

УДК 541.64:547(538.141+39+258.2)

**РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА
И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ
ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛТИТАНДИХЛОРИДА:
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА¹**

© 2005 г. Д. Ф. Гришин, А. А. Щепалов, Е. В. Телегина, С. К. Игнатов,
А. Г. Разуваев, Л. Л. Семенычева

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

Поступила в редакцию 01.04.2004 г.
Принята в печать 20.01.2005 г.

Изучена радикальная полимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии дициклопентадиенилтитандихлорида. Установлено, что процесс протекает без заметного гелеобразования вплоть до глубоких конверсий и характеризуется линейным повышением ММ с увеличением степени конверсии. На основании результатов квантово-химических расчетов и данных ЭПР-спектроскопии предложена схема роста полимерной цепи с участием металлоорганического соединения.

В последнее время органические соединения переходных металлов находят широкое применение не только как катализаторы координационной полимеризации олефинов и диенов [1], но и как регуляторы радикальной полимеризации виниловых мономеров [2–4]. Одна из причин повышенного интереса к использованию металлоорганических соединений в синтезе полимеров связана с развитием концепции радикальной полимеризации с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)) [5, 6] – одного из наиболее перспективных направлений полимеризации в режиме “живых” цепей.

В основе указанного подхода к регулированию кинетических параметров полимеризации и молекулярно-массовых характеристик полимеров лежит реакция Хараша [7] с участием органических соединений переходных металлов, способных обратимо изменять степень окисления:



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32688) и Министерства образования РФ.

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



где M^n – атом металла в степени окисления “ n ”, L – лиганд, Y и X – атомы галогена, M – мономер.

Для управления ростом полимерной цепи как правило используют соединения меди, кобальта, железа и некоторых других металлов [2, 5, 6].

В настоящей работе в качестве регулятора роста цепи при полимеризации стирола и метилметакрилата (ММА) использован дициклопентадиенилтитандихлорид (Cp_2TiCl_2). Выбор в качестве объекта исследования дициклопентадиенильного производного титана обусловлен тем, что титан способен достаточно легко изменять степень окисления ($Ti^{4+} + e \longrightarrow Ti^{3+}$) и в этой связи представляет несомненный интерес как представитель нового класса регуляторов радикальной полимеризации. Следует отметить, что ранее циклопентадиенильные комплексы титана, железа и циркония в совокупности с пероксидом бензоила успешно применяли для проведения координационно-радикальной полимеризации MMA и стирола [8–10]. При этом авторами установлено непосредственное влияние атома металла на стереоселективность радикальной полимеризации акриловых мономеров [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

В работе использовали коммерческий продукт Cp_2TiCl_2 ("Aldrich"), очищенные по известным методикам мономеры [11], ДАК как инициатор [12] и органические растворители, которые очищали по стандартным методикам [13].

Синтез полимеров и анализ ММР образцов

Рассчитанные количества Cp_2TiCl_2 и инициатора растворяли в соответствующих мономерах (или смеси ДМФА + ММА), помещали в ампулы, дегазировали и проводили синтез полимера в масле при остаточном давлении 1.3 Па. Кинетику полимеризации ММА и стирола изучали весовым и термографическим методами [14]. Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли вискозиметрически [15] анализом дважды пересаженных и доведенных до постоянной массы образцов. ММР полимеров исследовали методом ГПХ с использованием набора из пяти стирогелевых колонок с диаметром пор 10^5 , 3×10^4 , 10^4 , 10^3 и 250 \AA ("Waters", США) в ТГФ с дифференциальным рефрактометром R-403 ("Waters") в качестве детектора. Для калибровки применяли узкодисперсные ПС-стандарты [16].

Исследования методом ЭПР

Расчетные количества металлоорганического соединения и инициатора растворяли в мономере или в смеси (мономер + ТГФ, взятых в соотношении 1 : 1), помещали в специальные ампулы и дегазировали до остаточного давления 1.3 Па путем трехкратного замораживания–размораживания в жидком азоте. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре АЭ-4700, эталоном для калибровки магнитного поля служили ионы Mn^{2+} в кристаллической решетке MgO .

Методика квантово-химических расчетов

Расчеты выполняли в программном пакете Gaussian 98 (Revision A.3) [17] в рамках теории функционала плотности с использованием нелокального обменного функционала Becke 1988 [18] совместно с корреляционным функционалом Rgedew (BP86) [19]. При оптимизации геометрии всех структур применяли базисный набор 6-31G(d). В ряде случаев для предварительного поиска стаци-

онарных точек использовали нестандартный базисный набор, состоящий из 6-31G для атомов углерода, 3-21G для атомов водорода и 6-31G(d) для атомов хлора. В этих случаях для атома титана брали эффективный остоятельный потенциал Hay-Wadt VDZ [20] с соответствующим базисным набором VDZ. Проводили полную оптимизацию геометрии всех моделей и молекулярных структур. Все переходные структуры характеризовали расчетом колебательных частот. Для определения термодинамических параметров использовали приближения жесткого ротора и гармонического осциллятора без масштабирования рассчитанных колебательных частот. Радикальные системы изучали в рамках формализма неограниченной волновой функции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что введение Cp_2TiCl_2 существенно влияет на кинетические параметры полимеризации ММА и стирола в присутствии ДАК как инициатора (рис. 1а, 1б (ММА) и 1в (стирол)) и, в частности, приводит к заметному уменьшению гель-эффекта. Известно [21], что гель-эффект – очень нежелательное явление в процессах промышленного синтеза полимеров, поскольку способствует неконтролируемому тепловыделению и спонтанному росту ММ, что крайне отрицательно сказывается на физико-механических свойствах макромолекул. Полностью снять гель-эффект при полимеризации ММА и стирола в масле с использованием Cp_2TiCl_2 не удается вследствие ограниченной растворимости добавки в мономерных средах. Однако при проведении синтеза в среде ДМФА удается повысить концентрацию титанорганического соединения до 1.4 мол. %. В результате процесс проходит без автоускорения вплоть до глубоких конверсий (рис. 1б).

Молекулярно-массовые характеристики ПС и ПММА, синтезированных в присутствии Cp_2TiCl_2 , также косвенно свидетельствуют об участии металлоорганического соединения в стадии роста полимерной цепи. Как видно из данных, приведенных на рис. 2, значения M_n полимеров, синтезированных с использованием Cp_2TiCl_2 как регулирующей добавки, линейно повышаются с конверсией мономера, что является одним из основных признаков контролируемой радикальной полимеризации. Как известно [22], полимеризация указанных мономеров без регулятора роста

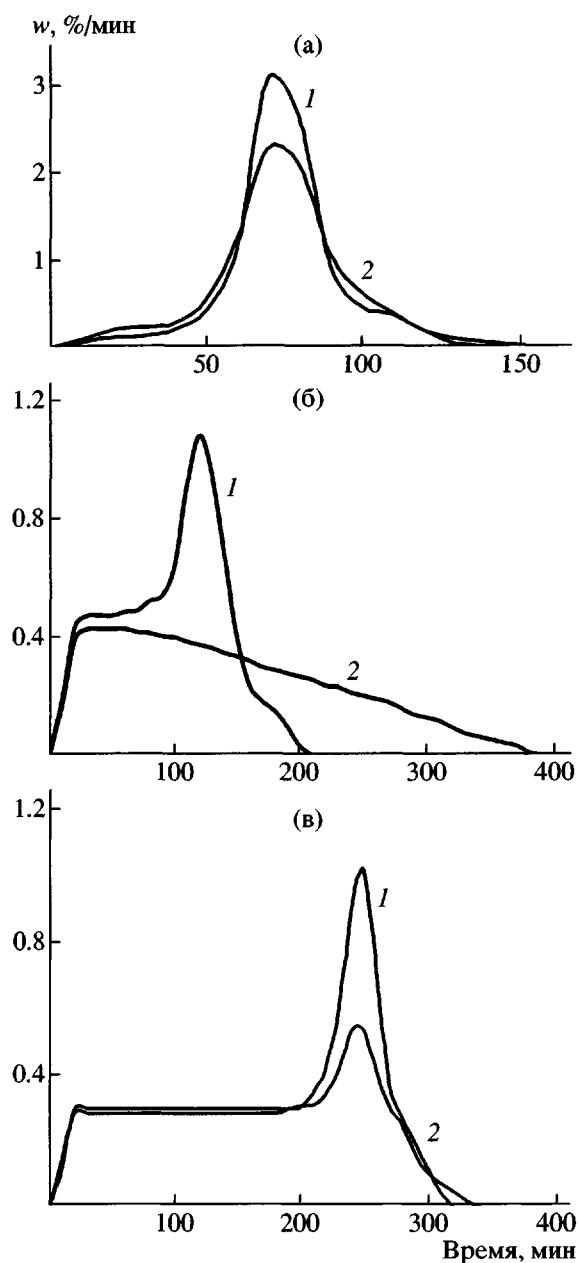


Рис. 1. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации MMA (а, б) и стирола (в) в массе (а, в) и в растворе ДМФА ([ММА] : [ДМФА] = 2 : 1 (б)). [ДАК] = 0.1 (а, б) и 0.8 мол. % (в). Т = 70°C. Содержание Cp_2TiCl_2 = 0 (1), 0.2 (а, в) и 1.4 мол. % (б) (2).

цепи характеризуется резким скачком ММ на стадии гель-эффекта. Кривые MMP образцов ПС и ПММА, полученных в присутствии Cp_2TiCl_2 , имеют характерное для контролируемой полимеризации смещение моды в область больших ММ с увеличением конверсии мономера (рис. 3). Следует отметить, что указанные результаты хорошо согласуются с литературными данными о способ-

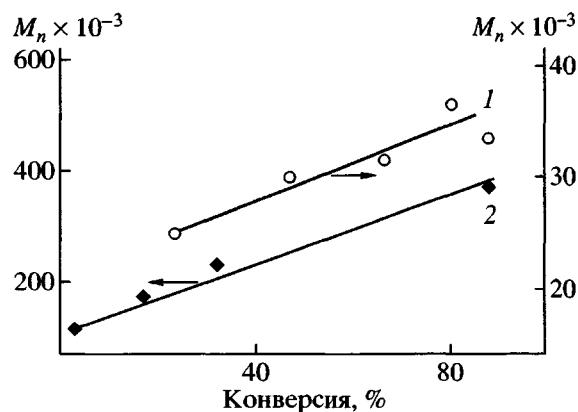


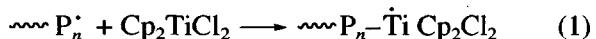
Рис. 2. Зависимость M_n ПС (1) и ПММА (2) от конверсии. [ДАК] = 0.8 (1) и 0.1 мол. % (2), $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ = 0.2 мол. %. Т = 70°C.

ности полимеров, полученных в присутствии металлоценов, реинициировать рост цепи [10]. Однако на стадиях глубокой конверсии (более 60%) заметно уширяются кривые MMP и повышаются значения коэффициентов полидисперсности образцов (табл. 1). Очевидно, это связано с одновременным протеканием в системе наряду с контролируемым ростом цепи ряда побочных реакций, в частности, бимолекулярного обрыва цепи, переноса и других процессов, характерных для подобных систем.

Для изучения элементарных стадий синтеза макромолекул в присутствии дициклопентадиенилтитандихлорида нами проведено квантово-химическое моделирование полимеризации стирола и метилметакрилата с участием указанного соединения.

С учетом строения и реакционной способности Cp_2TiCl_2 взаимодействие растущего макрорадикала с металлоорганическим соединением может протекать по следующим направлениям.

1. Взаимодействие радикала роста ($\sim \text{P}_n^\cdot$) с титанорганическим соединением с образованием новой связи углерод–титан (Ti–C):



и далее полимеризация по механизму обратимого ингибиования (Stable Free Radical Polymerization (SFRP)) [2].

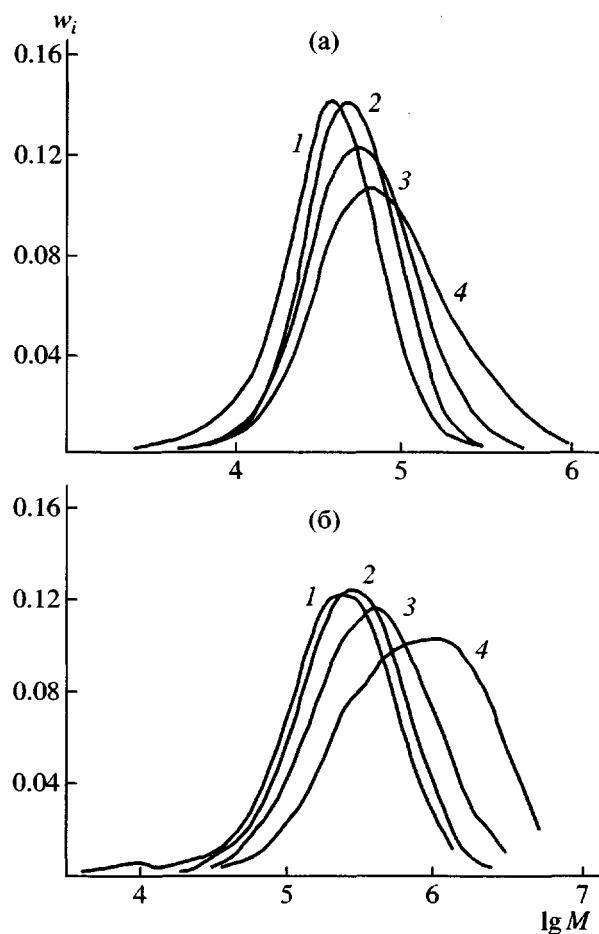
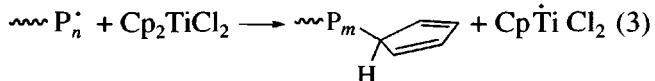


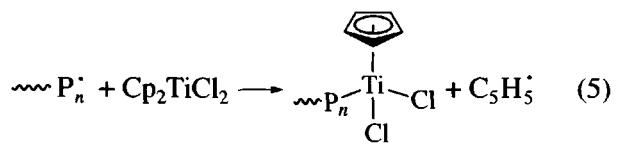
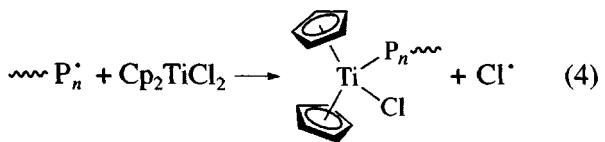
Рис. 3. Кривые ММР образцов ПС (а) и ПММА (б), синтезированных в присутствии 0.2 мол. % Cp_2TiCl_2 . [ДАК] = 0.8 (а) и 0.1 мол. % (б). $T = 70^\circ\text{C}$. Конверсия, %: а: 1 – 22, 2 – 46, 3 – 66, 4 – 80; б: 1 – 3, 2 – 17, 3 – 32, 4 – 88.

2. Отрыв атома хлора или цикlopентадиенильного кольца от молекулы Cp_2TiCl_2 макрорадикалом с образованием $\text{Ti}(\text{III})$:



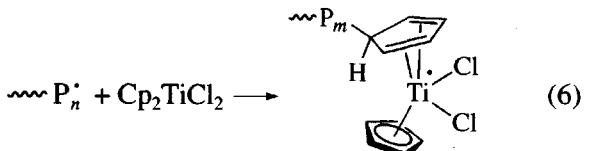
и последующее протекание по механизму полимеризации с переносом атома.

3. Замещение атома хлора или цикlopентадиенильного лиганда в молекуле Cp_2TiCl_2 на радикал роста ($\sim\sim \text{P}_n^\cdot$)



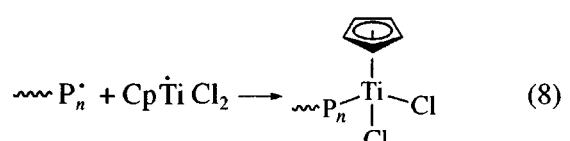
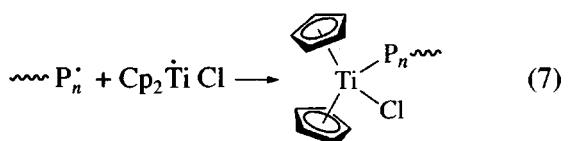
и далее рост цепи в результате последовательного внедрения молекул мономера по лабильной связи ($\sim\sim \text{P}_n-\text{Ti}$), а также инициирование роста новой цепи образовавшимся углеродцентрированным радикалом ($\text{C}_5\text{H}_5^\cdot$) или атомом хлора (фактически реакция передачи цепи).

4. Присоединение полимерного радикала $\sim\sim \text{P}_n^\cdot$ к цикlopентадиенильному кольцу



и далее, как и в случае 1, возможна реализация механизма обратимого ингибирования с участием титанцентрированного радикала как регулятора роста цепи.

5. Наконец, не исключена также и возможность протекания реакции восстановления исходного Cp_2TiCl_2 до соединения трехвалентного титана по реакциям (2) или (3), который в дальнейшем и осуществляет контроль роста цепи за счет образования лабильной связи с макрорадикалом:



Для определения вероятности протекания указанных реакций по направлениям 1–5 были проведены квантово-химические расчеты с использованием теории функционала плотности.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики образцов ПММА и ПС, синтезированных в присутствии ДАК и Cp_2TiCl_2

Мономер	[ДАК], мол. %	[Cp_2TiCl_2], мол. %	Конверсия мономера, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
ММА	0.1	0	18	365	449	237	1.9
			51	438	883	368	2.4
			90	1144	1604	661	2.4
			3	162	286	115	2.5
			17	247	359	174	2.0
	0.2	0.2	32	366	541	232	2.3
			88	555	1065	370	2.9
			24	37	43	31	1.4
			53	45	55	39	1.4
			66	80	117	49	2.4
Стирол	0.8	0	74	80	103	47	2.2
			84	178	246	77	3.2
			22	32	48	30	1.6
			46	33	59	40	1.5
			66	47	73	43	1.7
	0.2	0.2	80	73	111	53	2.1

Таблица 2. Расчетные энергии реакций (1)–(10) (взаимодействия радикалов с молекулой Cp_2TiCl_2)*

Реакция	Изменение энергии в реакции ΔE для различных R^\cdot , кДж/моль		
	$^\bullet\text{CH}_3$	$^\bullet\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}$	$^\bullet\text{C}(\text{Me})_2\text{COOMe}$
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + R^\cdot \longrightarrow \text{Cp}_2\text{Cl}_2\text{Ti...R}$ (1)	–	–	–
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + R^\cdot \longrightarrow \text{Cp}_2\text{TiCl}^\cdot + \text{R}-\text{Cl}$ (2)	–46	29	36
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + R^\cdot \longrightarrow \text{CpTiCl}_2^\cdot + \text{Cp}-\text{R}$ (3)	–61	31	35
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + R^\cdot \longrightarrow \text{CpTiCl}_2\text{R} + \text{Cp}^\cdot$ (4)	24	111	122
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + R^\cdot \longrightarrow \text{Cp}_2\text{TiClR} + \text{Cl}^\cdot$ (5)	163	268	268
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + R^\cdot \longrightarrow \text{CpTiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})^\cdot$ (6)	–99	–4.2	–2.9
$\text{Cp}_2\text{TiCl}^\cdot + R^\cdot \longrightarrow \text{Cp}_2\text{TiClR}$ (7)	–174	–16.7	–69
$\text{CpTiCl}_2^\cdot + R^\cdot \longrightarrow \text{CpTiCl}_2\text{R}$ (8)	–225	–139	–128
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 \longrightarrow \text{Cp}_2\text{TiCl}^\cdot + \text{Cl}^\cdot$ (9)		337 (343 ± 6)**	
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 \longrightarrow \text{CpTiCl}_2^\cdot + \text{Cp}^\cdot$ (10)		250 (325)***	

* Метод расчета BP86/6-31G(d).

** Экспериментальная величина $\Delta H^0(0)$ для реакции $\text{TiCl}_4 \longrightarrow \text{TiCl}_3^\cdot + \text{Cl}^\cdot$ [23].*** Экспериментальное значение для средней энергии диссоциации связи Ti–Cp в Cp_2TiCl_2 [24].

С целью верификации использованного нами метода (BP86/6-31G(d)) предварительно были рассчитаны энергии связей титан–хлор ($\text{Ti}-\text{Cl}$) и титан–углерод ($\text{Ti}-\text{Cp}$) в Cp_2TiCl_2 (табл. 2). В этой

же таблице приведены экспериментальные данные для реакций (9) [23] и (10) [24]. Как следует из представленных данных, выбранный метод расчета хорошо описывает энергетику связи $\text{Ti(IV)}-\text{Cl}$.

Расчетные энергии анализируемых реакций (1)–(8) приведены для трех различных частиц, моделирующих растущие макрорадикалы (табл. 2): простейший для расчетов метильный радикал CH_3^\cdot (I) – радикал с первичным атомом углерода, модельный аналог радикала роста стирола $\text{CH}_3\text{CH}^\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (II) – радикал с неспаренным электроном вторичного атома углерода и радикал $\text{CH}_3\text{C}^\cdot(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ (III) – аналог полиметилметакрилатного аддукта (“третичный” радикал).

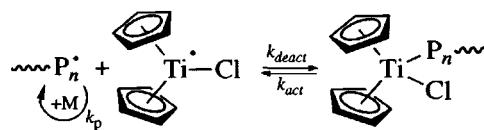
Расчетным путем не удалось зафиксировать комплекс, соответствующий реакционному маршруту с участием I (реакция (1), табл. 2). Как можно заключить из данных табл. 2, протекание реакций (2) и (3), соответствующих образованию соединений трехвалентного титана, является весьма вероятным, несмотря на их незначительную эндотермичность (29–36 кДж/моль). Однако именно благодаря указанной эндотермичности равновесие в данных реакциях должно быть смещено в обратную сторону. В этой связи маловероятно, чтобы это направление реакции было ответственно за контроль роста полимерной цепи по “классическому” механизму ATRP при протекании процесса при комнатной температуре. Однако с повышением температуры указанный энергетический барьер преодолевается достаточно легко.

Процессы одностадийного замещения лигантов в Cp_2TiCl_2 на алкильный радикал (реакции (4) и (5), табл. 2) термодинамически запрещены из-за значительной эндотермичности (более 100 кДж/моль).

Реакция (6) из рассмотренных является наиболее благоприятной с термодинамической точки зрения. Однако очевидно, что она является лишь промежуточной стадией реакции (3) и в конечном итоге приводит к образованию соединения трехвалентного титана $\text{Cp}\text{Ti}^\cdot\text{Cl}_2$.

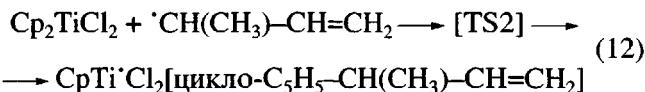
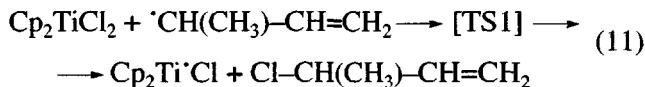
Таким образом, сам по себе Cp_2TiCl_2 не способен регулировать рост полимерной цепи по механизму “живых” цепей. Однако образующиеся по реакциям (2) и (3) производные $\text{Ti}(\text{III})$ являются координационно-ненасыщенными соединениями и могут временно связывать растущие макрорадикалы в результате протекания реакций (7) и (8). Реакция (7) по своим энергетическим параметрам ($\Delta E = -69$ кДж/моль) вполне может быть ответ-

ственна за контроль роста полимерной цепи в условиях радикального инициирования:



Наблюдаемые различия в энергетических характеристиках реакций (7) и (8) в случае первичного метильного радикала I, вторичного метилфенильного радикала II и третичного III, несомненно, связаны со стерическими факторами. Лигандное окружение титана препятствует образованию полноценной связи между атомом металла и атомом углерода, входящим в состав объемных пространственно затрудненных радикалов II и III.

По нашей оценке, реакции (2) и (3) практически равновероятны с энергетической точки зрения. Для окончательного вывода о вероятности протекания реакции по одному из реакционных каналов необходимо изучение кинетических барьеров данных реакций. Очевидно, что реакция (3) первоначально протекает как реакция (6) с дальнейшим отрывом η^4 -циклопентадиенильного лиганда, и реакция (6), вероятно, является лимитирующей стадией. Мы сделали попытку определить активационные барьеры для реакций (2) и (6). Поскольку нахождение переходных состояний – более сложная процедура по сравнению с оптимизацией геометрии стабильных структур, не представлялось возможным выполнение расчетов с радикалами II и III. Поэтому было изучено взаимодействие между Cp_2TiCl_2 и вторичным радикалом аллильного типа $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ (IV):



Выбор аллильного радикала в качестве модельного объекта, с одной стороны, обусловлен тем, что из-за двойной связи, сопряженной с радикальным центром, реакционная способность данного радикала должна быть близка к реакционной способности вторичного бензильного радикала II – аналога полистирольного аддукта. С

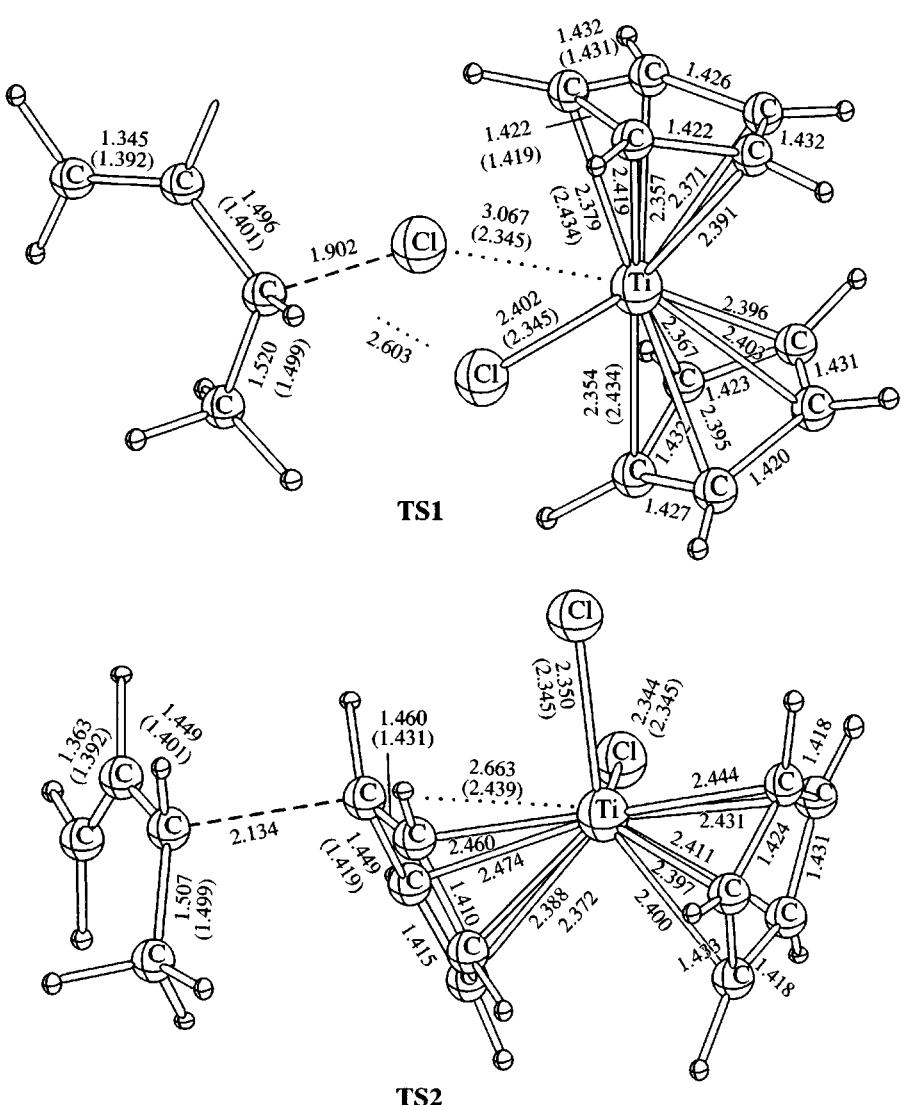
Таблица 3. Рассчитанные изменения энергии $\Delta_r E$, полные энергии переходных состояний E_{TS} , мнимые частоты колебаний v_{im} , энергии E_a , энталпии ΔH^\ddagger и свободные энергии Гиббса ΔG^\ddagger активации для реакций (11) и (12)

Переходное состояние	Реакция	$\Delta_r E$, кДж/моль	E_{TS} , а.е.	v_{im} , см^{-1}	E_a , кДж/моль	ΔH^\ddagger (298)	ΔG^\ddagger (298)
						кДж/моль	кДж/моль
TS1	(11)	40	-2313.7742	52 <i>i</i>	43	47	94
TS2	(12)	3.8	-2313.7724	413 <i>i</i>	48	51	100

другой стороны, энергетические эффекты реакций (1)–(6), рассчитанные для радикалов II и III, показывают, что реакционные способности радикалов II и III отличаются незначительно. Близость значений $\Delta_r E$ реакций (11) и (12) (табл. 3) и

их аналогов – реакций (2) и (6) (табл. 2) свидетельствует о корректности нашего предположения и выборе адекватной модели для расчетов.

Структура переходных состояний TS1 и TS2 (реакции (11) и (12)) представлена ниже.



Полные энергии, значения мнимых частот колебаний и кинетические параметры найденных переходных состояний приведены в табл. 3.

Необходимо заметить, что различия в рассчитанных энергиях активации для обеих реакций составляют всего 5–6 кДж/моль, что меньше стан-

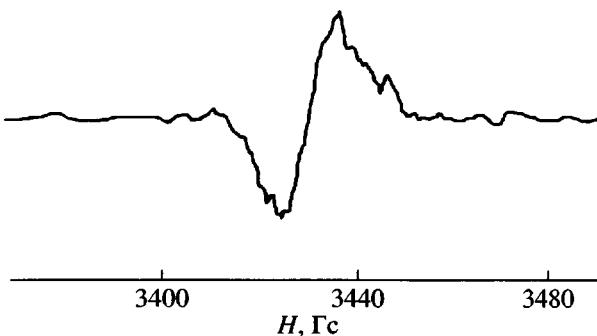


Рис. 4. Спектр ЭПР, зарегистрированный в системе 2.2 мол. % Cp_2TiCl_2 + 4.6 мол. % ДАК в среде стирола и ТГФ как растворителя, после нагревания при 70°C в течение 5 ч.

дартной погрешности метода для небольших базисных наборов. К сожалению, большой размер рассматриваемой системы не позволяет использовать теории высокого уровня при рассмотрении переходных состояний. Следует отметить также, что при проведении реакций в растворе влияние растворителя может оказаться более существенным, чем обнаруженные различия в энергетике исследуемых процессов (табл. 3).

С целью экспериментального доказательства образования соединений трехвалентного титана при взаимодействии Cp_2TiCl_2 с радикалом роста ($\sim \text{P}_n^\cdot$) нами была изучена полимеризация стирола в присутствии Cp_2TiCl_2 и ДАК в блоке и в растворе ТГФ при 70°C методом ЭПР. В данном случае в системе был зафиксирован сигнал ЭПР – синглет с *g*-фактором 1.974 (рис. 4), который в соответствии с имеющимися литературными данными может быть отнесен к парамагнитному спин-аддукту $\text{Cp}_2\text{Ti}^\cdot\text{Cl}$. Незначительное отличие в значениях *g*-фактора зафиксированного нами сигнала (*g* = 1.974) и *g*-фактора синглета $\text{Cp}_2\text{Ti}^\cdot\text{Cl}$, указанного в работах [25, 26] (*g* = 1.978), может быть связано с влиянием среды и разных условий проведения реакции в двух сравниваемых экспериментах.

Таким образом, результаты квантово-химического моделирования и исследования методом ЭПР в совокупности с экспериментальными данными по кинетике полимеризации MMA и стирола в присутствии Cp_2TiCl_2 и ММР синтезированных макромолекул свидетельствуют о том, что регулирующее действие цикlopентадиенильных комплексов титана связано с восстановлением

Cp_2TiCl_2 в $\text{Cp}_2\text{Ti}^\cdot\text{Cl}$. Образовавшееся непосредственно в полимеризационной системе соединение Ti(III) – металлокентрированный радикал $\text{Cp}_2\text{Ti}^\cdot\text{Cl}$ в дальнейшем в зависимости от условий протекания процесса (в том числе температуры) способен осуществлять контроль роста полимерной цепи как по механизму SFRP, так и ATRP. Возможное протекание проанализированных выше побочных реакций позволяет объяснить некоторое повышение коэффициентов полидисперсности образцов, синтезированных с участием Cp_2TiCl_2 по сравнению с классическими процессами контролируемой радикальной полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1985.
- Matyjaszewski K. Controlled / Living Radical Polymerization. Oxford: Oxford Univ. Press, 2000.
- Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
- Гришин Д.Ф., Семенчева Л.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
- Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M. // Chem. Revs. 2001. V. 101. № 12. P. 3689.
- Grognes E.Le, Claverie J., Poli R. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 39. P. 9513.
- Kharasch M.S., Fields E.K. // J. Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 9. P. 2316.
- Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Прокудина Е.М., Муслюхов Р.Р., Колесов С.В. // Докл. РАН. 2002. Т. 386. № 1. С. 69.
- Сигаева Н.Н., Колесов С.В., Никончук Е.Ю., Прокудина Е.М., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 2002. Т. 386. № 6. С. 785.
- Юмагулова Р.Х., Кузнецов С.И., Ионова И.А., Прокудина Е.М., Пузин Ю.И., Колесов С.В. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 2. С. 324.
- Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
- Синтезы органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. Т. 4.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

14. Арулин В.И., Ефимов Л.И. // Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1970. Вып. 2. С. 74.
15. Шатенштейн А.И., Вырский Ю.П., Правикова Н.А., Алиханов П.П., Жданова К.И., Изюмников А.Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.: Химия, 1964.
16. Moris S. // Lig J. Chromatogr. 1990. V. 13. № 9. P. 1719.
17. Gaussian 98, Revision A.3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A. Pittsburgh, PA, 1998.
18. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. № 6. P. 3098.
19. Perdew J.P. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. № 12. P. 8822.
20. Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 1. P. 299.
21. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1992.
22. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.
23. Гурвич Л.В., Каракецов Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
24. Рабинович И.Б., Нистратов В.П., Тельной В.И., Шейман М.С. Термодинамика металлоорганических соединений. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та, 1996.
25. Разуваев Г.А., Латяева В.Н., Вышинская Л.И. // Журн. общ. химии. 1965. Т. 35. № 1. С. 169.
26. Brintzinger H.H. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 18. P. 4305.

Free-Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate in the Presence of Dicyclopentadienyltitanium Dichloride: Experimental Study and Quantum-Chemical Modeling

**D. F. Grishin, A. A. Shchepalov, E. V. Telegina, S. K. Ignatov,
A. G. Razuvaev, and L. L. Semenycheva**

*Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia*

Abstract—The free-radical polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of dicyclopentadienyltitanium dichloride was studied. It was shown that the process proceeds without any noticeable gelation up to high conversions and is characterized by a linear increase in molecular mass with conversion. On the basis of quantum-chemical calculations and ESR studies, a scheme describing polymer chain growth involving an organometallic compound was proposed.