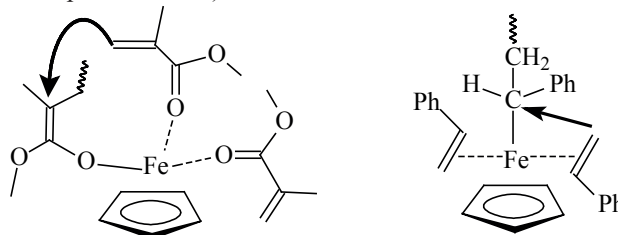


КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОЦЕНОВ

Галимуллин Р.Р., Фризен А.К., Сигаева Н.Н., Глухов Е.А., Колесов С.В.

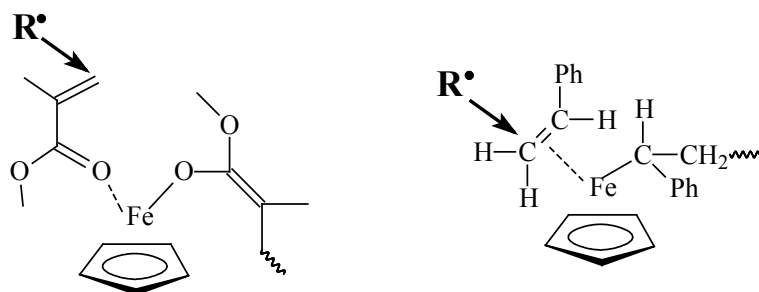
Уфимский институт химии УФИЦ РАН,
450054 г. Уфа, проспект Октября 69, e-mail: gip@anrb.ru

Ранее было показано, что металлоцены оказывают значительное влияние на процесс радикально инициируемой сополимеризации метилметакрилата и стирола.¹ Присутствие металлоценов в составе инициирующей системы влияло на состав, молекулярные массы и микроструктуру получаемых сополимеров, по сравнению с сополимерами, полученными инициированием только пероксидом бензоила. Это связывалось с формированием двух типов активных центров: свободно-радикальных и координационных, по аналогии с гомополимеризацией этих мономеров.^{2,3} В последнем случае с помощью квантово-химических расчетов была установлена возможность образования координационных центров и их строение. В частности, было показано, что координационные центры, формирующиеся при полимеризации стирола, имеют строение, отличное от строения активных центров, образующихся при полимеризации метилметакрилата (стрелками обозначены направления реакций координационного роста цепи⁴⁻⁶):



Поэтому возник вопрос о том, каким образом могут работать эти активные центры при сополимеризации метилметакрилата и стирола, при условии отсутствия гомополимеров в составе полимеризационной массы.¹ В связи с этим в данной работе были проведены квантово-химические расчеты с целью установления сценария процесса сополимеризации метилметакрилата и стирола, инициированной пероксидом бензоила в присутствии ферроцена. Было обнаружено, что в результате ряда превращений, включающих высвобождение радикала роста из комплекса, последующую координацию «чужого» мономера, а также реакций присоединения свободных радикалов к молекулам координированных по металлу мономеров возможна перестройка одного типа активного центра в другой.

Высокую вероятность имеют реакции образования сополимеров не в координационной сфере металла, как в случае координационного роста цепи гомополимера, а за счет присоединения радикалов по координированным мономерам, как показано на нижеприведенной схеме:



Литература

1. Сигаева Н.Н., Галимуллин Р.Р., Спирихин Л.В., Глухов Е.А., Колесов С.В. Высокомолек. соед., 2019, 61, 19.
2. Колесов С.В., Сигаева Н.Н., Глухов Е.А., Насибуллин И.И., Фризен А.К. Успехи современного естествознания, 2016, 3, 33.
3. Сигаева Н.Н., Фризен А.К., Насибуллин И.И., Ермолаев Н.Л., Колесов С.В. Высокомолек. соед., 2012, 54, 597.
4. Фризен А.К. Дис... докт. хим. наук. Уфа.: УФИХ РАН, 2016.
5. Friesen A.K., Ulitin N.V., Khursan S.L., Shiyan D.A., Tereshchenko K.A., Kolesov S.V. Mendeleev Communications, 2017, 27, 374.
6. Ulitin N.V., Tereshchenko K.A., Friesen A.K., Shiyan D.A., Takhautdinova A.V., Kolesov S.V., Khursan S.L. Int. J. Chem. Kinet., 2018, 50, 742.

Работа выполнена по программе ФНИ государственных академий на 2013 – 2020 г.г. (государственное задание АААА-А17-117011910026-3).