

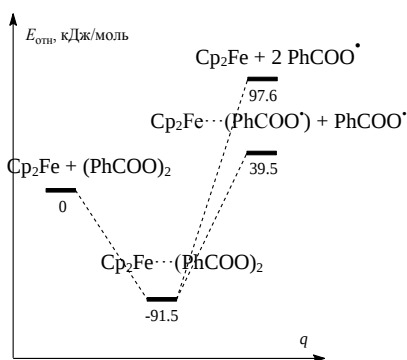
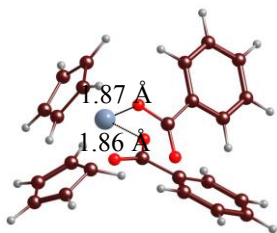
МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ «ФЕРРОЦЕН – ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА» ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Фризен А.К., Хурсан С.Л.

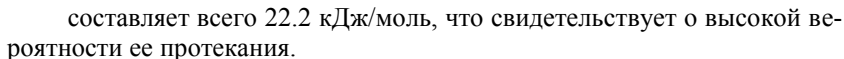
Институт органической химии Уфимского научного центра РАН

Использование иницирующей системы «ферроцен – пероксид бензоила» позволяет проводить комплексно-радикальную полимеризацию стирола с высокой начальной скоростью. Это связано с тем, что между ферроценом (Cp_2Fe) 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 Cp_2Fe , связанный с двумя бензоилокисильными фрагментами. Суммарный заряд на ферроцене составляет +1.2 а.е., а на PhCOO -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 перексиде бензоила. Поэтому мы предположили, что зарождение радикалов протекает в бимолекулярном процессе с участием мономера. Действительно, рассчитанный тепловой эффект реакции



ПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Уртаева И.Ф., Сабанов В.Х., Дзараева Л.Б.

Северо-Осетинский государственный университет, Владикавказ

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 γ, γ^1 – дипиридиллом (нагревание в ДМФА на кипящей водяной бане в течение 5 часов) получен полимер с виологенными звеньями в главной цепи:

