

УДК 541(64+515):547.257.1

## η<sup>5</sup>-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ-η<sup>2</sup>-СТИРОЛДИКАРБОНИЛМАРГАНЕЦ В ИНИЦИИРОВАНИИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

© 2011 г. Е. С. Котлова\*, М. В. Павловская\*, И. Д. Гришин\*, О. В. Семейкин\*\*,  
Н. А. Устынюк\*\*, Д. Ф. Гришин\*

\*Научно-исследовательский институт химии  
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского  
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

\*\*Учреждение Российской академии наук  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 30.06.2010 г.

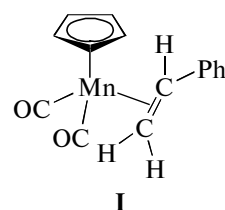
Принята в печать 20.09.2010 г.

Исследованы особенности полимеризации стирола, метилметакрилата и винилхлорида под действием η<sup>5</sup>-циклопентадиенил-η<sup>2</sup>-стиролдикарбонилмарганца. Установлено, что циклопентадиенильный комплекс марганца, содержащий в координационной сфере мономерный лиганд (стирол), способен инициировать радикальную полимеризацию виниловых мономеров в относительно мягком температурном интервале. На основании результатов экспериментальных исследований и квантово-химического моделирования начальных стадий процесса предложены схемы инициирования полимеризации под действием исследуемого комплекса и бинарной инициирующей системы, содержащей четыреххлористый углерод. Дополнительное ускорение реакции в последнем случае является результатом взаимодействия четыреххлористого углерода с триплетной формой комплекса марганца, приводящего к образованию трихлорметильных радикалов, инициирующих полимеризацию.

Использование комплексов металлов переменной валентности в синтезе полимеров относится к числу наиболее активно развивающихся направлений химии высокомолекулярных соединений. При этом металлокомплексы находят широкое применение как в катализе полимеризации олефинов, так и в процессах радикальной полимеризации, в том числе по механизму “живых” цепей [1]. В качестве катализаторов процессов такого типа в настоящее время успешно используются многочисленные системы на основе рутения [2], меди [3], железа [4], никеля [5], родия [6], палладия [7], кобальта [8] и других металлов, включая марганец [9]. В частности, показано, что марганецорганические соединения могут сильно влиять на процесс радикальной полимеризации виниловых мономеров [10], в том числе на стадию инициирования и роста цепи.

В работах Matyjaszewsky [11, 12] и ряда других авторов [13, 14] установлено, что лигандное окружение металла в комплексе нередко оказывает не менее существенное влияние на процесс полимеризации, чем природа атома металла.

В связи с этим представляло несомненный интерес изучение реакционной способности устойчивого циклопентадиенилкарбонильного комплекса марганца (η<sup>5</sup>-циклопентадиенил-η<sup>2</sup>-стиролдикарбонилмарганец)



имеющего в своей структуре координированную молекулу мономера, а также бинарной композиции на его основе и CCl<sub>4</sub> в процессах инициирования радикальной полимеризации.

Как известно, карбонильные комплексы металлов переменной валентности, содержащие в своем составе η<sup>2</sup>-координированные олефиновые лиганды, широко применяются в катализе реакций гидрирования, изомеризации и метатезиса алкенов [15], однако практически не изучены в процессах полимеризации виниловых мономеров. Вместе с тем логично предположить, что

E-mail: grishin@ichem.unn.ru (Гришин Дмитрий Федорович).

координация молекулы стирола на атоме марганца в комплексе I существенно влияет на реакционную способность как металла, так и самого мономерного фрагмента, создавая благоприятные условия для инициирования полимеризации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс I получали по общей для синтеза олефиновых комплексов марганца  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-алкен})$  методике [16]. Цимантрен (0.5 г, 2.5 ммоль) и стирол (1.25 г, 1.4 мл, 12.5 ммоль) в 150 мл гексана облучали в токе аргона ртутной УФ-лампой мощностью 125 Вт при  $-10^\circ\text{C}$  в течение 45 мин. Согласно данным ИК-спектроскопии, за это время исходный цимантрен прореагировал полностью. Полученный раствор фильтровали, концентрировали в вакууме до 30 мл и охлаждали в сосуде Дьюара с сухим льдом в течение 12 ч. Образовавшийся кристаллический осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из гексана. Получили 0.574 г (2.05 ммоль) комплекса I в виде желто-оранжевых кристаллов. Выход 82%. ИК-спектр (гексан): 1968, 1912, 1908  $\text{cm}^{-1}$ .

Гексан, хлороформ, толуол, ТГФ и другие органические растворители очищали по общепринятым методикам. Физико-химические константы растворителей соответствовали литературным данным [17].

Метилметакрилат (ММА) и стирол отмывали от ингибитора 10%-ным водным раствором щелочи, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции; сушили над хлористым кальцием; очищали вакуумной перегонкой, собирая фракцию с температурой кипения ММА  $38^\circ\text{C}/15$  мм рт. ст., стирола  $48^\circ\text{C}/20$  мм рт. ст. [18].

Винилхлорид (ВХ) соответствовал ГОСТ 6-01-23-75.

При использовании в качестве соинициатора  $\text{CCl}_4$  применяли его свежеприготовленный раствор (0.1 М) в толуоле.

Образцы готовили следующим образом: точное количество мономера, инициатора и комплекса марганца помещали в стеклянные ампулы, освобождали от кислорода, замораживая реакционную смесь в жидком азоте и откачивая до остаточного давления менее 1.3 Па, и проводили полимеризацию при строго определенной температуре.

Контроль кинетики полимеризации осуществляли в изотермических условиях весовым методом. Ампулу помещали в термостат на заданное время, по истечении которого ампулу вынимали и замораживали в жидком азоте для прерывания полимеризации. В случае полимеризации

ММА и стирола полученный полимер высаживали в гексан. При синтезе ПВХ в качестве осадителя использовали изопропиловый спирт. С целью очистки полимера от остатков мономера, инициатора и металлокомплекса образцы дважды переосаждали, сушили в вакууме до постоянной массы и рассчитывали степень конверсии по формуле

$$P = m_{\text{пол}} \times 100\% / m_{\text{мон}},$$

где  $m_{\text{пол}}$  — масса полимера, г;  $m_{\text{мон}}$  — масса мономера, г.

ММ и ММР полимеров определяли методом ГПХ на установке “Knauer” с линейной колонкой с пределом разделения  $2 \times 10^6$  Да (“Phenomenex, Nucleogel GPCM-10”, США) или каскада из двух колонок (Phenomenex Phenogel с размером пор  $10^3\text{--}10^5$  Å). В качестве детекторов использовали дифференциальный рефрактометр “RI Detektor K-2301” и УФ-детектор “UV Detektor K-2501”. Элюентом служили хлороформ или ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные ПС и ПММА стандарты. Хроматографические данные интерпретировали с помощью программы ChromGate.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  полимеров снимали на спектрометре “Bruker DPX 200” (растворы в  $\text{CDCl}_3$ ) относительно сигналов ядер дейтерия растворителя.

ИК-спектры металлоорганических соединений в растворе толуола регистрировали на Фурье спектрометре “Infracum FT-801”.

Квантово-химические расчеты выполняли с использованием программы Gaussian 03 [19] в рамках теории функционала плотности [20]. Для всех рассчитываемых молекул и радикалов находили минимум потенциальной энергии, стационарные точки охарактеризованы расчетом колебательных частот. Для определения термодинамических параметров использовали приближения жесткого ротора и гармонического осциллятора, интегрированные в программный пакет. При расчетах применяли нелокальный обменный функционал Becke 1988 [21] совместно с корреляционным функционалом Perdew (BP86) [22]. В качестве базисного набора выбрали 6-311G(2d,p).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Особенности полимеризации виниловых мономеров в присутствии олефинового комплекса марганца*

В плане изучения иницирующей и регулирующей способности комплекса I нами была проведена полимеризация стирола, ВХ и ММА в его присутствии в широком диапазоне температур  $25\text{--}100^\circ\text{C}$ .

**Таблица 1.** Сравнительные данные о результатах полимеризации MMA и стирола в условиях термического самоинициирования (числитель) и под действием комплекса I (0.125 мол. %) (знаменатель)

Мономер	$T, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Конверсия, %	$M_w/M_n$	$M_n \times 10^{-3}$
MMA	25	50	<2/13	2.1/9.8	1039.4/109.7
	40	40	1/16	—/—	—/—
	80	14	7/95	2.2/2.8	1120.3/432.9
Стирол	25	50	<1/5	—/4.1	—/136.6
	40	40	<1/6	—/—	—/—
	80	40	20/78	2.1/2.6	282.2/229.5

Установлено, что исследуемый комплекс марганца способен инициировать полимеризацию рассматриваемых мономеров даже в мягких температурных режимах (25–40°C). Несмотря на то, что степень превращения мономеров достаточно низкая, она однозначно выше, чем для случая термического самоинициирования полимериза-

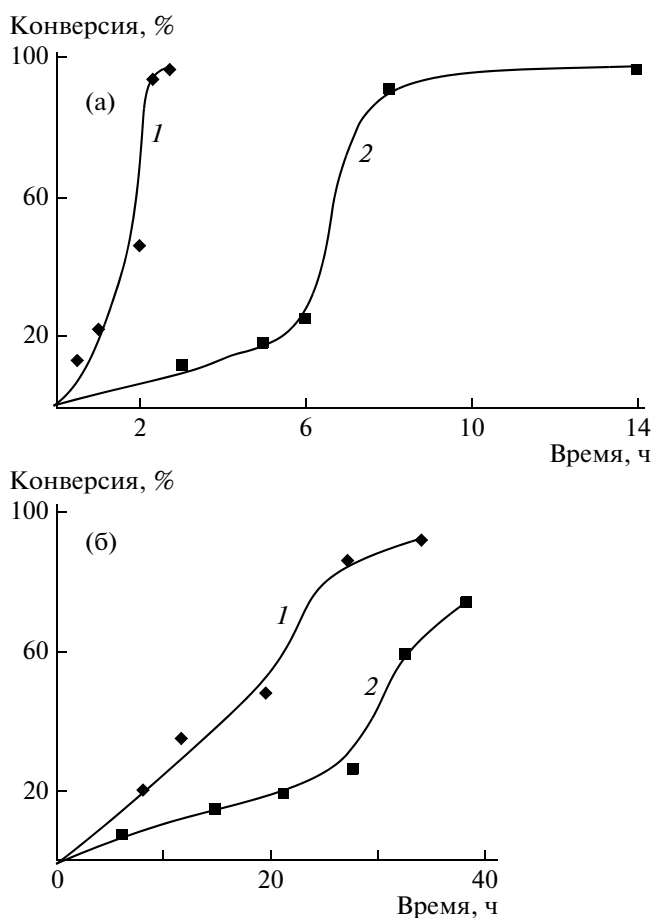
ции MMA и стирола за аналогичный период времени (табл. 1).

Как и следовало ожидать, дальнейшее повышение температуры до 80°C (традиционно используемый режим полимеризации виниловых мономеров в условиях радикального инициирования) приводит к существенному увеличению скорости процесса (табл. 1). Иницированная комплексом I полимеризация MMA (рис. 1а, кривая 2) и стирола (рис. 1б, кривая 2) протекает при этой температуре до глубоких конверсий.

Образцы ПММА и ПС характеризуются достаточно широким ММР (рис. 2). При этом не наблюдается заметного смещения кривых ММР в высокомолекулярную область с ростом конверсии мономера. Следует также отметить, что ММ полимеров, полученных в присутствии комплекса I имеют несколько меньшие значения по сравнению с аналогичными характеристиками образцов, синтезированных в условиях термического самоинициирования при 80°C, что косвенно подтверждает участие комплекса I в процессе полимеризации.

Обращает на себя внимание наличие на кривых ММР полимеров, синтезированных при участии комплекса I, дополнительных нечетко выраженных максимумов (“плеч”) в низкомолекулярной области (рис. 2). Данный факт может быть объяснен постепенным понижением концентрации инициатора в процессе полимеризации, в результате чего число активных центров при высоких степенях превращения становится ниже; это приводит к образованию полимера с большими значениями ММ.

С целью доказательства радикальной природы инициирования нами была проведена полимеризация MMA в присутствии комплекса I и ТЕМПО — стабильного нитроксильного радикала, способного ингибировать радикальную полимеризацию [23]. Установлено, что введение в систему ТЕМПО в концентрации 0.25 мол. % полностью ингибирует полимеризацию MMA при 80°C. Так, за 3 ч в исследуемой системе при наличии



**Рис. 1.** Полимеризация MMA (а) и стирола (б) при 80°C в присутствии комплекса I (0.125 мол. %) с участием  $\text{CCl}_4$  (0.25 мол. %) (1) и без  $\text{CCl}_4$  (2).

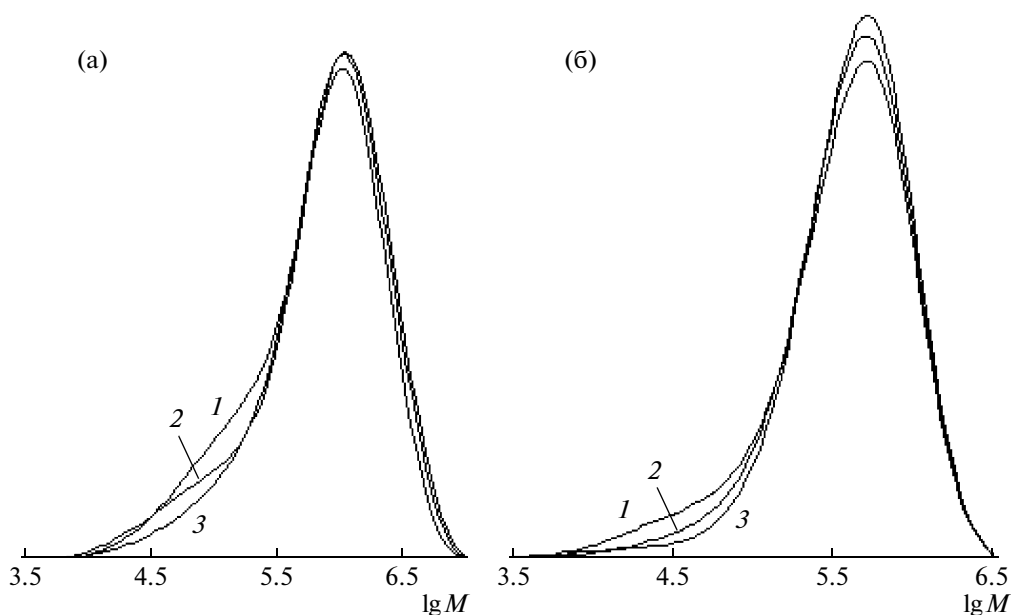


Рис. 2. Кривые ММР полимеров, синтезированных в присутствии комплекса I (0.125 мол. %) при 80°C. а: ПММА, конверсия 12 (1), 18 (2) и 25% (3),  $M_n = (250-270) \times 10^3$ ; б: ПС, конверсия 7 (1), 15 (2) и 19% (3),  $M_n = (220-240) \times 10^3$ .

ТЕМПО не наблюдается образования полимера, в то время как в его отсутствие процесс протекает с достаточно высокой скоростью (рис. 1а).

Еще одним доказательством радикального характера полимеризации виниловых мономеров с участием комплекса I служат результаты исследования структуры ПММА, синтезированного в присутствии комплекса марганца при 80°C, проведенные методом ЯМР-спектроскопии. Стереорегулярность полученных образцов полимера такая же, что и образцов ПММА, синтезированных в присутствии классических радикальных инициаторов (ДАК) [24]. В частности, отношение синдиотактических, гетеротактических и изотактических триад составляет 58 : 33 : 9.

Свидетельством в пользу протекания полимеризации виниловых мономеров в присутствии комплекса I по радикальному механизму служат также результаты исследования синтеза ПВХ с его участием. Нами установлено, что соединение I способно инициировать полимеризацию ВХ, которая, как известно [25], имеет радикальный характер. При проведении процесса в толуоле при 80°C удается достигнуть высокой конверсии (>80%). Полученные образцы характеризуются широким ММР ( $M_w/M_n = 2.9$ ) и относительно низкими значениями ММ ( $M_n = 9.3 \times 10^3$ ), характерными для ПВХ, синтезированного в условиях радикального инициирования [25].

Согласно работе [26], наиболее оптимальный температурный интервал синтеза ПС в присутствии карбонильных комплексов марганца со-

ставляет 90–100°C. Показано, что повышение температуры полимеризации стирола до 100°C приводит к увеличению скорости процесса, и за 18 ч достигается предельная конверсия (выход полимера более 97%). Отметим, что  $M_n$  синтезированного ПС составляет  $\sim 20.5 \times 10^4$ , что несколько ниже  $M_n$  полимера, полученного в результате термического инициирования стирола в отсутствие комплекса I ( $M_n = 25 \times 10^4$ ). Значения коэффициентов полидисперсности образцов находятся в пределах 2.2–2.5.

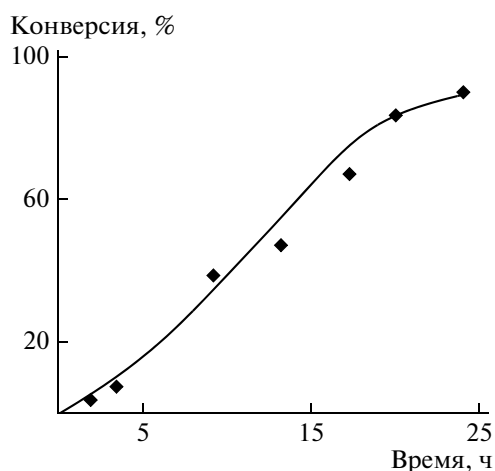
Таким образом, экспериментально установлено, что комплекс марганца I, содержащий в своем составе олефиновый лиганд, способен инициировать полимеризацию виниловых мономеров в диапазоне 25–100°C. При этом описанные выше особенности полимеризации свидетельствуют в пользу радикальной природы инициирования. Необходимо отметить, что синтез макромолекул с использованием соединения I характеризуется довольно низкими скоростями (рис. 1), а получаемые полимеры имеют широкое ММР. В связи с этим представлялось интересным изучить особенности полимеризации виниловых мономеров с участием комплекса I в присутствии  $CCl_4$ , который, с одной стороны, является известным передатчиком цепи в процессах радикальной полимеризации [27], а с другой стороны, нередко используется в качестве соинициатора при проведении радикальной полимеризации в присутствии металлокомплексов [1–3].

**Таблица 2.** Полимеризация ММА и стирола в присутствии комплекса I (0.125 мол. %) и  $\text{CCl}_4$  (0.25 мол. %) при  $80^\circ\text{C}$

Мономер	Конверсия, %	$M_w/M_n$	$M_n \times 10^{-3}$
ММА	13	2.8	122
	22	2.6	144
	46	2.5	202
	95	2.6	236
Стирол	35	1.9	142
	48	1.9	165
	92	1.9	191

*Полимеризация виниловых мономеров в присутствии  $\eta^5$ -циклопентадиенил- $\eta^2$ -стиролдикарбонилмарганца и четыреххлористого углерода*

Установлено, что введение  $\text{CCl}_4$  в систему комплекс I + мономер приводит к существенному увеличению скорости полимеризации, что может быть обусловлено зарождением дополнительных цепей за счет взаимодействия  $\text{CCl}_4$  с металлоорганическим соединением. Выход ПММА достигает предельной величины менее чем за 3 ч (рис. 1а), тогда как в отсутствие  $\text{CCl}_4$  аналогичные значения конверсии мономера наблюдаются за 10 ч и более. Подобные закономерности характерны и для полимеризации стирола (рис. 1б). Наличие в системе  $\text{CCl}_4$  способствует некоторому “сглаживанию” гель-эффекта, что проявляется в изменении формы кривой зависимости конверсии от времени (рис. 1).



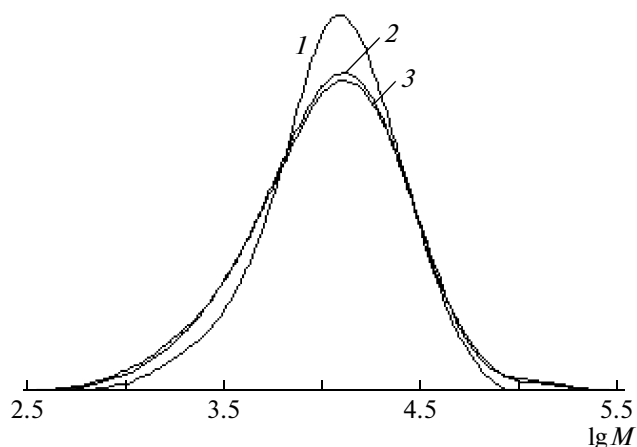
**Рис. 3.** Полимеризация ВХ при  $80^\circ\text{C}$  в присутствии комплекса I (0.125 мол. %) и  $\text{CCl}_4$  (0.25 мол. %).

Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров, синтезированных под действием бинарной системы на основе I и  $\text{CCl}_4$  (табл. 2), показал, что ММ образцов ПС и ПММА несколько ниже, чем полимеров, полученных при термической автополимеризации и в присутствии комплекса I без добавок  $\text{CCl}_4$  (рис. 2). Таким образом, введение  $\text{CCl}_4$  в полимеризационную систему способствует некоторому снижению ММ полимеров, что согласуется с известными сведениями о его активности в качестве передатчика цепи [27, 28].

На кривых ММР полимеров не наблюдается дополнительного “плеча” в низкомолекулярной области, как в ранее рассмотренном случае без добавок  $\text{CCl}_4$  (рис. 2). В то же время смещения кривых в область больших ММ с ростом конверсии также не происходит.

Отмеченные выше закономерности сохраняются и при полимеризации стирола в присутствии комплекса I и  $\text{CCl}_4$  при  $100^\circ\text{C}$ . В данном случае конверсия мономера, близкая к 100%, достигается уже за 9 ч. При этом среднечисленные значения ММ полимеров составляют величины порядка  $(74-136) \times 10^3$  и являются низкими по сравнению с ММ полистирола, полученного в присутствии той же иницирующей системы при  $80^\circ\text{C}$ . Кривые ММР полимеров, синтезированных при  $100^\circ\text{C}$ , имеют аналогичный характер, что и для образцов ПС, полученных при  $80^\circ\text{C}$ . Значения  $M_w/M_n \geq 2.0$ , что указывает на низкую степень контроля при полимеризации.

Установлено, что применение бинарной системы на основе комплекса I и  $\text{CCl}_4$  позволяет проводить синтез ПВХ до глубоких степеней превращения с достаточно высокой скоростью и без гель-эффекта (рис. 3). При этом значения средне-



**Рис. 4.** Кривые ММР поливинилхлорида, синтезированного при  $80^\circ\text{C}$  в присутствии комплекса I (0.125 мол. %) и  $\text{CCl}_4$  (0.25 мол. %). Конверсия 8 (1), 47 (2) и 84% (3).

численных ММ полимеров, полученных на разных степенях превращения, остаются практически постоянными  $(\sim 7-8) \times 10^3$ . Как известно [25], независимость молекулярной массы ПВХ от конверсии является характерной особенностью полимеризации ВХ по радикальному механизму и главным образом связана с передачей цепи на полимер. Кривые ММР образцов ПВХ являются унимодальными (рис. 4), а полидисперсность полимеров практически не изменяется с увеличением степени превращения мономера и лежит в интервале 2.0–2.9.

Полученные результаты позволяют говорить о способности систем на основе карбонильного комплекса I в сочетании с  $\text{CCl}_4$  инициировать полимеризацию ВХ. В то же время анализ молекулярно-массовых характеристик свидетельствует об отсутствии высокой степени контроля над ММР полимеров.

Совокупность приведенных данных о характере протекания процесса и молекулярно-массовых характеристиках полимеров свидетельствует в пользу радикального характера полимеризации виниловых мономеров в присутствии комплекса I.

*Изучение механизмов инициирования полимеризации виниловых мономеров с участием комплекса марганца*

В плане исследования особенностей инициирования полимеризации виниловых мономеров с использованием металлокомплекса I нами было изучено его поведение при нагревании в толуоле при  $80^\circ\text{C}$ . Продукты реакции анализировали методом ИК-спектроскопии, сравнивая частоту валентных колебаний связей CO карбонильных лигандов (область  $1700-2100 \text{ см}^{-1}$ ), характеризующуюся высокой интенсивностью.

Показано, в частности, что при термоллизе комплекса I в толуоле появляется еще одно карбонильное соединение. В ИК-спектре продуктов термоллиза I наряду с полосами колебаний карбонильных групп исходного соединения ( $\nu_1 = 1967 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 1906 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдаются полосы колебаний при ( $\nu_1 = 2022 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 1932 \text{ см}^{-1}$ ). Совпадение частот второй пары колебаний с характерными частотами колебаний групп CO в цимантрене (рис. 5) позволяет предполагать получение последнего в качестве продукта термоллиза. По-видимому, образование цимантрена происходит в результате диссоциации комплекса I с выделением молекулы стирола (схема (1)).

С целью выявления механизма инициирования полимеризации с участием исследуемого комплекса марганца нами было проведено квантово-химическое моделирование вероятных реакций, протекающих в полимеризационной си-

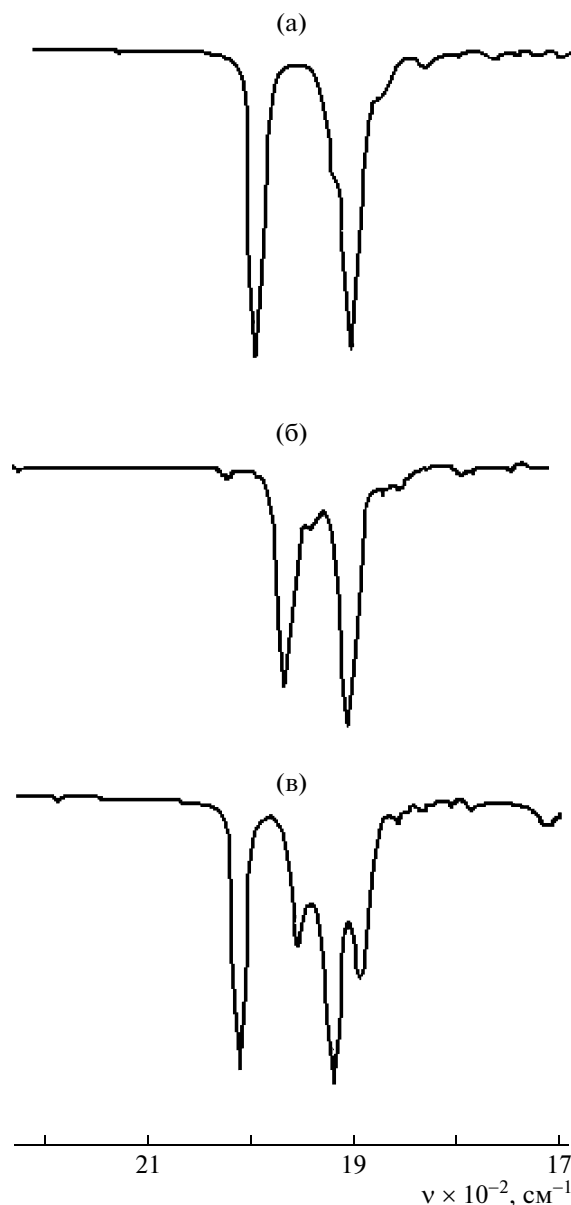
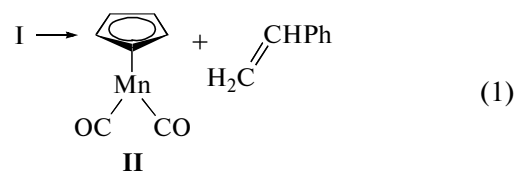


Рис. 5. ИК-спектры металлокомплексов в растворе толуола: а – цимантрен; б – комплекс I; в – продукты термоллиза комплекса I в толуоле.

стеме с участием соединения I, а также оценена способность рассматриваемого металлокомплекса к диссоциации с образованием 16-электронного комплекса II [29, 30] в соответствии со схемой

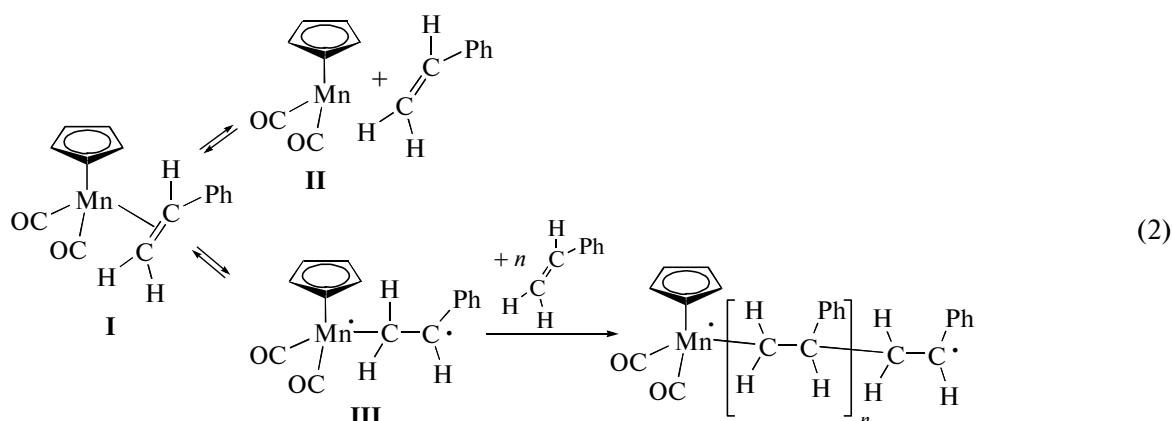


Ниже приведены результаты квантово-химического моделирования реакций с участием ком-

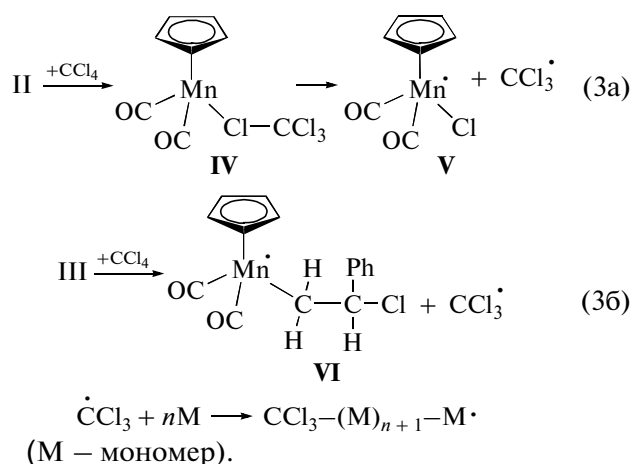
плексов марганца в рамках теории функционала плотности (BP86/6-311G(2d, p)). Значения  $\Delta E$  составляют +130, +134, -84, +21, +25 и +272 кДж/моль для реакции  $I \rightarrow II + Ph-CH=CH_2$ ,  $I \rightarrow III$ ,  $II + CCl_4 \rightarrow IV$ ,  $IV \rightarrow V + CCl_3^\cdot$ ,  $III + CCl_4 \rightarrow VI + CCl_3^\cdot$  и  $CCl_4 \rightarrow CCl_3^\cdot + Cl^\cdot$  соответственно. Согласно проведенным расчетам, энергия диссоциации стирольного комплекса I составляет 130 кДж/моль, что свидетельствует об относительно невысокой термической стабильности рассматриваемого соединения по сравнению с цимантrenom, для которого рассчитанная нами энергия отрыва CO равна 243 кДж/моль. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [31], что позволяет говорить об адекватности рассчитанных значений. Следует отметить, что при термоллизе цимантрена в указанных условиях, судя по данным ИК-спектроскопии, новые соединения не образуются, что соответствует сведениям о его термической стабильности [32].

Известно [33], что при термическом воздействии олефиновые комплексы металлов способны переходить в возбужденное состояние. При этом наблюдается перегруппировка олефинового

лиганда из  $\eta^2$ - в  $\eta^1$ -координированное состояние. Согласно проведенным расчетам, энергия перехода комплекса I в возбужденное триплетное состояние III составляет 134 кДж/моль. Данная величина сравнима с приведенной выше энергией связи между атомом металла и стирольным лигандом в соединении I, что свидетельствует о необходимости учитывать оба рассмотренных направления реакции. На основании данных, полученных при анализе изменения ИК-спектров металлокомплекса I в процессе термоллиза, а также результатов квантово-химических расчетов и рассмотренных выше особенностей полимеризации MMA и стирола, механизм инициирования полимеризации виниловых мономеров под действием комплекса марганца I может быть представлен схемой (2). При термическом воздействии на металлокомплекс I возможно протекание параллельных процессов, связанных с его диссоциацией с выделением молекулы стирола, а также переходом олефинового лиганда из  $\eta^2$ - в  $\eta^1$ -координированное состояние. Комплекс марганца в возбужденном триплетном состоянии (III) способен реагировать с молекулой мономера и в дальнейшем инициировать полимеризацию:



Как указывалось выше, эффективность инициирования полимеризации виниловых мономеров олефиновым комплексом марганца I существенно увеличивается при введении в систему  $CCl_4$ . По-видимому, это обусловлено взаимодействием металлокомплекса с  $CCl_4$  и образованием радикальных частиц, иницирующих полимеризацию. Мы предполагаем, что  $CCl_4$  способен взаимодействовать как с координационно-ненасыщенным продуктом диссоциации стирола II, так и с триплетной формой III, приводя к образованию трихлорметильных радикалов, иницирующих полимеризацию:



Это предположение подтверждается данными квантово-химического моделирования, в частности рассчитанными значениями энергии образования аддукта IV и его диссоциации. Согласно результатам расчетов, присоединение  $\text{CCl}_4$  к продукту II является энергетически выгодным процессом. Необходимо также отметить, что координация молекулы  $\text{CCl}_4$  на атоме металла вызывает существенное уменьшение энергии связи C—Cl. Так, если для ее диссоциации в четыреххлористом углероде требуется порядка 272 кДж/моль, то в указанном аддукте всего 21 кДж/моль.

Реакция между триплетным комплексом III и четыреххлористым углеродом характеризуется положительной величиной изменения энергии (25 кДж/моль). Однако эта небольшая положительная величина, сравнимая с рассмотренной выше реакцией диссоциации IV, делает ее протекание возможным в условиях полимеризации.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что ключевую роль в иницировании полимеризации в присутствии  $\eta^5$ -циклопентадиенил- $\eta^2$ -стиролдикарбонилмарганца играют радикальные частицы, образующиеся в полимеризационной системе. Причем указанный комплекс марганца способен инициировать полимеризацию виниловых мономеров в широком диапазоне температур (25–100°C) как в комбинации с четыреххлористым углеродом, так и в его отсутствие. Вместе с тем исследуемый металлокомплекс I и системы на его основе не проявляют активности в качестве регуляторов роста цепи по механизму ATRP, о чем свидетельствуют молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров, а также наличие гель-эффекта при полимеризации ММА и стирола.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP. ACS Symp. Ser. V.1023 / Ed. by K. Matyjaszewski. Washington: Am. Chem. Soc., 2009.
2. *Hamasaki S., Kamigaito M., Sawamoto M.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 8. P. 2934.
3. *Matyjaszewski K., Nanda A.K., Tang W.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 5. P. 2015.
4. *Ishio M., Katsube M., Ouchi M., Sawamoto M., Inoue Y.* // *Macromolecules*. 2009. V. 42. № 1. P. 188.
5. *Uegaki H., Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 8. P. 2249.
6. *Petrucchi M.G.L., Lebus A.-M., Kakkar A.K.* // *Organometallics*. 1998. V. 17. № 23. P. 4966.
7. *Lecomte Ph., Drapier I., Dubois Ph., Jerome R., Teysse Ph.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 24. P. 7631.
8. *Matsubara K., Matsumoto M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2006. V. 44. № 17. P. 4222.
9. *Jian C., Chen J., Zhang K.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2005. V. 43. № 12. P. 2625.
10. *Koumura K., Satoh K., Kamigaito M.* // *Macromolecules*. 2008. V. 41. № 20. P. 7359.
11. *Braunecker W., Brown W., Morelli B., Tang W., Poli R., Matyjaszewski K.* // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 24. P. 8576.
12. *Tsarevsky N.V., Braunecker W.A., Matyjaszewski K.* // *J. Organomet. Chem.* 2007. V. 692. № 15. P. 3212.
13. *Ouchi M., Terashima T., Sawamoto M.* // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. № 11. P. 4963.
14. *Delaude L., Delfosse S., Richel A., Demonceau A., Noels A.F.* // *Chem. Commun.* 2003. № 13. P. 1526.
15. *Szymanska-Buzar T.* // *Coordination Chem. Reviews*. 2006. V. 250. P. 976.
16. *Angelici R.J., Loewen W.* // *Inorg. Chem.* 1967. V. 6. № 4. P. 682.
17. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 520.
18. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 932.
19. *Gaussian 03, Revision E.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Mallick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.*
20. *Hohenberg P., Kohn W.* // *Phys. Rev. B*. 1964. V. 136. P. 864.
21. *Becke A.D.* // *Phys. Rev. A*. 1988. V. 38. P. 3098.
22. *Perdew J.P.* // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. P. 8822.
23. *Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.* // *Успехи химии*. 2009. Т. 78. № 6. С. 579.
24. *Слоним И.Я., Любимов А.Н.* Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1968. С. 432.
25. Получение и свойства поливинилхлорида / Под ред. Е.М. Зильбермана. М.: Химия, 1967. С. 340.
26. *Гришин И.Д., Кривых В.В., Щепалов А.А., Тайц Е.С., Устынюк Н.А., Гришин Д.Ф.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2009. Т. 58. № 4. С. 1808.



27. *Иванчев С.С.* Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985. С. 280.
28. *Gregg K.A., Mayo F.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 7. P. 2373.
29. *Creaven B.S., Dixon A.J., Kelly J.M., Long C., Poliakoff M.* // Organometallics. 1987. V. 6. № 12. P. 2600.
30. *Yang P.-F., Yang G.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 17. P. 6937.
31. *Klassen J.K., Selke M., Sorensen A.A., Yang G.K.* // Bonding Energetics in Organometallic Compounds. Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 1990. V. 428. P. 195.
32. Методы элементоорганической химии / Под ред. А.Н. Несмеянова, К.А. Кочешкова. М.: Наука, 1974. Т. 2. С. 927.
33. *Накамура А., Цуцуи М.* Принципы и применение гомогенного катализа. М.: Мир, 1983. С. 119.