

На правах рукописи



Фризен Анна Константиновна

**АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ
КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ ФЕРРОЦЕНА**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа - 2007

Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Хурсан Сергей Леонидович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Прочухан Юрий Анатольевич

доктор химических наук
Кузнецов Валерий Владимирович

Ведущая организация: Научно-исследовательский институт
химии Нижегородского государственного
университета имени Н.И. Лобачевского

Защита диссертации состоится 21 сентября 2007 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии УНЦ РАН по адресу: 450054, Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября, 71, зал заседаний. E-mail: chemorg@anrb.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке УНЦ РАН.

Автореферат разослан 20 августа 2007 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук, профессор



Валеев Ф.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Использование металлоценов в составе иницирующих систем позволяет проводить процесс полимеризации виниловых мономеров при температурах, близких к комнатной, а также регулировать микроструктуру полимерных продуктов. Однако до сих пор неясно, каков механизм роста цепи, и с чем связаны необычные особенности таких процессов. Интересным является эффект полицентровости, который выражается в наличии полимодального молекулярно-массового распределения (ММР) в полимерах, получаемых под действием каталитических систем на основе металлоценового соединения и пероксидного инициатора. Для объяснения этих особенностей необходима информация о строении активных центров роста цепи. Однако их низкая концентрация и химическая лабильность препятствуют их исследованию современными экспериментальными физико-химическими методами. Это определяет актуальность теоретического подхода к разработке моделей возможных активных центров (АЦ) и квантово-химического исследования их геометрического и электронного строения.

Работы, посвящённые теоретическому изучению активных центров полимеризации стирола и метилметакрилата (ММА) в присутствии иницирующей системы металлоцен – пероксидный инициатор, в литературе отсутствуют. В настоящей работе при помощи современных надёжных методов квантовой химии исследуются переходные состояния реакций роста полимерной цепи, причём все вычисления осуществлены с интенсивным учётом корреляционной энергии. Используются новые, ранее недоступные возможности изучения АЦ комплексно-радикальной полимеризации виниловых мономеров.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института органической химии Уфимского научного центра РАН «Дизайн полимеров с заданными молекулярными характеристиками путём каталитической полимеризации диенов и модификации природных полисахаридов» (Гос. рег. № 01.20.0013592) и «Регулирование эффективности действия каталитических иницирующих систем полимеризации непредельных соединений и окислительной модификации гидроксилсодержащих водорастворимых полимеров» (Гос. рег. № 0120.0601542), а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32087А) и фонда поддержки научных школ (гранты НШ-728.2003.3 и НШ-9342.2006.3).

Цель работы. Детальное изучение стадий образования центров роста комплексно-радикальной полимеризации (КРП) стирола и ММА на модельных каталитических системах с помощью квантово-химического метода B3LYP/6-31G(d, p), включающее решение следующих задач: изучение взаимодействия ферроцена с инициатором – пероксидом бензоила (ПБ); изучение процессов координации мономера и растущего макрорадикала с ферроценом и влияния этих процессов на их реакционную способность; исследование механизма зарождения и установление наиболее вероятного строения активных

центров; объяснение основных особенностей комплексно-радикальной полимеризации в присутствии ферроцена.

Научная новизна и практическая значимость. Методом ВЗЛР/6-31G(d, p) впервые проведено подробное сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции роста цепи, протекающей при комплексно-радикальной полимеризации модельного олефина – этилена – в присутствии ферроцена. Предложена квантово-химическая модель полимеризационного процесса, согласующаяся с экспериментальными данными и воспроизводящая его важнейшие особенности: полицентровость, «живущие» центры роста. Определены структуры комплексов ферроцена с мономером, ферроцена с радикалом роста. Установлено строение переходных состояний двух возможных реакций внедрения этилена по связи железо-углерод в активном центре; вычислены энергии активации указанных реакций. На основании величин активационных барьеров определён наиболее вероятный путь протекания реакции роста цепи.

Исследовано взаимодействие ферроцена с пероксидом бензоила. Показано, что образование комплексно связанных радикалов роста в присутствии иницирующей системы ферроцен – ПБ происходит при одновременном участии ферроцена, ПБ и мономера, а при фотоиницировании свободные радикалы могут переходить в комплексно связанные с ферроценом при их непосредственном взаимодействии.

Определено строение комплексов ферроцена со стиролом, ММА, а также с полистирольным и полиметилметакрилатным радикалами. Установлено строение переходного состояния реакции внедрения стирола по связи ферроцен–полистирольный радикал, рассчитана энергия активации такой реакции. Предложены возможные структуры активных центров полимеризации метилметакрилата в присутствии ферроцена.

Результаты работы создают теоретически обоснованную систему взглядов, позволяющую объяснить важнейшие закономерности комплексно-радикальной полимеризации виниловых мономеров: явление полицентровости, признаки наличия «живущих» центров роста цепи, образование полимерных продуктов с повышенным уровнем молекулярных масс. Эти представления могут быть использованы для разработки новых высокоэффективных катализаторов, а также подбора условий проведения полимеризационного процесса для синтеза полимеров с заранее заданными свойствами.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на Первой Всероссийской школе-конференции «Молодые учёные – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность» (г. Иваново, 2005 г.), Четвертой Всероссийской научной Internet-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» (г. Уфа, 2005 г.), Первой Всероссийской конференции-школе «Высокорреакционные интермедиаты химических реакций» (г. Москва, 2006 г.), XIII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2006 г.), VI региональной школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых учёных

по математике, физике и химии (г. Уфа, 2006 г.), III Республиканской студенческой научно-практической конференции (г. Уфа, 2006 г.), III школьно-семинаре «Квантовохимические расчёты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (г. Иваново, 2007 г.), XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007» – Химия (г. Москва, 2007 г.)

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 5 статей и тезисы 9 докладов.

Объем работы. Диссертационная работа изложена на 140 страницах, содержит 5 таблиц, 41 рисунок. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы (108 наименований).

Автор от всего сердца благодарит академика РАН Монакова Юрия Борисовича за полезные советы, помощь и поддержку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

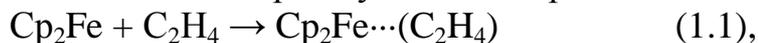
1. Модельная система «ферроцен – этилен – метильный радикал»

1.1. Моделирование взаимодействия ферроцена с мономером

Расчёты проводили в программе GAMESS методом B3LYP/6-31G(d,p) и в программе Priroda методом PBE/3z. Оба метода учитывают корреляцию электронов на уровне теории функционала плотности.

Для теоретического исследования комплексно-радикальной полимеризации стирола и ММА в присутствии ферроцена (Cp_2Fe , Cp – цикlopентадиенил) была выбрана упрощённая модельная система. Сначала были изучены возможности комплексообразования на модельной системе «ферроцен – этилен – метильный радикал».

Квантовохимическим моделированием процесса взаимодействия ферроцена с этиленом обнаружены две стабильные структуры (**1a** и **1b**) состава $\text{Cp}_2\text{Fe}\cdots(\text{C}_2\text{H}_4)$, незначительно различающиеся по энергии. На рис. 1.1 показано строение комплекса с наиболее низкой энергией (межатомные расстояния приведены в Å). Энергии образования комплексов (ΔE) **1a** и **1b**, рассчитанные в виде разности полных энергий участников реакции



составляют 160 и 161 кДж/моль, соответственно.

Из рисунка 1.1 видно, что при вхождении молекулы этилена в координационную сферу атома железа происходит искажение в цикlopентадиенильных кольцах: один из Cp-лигандов смещается, «уступая» два координационных места для p -электронных облаков $\text{C}=\text{C}$ связи, и координируется по атому Fe уже в виде π -аллильной (трёхэлектронной, η^3 -Cp) системы.

Достаточно большая эндотермичность реакции образования комплекса Cp_2Fe с мономером (1.1) говорит о низкой термодинамической вероятности протекания такого процесса. Однако, учитывая высокую концентрацию мо-

номера, можно допустить, что такие комплексы всё же будут образовываться в некотором количестве.

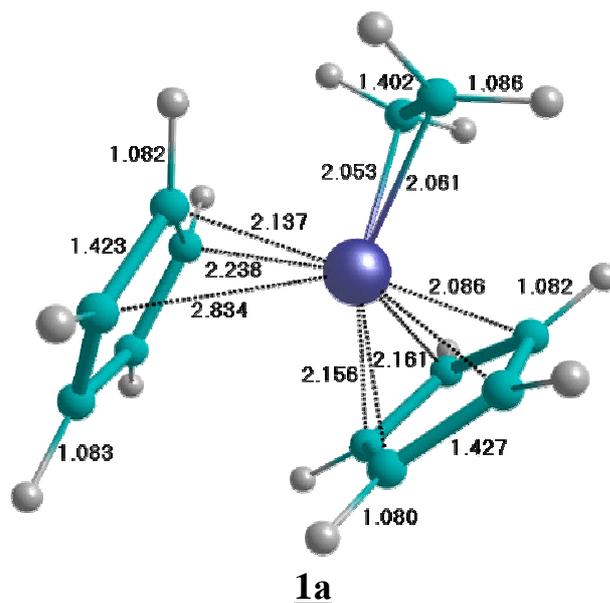
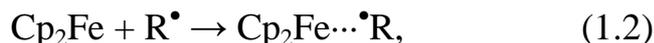


Рис. 1.1. Комплекс ферроцена с молекулой этилена $\text{Cp}_2\text{Fe}\cdots(\text{C}_2\text{H}_4)$.

1.2. Моделирование взаимодействия ферроцена с радикалом роста

В литературе высказывались предположения о том, что ферроцен не вступает во взаимодействие со свободными радикалами. Однако имеющиеся экспериментальные данные указывают на возможность наличия комплексно связанных с ферроценом радикалов роста. Полагают, что комплексно-связанные радикалы могут образовываться как за счёт взаимодействия свободных радикалов роста с металлоценом, так и за счёт распада ПБ в координационной сфере ферроцена. Для выяснения того, насколько вероятно протекание реакции



которая играет важную роль в схеме комплексно-радикальной полимеризации, было проведено квантовохимическое моделирование процесса взаимодействия ферроцена со свободным радикалом. Найдены две стабильные структуры состава $\text{Cp}_2\text{Fe}\cdots(\text{C}^\bullet\text{H}_3)$ (**3a** и **3b**), различающиеся способом ориентации циклопентадиенильных колец по атому железа; на рис. 1.2 показано строение комплекса с меньшей энергией. Тепловые эффекты образования комплексов **3a** и **3b** составляют 37 и 55 кДж/моль. Неспаренный электрон в этих комплексах локализован на атоме железа.

Таким образом, моделированием взаимодействия ферроцена со свободным радикалом показана принципиальная возможность протекания реакции (1.2), которой отводится важная роль в процессе КРП. Факт локализации неспаренного электрона на атоме железа доказывает возможность формирования «живущих» центров роста при полимеризации стирола в присутствии ферроцена, что ранее неоднократно предполагалось в экспериментах. Также необходимо отметить, что реакция комплексообразования ферроцена и радикала роста требует небольших энергетических затрат. Если учесть, что поли-

меризацию проводят при энергетическом воздействии (нагревание или УФ-облучение), которое облегчает преодоление активационных барьеров, то можно заключить, что такой путь образования комплексных АЦ вполне вероятен.

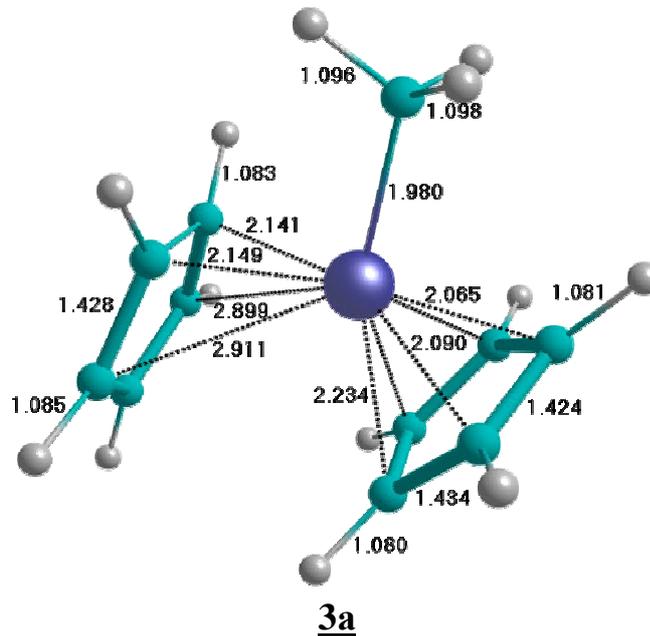
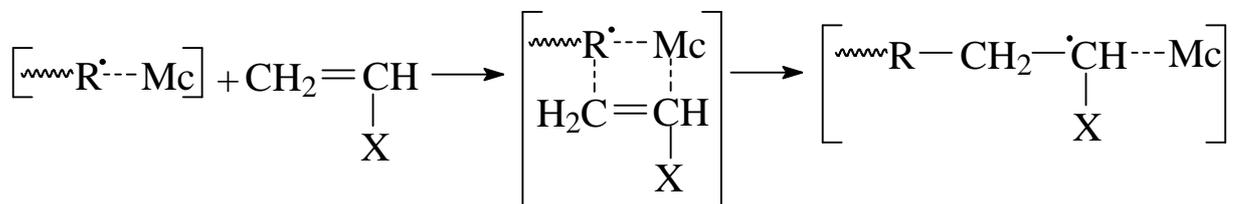
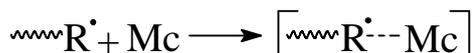


Рис. 1.2. Комплекс ферроцена с метильным радикалом $\text{Cp}_2\text{Fe}\cdots(\cdot\text{CH}_3)$.

1.3. Моделирование образования активного центра комплексно-радикальной полимеризации

В работах, посвящённых комплексно-радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии ферроцена, предполагается, что рост цепи происходит в результате внедрения мономера по лабильной связи $\text{Cp}_2\text{Fe}\cdots\cdot\text{R}$ с образованием нового координационно связанного с ферроценом макрорадикала (рис. 1.3).

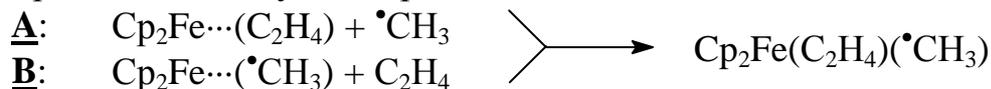


Mc – металлоцен

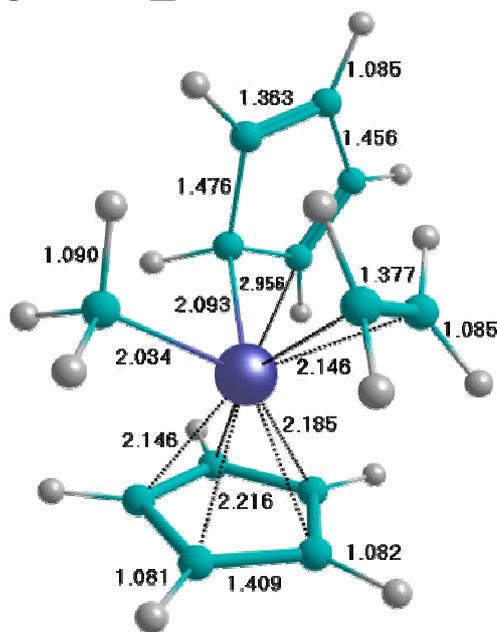
Рис. 1.3. Предполагаемая схема роста цепи по механизму КРП¹.

¹ Прокудина Е.М. Координационно-радикальная полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценов // Дисс... канд. хим. наук. - Уфа: Ин-т органической химии Уфимского науч. центра РАН. – 2004. – 114 с.

В приближении B3LYP/6-31G(d,p) определено строение активного центра состава $\text{Cr}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)(\cdot\text{CH}_3)$ (рис. 1.4), который может образоваться в результате протекания следующих реакций:

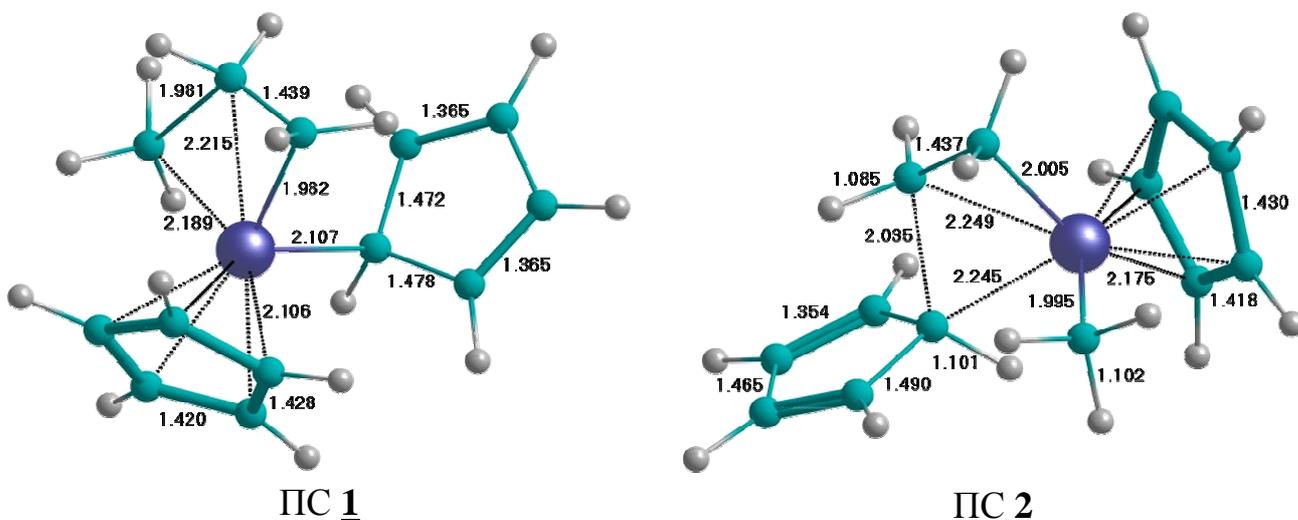


Тепловой эффект реакции A составляет -119 кДж/моль, реакции B – +4 кДж/моль. Однако если учесть, что образование комплексно связанного радикала гораздо более вероятно, чем образование комплекса ферроцена с мономером, очевидно, что зарождение АЦ комплексно-радикальной полимеризации происходит по реакции B.



4

Рис. 1.4. Модель предполагаемого активного центра комплексно-радикальной полимеризации $\text{Cr}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)(\cdot\text{CH}_3)$.



ПС 1

ПС 2

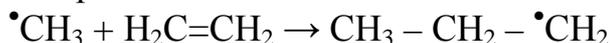
Рис. 1.5. Переходные состояния реакций внедрения мономера в активном центре $\text{Cr}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)(\cdot\text{CH}_3)$.

Из рисунка 1.4 видно, что в АЦ **4** есть два возможных пути протекания реакции роста цепи: молекула мономера в принципе может внедряться не только по связи Fe–(σ- $\dot{\text{C}}\text{H}_3$), но и по связи Fe–(σ-Cp) в (η^2 -Cp)-лиганде. Были смоделированы две возможные реакции внедрения этилена по связи железо – углерод (переходные состояния этих реакций – ПС **1** и ПС **2** – показаны на рис. 1.5). Протекание реакции по первому пути требует энергии активации ($E_{\text{акт}}$) 66, а по второму – 92 кДж/моль. Таким образом, при наличии в системе АЦ типа **4** главным каналом образования полимера является первая реакция.

1.4. Сопоставление активационных барьеров реакций роста цепи по свободно-радикальному и комплексно-радикальному механизмам

В экспериментальных работах неоднократно высказывалось предположение о том, что в присутствии ферроцена рост цепи протекает параллельно по двум механизмам: свободно-радикальному и комплексно-радикальному.

Рассчитанная $E_{\text{акт}}$ реакции роста цепи по свободно-радикальному механизму для модели элементарного акта



составляет 28 кДж/моль (отметим, что экспериментально найденная величина $E_{\text{акт}}$ такой реакции составляет 31 кДж/моль), что ниже найденных в данной работе значений $E_{\text{акт}}$ роста цепи на комплексно связанных с ферроценом радикалах роста. С точки зрения теории идеальной реакционной способности комплексно связанный радикал, действительно, должен быть менее активным по сравнению с таким же радикалом, не связанным в комплекс, поскольку при комплексообразовании происходит дополнительная делокализация неспаренного электрона. Таким образом, показано, что для вовлечения менее активного «закомплексованного» радикала в реакцию роста необходима большая энергия активации.

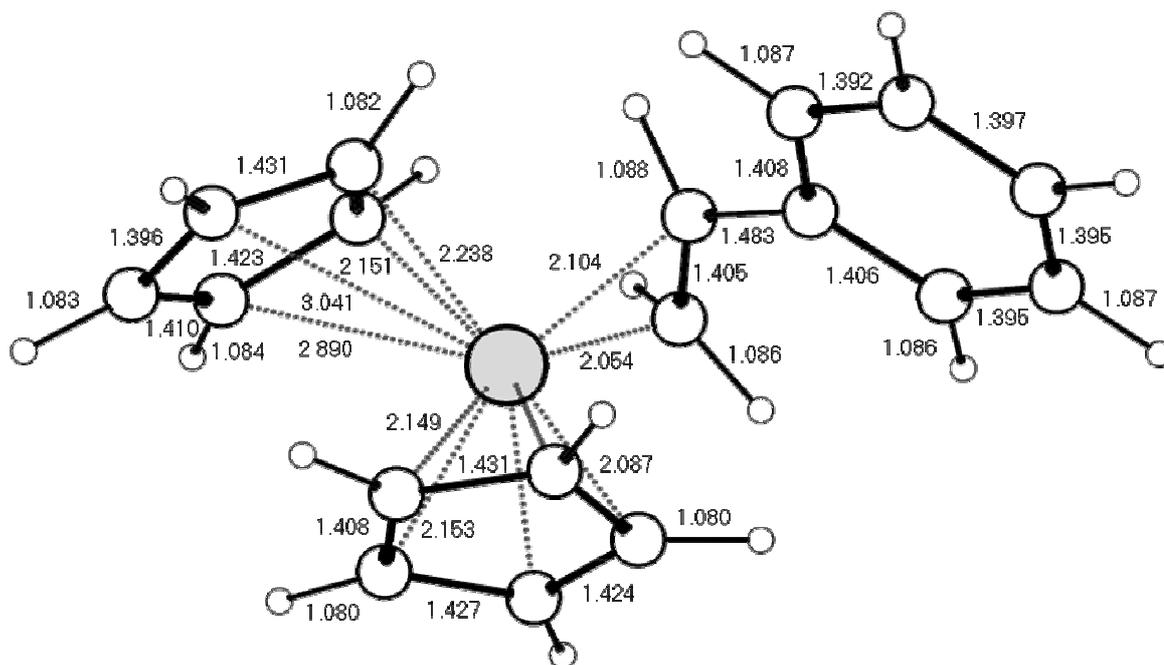
2. Модельная система «ферроцен – стирол – полистирольный радикал»

2.1. Комплексообразование ферроцена со стиролом

Исследование модельной системы «ферроцен – этилен – метильный радикал» показало принципиальную возможность протекания КРП. Поэтому на следующей стадии исследования было изучено взаимодействие ферроцена с полистирольным радикалом $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-Ph}$ (где конец растущей цепи представлен метильным радикалом) и со стиролом.

Квантово-химическое моделирование образования комплекса Cp_2Fe со стиролом привело к обнаружению четырёх стабильных структур состава 1:1, различающихся между собой способом ориентации циклопентадиенильных колец по атому Fe, а также положением фенильной группы относительно Cp-колец. На рис. 2.1 показано строение наиболее энергетически выгодного комплекса (**s-1**). Значения тепловых эффектов реакций образования комплексов ферроцен–стирол лежат в интервале 173÷195 кДж/моль. Высокие значения ΔE указывают на то, что такие комплексы будут образовываться в реакционной смеси в крайне низкой концентрации. Действительно, в литературных

источниках отмечалось, что спектрально не удалось установить факт образования комплексов металлоцен – стирол.

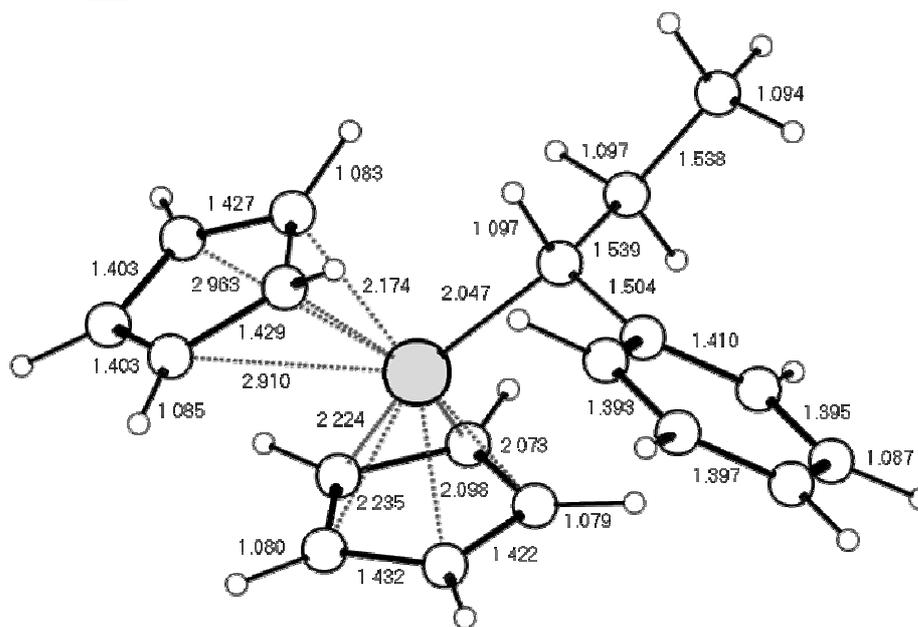


s-1

Рис. 2.1. Строение комплекса ферроцена с молекулой стирола.

2.2. Комплексообразование ферроцена с полистирольным радикалом

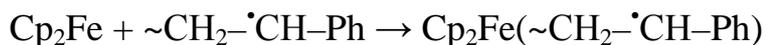
Исследование ППЭ реакции ферроцена с полистирольным радикалом роста $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-Ph}$ позволило обнаружить 4 конформации комплекса. Тепловые эффекты их образования лежат в интервале 118÷158 кДж/моль. Очевидно, радикальные комплексы несколько прочнее соответствующих комплексов с мономером. На рис. 2.2 показано строение комплекса с наименьшей энергией (**s-5**).



s-5

Рис. 2.2. Строение комплекса ферроцена с полистирольным радикалом.

Судя по высоким значениям ΔE , протекание реакции комплексообразования ферроцена с полистирольным радикалом напрямую (т.е. по реакции (1.2):



в условиях вещественного инициирования маловероятно (однако такая реакция вполне может иметь место при фотоинициировании). Этот факт указывает на то, что должен существовать некий менее затратный путь образования комплексно связанных с ферроценом полистирольных радикалов роста. В противном случае в условиях вещественного инициирования доля комплексных АЦ по сравнению со свободными радикалами была бы слишком мала, и, следовательно, их влияние на процесс не было бы заметным.

В литературных источниках фигурирует предположение о том, что при использовании иницирующей системы Cp_2Fe – ПБ комплексно связанные с ферроценом радикалы образуются на стадии инициирования в процессе взаимодействия ферроцена и ПБ. Таким образом, вопрос о том, как именно происходит зарождение АЦ комплексно-радикальной полимеризации при вещественном инициировании, требует отдельного рассмотрения. Моделированию взаимодействия ферроцена и пероксида бензоила посвящён раздел 3.

2.3. Моделирование роста цепи полистирола по комплексно-радикальному механизму

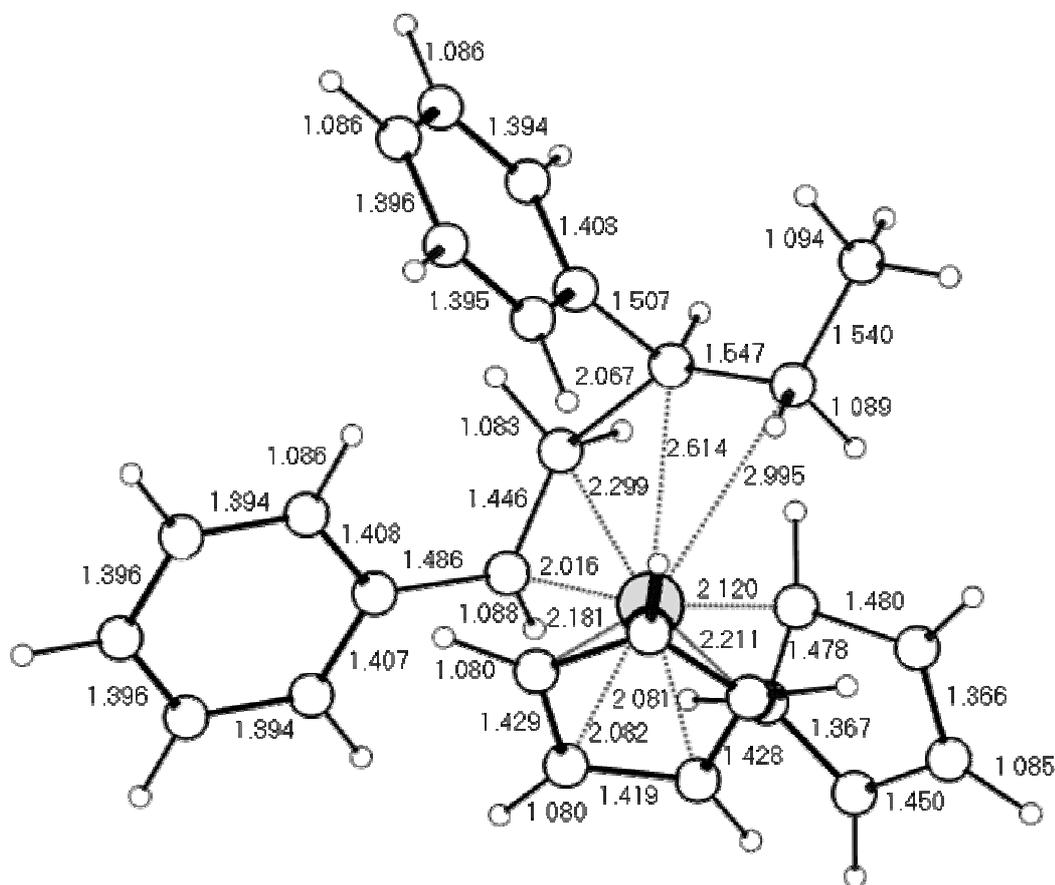
На модельной системе «ферроцен – этилен – метильный радикал» была показана возможность образования АЦ комплексно-радикальной полимеризации состава $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)(\dot{\text{C}}\text{H}_3)$. Квантово-химические расчёты показали, что в случае системы «ферроцен – стирол – полистирольный радикал» АЦ типа **4** не образуется в силу стерических препятствий (возможно, что обнаружить структуру такого комплекса не удалось в связи с несовершенством используемого метода). Однако существует вероятность внедрения стирола по связи $\text{Fe}-\dot{\text{R}}$ (где R – полистирольный радикал роста) из объёма реакционной смеси. Нами смоделирована такая реакция. На рис. 2.3 представлено строение её переходного состояния **ПС I**. Рассчитанная энергия активации такого процесса составила 146 кДж/моль. Структура **ПС I** характеризуется наличием одной отрицательной частоты в матрице Гессе, равной 273 см^{-1} и соответствующей колебанию образующейся С–С-связи.

Рассчитанная для сравнения $E_{\text{акт}}$ роста цепи полистирола по свободно-радикальному механизму составила 36 кДж/моль (отметим, что экспериментально найденная величина составляет 31 кДж/моль). Таким образом, рост цепи полистирола на комплексно связанных с ферроценом радикалах роста должен протекать со значительно меньшей скоростью.

Полученные результаты позволяют объяснить некоторые особенности процесса полимеризации стирола в присутствии иницирующей системы ферроцен – ПБ.

Обнаруженный факт образования прочного комплекса между ферроценом и радикалом роста объясняет обнаруживаемые в экспериментах признаки наличия «живущих» центров роста цепи. Действительно, радикал, связан-

ный в комплекс, в силу стерических препятствий не может участвовать в реакциях обрыва цепи. Поэтому такой АЦ сохраняется на протяжении всего процесса полимеризации, чем можно объяснить конверсионное увеличение молекулярных масс. Бимодальный вид кривых распределения по кинетической неоднородности можно объяснить участием в элементарных актах роста цепи как свободных, так и комплексно связанных с ферроценом радикалов, что предполагалось в литературных источниках.



ПС I

Рис. 2.3. Переходное состояние реакции внедрения стирола по связи Fe–C в комплексе s-5.

Невозможность предварительной координации молекулы мономера перед её присоединением к комплексно связанному с ферроценом радикалу роста позволяет объяснить отсутствие стереорегулирования при полимеризации стирола в присутствии ферроцена.

Ввиду энергетической невыгодности протекания реакции связывания полистирольных радикалов в комплекс логично предположить, что в исследуемой нами полимеризационной системе зарождение АЦ комплексно-радикальной полимеризации в случае вещественного инициирования происходит не по реакции (1.2), а при взаимодействии ферроцена, ПБ и, возможно, молекул мономера. Однако при фотоиницировании образование комплексных АЦ по реакции (1.2) вполне вероятно.

Для получения более точных сведений о способе образования комплексно связанных с ферроценом радикалов при вещественном иницировании

необходимо рассмотреть взаимодействие ферроцена и ПБ – стадию иницирования.

3. Взаимодействие ферроцена с пероксидом бензоила

3.1. Энергетические параметры взаимодействия ферроцена с пероксидом бензоила

Механизм образования радикалов при использовании иницирующей системы ферроцен – пероксид бензоила до конца не выяснен. В литературе сообщалось, что ферроцен образует с ПБ комплекс с переносом заряда (КПЗ), стабильный в ацетонитриле в интервале температур от -20 до $+20^\circ\text{C}$, который при температуре $> 20^\circ\text{C}$ вследствие быстро протекающего одноэлектронного переноса предположительно распадается по схеме



и иницирует полимеризацию метилметакрилата. Оценка теплового эффекта реакции (3.1) с учётом кулоновского взаимодействия заряженных частиц приводит к величине более 100 кДж/моль, что указывает на то, что такой путь образования свободных радикалов крайне маловероятен.

На основании экспериментальных данных в литературе высказывалось предположение о том, что ПБ распадается в координационной сфере ферроцена, в результате чего образуются комплексно связанные радикалы. Видимо, этот процесс можно представить в виде



Таким образом, механизм радикалообразования при использовании иницирующей системы ферроцен – ПБ до конца не ясен. Поэтому было проведено моделирование взаимодействия ферроцена с пероксидом бензоила. На диаграмме (рис. 3.1) показан рассчитанный в приближении РВЕ/3z энергетический профиль взаимодействия Cp_2Fe и ПБ.

Найдено, что ферроцен может образовывать комплекс с ПБ (на диаграмме он обозначен как *комплекс 1*) за счёт взаимодействия одной из карбонильных групп пероксида с атомом железа. Расстояние Fe–O составляет 1.946 \AA ; в Cr-кольцах происходит небольшое искажение. Как видно из диаграммы, образование *комплекса 1* требует значительных энергетических затрат (поэтому можно заключить, что он будет образовываться в очень малых количествах, и следовательно, не будет оказывать какого-либо заметного влияния на процесс).

Также была найдена структура ван-дер-ваальсова комплекса $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{PhCOO})_2$, на диаграмме он обозначен как *комплекс 2*, а его строение приведено на рис. 3.2.

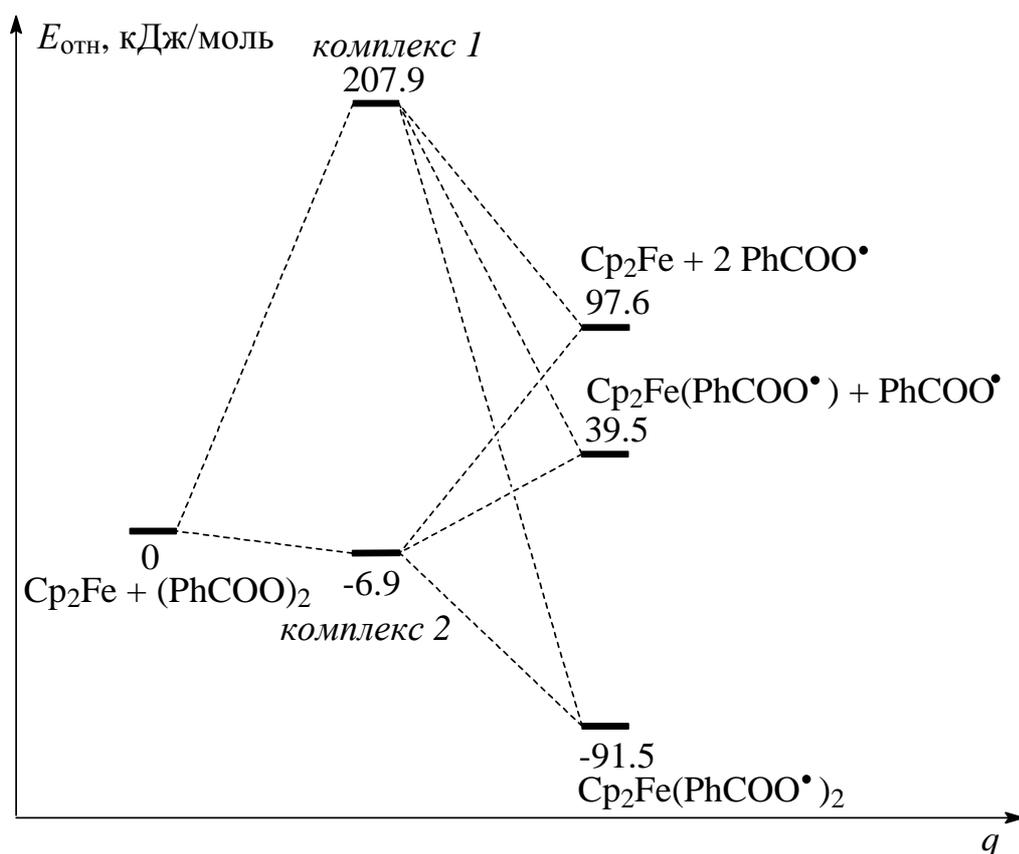


Рис. 3.1. Энергетическая диаграмма взаимодействия ферроцена с ПБ.

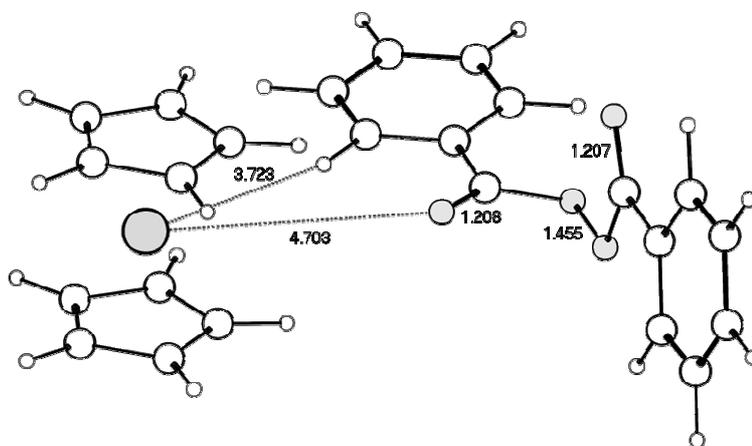
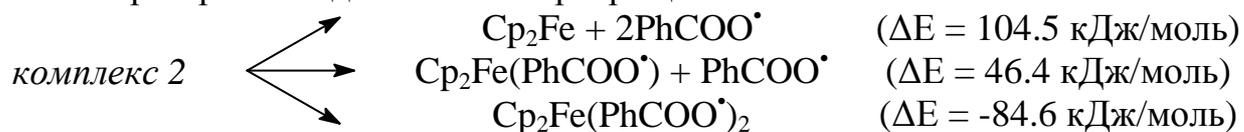


Рис. 3.2. Ван-дер-ваальсов комплекс (комплекс 2) $Cr_2Fe \cdots (PhCOO)_2$.

Образование *комплекса 2*, судя по величине изменения относительной энергии, энергетически выгодно. Поэтому можно предположить, что изначально ферроцен образует с пероксидом бензоила *комплекс 2*, который затем может претерпевать дальнейшие превращения:



Видно, что с наибольшей вероятностью *комплекс 2* превращается в комплекс $Cr_2Fe(PhCOO^\bullet)_2$, в котором два бензоилокисильных радикала связаны с атомом железа – строение этого комплекса показано на рисунке 3.3.

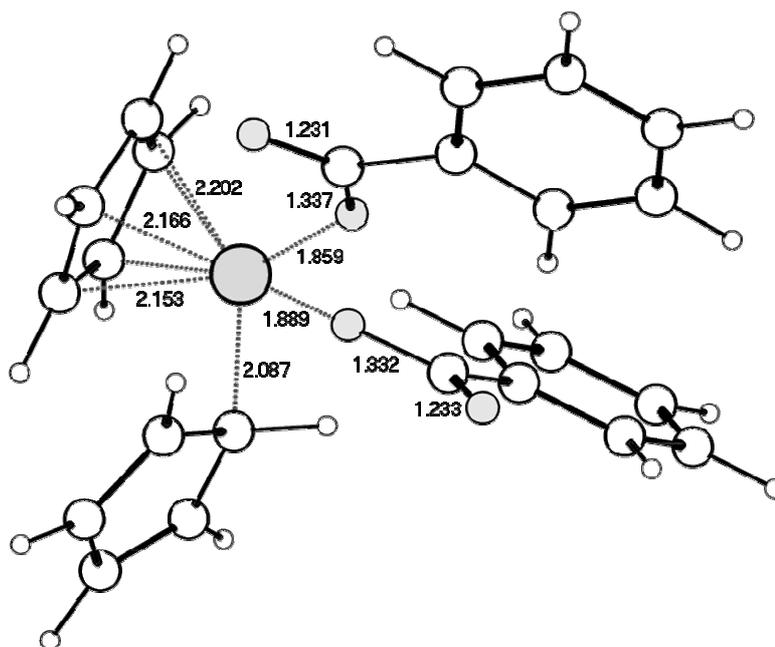


Рис. 3.3. Комплекс с переносом заряда $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{PhCOO})_2$.

Величина заряда на ферроцене в комплексе $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{PhCOO})_2$ (согласно данным NBO-анализа) составляет +1.202; на PhCOO-группах имеются отрицательные заряды, равные -0.621 и -0.581. Отметим, что этот КПЗ находится в триплетном состоянии – судя по значениям спиновой плотности, на атоме железа локализованы 2 неспаренных электрона. В литературе высказывалось предположение, что ферроцен образует с ПБ парамагнитный КПЗ, в состав которого входит катион ферроцена. Таким образом, литературные данные согласуются со строением КПЗ, установленным нами при помощи квантово-химических расчётов.

Таким образом, при взаимодействии ферроцена с ПБ образуется стабильный комплекс, представляющий собой два радикала, комплексно связанных с ферроценом. Высвобождение радикалов из такого комплекса требует больших затрат энергии. Даже для осуществления реакции (3.2), приводящей к образованию одного свободного и одного «закомплексованного» радикала, необходимо преодоление барьера не менее 131.0 кДж/моль. Поэтому очевидно, что сам по себе комплекс ферроцена с ПБ не может быстро генерировать радикалы, необходимые для протекания полимеризации, и реакция (3.2) не может быть ответственна за повышение скорости иницирования.

Для протекания полимеризационного процесса необходимо наличие свободных радикалов R^\bullet , или «закомплексованных» радикалов $\text{Cp}_2\text{Fe-R}^\bullet$, однако, как показывают расчёты, ни те, ни другие не образуются с достаточной скоростью при распаде комплекса ферроцена с ПБ. Поэтому мы предположили, что генерирование таких радикалов из КПЗ происходит с участием молекул мономера (раздел 3.3.1).

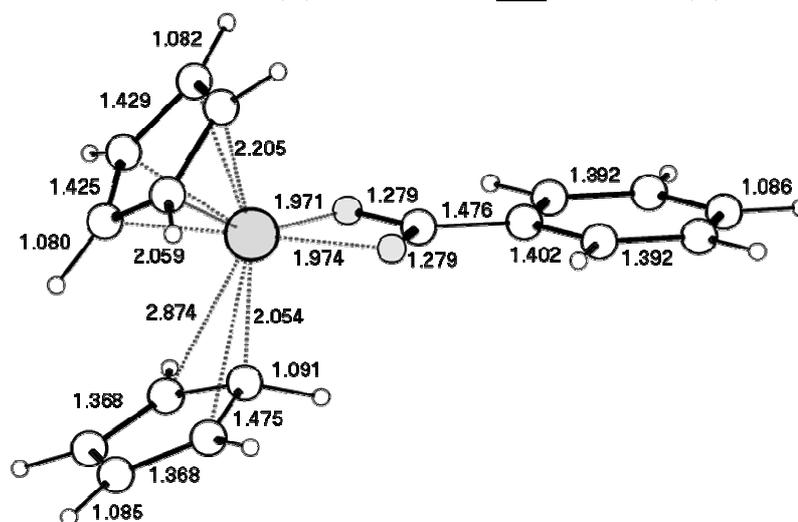
3.2. Энергетические параметры взаимодействия ферроцена с радикалами, образующимися при распаде пероксида бензоила

Распад ПБ, протекающий без участия ферроцена, приводит к образованию свободных бензоилокисильных радикалов. Поэтому вторым возможным маршрутом (после распада КПЗ) образования комплексно связанных с ферроценом радикалов $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{PhCOO}^\bullet)$ может являться прямая реакция между Cp_2Fe и PhCOO^\bullet :



В литературе утверждается, что ферроцен не взаимодействует с радикалами, образующимися при распаде ПБ. Однако результаты расчётов свидетельствуют о том, что протекание такой реакции энергетически очень выгодно. Следовательно, ферроцен эффективно связывает радикалы, образующиеся при распаде ПБ. Однако вероятность протекания такой реакции снижается в силу конкуренции между ферроценом и мономером: концентрация мономера значительно превышает концентрацию ферроцена.

При помощи квантово-химических расчётов было найдено 2 стабильных комплекса состава $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{PhCOO}^\bullet)$ – x-1 и x-2: строение комплекса с меньшей энергией (x-1) показано на рис. 3.4. Рассчитанные величины изменения энергии ΔE реакции взаимодействия ферроцена с радикалом, образующимся при распаде ПБ, составляют -58.1 кДж/моль для x-1 и -44.5 кДж/моль для x-2.



x-1

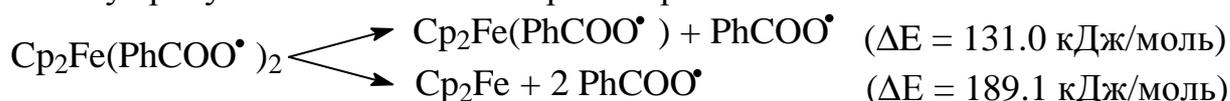
Рис. 3.4. Комплекс ферроцена с бензоилокисильным радикалом.

3.3. Предполагаемый механизм зарождения АЦ комплексно-радикальной полимеризации стирола в случае использования иницирующей системы ферроцен – пероксид бензоила

3.3.1. Взаимодействие молекулы мономера с комплексом ферроцен – пероксид бензоила

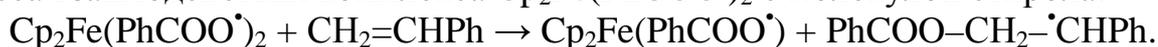
Квантово-химическое исследование взаимодействия молекул ферроцена и ПБ показало, что между ними с высокой скоростью образуется комплекс $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{PhCOO}^\bullet)_2$, который является стационарной точкой на ППЭ. Причём глубина минимума на ППЭ (-91.5 кДж/моль) свидетельствует о том, что са-

мопроизвольное образование радикалов из этого КПЗ затруднительно, поскольку требует значительных затрат энергии:



Мы предположили, что молекула мономера может атаковать такой комплекс, т.е. принимать участие в процессе генерирования радикалов и, возможно, облегчать его.

В приближении РВЕ/3z определены энергетические характеристики процесса взаимодействия комплекса $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{PhCOO}^\bullet)_2$ с молекулой стирола:



На рис. 3.5 приведена схема этой реакции.

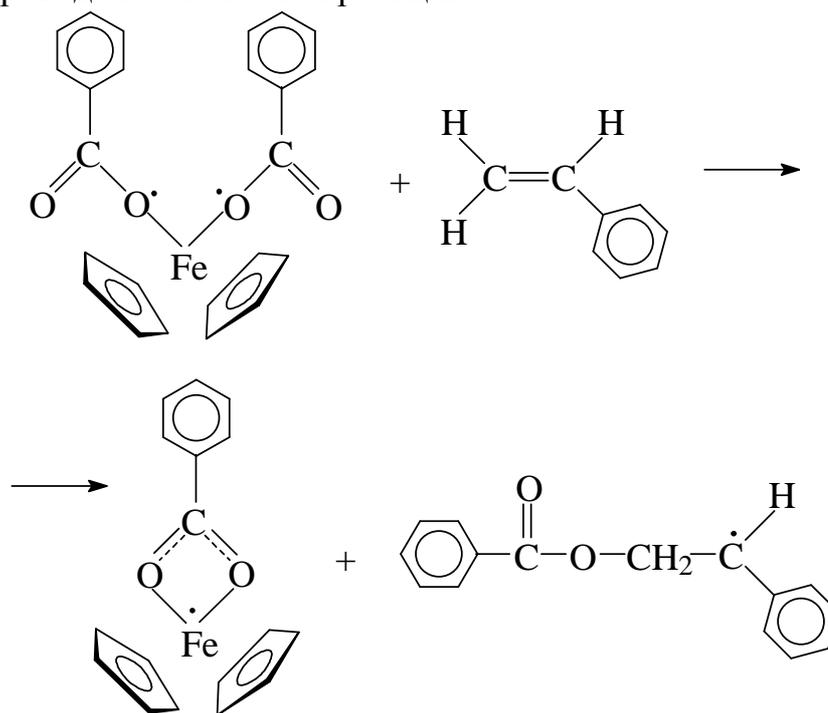


Рис. 3.5. Схема взаимодействия КПЗ с молекулой мономера.

При участии мономера процесс образования радикалов из КПЗ имеет небольшое значение ΔE (22.2 кДж/моль), что свидетельствует о том, что в присутствии мономера комплекс $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{PhCOO}^\bullet)_2$ действительно легко образует свободный первичный полистирольный радикал, а также комплексно связанный бензоилокисьный радикал.

3.3.2. Взаимодействие молекулы мономера с комплексом ферроцен – бензоилокисьный радикал

В рамках представлений о КРП активным центром полимеризации должен быть полистирольный радикал, связанный с ферроценом. Как было показано выше, комплексообразование углеродцентрированного полистирольного радикала с ферроценом является затруднительным с энергетической точки зрения. Образование же кислородцентрированных бензоилокисьных радикалов, комплексно связанных с ферроценом – легко протекающий процесс. Поэтому мы предположили, что образование АЦ комплексно-радикальной

полимеризации может происходить при взаимодействии $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{PhCOO}^\bullet)$ с мономером.

Квантово-химическое моделирование такого процесса показало, что он действительно приводит к образованию комплексного АЦ и является менее энергетически затратным, чем прямая реакция между ферроценом и углерод-центрированным полистирольным радикалом. При помощи сканирования ППЭ реакции между стиролом и комплексом $\text{Cp}_2\text{Fe}\cdots\text{PhCOO}^\bullet$ было обнаружено, что сначала они образуют тройной комплекс состава ферроцен – PhCOO^\bullet – стирол (обозначен как **f-r-s**), причём ΔE такой реакции составляет 46.2 кДж/моль. Затем происходит внедрение стирола по связи Fe–O. На рис. 3.6 приведена схема этого процесса образования активного центра КРП.

Смоделирована реакция внедрения стирола в комплексе **f-r-s** по связи железо – кислород. Энергия активации такой реакции составляет 91.1 кДж/моль. В результате такого внедрения образуется активный центр $\text{Cp}_2\text{Fe}\cdots\text{R}^\bullet$, на котором, очевидно, и происходит дальнейший рост цепи.

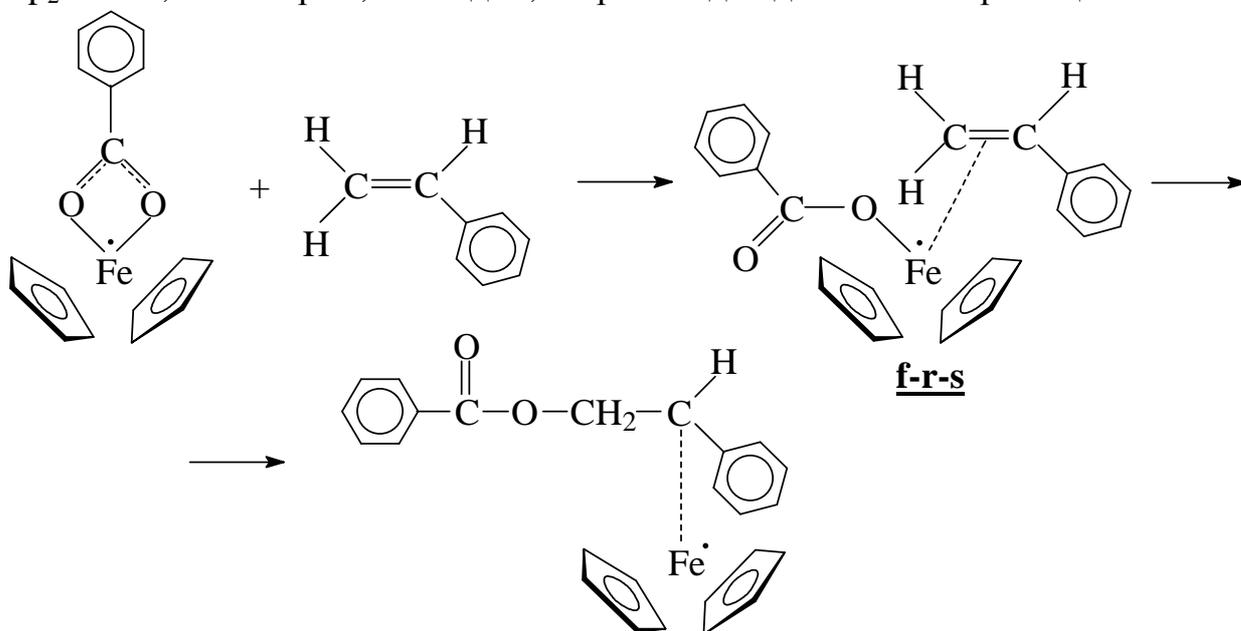


Рис. 3.6. Предполагаемая схема зарождения активного центра КРП стирола в присутствии иницирующей системы ферроцен – ПБ.

4. Модельная система «ферроцен – ММА – ПММА-радикал»

4.1. Комплексообразование ферроцена с метилметакрилатом

В молекуле ММА помимо связи $\text{C}=\text{C}$, которая может образовывать π -комплекс с атомом железа, имеется также карбонильная группа. Поэтому нами было рассмотрено 3 типа комплексов Cp_2Fe –ММА. Первый тип – комплексы, где мономер координируется по атому железа $\text{C}=\text{C}$ связью. Второй тип – координация карбонильной группой. Третий – одновременное взаимодействие обеих функциональных групп с атомом железа. Значения рассчитанных тепловых эффектов реакций образования таких комплексов лежат в интервалах: 187÷214, 185÷211 и 215÷257 кДж/моль, соответственно. На рис 4.1 схематично показано строение каждого типа комплексов.

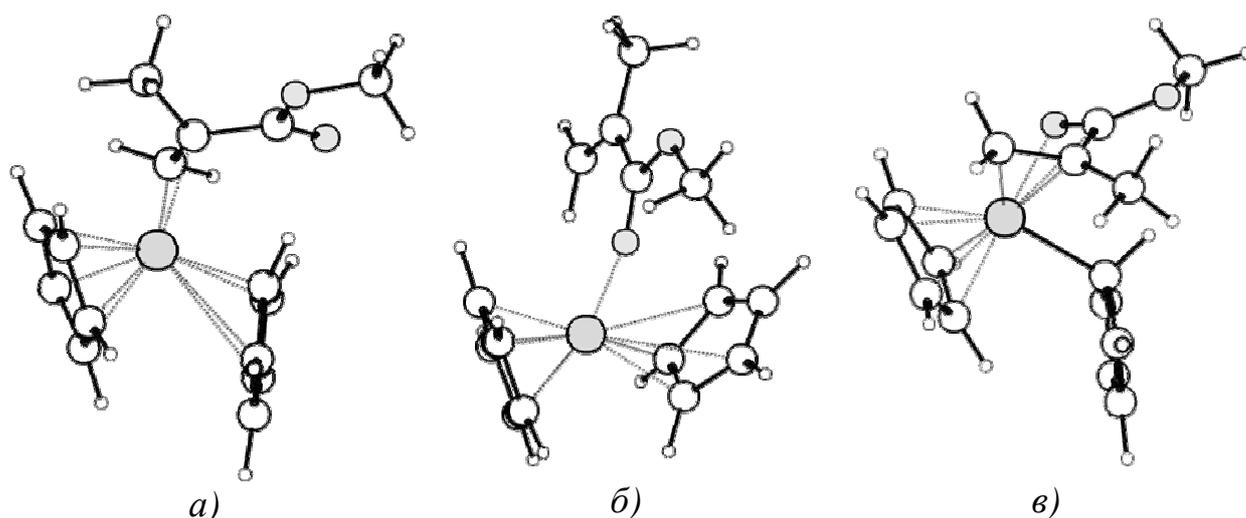
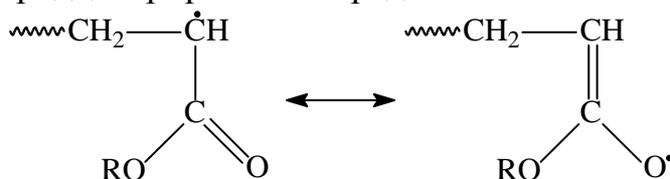


Рис. 4.1. Различные способы координации молекулы MMA по атому железа ферроцена: *a)* – взаимодействие C=C-связи с Fe; *б)* – координация карбонильной группой; *в)* – одновременное взаимодействие обеих функциональных групп с Fe.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что комплексы ферроцена с молекулами MMA будут образовываться в крайне малых количествах. Тот факт, что комплексообразование ферроцена с MMA требует больших энергетических затрат, позволяет объяснить имеющиеся в литературе сведения о том, что зафиксировать комплексы Cr_2Fe с MMA при помощи спектральных методов не удаётся. Очевидно, концентрация комплексно связанных с ферроценом молекул MMA слишком мала для того, чтобы можно было спектрально обнаружить комплексообразование.

4.2. Комплексообразование ферроцена с полиметилметакрилатным радикалом

В качестве модели полиметилметакрилатного радикала взят радикал $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$. Аналогично молекулярным комплексам, в случае ПММА-радикалов также возможно образование трёх типов комплексов с ферроценом. Комплексам первого типа соответствует координация атома углерода, имеющего неспаренный электрон, по атому железа. Известно, что макрорадикалам метакрилатов свойственно состояние, типичное для аллильных радикалов, т.е. делокализация реакционного центра с образованием как углерод-, так и кислородцентрированных радикалов:



Поэтому второму типу комплексов отвечает взаимодействие атома кислорода с атомом железа. Третий тип – одновременное взаимодействие атомов $\dot{\text{C}}$ и O с атомом Fe. Как показали расчёты, комплексы второго типа образуются с максимальной вероятностью. Так, тепловой эффект реакции образования комплекса **m-9a**, приведённого на рис. 4.2, составляет 108 кДж/моль.

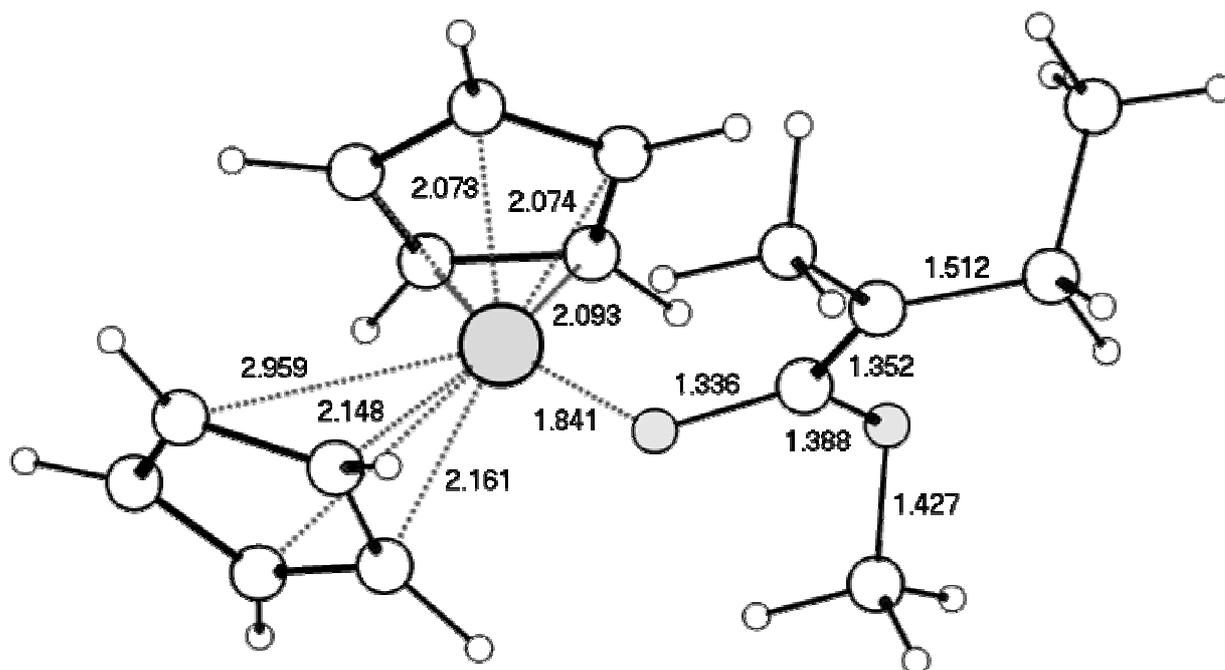
**m-9a**

Рис. 4.2. Комплекс ферроцена с полиметилметакрилатным радикалом, образованный за счёт взаимодействия атома кислорода с атомом железа.

4.3. Реакция роста цепи полиметилметакрилата по координационно-радикальному механизму

Результаты квантово-химического исследования процессов комплексообразования ферроцена с молекулами MMA и с ПММА-радикалами свидетельствуют о том, что АЦ роста ПММА должен содержать мономер и радикал, координированные по атому металла атомами кислорода. Таким образом, предлагаемая в литературе схема роста цепи полиметилметакрилата (рис. 1.3) вряд ли реализуется. Рассчитанная величина энергии активации такой реакции роста цепи составила 171 кДж/моль, что также свидетельствует о том, что такой механизм роста цепи вряд ли может иметь место.

Наиболее вероятным активным центром комплексно-радикальной полимеризации MMA является комплекс, приведённый на рис. 4.3. Тепловой эффект реакции образования такого комплекса ($\text{Cp}_2\text{Fe}\cdots \text{R}^\bullet + \text{MMA}$) составляет -23 кДж/моль.

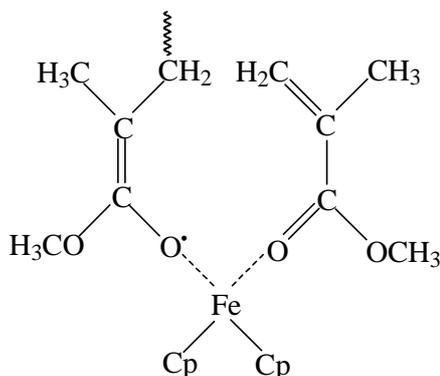


Рис. 4.3. Наиболее вероятный активный центр комплексно-радикальной полимеризации MMA в присутствии ферроцена.

ВЫВОДЫ

1. Методами теории функционала плотности проанализирован комплексно-радикальный механизм полимеризации виниловых мономеров в присутствии ферроцена, определено строение важнейших интермедиатов и предложена наиболее вероятная схема процесса. На примере стирола, метилметакрилата и модельного олефина – этилена показано, что ферроцен, образуя комплексы со свободными радикалами, оказывает влияние на основные стадии полимеризационного процесса: инициирование, рост и обрыв полимерной цепи.

2. Установлено строение комплексов ферроцена с радикалами роста. Полистирольный радикал координируется по атому Fe атомом C, имеющим неспаренный электрон. Полиметилметакрилатный радикал с наибольшей вероятностью образует связь с атомом Fe через атом кислорода карбонильной группы. Определено строение комплексов ферроцена с мономерами – стиролом и метилметакрилатом. В случае стирола комплексообразование происходит за счёт координации C=C-связи по атому Fe. С молекулой метилметакрилата комплексообразование происходит при взаимодействии карбонильной группы с атомом железа ферроцена. Показано, что образование вышеперечисленных комплексов требует значительных энергетических затрат. Это указывает на прямое взаимодействие ферроцена со свободными радикалами роста только в условиях мощного энергетического воздействия, например, при фотоиницировании.

3. В случае вещественного инициирования установлено, что взаимодействие ферроцена с пероксидом бензоила приводит к образованию стабильного триплетного комплекса с переносом заряда, в котором происходит перенос заряда (~1.2 а.е.) с ферроцена на два бензоилокисильных фрагмента (~ по 0.6 а.е.). Избыточная спиновая плотность локализована на атоме железа. На стадии инициирования осуществляется взаимодействие комплекса с переносом заряда и мономера, приводящее в конечном счёте к образованию активных центров полимеризации.

4. Определены структуры переходных состояний реакций роста цепи полистирола и полиметилметакрилата по комплексно-радикальному механизму. Рассчитаны активационные барьеры этих реакций. Показано, что в приближении B3LYP/6-31G(d, p) $E_{\text{акт}}$ роста цепи на комплексных активных центрах (146 и 171 кДж/моль соответственно для стирола и метилметакрилата) значительно превышает $E_{\text{акт}}$ роста на свободных радикалах (36 и 35 кДж/моль), что связано со стабилизацией (а следовательно, понижением активности) радикалов, связанных в комплекс.

5. Объяснены экспериментальные данные: признаки наличия «живущих» центров роста цепи и образование полимерных продуктов с повышенным уровнем молекулярных масс объясняются формированием комплексно связанных с ферроценом радикалов роста, которые в силу стерических препятствий не могут участвовать в реакциях обрыва. Распределение центров роста по кинетической неоднородности связано с наличием в полимеризационной системе как свободных, так и связанных в комплекс радикалов.

Основное содержание работы изложено в публикациях:

1. Фризен А.К., Хурсан С.Л., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. Квантово-химическое исследование активных центров комплексно-радикальной полимеризации непредельных соединений в присутствии ферроцена // Вестник Башкирского университета. – 2005. – № 3. – С. 31-34.
2. Фризен А.К., Хурсан С.Л. DFT исследование комплексообразования ферроцена с метилметакрилатом // Башкирский химический журнал. – 2006. – Т. 13, № 1. – С. 111-112.
3. Фризен А.К., Хурсан С.Л., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. Квантовохимический анализ комплексно-радикальной полимеризации в присутствии ферроцена // Химическая физика. – 2006. – Т. 25, № 8. – С. 68-76.
4. Фризен А.К., Хурсан С.Л. DFT исследование интермедиатов полимеризации метилметакрилата, катализируемой ферроценом // Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей. – Вып. XIII. – Ч. II. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН. – 2006. – С. 337-342.
5. Фризен А.К., Файрушин И.Р., Хурсан С.Л. DFT исследование комплексно-радикальной полимеризации стирола в присутствии ферроцена // VI региональная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых учёных по математике, физике и химии: сб. трудов. Том III. Химия. – Уфа: РИО БашГУ. – 2006. – С. 84-88.
6. Фризен А.К., Хурсан С.Л. Квантово-химическое исследование полимеризации непредельных соединений в присутствии ферроцена методом V3LYP/6-31G(d, p) // Тезисы докладов I Всероссийской школы-конференции «Молодые учёные – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность». – Иваново: Изд-во «Иваново». – 2005. – С.41-42.
7. Фризен А.К., Хурсан С.Л. Квантово-химическое исследование полимеризации этилена в присутствии ферроцена // Тезисы докладов четвертой Всероссийской научной Internet-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии. Уфа: ГИНТЛ «Реактив». – 2005. – С. 90.
8. Фризен А.К., Хурсан С.Л. DFT исследование интермедиатов полимеризации метилметакрилата, катализируемой ферроценом // Тезисы докладов четвертой Всероссийской научной Internet-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии. – Уфа: ГИНТЛ «Реактив». – 2005. – С. 91.
9. Фризен А.К., Хурсан С.Л. Квантово-химическое исследование интермедиатов полимеризации этилена в присутствии ферроцена // Тезисы докладов первой Всероссийской конференции-школы «Высокореакционные интермедиаты химических реакций». – М.: МГУ. – 2006. – С. 44.
10. Фризен А.К., Хурсан С.Л. DFT исследование интермедиатов полимеризации метилметакрилата, катализируемой ферроценом // Тезисы докладов XIII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Яльчик. Уфа: ИФМК УНЦ РАН. – 2006. – С. 260.

11. Фризен А.К., Файрушин И.Р., Хурсан С.Л. DFT исследование радикальной полимеризации стирола в присутствии ферроцена // Тезисы докладов VI региональной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых учёных по математике, физике и химии. – Уфа: РИО БашГУ. – 2006. – С. 226.
12. Файрушин И.Р., Фризен А.К. DFT исследование интермедиатов радикальной полимеризации стирола в присутствии ферроцена // Материалы III Республиканской студенческой научно-практической конференции. – Уфа: УГАЭС. – 2006. – С. 76-77.
13. Фризен А.К., Хурсан С.Л. Квантовохимическое исследование комплексно-радикальной полимеризации стирола в присутствии иницирующей системы ферроцен – пероксид бензоила // Материалы III школы-семинара «Квантовохимические расчёты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». – Иваново: Изд-во «Ивановский государственный университет». – 2007. – С. 218-222.
14. Фризен А.К., Хурсан С.Л. DFT исследование строения комплексов ферроцена со стиролом и полистирольным радикалом // Материалы XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007». Химия. – М.: МГУ. – 2007. – С. 103.