## МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ «ФЕРРОЦЕН – ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА» ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

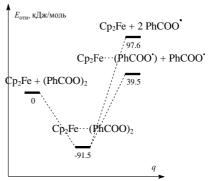
Фризен А.К., Хурсан С.Л.

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН

Использование инициирующей системы «ферроцен – пероксид бензоила» позволяет проводить комплексно-радикальную полимеризацию стирола с высокой начальной скоростью. Это связано с тем, что между ферроценом (Ср<sub>2</sub>Fe) и пероксидом бензоила (ПБ) образуется комплекс с переносом заряда (КПЗ). Механизм распада этого комплекса и его строение до сих пор не ясны. В настоящей работе при помощи квантовохимических расчетов, выполненных в программе «ПРИРОДА» методом РВЕ/3z, установлено строение КПЗ (показано на рисунке). Основное состояние комплекса – триплетное, он представляет собой Ср<sub>2</sub>Fe, связанный с двумя бензоилоксильными фрагментами. Суммарный заряд на ферроцене составляет +1.2 а.е., а на РhСОО-фрагментах по -0.6 а.е. Спиновая плотность на атоме Fe равна 1.686 а.е.

Пероксидная связь в данном комплексе отсутствует – расстояние между ближайшими атомами кислорода составляет 2.72 Å.





На диаграмме приведен рассчитанный энергетический профиль возможных реакций распада КПЗ. Видно, что генерация радикалов в результате мономолекулярного распада комплекса маловероятна в силу высокой эндотермичности реакций. В наименее затратном процессе требуется энергия 131 кДж/моль, что больше энергии диссоциации О-О связи в пероксиде бензоила. Поэтому мы предположили, что зарождение радикалов протекает в бимолекулярном процессе с участием мономера. Действительно, рассчитанный тепловой эффект реакции

$$Cp_2Fe\cdots(PhCOO)_2 + CH_2=CHPh \rightarrow Cp_2Fe\cdots(PhCOO') + PhCOO-CH_2-CHPh$$

составляет всего 22.2 кДж/моль, что свидетельствует о высокой вероятности ее протекания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-12043-офи) и фондом Президента РФ по поддержке научных школ (грант НШ 9342.2006.3).

## ПРОВОЛЯШИЕ МАТЕРИАЛЫ

Уртаева И.Ф., Сабанов В.Х., Дзараева Л.Б. Северо-Осетинский государственный университет, Владикавказ

Поверхностно - активные полимеры, содержащие виологенные группировки перспективны в связи с их возможными полупроводниками, фотоинициирующими и электрохромными свойствами.

В этой связи нами методом гидролитической поликонденсации на кремнезем привиты паракватные (виологенные) группировки по следующей схеме:

Получили твердое неплавкое вещество белого цвета.

Взаимодействием 1,4 — дихлор — 2 — бутина с  $\gamma$ , $\gamma^1$  — дипиридилом (нагревание в ДМФА на кипящей водяной бане в течение 5 часов) получен полимер с виологенными звеньями в главной цени:

$$CI-CH_{2}C = C-CH_{2}-CI \xrightarrow{N} CH_{2}-C = C-CH_{2}-N \xrightarrow{N} N$$

$$2CH_{2}=CH-CH_{2}Br \xrightarrow{N} CH_{2}=CH-CH_{2}-N \xrightarrow{+} N-CH_{2}-CH=CH_{2}$$

$$(EtO)_{3}SiH \xrightarrow{} (EtO)_{3}SiCH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-N \xrightarrow{+} N-CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-Si(EtO)_{3} \xrightarrow{+} N \xrightarrow{} CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-Si(EtO)_{3} \xrightarrow{+} N \xrightarrow{} CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-Si(EtO)_{3} \xrightarrow{+} N \xrightarrow{} CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-Si(EtO)_{3} \xrightarrow{+} N \xrightarrow{} CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-Si(EtO)_{3} \xrightarrow{+} N \xrightarrow{} CH_{2}-CH_{$$