Wiley-Interscience publication / F. W. Billmeyer. – 3. ed. – New York : Wiley, 1984. – 578 p.

164. Диниахметова, Д. Р. Механизм начальных стадий радикальной полимеризации метилметакрилата, стирола и аллилхлорида в присутствии фуллерена C₆₀ : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.04 / Д. Р. Диниахметова. – Уфа : БашГУ, 2018. – 145 с.
165. Гладышев, Г. П. Радикальная полимеризация при глубоких степенях полимеризации / Г. П. Гладышев, В. А. Попов. – М. : Наука, 1974. – 244 с.
166. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсберг, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Тупс; ред. Я. М. Варшавский; пер. Н. Н. Тихомирова. – М. : Иностранная литература, 1958. – 520 с.
167. Bovey, F. A. NMR of polymers / F. A. Bovey. – San Diego : Academic Press, 1996. – 459 p.
168. Бови, Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул / Ф. А. Бови; ред. И. Я. Слоним; пер. Ю. А. Устынюка, Я. Г. Урман. – М : Химия, 1977. – 456 с.
169. Mayo, F. R. Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate / F. R. Mayo, F. M. Lewis // Journal of the American Chemical Society. – 1944. – Vol. 66. – No. 9. – P. 1594-1601. DOI:10.1021/ja01237a052.
170. Fineman, M. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization / M. Fineman, S. D. Ross // Journal of Polymer Science. – 1950. – Vol. 5. – No. 2. – P. 259-262. DOI:10.1002/pol.1950.120050210.
171. Kelen, T. Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method / T. Kelen, F. Tüdös // Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry. – 1975. – Vol. 9. – No. 1. – P. 1-27. DOI:10.1080/00222337508068644.
172. Агеева, Е. В. Физика и химия полимеров: методические указания к самостоятельной работе и практическим занятиям / Е. В. Агеева. – Курск : Юго-Зап. гос. ун-т, 2016.
173. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – Издание 4-е, переработанное и дополненное. – Москва : Научный мир, 2007. – 576 с.

174. Polymer handbook / eds. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke. – 4th ed. – New York : Wiley, 1999. – 2336 p.
175. Рентгенофлуоресцентный анализ / В. П. Афонин, Н. И. Комяк, В. П. Николаев, Р. И. Плотников. – Новосибирск : Наука, 1991. – 173 с.
176. Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии высоких концентрации ферроцена / Н. А. Агарева, В. Ф. Иванов, А. П. Александров [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2004. – Т. 46. – № 2. – С. 217-227.
177. The quantum-chemical analysis of mechanism of radical-initiated polymerization of styrene in the presence of ferrocene / A. K. Friesen, N. V. Ulitin, S. L. Khursan [et al.] // Mendeleev Communications. – 2017. – Vol. 27. – No. 4. – P. 374-376. DOI:10.1016/j.mencom.2017.07.018.
178. Modeling of elementary reactions and kinetics of radical-initiated methyl methacrylate polymerization in the presence of ferrocene / N. V. Ulitin, K. A. Tereshchenko, A. K. Friesen [et al.] // International Journal of Chemical Kinetics. – 2018. – Vol. 50. – No. 10. – P. 742-756. DOI:10.1002/kin.21209.
179. Фризен, А. К. О влиянии ферроценов на процесс радикальной полимеризации стирола / А. К. Фризен // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17. – № 1. – С. 84-89.
180. Smirnov, A. V. Ferrocene in Radical Coordination Polymerization of Vinyl Chloride: a DFT Study / A. V. Smirnov, D. R. Diniakhmetova, S. V. Kolesov // Russian Journal of General Chemistry. – 2025. – Vol. 95. – No. 7. – P. 1736-1746. DOI:10.1134/S107036322560184X.
181. Смирнов, А. В. О начальной стадии радикально-координационной полимеризации некоторых мономеров в присутствии ферроцена / А. В. Смирнов, Э. А. Валиахметов, Д. Р. Диниахметова, С. В. Колесов // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 74. – № 5. – С. 24-31.
182. О двух направлениях роста цепей при полимеризации метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценов / С. В. Колесов, Н. Н. Сигаева, Е. А. Глухов [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 3. – С. 33-38.

183. Фризен, А. К. Исследование радикальной полимеризации стирола в присутствии ферроцена / А. К. Фризен, С. Л. Хурсан, С. В. Колесов, Ю. Б. Монаков // Химическая физика. – 2011. – Т. 30. – № 1. – С. 74-81.

184. Влияние металлоценов на распад пероксида бензоила / И. И. Насибуллин, Р. Л. Сафиуллин, Н. Н. Сигаева [и др.] // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56. – № 1. – С. 77.

185. Юмагулова, Р. Х. Закономерности формирования структуры фуллерен (C₆₀) содержащих полимеров в радикальной (со)полимеризации мономеров винилового и аллилового рядов : дис. на соискание ученой степени доктора химических наук (02.00.06) / Р. Х. Юмагулова. – Уфа : Ин-т органич. химии Уфимского научного центра РАН, 2017. – 300 с.

186. Formation of active centers of polymer catalysts for radical-coordination polymerization / O. Yu. Vdovina, R. R. Galimullin, M. F. Abdullin [et al.] // Mendeleev Communications. – 2024. – Vol. 34. – No. 5. – P. 721-724. DOI:10.1016/j.mencom.2024.09.031.

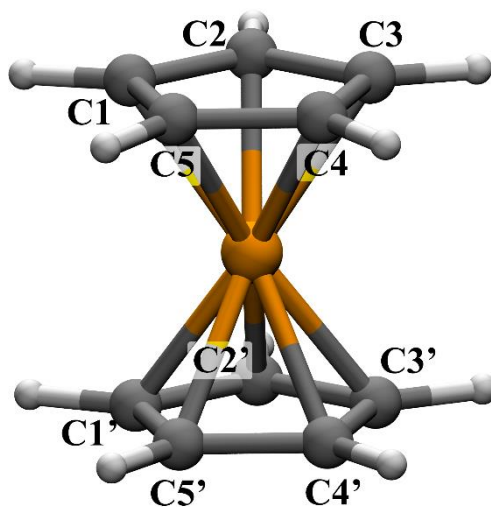
187. Смирнов, А. В. Сополимеризация метилметакрилата с аллилхлоридом в присутствии ферроцена / А. В. Смирнов, Р. Р. Галимуллин, Д. Р. Диниахметова, С. В. Колесов // Бутлеровские сообщения. – 2024. – Т. 80. – № 11. – С. 32-37.

188. Copolymerization. IV. Effects of Temperature and Solvents on Monomer Reactivity Ratios / F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 1948. – Vol. 70. – No. 4. – P. 1519-1523. DOI:10.1021/ja01184a066.

189. Propagation rate coefficients of isobornyl acrylate, tert -butyl acrylate and 1-ethoxyethyl acrylate: A high frequency PLP-SEC study / B. Dervaux, T. Junker, M. Schneider-Baumann [et al.] // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2009. – Vol. 47. – No. 23. – P. 6641-6654. DOI:10.1002/pola.23706.

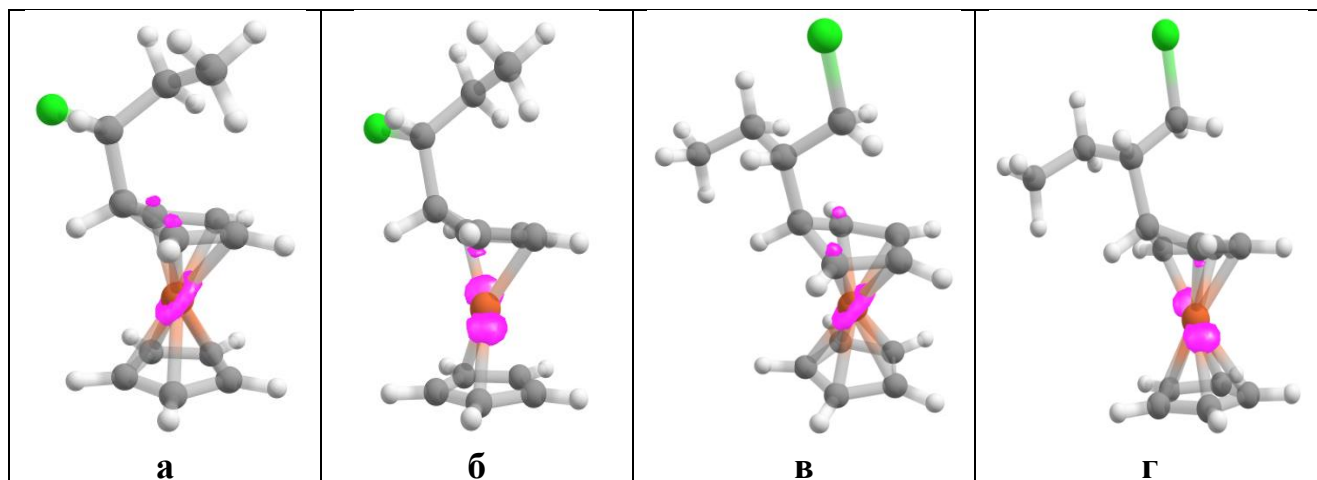
190. Experimental study and kinetic modeling of radical-coordination styrene polymerization with participation of ferrocene / K. A. Tereshchenko, D. A. Shiyan, N. V. Ulitin [et al.] // Journal of Polymer Research. – 2022. – Vol. 29. – No. 10. – Article No. 429. DOI:10.1007/s10965-022-03273-2.

Приложение А1

Рисунок А1 – Структура и нумерация атомов углерода в Cp_2Fe Таблица А1 – Характеристики связывания (длина связи, в Å / прочность связывания по шкале *IBSI*/порядок связи *FBO*) в Cp_2Fe

Bond	Å	<i>IBSI</i>	<i>FBO</i>	Bond	Å	<i>IBSI</i>	<i>FBO</i>
C1-C2	1.430	0.64	1.10	Fe-C1	2.040	0.11	0.77
C2-C3	1.430	0.60	1.10	Fe-C2	2.040	0.12	0.77
C3-C4	1.430	0.60	1.10	Fe-C3	2.040	0.12	0.77
C4-C5	1.430	0.59	1.10	Fe-C4	2.040	0.12	0.77
C5-C1	1.430	0.62	1.10	Fe-C5	2.040	0.12	0.77
C1'-C2'	1.430	0.64	1.10	Fe-C1'	2.040	0.11	0.77
C2'-C3'	1.430	0.60	1.10	Fe-C2'	2.040	0.12	0.77
C3'-C4'	1.430	0.60	1.10	Fe-C3'	2.040	0.12	0.77
C4'-C5'	1.430	0.59	1.10	Fe-C4'	2.040	0.12	0.77
C5'-C1'	1.430	0.62	1.10	Fe-C5'	2.040	0.12	0.77

Приложение А2

Рисунок А2 – Расположение граничных орбиталей в интермедиагах **1** и **10**:

а) ВЗМО (**1**); **б)** HСМО (**1**); **в)** ВЗМО (**10**); **г)** HСМО (**10**)

Приложение А3

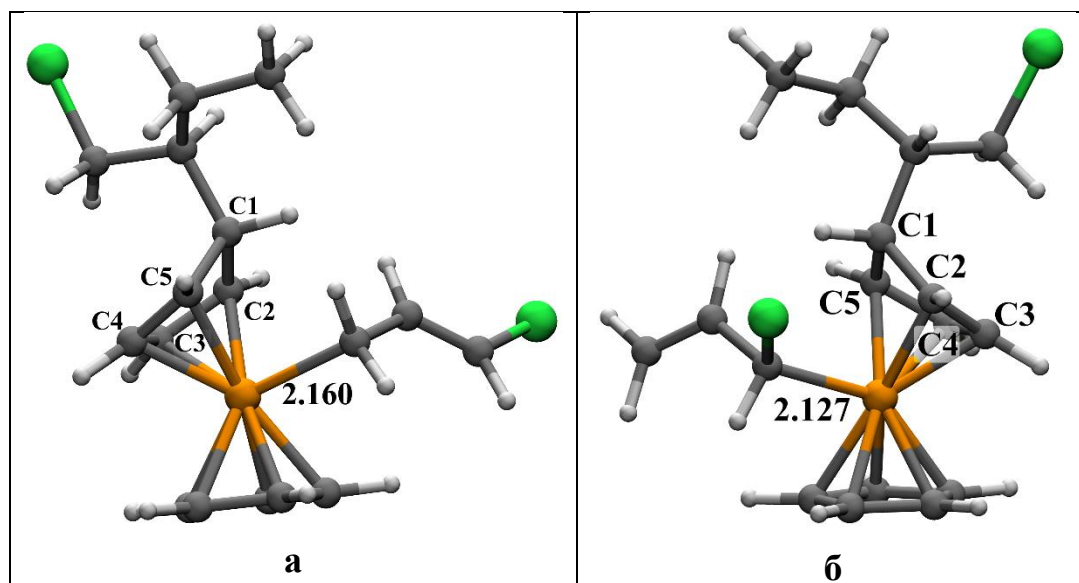


Рисунок А3 – Структура продуктов координации аллильных мономерных радикалов с интермедиатом $(C_5H_5PAX)Fe^{\bullet}Cp$ (**10**): **а**) группой CH_2 ; **б**) группой $CHCl$; Длины связей C-Fe между аллильными мономерами и атомом железа указаны в Å

Приложение А4

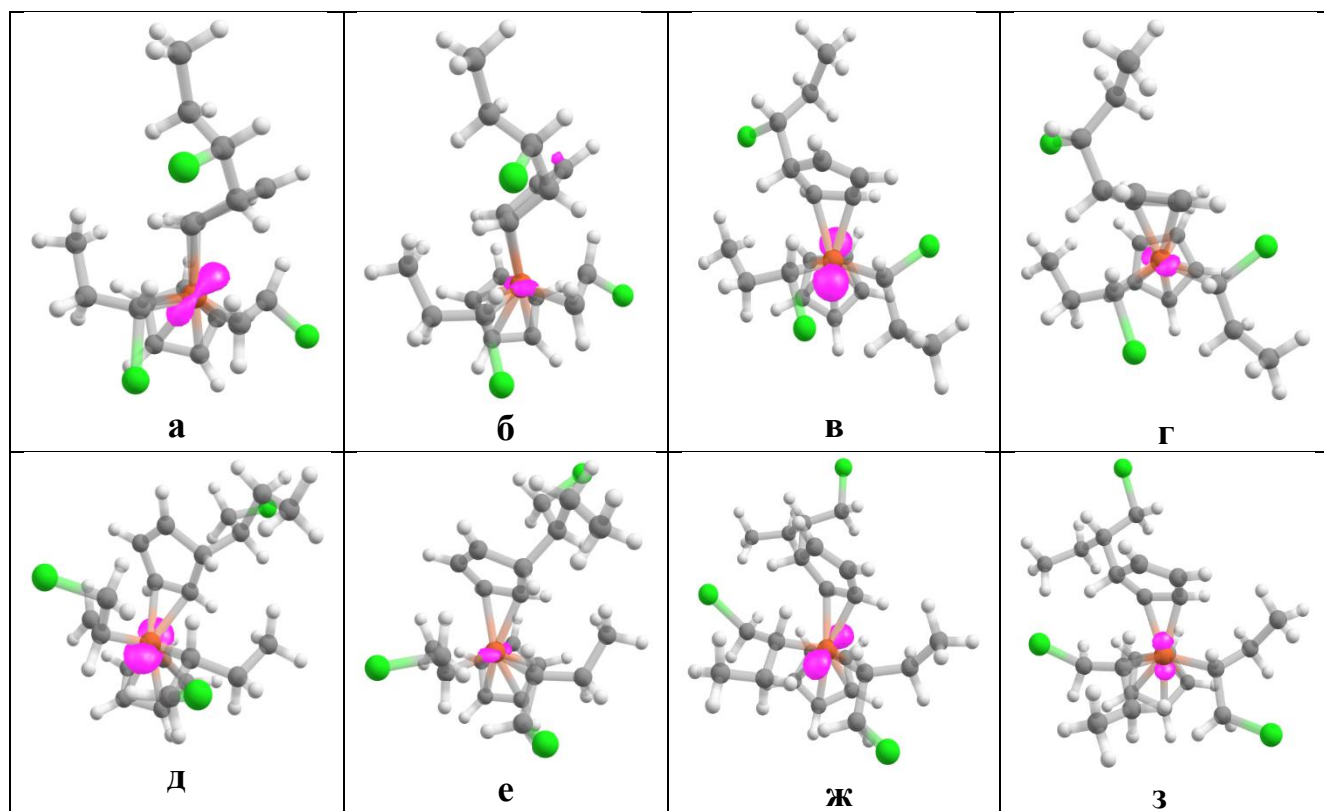


Рисунок А4 – Расположение граничных орбиталей в интермедиатах 4 и 17, 5 и 18: а) ВЗМО (4); б) НСМО (4); в) ВЗМО (5) (1); г) НСМО (5); д) ВЗМО (17); е) НСМО (17); ж) ВЗМО (18) (1); з) НСМО (18)

Приложение А5

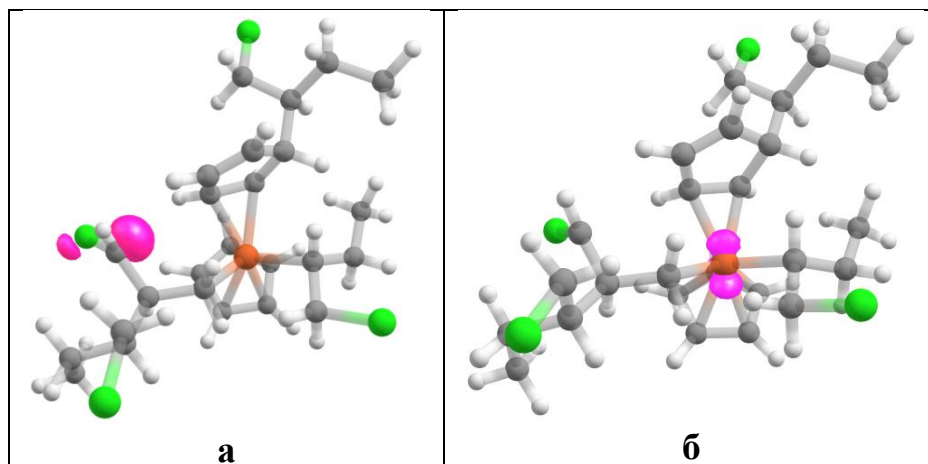


Рисунок А5 – Расположение граничных орбиталей в интермедиате 33:
а) ВЗМО; б) НСМО

Приложение А6

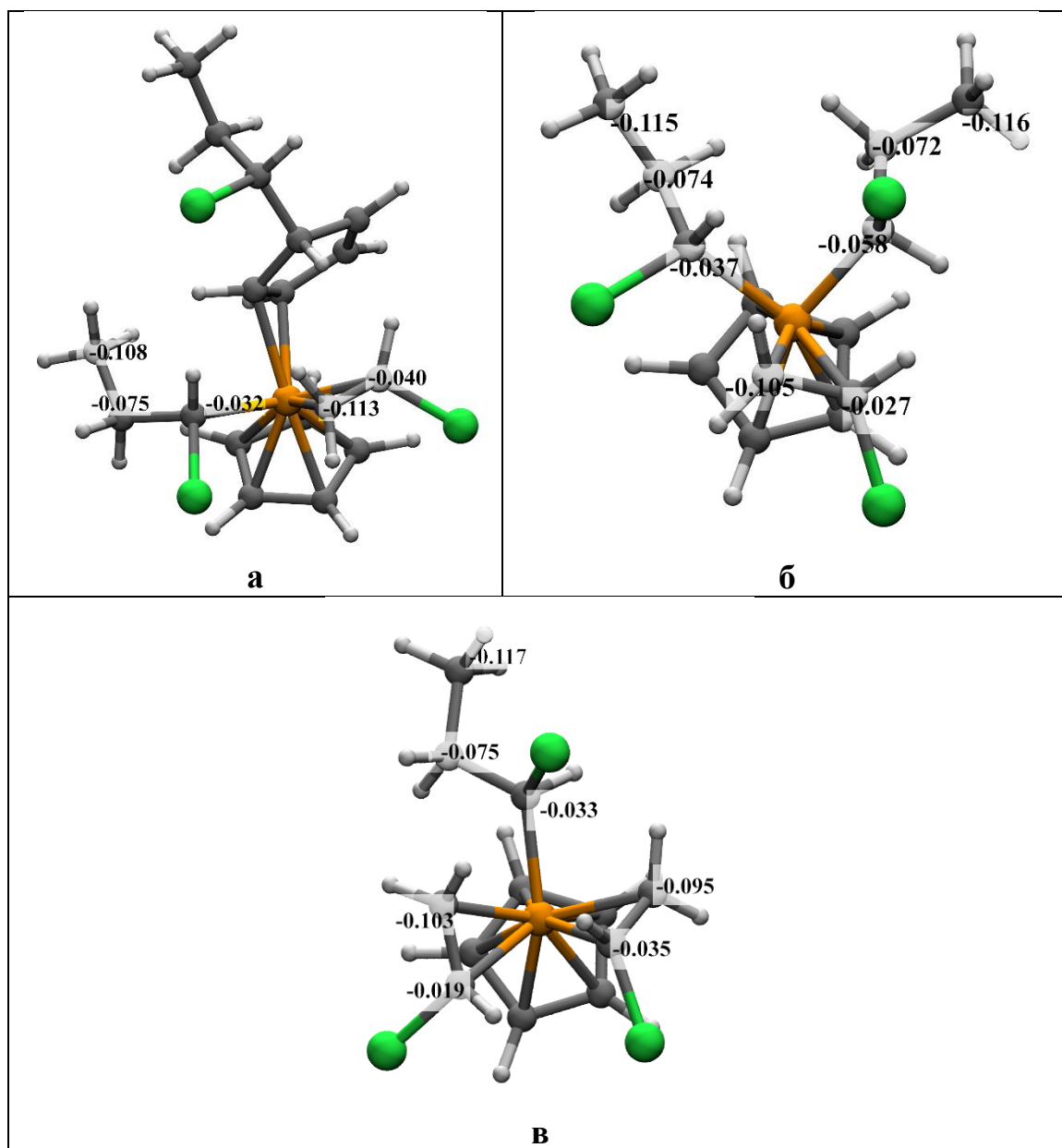


Рисунок А6.1 – Частичные заряды на атомах углерода полимерной цепи и на атомах углерода мономера в АЦ ВХ: а) АЦ I; б) АЦ II; в) АЦ III

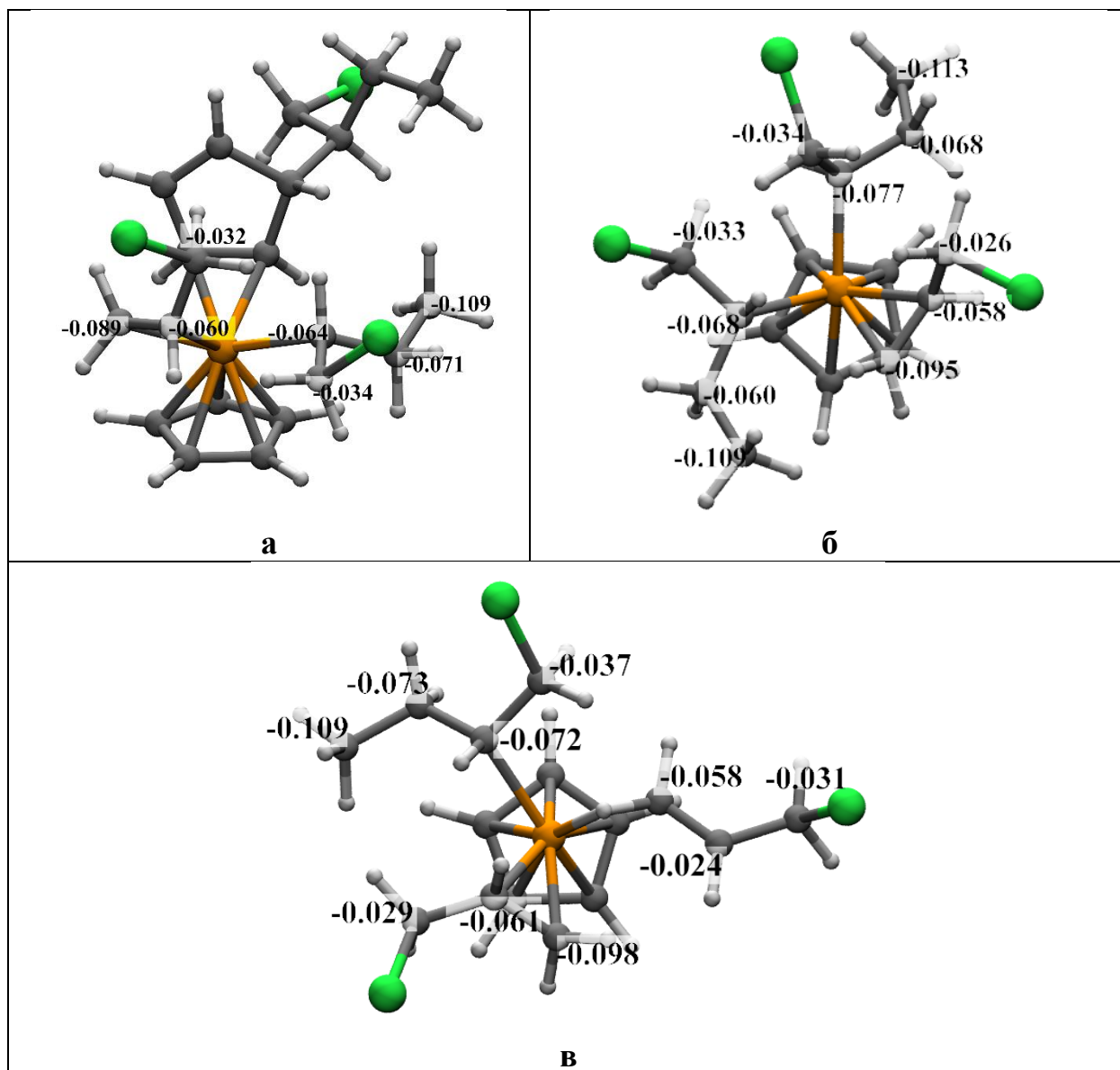


Рисунок А6.2 – Заряды на атомах углерода полимерной цепи и на атомах углерода мономера в АЦ АХ: а) АЦ I; б) АЦ II; в) АЦ III

Приложение А7

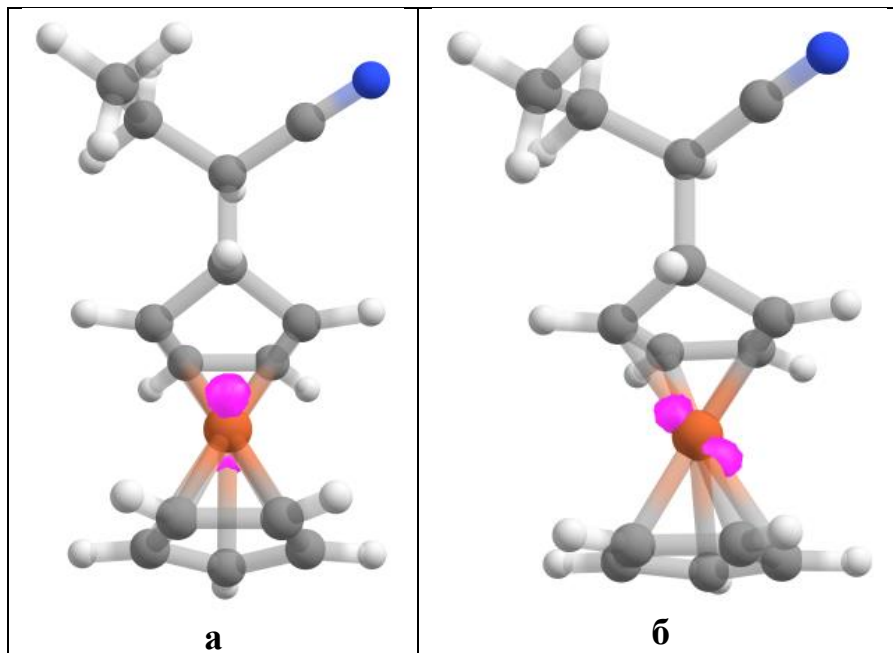


Рисунок А7 – Расположение граничных орбиталей в интермедиате **41**:
а) ВЗМО; б) НСМО

Приложение А8

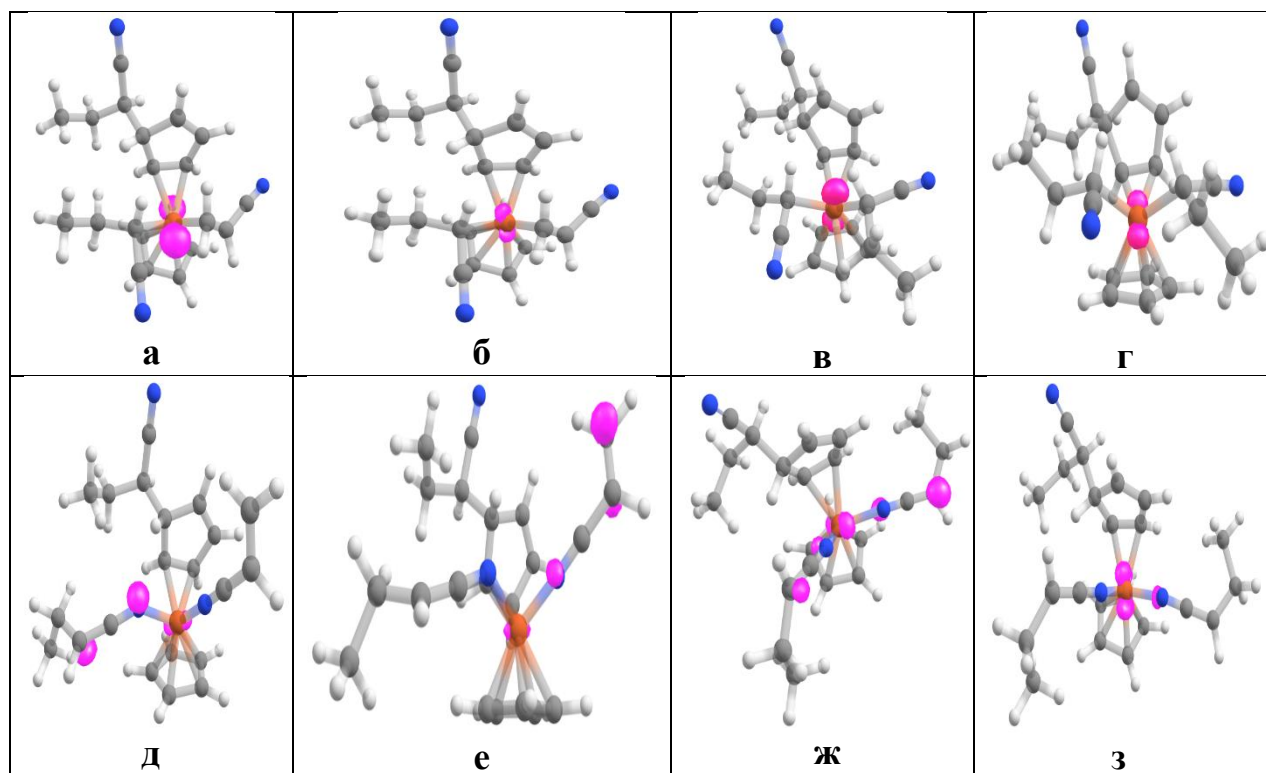


Рисунок А8 – Расположение граничных орбиталей в интермедиагах **44** и **50**, **45** и **52**: **а**) ВЗМО (**44**); **б**) НСМО (**44**); **в**) ВЗМО (**45**) (1); **г**) НСМО (**45**); **д**) ВЗМО (**50**); **е**) НСМО (**50**); **ж**) ВЗМО (**52**) (1); **з**) НСМО (**52**)