

На правах рукописи



Смирнов Александр Вадимович

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

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре 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 (УФИХ УФИЦ РАН)).

Научный руководитель: **Диниахметова Диана Радиковна**
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Уфимского Института химии УФИЦ РАН

Официальные оппоненты: **Вакулин Иван Валентинович**
доктор химических наук, профессор кафедры органической и биорганической химии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

Анисимова Виктория Ивановна
кандидат химических наук, доцент кафедры общей химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Уфимский государственный нефтяной технический университет**» (г. Уфа)

Защита диссертации состоится «17» июня 2026 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.218.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 69 (УФИХ УФИЦ РАН, зал заседаний). Тел./факс: (347) 2356066. E-mail: dissovetioh@xmail.ru

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141.

С текстом диссертации можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ufaras.ru) по адресу:

Автореферат разослан «__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.218.02,
доктор химических наук, доцент



Травкина О.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 η^4 -C₅H₅R.

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-(со)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-(со)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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** приведен литературный обзор, посвященный проблемам РП ВХ, АХ, АН. Рассмотрены различные методы контролируемой радикальной полимеризации (ATRP, RAFT, OMRP), в том числе на примере рассматриваемых мономеров. Особое внимание уделено РКП в присутствии МЦ, включая ФЦ. Во **второй главе** приведена методика теоретического исследования, подбор метода и функционала плотности на основании расчетов энергетических и геометрических параметров исследуемых объектов; описание методик проведения синтеза полимеров и исследования их физико-химических характеристик. В **третьей главе** подробно обсуждены результаты квантовохимического моделирования механизма РКП ВХ, АХ и АН в присутствии ФЦ. Описан каждый элементарный акт на пути формирования и функционирования координационных АЦ. Для подтверждения участия АХ и АН в РКП, согласно расчетам, были выполнены экспериментальные исследования кинетики гомо- и сополимеризации, а также пост-полимеризации данных мономеров.

1. Радикально-координационная полимеризация хлорсодержащих мономеров на примере аллилхлорида и винилхлорида в присутствии ферроцена

1.1 Формирование активных центров координационного роста цепи аллилхлорида и винилхлорида. В целом механизмы РКП ВХ и АХ подобны друг другу на начальных этапах, по крайней мере до этапа формирования макрокатализаторов. Показано, что атом хлора в составе мономеров АХ и ВХ практически не влияет на процессы формирования координационных АЦ. Однако в случае АХ помимо винильных радикалов роста в системе образуются стабильные аллильные мономерные радикалы ($A^{\bullet}_{CH_2}$, A^{\bullet}_{CHCl}), которые в том числе могут взаимодействовать с компонентами полимеризационной смеси. Спиновая плотность на таких радикалах делокализована на атомах углерода $CHCl$ - и CH_2 -групп, поэтому их строение можно представить в виде двух резонансных структур, представленных на схеме 1.

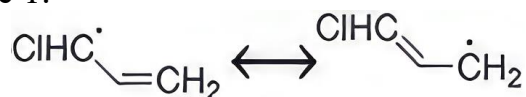


Схема 1 – Резонансные структуры аллильного мономерного радикала

В процессе полимеризации возможны различные взаимодействия между ФЦ и компонентами полимеризационной системы. Однако наиболее вероятным оказалось присоединение поливинилхлоридных (ПВХ $^{\bullet}$) и полиаллилхлоридных (ПАХ $^{\bullet}$) радикалов роста по атому углерода циклопентадиенильного лиганда ФЦ с образованием интермедиатов **1** и **10** (Схемы 2 и 3). Такие процессы экзотермичны и характеризуются низким энергетическим барьером, а присоединение радикалов $A^{\bullet}_{CH_2}$ и A^{\bullet}_{CHCl} – эндотермично и протекает с бóльшим барьером (Схема 3). Координация молекулы мономера или радикала роста по атому железа ФЦ невозможна в условиях РКП, так как характеризуется высокими значениями энергетических барьеров (координация ВХ и ПВХ $^{\bullet}$: ΔH^{\ddagger} равны 183.0 и 111.2

кДж/моль, координация АХ и ПАХ: ΔH^\ddagger равны 187.4 и 119.8 кДж/моль, соответственно).

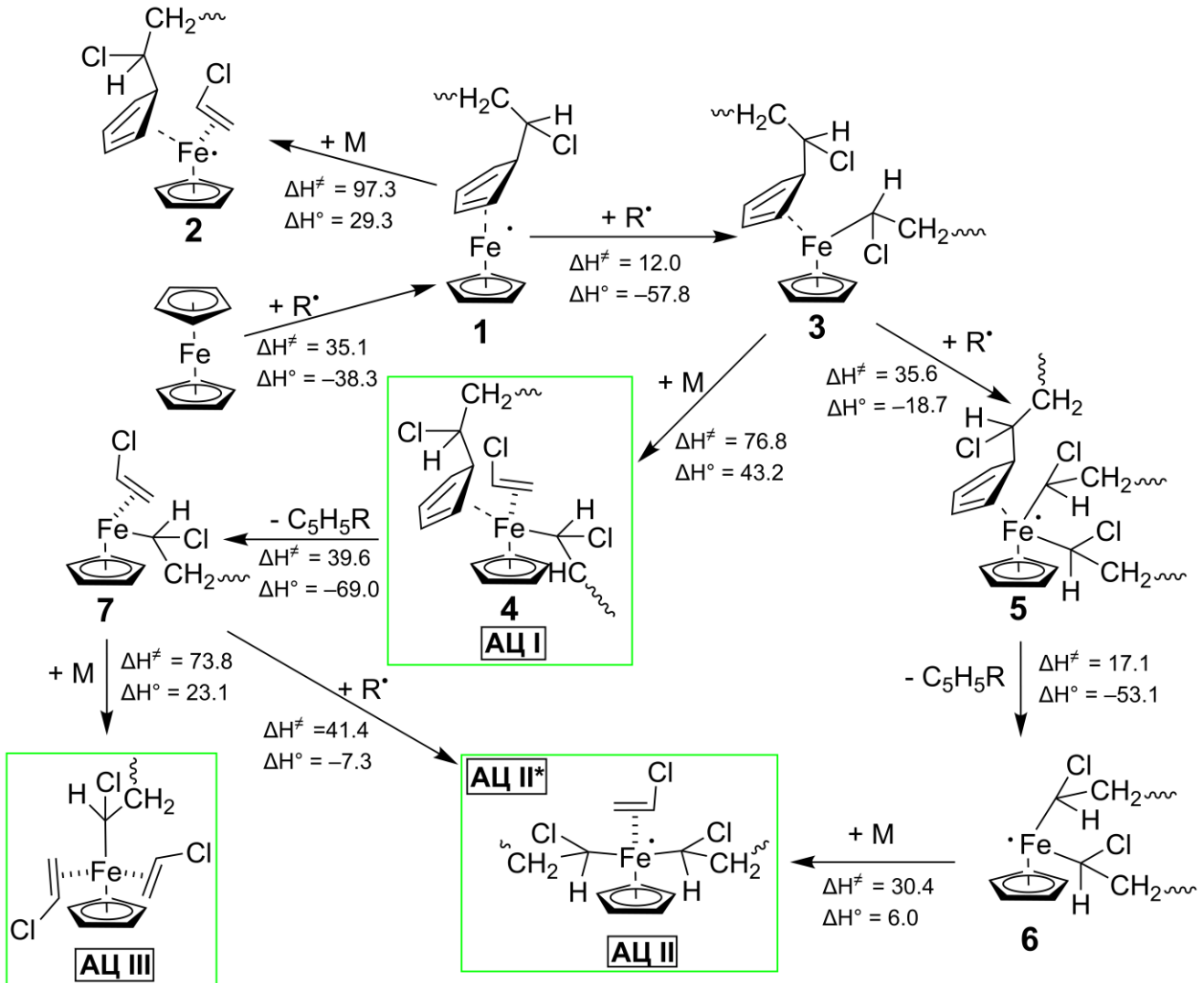


Схема 2 – Механизм формирования активных центров координационного роста цепи в процессе радикально-иницируемой полимеризации винилхлорида в присутствии ферроцена ($\Delta H^\ddagger/\Delta H^\circ$, кДж/моль). Метод РВЕ/3 ζ

Интермедиаты же типа $(C_5H_5R)Fe^*Cp$ (**1** и **10**) способны присоединять радикалы роста по атому железа (образование **3** и **14**) с преодолением практически равных по величине энергетических барьеров (Схема 2 и 3). Кроме того, в течение радикальной полимеризации АХ в присутствии ФЦ при увеличении концентрации радикалов аллильного типа возможна их координация CH_2 -группой ($A^*_{CH_2}$) по атому железа интермедиата **10**.

Интермедиаты типа $(C_5H_5R)FeRCp$ являются нейтральными частицами, поэтому наиболее вероятно их взаимодействие с радикалами роста, чем с мономерами. Из термодинамических характеристик, приведенных на схемах 2 и 3, видно, что координация ВХ и АХ к интермедиатам **3** и **14** менее вероятна, чем присоединение радикалов роста (ΔH^\ddagger координации мономера выше в 2.1 и 2.5 раза, чем радикалов роста, в случае ВХ и АХ, соответственно). Однако интермедиаты типа $(C_5H_5R)FeM(R)Cp$ (**4**, **17**) представляют интерес как потенциальные АЦ (АЦ I). Стоит отметить, что ранее в работах по радикально-иницируемой

полимеризации Ст и ММА в присутствии ФЦ формирование подобных АЦ не устанавливалось.

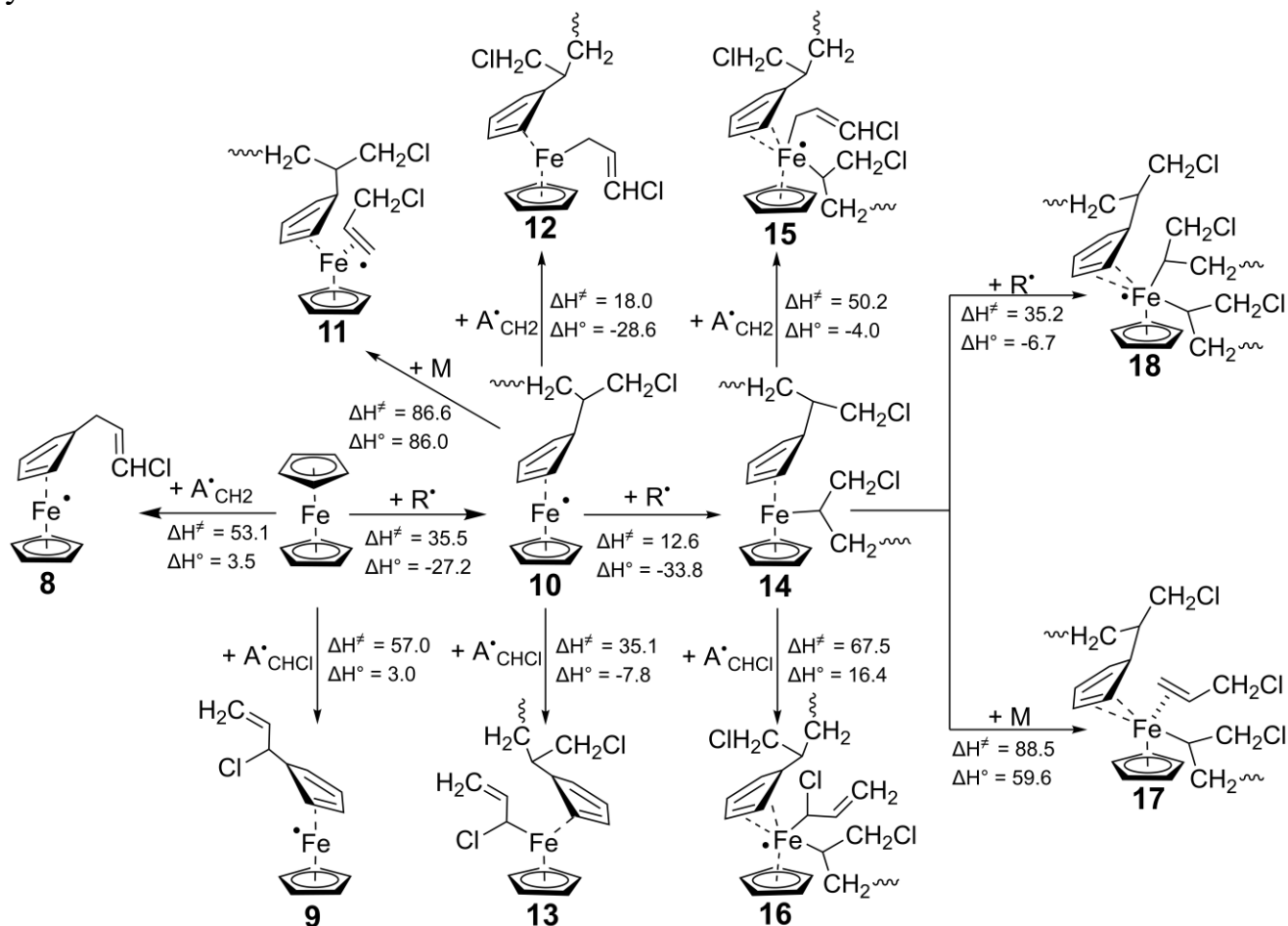


Схема 3 – Механизм начальной стадии радикально-иницируемой полимеризации аллилхлорида в присутствии ферроцена ($\Delta H^{\ddagger}/\Delta H^{\circ}$, кДж/моль). Метод РВЕ/3 ζ

С энергетической точки зрения (экзотермичность реакции и небольшие значения энергетического барьера) наиболее вероятна координация радикалов роста по атому Fe в **3** и **14**, с образованием интермедиатов $(C_5H_5R)Fe^{\cdot}R_2(Cp)$ (**5**, **18**). При этом в случае РП АХ, значение ΔH^{\ddagger} аналогичной реакции с участием $A^{\cdot}CH_2$ и $A^{\cdot}CHCl$ ниже, чем координации АХ к атому Fe этого же интермедиата, но выше присоединения радикала роста почти в 1.4 и 2 раза.

Несмотря на возможность координации $A^{\cdot}CH_2$ или $A^{\cdot}CHCl$ по атому железа интермедиата **14**, это может приводить либо к разветвлению цепи (при взаимодействии координированных $A^{\cdot}CH_2$ и $A^{\cdot}CHCl$ с олигомерными цепями в сфере железа), либо к образованию олигомерных цепей с концевыми металлокомплексными включениями (при их взаимодействии с радикалами роста «из раствора»). Поэтому дальнейшие превращения интермедиатов **15** и **16** не рассматривались в рамках данной диссертационной работы.

Сканирование поверхности потенциальной энергии координации молекул мономера к интермедиатам **5** и **18**, а также радикалов роста к интермедиатам **4** и **17** показало, что такие реакции невозможны.

В предыдущих реакциях (**1**→**3**→**4** и **10**→**14**→**17**, Схемы 2 и 4) происходило ступенчатое ослабление связи центрального атома металла с C_5H_5R -лигандом. В

интермедиатах **4**, **17** и **5**, **18** эта связь слаба настолько, что происходит элиминирование C_5H_5R -лиганда с преодолением небольшого энергетического барьера. При этом в случае ВХ энтальпия активации отрыва C_5H_5R -лиганда от $(C_5H_5R)Fe^*R_2(Cp)$ меньше почти в 2 раза, чем от $(C_5H_5R)FeM(R)Cp$ (Схема 2). В случае АХ, наоборот, энтальпия активации реакции элиминирования C_5H_5R -лиганда из $(C_5H_5R)FeM(R)Cp$ меньше в ≈ 3.5 раза, чем для $(C_5H_5R)Fe^*R_2(Cp)$ (Схема 4). В результате формируются макрокатализаторы координационной полимеризации – интермедиаты R_2Fe^*Cp и $RFe(M)Cp$ (**7**, **19** и **5**, **22**, Схемы 2 и 4).

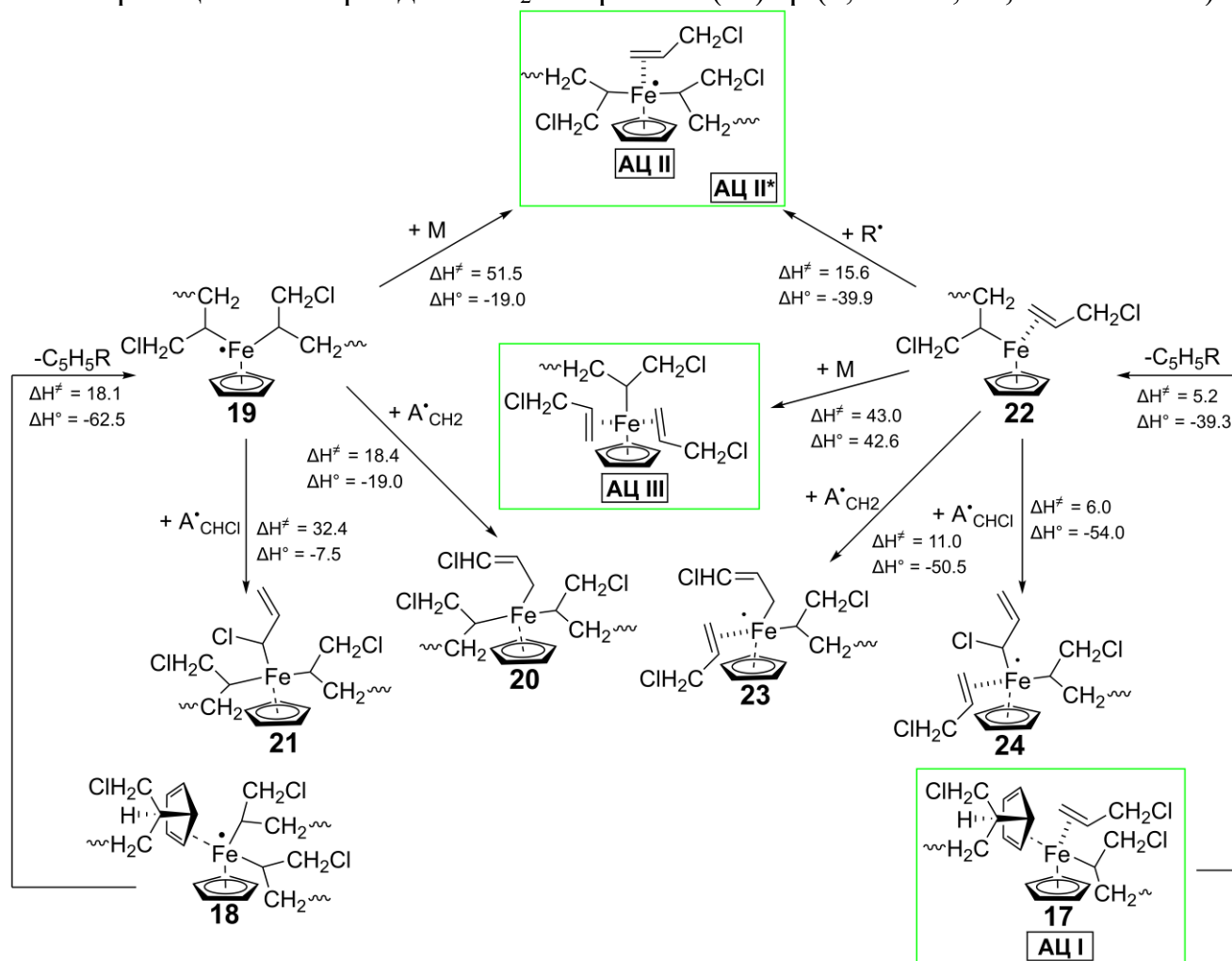


Схема 4 – Механизм формирования активных центров координационного роста цепи в процессе радикально-иницируемой полимеризации аллилхлорида в присутствии ферроцена ($\Delta H^\ddagger/\Delta H^\circ$, кДж/моль). Метод РВЕ/3 ζ

Дальнейшая координация молекулы ВХ к R_2Fe^*Cp , проходящая с образованием АЦ второго типа $R_2Fe^*(M)Cp$ (АЦ II, Схема 2), не требует существенных затрат энергии ($\Delta H^\ddagger = 30.4$ кДж/моль), что обусловлено высокой реакционной способностью интермедиата **5**. В случае АХ (АЦ II, Схема 4) аналогичная реакция характеризуется наличием большего энергетического барьера, чем для ВХ. Координация радикалов роста к R_2Fe^*Cp не рассматривалась, так как R_3FeCp в ходе реакций лигандного обмена с молекулами мономера переходят в АЦ II.

К интермедиату $RFe(M)Cp$ способны координироваться как молекула мономера, так и радикалы роста. Координация мономера приводит к образованию АЦ третьего типа $RFe(M)_2Cp$ (АЦ III, Схемы 2 и 4). С энергетической точки зрения

образование данного АЦ вполне возможно, однако координация ВХ по атому железа интермедиата **7** характеризуется достаточно высоким значением ΔH^\ddagger (Схема 2) бóльшим чем, координации АХ к интермедиату **22** (Схема 4).

В обоих случаях для АХ и ВХ наиболее вероятна координация радикалов роста по атому Fe интермедиатов **7** и **22**, приводящая к образованию конформера АЦ II (АЦ II*, Схемы 2 и 4). Энергетический барьер такой реакции несколько ниже, чем координации мономера (формирования АЦ III), то есть с энергетической точки зрения интермедиат $RFe(M)Cp$ так же приводит к образованию АЦ типа $R_2Fe^\bullet(M)Cp$, но с концентрационной точки зрения формирование $RFe(M)_2Cp$ все же возможно вследствие большой концентрации мономера. Хотя образование самих интермедиатов **4** и **17** несколько затруднено по сравнению с интермедиатами **5** и **18**. Следовательно, в РКП АХ и ВХ в присутствии ФЦ будут преобладать АЦ типа $R_2Fe^\bullet(M)Cp$.

На этапе формирования АЦ начинают проявляться отличия РКП ВХ и АХ. Так, в случае АХ наиболее вероятной с энергетической точки зрения становится реакция координации $A^\bullet_{CH_2}$ и A^\bullet_{CHCl} по атому железа в $R_2Fe^\bullet C_p$ и $RFe(M)C_p$, нежели реакции формирования АЦ II и III. При этом наличие аллильного лиганда в координационной сфере железа в дальнейшем приводит деактивации макрокатализаторов координационной полимеризации.

Таким образом, в реальных условиях радикально-инициированной полимеризации ВХ и АХ в присутствии ФЦ возможно образование трех типов АЦ, при этом, по-видимому, содержание АЦ II в системе будет преобладать. РКП АХ более затруднена, чем ВХ, из-за координации радикалов аллильного типа по атому Fe макрокатализаторов.

1.2 Координационный рост цепи винилхлорида и аллилхлорида. Аналогично АЦ координационного роста Ст, на всех типах АЦ АХ и ВХ возможен координационный рост цепи по механизму «координация – внедрение». В данной работе проведено моделирование реакций роста цепи по типу «голова-хвост» (Г-Х) и «голова-голова» (Г-Г) во всех трех типах АЦ координационного роста цепи ВХ и АХ (Таблицы 1 и 2).

Координационный рост цепи ВХ приводит к преимущественному образованию диад Г-Х (Таблица 1). При этом самое минимальное значение ΔH^\ddagger координационного роста ВХ, Г-Х в АЦ III, больше в 3 раза, а в АЦ II в 3.7 раз, чем свободно-радикального роста цепи ($\Delta H^\ddagger = 16.6$ кДж/моль, $\Delta H^\circ = -69.5$ кДж/моль). Самое минимальное значение ΔH^\ddagger координационного роста АХ, Г-Г в АЦ II, больше в 3.8 раза, а в АЦ III в 4.3 раза, чем свободно-радикального роста цепи ($\Delta H^\ddagger = 16.1$ кДж/моль, $\Delta H^\circ = -74.6$ кДж/моль). При этом для АЦ I более вероятно элиминирование C_5H_5R -лиганда, чем протекание роста цепи, что приводит к образованию АЦ II, координационный рост в которых уже приводит к преимущественному образованию последовательности диад Г-Г (Таблица 2).

Таблица 1 – Термодинамические параметры координационного роста цепи винилхлорида в активных центрах трех типов

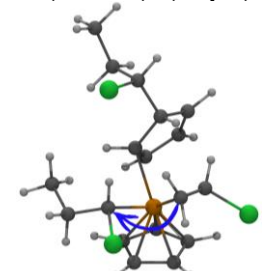
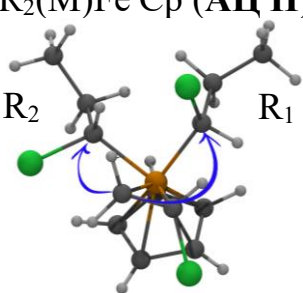
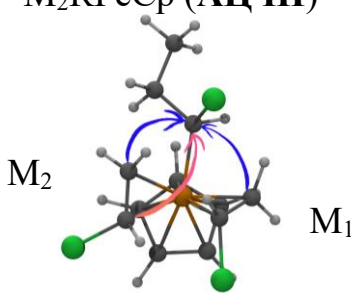
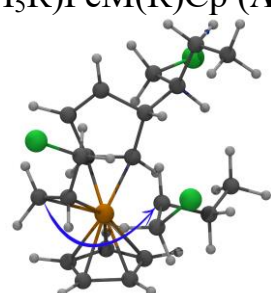
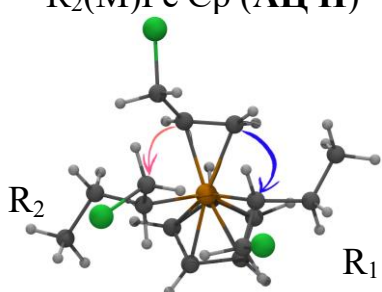
Тип/строение АЦ	Тип роста	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль
$(C_5H_5R)FeM(R)Cp$ (АЦ I)			
	Г-Х	76.8	-87.3
	Г-Г	133.6	-59.4
$R_2(M)Fe^*Cp$ (АЦ II)			
	Г-Х (M-R ₁)	61.8	-82.9
	Г-Г (M-R ₁)	106.3	-48.2
	Г-Х (M-R ₂)	90.1	-34.6
	Г-Г (M-R ₂)	114.5	-96.1
M_2RFeCp (АЦ III)			
	Г-Х (M ₁ -R)	106.0	-47.5
	Г-Г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

Таблица 2 – Термодинамические параметры координационного роста цепи аллилхлорида в активных центрах 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
$R_2(M)Fe^*Cp$ (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

Тип/строение АЦ	Тип роста	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль
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

1.3 Реакции в активных центрах координационного роста цепи, содержащих координированные аллильные мономерные радикалы. По схеме 4 видно, что наиболее вероятно образование интермедиатов $RFe^*M(A_{CHCl})Cp$ и $R_2Fe(A_{CH_2})Cp$, чем АЦ координационного роста. В таких интермедиатах при присоединении $A^*_{CH_2}$ и A^*_{CHCl} образуется двойная связь, не координированная по атому Fe. Следовательно, такой лиганд может взаимодействовать с полимерными цепями в координационной сфере Fe, приводя к нерегулярным полимерными цепям с дефектами (Схемы 5 и 6), либо затруднять координационный рост цепи в интермедиате $RFeM(A_{CHCl})Cp$ (Схема 6).

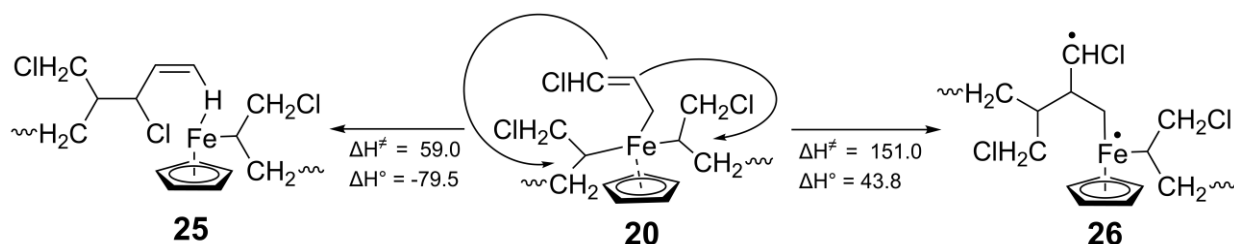


Схема 5 – Взаимодействие между лигандами в координационной сфере железа в интермедиате **20** ($\Delta H^\ddagger/\Delta H^\circ$, кДж/моль). Метод РВЕ/3 ζ

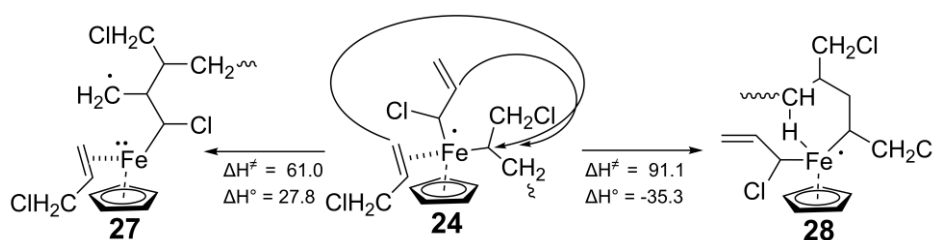


Схема 6 – Взаимодействие между лигандами в координационной сфере железа в интермедиате **24** ($\Delta H^\ddagger/\Delta H^\circ$, кДж/моль). Метод РВЕ/3 ζ

Стоит отметить, что присоединение двойной связи аллильного лиганда к полимерной цепи приводит в одном случае к формированию цепи с концевой двойной связью, которая остается координированной по атому железа, а в другом – к расщеплению электронной пары, в результате чего спиновая плотность делокализуется на атоме Fe и CH_2 - (**27**, Схема 6) и $CHCl$ -группах (**26**, Схема 5) «дефектной» полимерной цепи. Однако такие реакции характеризуются наличием большого энергетического барьера. Наличие неспаренного электрона в боковой группе делает возможным присоединение других мономеров, то есть протекание реакции роста цепи, а фрагмент ФЦ остается в виде функциональной группы.

2. Радиально-координационная полимеризация акрилонитрила в присутствии ферроцена

2.1 Формирование активных центров координационного роста цепи акрилонитрила. В отличие от АХ и ВХ строение молекулы АН делает возможным координацию его и радикалов роста по атому Fe интермедиатов ФЦ как двойной связью/третичным атомом углерода (M(C), R(C)), так и гетероатомом – атомом азота (M(N) и R(N)). Как и в случае РКП ВХ и АХ, координация АН и его радикала роста по атому Fe ФЦ невозможна из-за высоких энергетических барьеров, обусловленных необходимостью смещения одного из Cp-лигандов с изменением типа связи с Fe с η^5 на η^3 и образованием структур $(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\eta^2\text{-M})(\eta^3\text{-Cp})$ или $(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\eta^2\text{-R})(\eta^3\text{-Cp})$.

Наиболее вероятно протекание реакции присоединения радикала роста R(C) к Cp-лиганду ФЦ (Схемы 7 и 8). После образования интермедиата типа $(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\text{Fe}^*\text{Cp}$ процессы РКП АН можно разделить на две схемы по типу координации АН и его радикала роста по атому Fe интермедиатов ФЦ: третичным атомом С радикала роста и координацией двойной связью АН (Схема 7) и атомом N циано-группы мономера и макрорадикала (Схема 8).

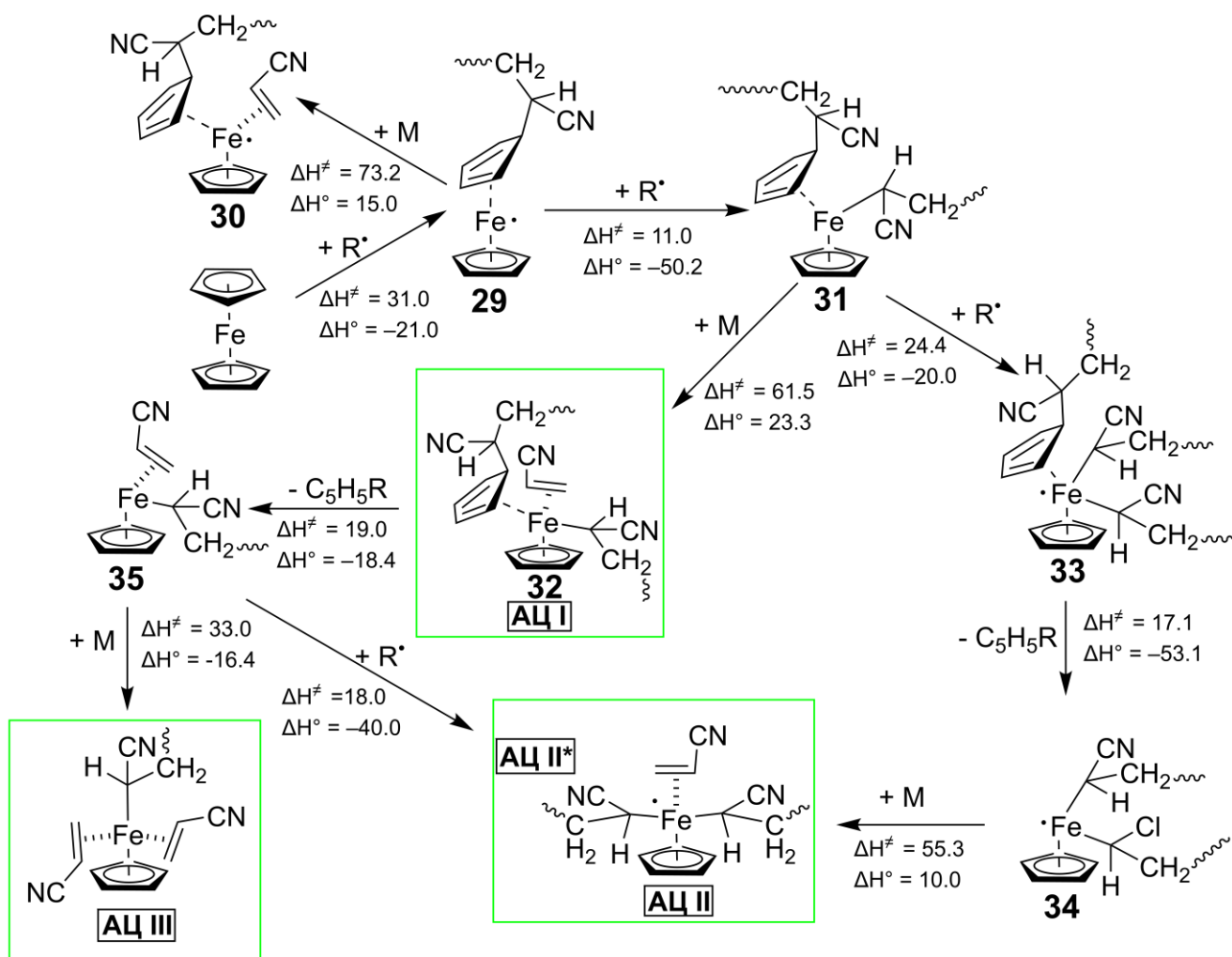


Схема 7 – Механизм формирования АЦ координационного роста цепи в процессе радикально-иницируемой полимеризации АН в присутствии ФЦ путем координации атомами углерода ($\Delta H^\ddagger/\Delta H^\circ$, кДж/моль). Метод РВЕ/3 ζ

железа ослабевает, но при этом элиминирования лиганда не происходит. Однако в случае АН, при приближении молекулы мономера или радикала роста гетероатомом C_5H_5R -лиганд изначально занимает в координационной сфере металла более стерически выгодное положение с преодолением незначительного барьера $\Delta H^\ddagger = 9.1$ кДж/моль (Схема 8). Только потом происходит координация радикала роста АН или молекулы мономера по атому Fe с преодолением еще меньшего по величине барьера, а приближение M(C) и R(C) к атому металла протекает одновременно с изменением координации C_5H_5R -лиганда (Схема 7), как и в случае ВХ (Схема 2) и АХ (Схема 3).

В случае АН без затруднений образуется АЦ I – $(C_5H_5R)FeM(N)(R(N))Cp$, но образование интермедиата $(C_5H_5R)FeM(C)(R(C))Cp$ менее вероятно вследствие высокого значения энергетического барьера (Схемы 7, 8), хотя реакционная способность и дальнейший путь превращений обоих интермедиатов также рассматривается в данной работе.

Сканирование ППЭ координации молекул АН к $(C_5H_5R)Fe^*R_2(Cp)$ (**33**, **40**, Схемы 7 и 8), а также АН и радикала роста к $(C_5H_5R)FeM(R)Cp$ (**32**, **38** Схемы 7 и 8), показало, что такие реакции невозможны. Подобный эффект наблюдался нами и в случае ВХ и АХ. Дальнейшие превращения на пути к АЦ возможны лишь после элиминирования C_5H_5R -лиганда с преодолением практически равных энергетических барьеров для **32** и **33** (**32**→**35** и **33**→**34**, Схема 7). Стоит отметить, что барьер образования интермедиата R_2Fe^*Cp близок по своему значению к барьерам образования аналогичных интермедиатов для ВХ и АХ. Элиминирование же C_5H_5R -лиганда из интермедиатов **38** и **40**, в которых ПАН цепи и АН координированы по атому Fe атомом N характеризуются бóльшими барьерами. При этом отрыв C_5H_5R -лиганда из интермедиата **38** протекает с преодолением меньшего в 2.5 раза барьера, чем из **40**.

Во всех случаях при элиминировании C_5H_5R -лиганда и образовании макрокатализаторов координационной полимеризации происходит выделение энергии, сопоставимой с энергетическим барьером последующей стадии координирования молекулы АН или радикала роста к соответствующему интермедиату (образование АЦ II и III, Схемы 7 и 8).

Последующая координация молекулы АН гетероатомом к R_2Fe^*Cp , приводящая к образованию АЦ типа $R_2Fe^*(M)Cp$ (АЦ II, Схема 8) требует в 2.2 раза меньших затрат энергии, чем образование АЦ II при координации АН двойной связью (Схема 7).

Координация молекулы АН двойной связью и атомом азота по атому Fe интермедиата $RFe(M)Cp$ приводит к образованию АЦ $RFe(M)_2Cp$ (АЦ III, Схемы 7 и 8). Процесс характеризуется меньшим барьером, чем образование АЦ II из интермедиатов **35** и **39**. Следует отметить, что барьер реакции в случае координации атомом N ниже в 2 раза, чем углеродом. Однако радикалы роста координируются по атому Fe интермедиата $RFe(M)_2Cp$ с меньшим значением энергетического барьера с образованием еще одного конформера АЦ типа II (АЦ II*, Схемы 7 и 8). При координации гетероатомом аналогичная реакция протекает практически безбарьерно. Как следует из энергетических характеристик, наиболее вероятно взаимодействие интермедиатов **35** и **39** с радикалами роста АН, то есть

формирование $R_2Fe^*(M)Cp$, а с концентрационной точки зрения вследствие большой концентрации мономера возможно образование $RFeM_2Cp$, хотя, как и в РКП ВХ и АХ формирование самих интермедиатов $(C_5H_5R)FeM(R)Cp$ несколько затруднено по сравнению с $(C_5H_5R)Fe^*R_2(Cp)$.

Таким образом, в РКП АН в присутствии ФЦ возможно образование трех типов активных центров координационного роста цепи. По-видимому, содержание АЦ II будет превалировать в полимеризационной системе, так как предшествующие образованию АЦ III макрокатализаторы $RFe(M)Cp$ способны к превращению в АЦ II. Исходя из значений энергетических барьеров образования непосредственно самих АЦ, можно заключить, что будет преобладать процесс формирования АЦ, состоящего из полимерных цепей и молекул мономеров, координированных гетероатомом к атому металла.

2.2 Реакция координационного роста цепи акрилонитрила. Было проведено моделирование стадий координационного роста цепи АН по типу «голова-хвост» (Г-Х) и «голова-голова» (Г-Г) для всех шести АЦ (Таблицы 3 и 4).

Таблица 3 – Термодинамические параметры координационного роста цепи АН в АЦ трех типов, где полимерные цепи и молекулы мономера координируются атомами углерода

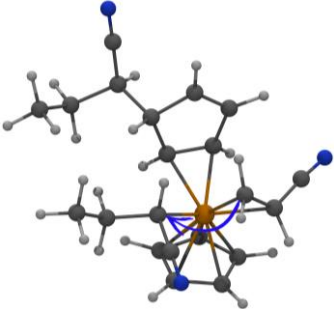
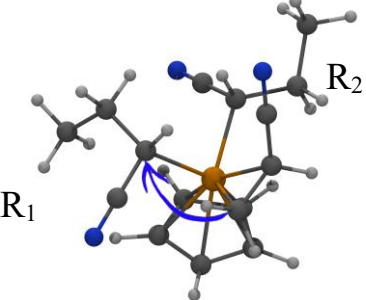
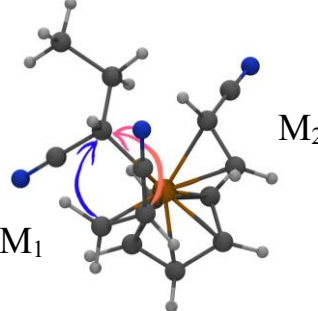
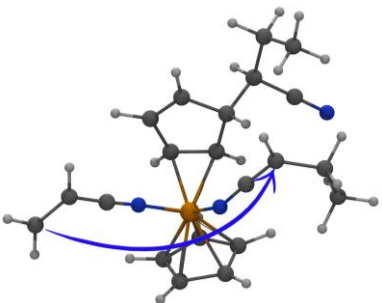
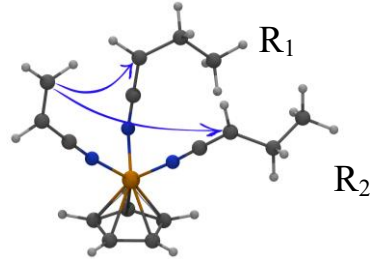
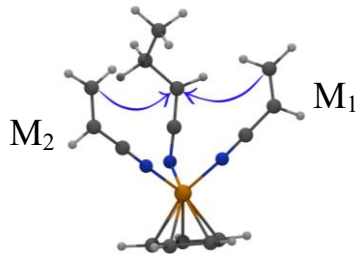
Тип АЦ	Тип роста	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль
$(C_5H_5R)FeM(C)(R(C))Cp$ (АЦ I)			
	Г-Х	111.2	-45.1
	Г-Г	174.3	-50.8
$(C)R_2M(C)Fe^*Cp$ (АЦ II)			
	Г-Х (M-R ₁)	78.3	-85.4
	Г-Г (M-R ₁)	93.1	-48.1
	Г-Х (M-R ₂)	–	–
	Г-Г (M-R ₂)	–	–
$(C)M_2R(C)FeCp$ (АЦ III)			
	Г-Х (M ₁ -R)	90.1	-45.7
	Г-Г (M ₁ -R)	117.1	-61.8
	Г-Х (M ₂ -R)	100.5	-82.4
	Г-Г (M ₂ -R)	94.6	-63.3

Таблица 4 – Термодинамические параметры координационного роста цепи АН в активных центрах трех типов, где полимерные цепи и мономер координируются атомом азота

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	–	–
	$(N)R_2M(N)Fe\cdot Cp$ (АЦ II)	Г-Х (M-R ₁)	41.7
	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
	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

По расположению координированных молекул мономера и полимерных цепей относительно друг друга в АЦ можно предположить, что координационный рост цепи будет протекать по типу Г-Х. Действительно, как и в случае ВХ, данное предположение подтверждается, судя по термодинамическим характеристикам. Стоит отметить, что энергетически наиболее вероятен рост цепи Г-Х в АЦ II (барьер реакции ниже в 1.2–1.4 раза, чем на остальных АЦ), что может быть обусловлено наиболее «удобным» расположением лигандов по отношению друг к другу в координационной сфере металла.

Следует отметить, что незначительно отличаются значения энергетических барьеров роста цепи по типу «голова-хвост» во всех АЦ, в которых полимерные цепи и мономер координированы по атому железа атомом N. По-видимому, координация CN-группой по атому металла позволяет избежать стерических препятствий в ходе их взаимодействия по типу «голова-хвост» в координационной сфере атома Fe. Даже в случае АЦ I такой рост термодинамически более вероятен в $(C_5H_5R)FeM(N)(R(N))Cp$, чем в $(C_5H_5R)FeM(C)(R(C))Cp$. При этом остаются наиболее вероятными превращения АЦ I, приводящие к образованию АЦ II.

Таким образом, в ходе РКП АН образуются АЦ, в которых полимерные цепи и молекулы мономера координированы CN-группой по атому Fe. Координационный

рост ПАН цепи на таких АЦ характеризуется наличием практически равных энергетических барьеров в ≈ 2.6 раза превышающих таковой для свободно-радикального роста цепи. При этом координационный рост цепи приводит к образованию только последовательности диад «голова-хвост».

3. Общие закономерности сополимеризации аллилхлорида с метилметакрилатом и стиролом в присутствии ферроцена

Для экспериментального подтверждения участия АХ в РКП была проведена сополимеризация АХ с ММА и Ст в присутствии ФЦ и ПБ. Так, 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 1).

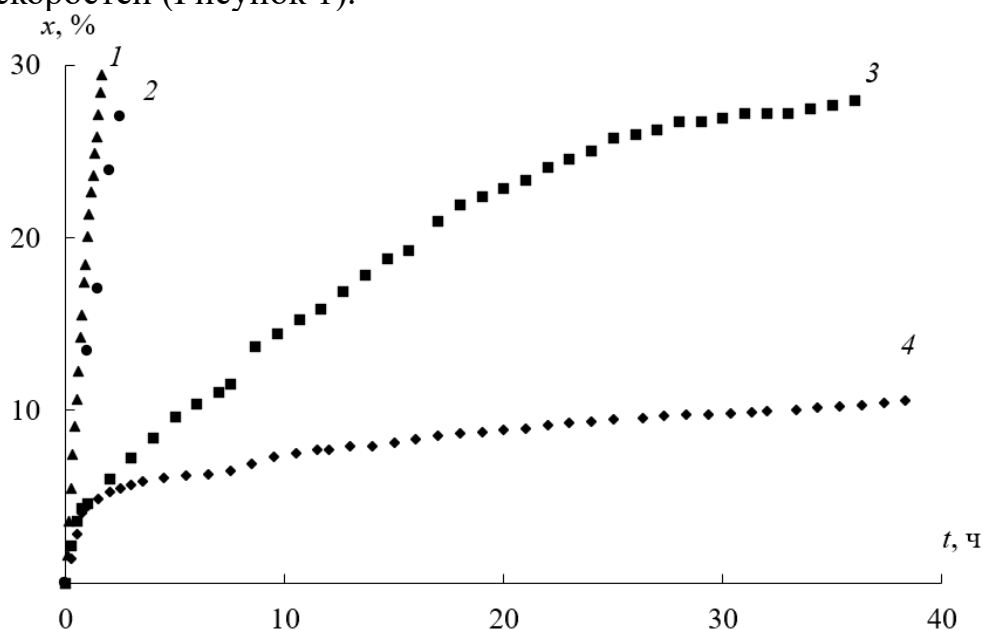


Рисунок 1 – Кинетика сополимеризации ММА и АХ в присутствии иницирующей системы ФЦ-ПБ. Содержание АХ в исходной смеси, мол. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50. Условия полимеризации: $[\text{ФЦ}] = [\text{ПБ}] = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $T = 60^\circ\text{C}$

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 в течении процесса полимеризации. Так, при эквимольном соотношении мономеров резкое снижение скорости имеет место уже при конверсии порядка 5 %. По всей видимости, это связано не с разной скоростью их расходования, а с изменением механизма полимеризации за счет формирования центров координационного роста цепи.

Более явно продемонстрировать возможность участия АХ в координационной сополимеризации удалось в экспериментах по пост-полимеризации. Для доказательства возможности участия сомономерных пар ММА-АХ и Ст-АХ в пост-полимеризации был проведен эксперимент в присутствии ПММА- и ПС-

катализаторов, полученных до этого на системе ФЦ-ПБ. Из таблицы 5 следует, что сополимеризация ММА-АХ в отсутствие радикального канала приводит к повышению активности АХ и уменьшению активности ММА (в обычной РКП $r_1 = 10.93$; $r_2 = 0.02$). В случае пост-сополимеризации Ст-АХ в присутствии макрокатализатора ПММА активность мономеров АХ и Ст повышается по сравнению с радикально-координационной сополимеризацией (в обычной РКП $r_1 = 19.77$; $r_2 = 0.04$).

Таблица 5 – Значения констант сополимеризации 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 экспериментальные данные по пост-полимеризации, можно заключить, что результаты квантовохимического моделирования коррелируют с экспериментальными данными о возможности участия АХ в полимеризации, как по радикальному, так и по координационному механизму.

4. Общие закономерности гомополимеризации акрилонитрила в присутствии ферроцена

На рисунке 2 представлены кинетические закономерности гомополимеризации АН в присутствии системы ФЦ-ДАК.

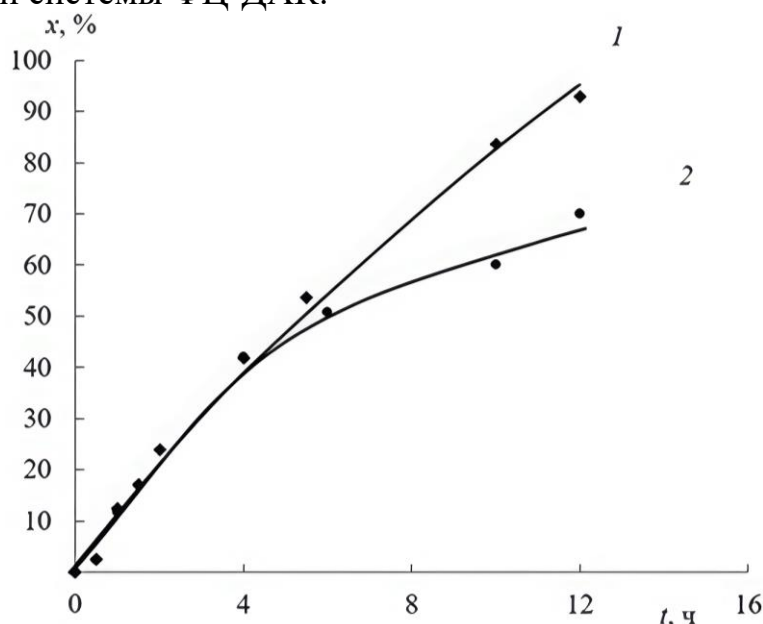


Рисунок 2 – Кинетика гомополимеризации АН в присутствии (1) и в отсутствие (2) ФЦ. Условия полимеризации: $[\text{ФЦ}] = [\text{ДАК}] = 1.0 \times 10^{-3}$ моль/л; $T = 60^\circ\text{C}$

Рисунок 2 демонстрирует разницу в кинетике полимеризации АН в присутствии и в отсутствие ФЦ, которая не связана с влиянием ДАК на скорость инициирования, поскольку этот инициатор напрямую не взаимодействует с ФЦ в отличие от ПБ, и изменение кинетики процесса происходит за счет участия ФЦ в процессе роста цепи (рисунок 2, кривая 1). Это согласуется с показанной возможностью формирования координационных АЦ.

Для понимания того, способен ли АН к координационной полимеризации на «чужих» АЦ, была проведена пост-полимеризация АН на ПММА (3 масс.%), полученном в присутствии систем ФЦ-ПБ при температуре 60 °С. В результате был получен сополимер ПАН-ПММА, что свидетельствует о том, что АН способен к полимеризации на «чужих» АЦ «метилметакрилатного» типа, что подтверждается квантовохимическими расчетами, так как судя по термодинамическим характеристикам всех элементарных актов схемы РКП акрилонитрила преимущественно образуются активные центры такого же типа.

В то же время свидетельств о протекании процессов пост-полимеризации ММА на полиакрилонитриле, полученном в присутствии систем ФЦ-ДАК при температуре 70 °С, не были обнаружены. Возможно, это обусловлено тем, что связь Fe-N в координационных соединениях железа намного прочнее, чем Fe-O.

5. Некоторые общие закономерности радикально-координационной полимеризации рассматриваемых мономеров

Схемы радикально-координационной полимеризации Ст, ММА, АН, ВХ и АХ в присутствии ферроцена схожи, кроме типов координации молекул мономеров и радикалов роста к ФЦ, однако кинетические зависимости этих процессов достаточно различны. Данный факт можно объяснить протеканием лимитирующей стадии, отличающейся в схемах РКП рассматриваемых мономеров. В данной работе предположено, что такой стадией является реакция присоединения радикалов роста к Ср-лиганду ферроцена, в ходе которой происходит последовательное ослабление связи атома Fe с одним из циклопентадиенильных лигандов и высвобождение вакансий для координации радикалов роста и мономеров по атому металла. Термодинамические характеристики таких реакций и свободно-радикального роста цепи представлены в Таблице 6.

В целом, по значениям ΔH^\ddagger таких реакций для радикалов роста изученных мономеров, включая описанные в литературе Ст и ММА, они выстраиваются в некоторый ряд активности в первом акте РКП: $\text{ПАН}^\bullet > \text{ПВХ}^\bullet > \text{ПАХ}^\bullet > \text{ПММА}^\bullet > \text{ПС}^\bullet > \text{A}^\bullet_{\text{CH}_2} > \text{A}^\bullet_{\text{CHCl}} > \text{ПАН}^\bullet$.

Предполагается, что если радикалы роста с гораздо бóльшей скоростью будут вступать в реакцию с мономерами, нежели с металлоцентром, не доходя до лимитирующей стадии, то и образование АЦ координационного роста цепи маловероятно. Если такое взаимодействие и будет возможно, то концентрация координационных активных центров будет крайне мала и они не внесут существенного вклада в кинетику полимеризации.

В ходе РКП рассматриваемых в данной работе мономеров возможно формирование трех типов координационных активных центров, несмотря на различный тип связывания мономеров и радикалов роста с атомом металла интермедиатов ФЦ. Однако в АЦ I – $(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\text{FeM}(\text{R})\text{Cp}$ – маловероятен координационный рост цепи ввиду больших энергетических барьеров, и в ходе последовательности реакций с радикалами роста и молекулами мономера формируются АЦ других типов. При этом наиболее вероятно формирование АЦ II – $\text{R}_2\text{Fe}^\bullet\text{MCp}$, АЦ III – RFeM_2Cp может либо продолжать рост цепи, либо переходить в АЦ II типа.

Таблица 6 – Термодинамические 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

Присоединение R [•] к Ср	Радикал роста						
	ПАН [•]	ПВХ [•]	ПАХ [•]	ПММА [•]	ПС [•]	A [•] _{CH₂}	A [•] _{CHCl}
ΔH [≠]	31.0	35.1	35.5	43.3	51.4	53.1	57.0
ΔH [°]	-21.0	-38.3	-27.2	8.5	3.3	3.5	3.0
Присоединение R [•] к своему М	ПАН [•]	ПВХ [•]	ПАХ [•]	ПММА ^{•1}	ПС ^{•1}		
	ΔH [≠]	16.0	16.6	16.1	18.1	18.6	–
ΔH [°]	-71.2	-69.5	-74.6	-49.5	-63.8		

Особенностью РКП АХ является взаимодействие стабильных аллильных радикалов с макрокатализаторами координационной полимеризации, что снижает концентрацию АЦ. Кроме того, стабильные аллильные радикалы в качестве лигандов создают стерические препятствия для координационного роста и взаимодействуют с полимерными цепями в координационной сфере Fe, тем самым понижая вклад координационного роста в РКП. Однако наличие координационного канала в полимеризации АХ в присутствии ФЦ подтверждается экспериментальными данными по сополимеризации и пост-полимеризации АХ с более активными мономерами в присутствии этого МЦ. Стоит отметить, что в пост-полимеризации, когда возможен исключительно координационный рост 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. При этом наибольший координационный вклад наблюдается в случае РКП АН, так как его радикалы роста охотнее взаимодействуют с интермедиатами ФЦ, нежели с мономером, тем самым повышается концентрация активных центров и вероятность протекания координационного роста цепи. Данное предположение подтвердилось увеличением скорости полимеризации АН в присутствии ФЦ.

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-

¹ 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.

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 для ММА² и Ст³.

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 $R_2Fe^*M_{Cp}$ и $FeRM_2Cp$. 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.

² 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. – № 10. – P. 742-756.

³ 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. – № 10. – Article No. 429.

**Список работ, опубликованных автором
по теме диссертации**

Статьи в научных журналах:

1. О начальной стадии радикально-координационной полимеризации некоторых мономеров в присутствии ферrocена / **А.В. Смирнов**, Э.А. Валиахметов, Д.Р. Диниахметова, С.В. Колесов // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 74. – № 5. – С. 24-31.
2. Formation of active centers of polymer catalysts for radical-coordination polymerization / O.Yu. Vdovina, R.R. Galimullin, M.F. Abdullin, **A.V. Smirnov**, S.V. Kolesov // Mendeleev Communications. – 2024. – Vol. 34. – № 5. – P. 721-724.
3. Сополимеризация метилметакрилата с аллилхлоридом в присутствии ферrocена / **А.В. Смирнов**, Р.Р. Галимуллин, Д.Р. Диниахметова, С.В. Колесов // Бутлеровские сообщения. – 2024. – Т. 80. – № 11. – С. 32-37.
4. **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. – № 7. – P. 1736-1746.

Тезисы и материалы 14 докладов на Международных и Всероссийских конференциях