

DOI: 10.15643/vnpm-2023-62

АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ КООРДИНАЦИОННОГО РОСТА ЦЕПИ В РАДИКАЛЬНО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЛИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ ФЕРРОЦЕНА

Смирнов А.В., Диниахметова Д.Р., Колесов С.В.

*Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
лаборатория полимерной химии, Уфа, Россия
e-mail: smirnovav053@yandex.ru*

Радикально-координационная полимеризация в присутствии металлоценов это процесс позволяющий осуществлять контролируемый синтез полимеров с заданными характеристиками. Однако механизм такого процесса хорошо изучен лишь для радикально-координационной полимеризации метилметакрилата и стирола, в работе [1] показано, что схожие мономеры образуют совершенно разные активные центры координационного роста цепи. В связи с этим наиболее интересны процессы радикально-координационной полимеризации неактивных мономеров в присутствии металлоценов.

В данной работе было проведено квантовохимическое исследование последовательных взаимодействий ферроцена (Fc) с молекулами мономера (М) и радикалами роста винильного типа (R[•]) аллилхлорида (АХ) с использованием метода РВЕ/3z в программе «Priroda 17». Обнаружены несколько типов активных центров (АЦ), структуры которых представлены на рис.1. В ходе образования двух типов АЦ (I и II) наблюдается потеря дициклопентадиенильного характера Fc, при этом получается полусэндвичевая структура с координированными R[•] и М. Однако при этом было установлено, что дициклопентадиенильность сохраняется в третьем типе АЦ (III). На всех типах АЦ рост цепи проходит в координационной сфере железа (таблица 1).

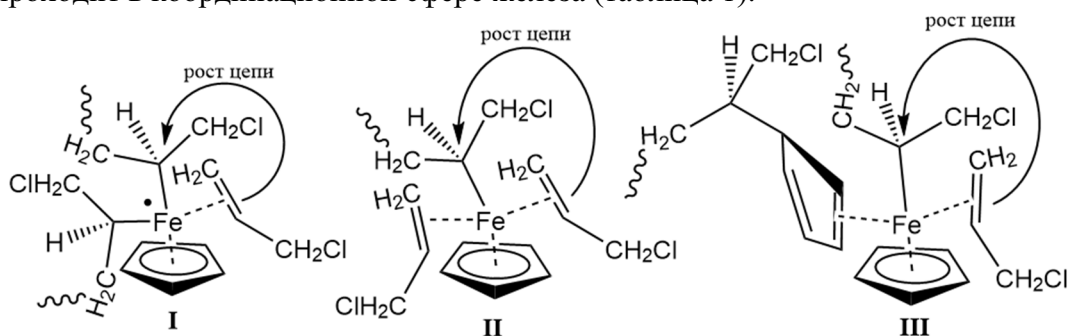


Рис. 1. Активные центры координационного роста цепи в радикально-координационной полимеризации аллилхлорида в присутствии ферроцена

	Рост цепи в координационной сфере железа АЦ		
	I	II	III
ΔH°	-98.11	-70.7	-28.6
ΔH^\ddagger	11	37	104.7

Таблица 1 – Термодинамические характеристики ($\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$, кДж/моль) реакции роста цепей

Литература

1. Фризен А.К. Металлокомплексные соединения в радикально-иницируемой полимеризации. Квантово-химическое обоснование концепции радикально-координационной полимеризации: дисс. ... д-ра. хим. наук: 02.00.04, 02.00.06. – Уфа, 2016. – 336 с.