

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО

На правах рукописи

ГРИШИН ИВАН ДМИТРИЕВИЧ

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КАРБОРАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ
РУТЕНИЯ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ В КОНТРОЛИРУЕМОМ СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

Нижний Новгород, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	8
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	14
Глава 1. Литературное введение	14
Глава 2. Результаты эксперимента и их обсуждение	32
2.1. Синтез и исследование реакционной способности новых карборановых кластеров рутения с дифосфиновыми лигандами	34
2.1.1 Карборановые производные рутения на основе 1,4-бис(дифенилфосфино)-бутанового лиганда и некоторые реакции с их участием	34
2.1.2 Синтез новых рутенакарборанов с 1,5-бис(дифенилфосфино)пентановым лигандом	48
2.1.3 Синтез производных 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана как потенциальных катализаторов полимеризационных процессов	55
2.1.4 Исследование реакций радикального замещения галогена в молекулах рутенакарборанов	59
2.1.5 Получение диамагнитных 18-электронных карборановых комплексов рутения	65
2.2 Электрохимическое исследование карборановых кластеров переходных металлов	74
2.2.1 Исследование парамагнитных <i>клозо</i> -рутенакарборановых катализаторов	74
2.2.2 Исследование карборановых кластеров двухвалентного рутения методом циклической вольтамперометрии	81
2.2.3 Электрохимическое исследование железакарборанов	84
2.3 Масс-спектрометрическое исследование карборановых кластеров рутения	86
2.3.1 Анализ масс-спектров отрицательных ионов исследуемых рутенакарборанов	88
2.3.2 Анализ масс-спектров положительных ионов исследуемых рутенакарборанов	92
2.4 Сравнительный анализ результатов исследований металлакарборанов методами масс-спектрометрии МАЛДИ и циклической вольтамперометрии	97
2.5 Квантово-химическое моделирование строения и реакционной способности карборановых комплексов рутения	105

2.6	Применение карборановых комплексов рутения в контролируемом синтезе полимеров	116
2.6.1	Полимеризация метилметакрилата под действием каталитических систем на основе карборановых комплексов рутения	117
2.6.2	Особенности полимеризации метилметакрилата под действием каталитических систем на основе <i>клозо</i> -рутенакарборановых катализаторов и четыреххлористого углерода	124
2.7	Высокоэффективные каталитические системы для контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата на основе карборановых комплексов рутения и аминов	134
2.7.1	Амины как активаторы контролируемой радикальной полимеризации под действием рутенакарборанов	134
2.7.2	Исследование влияния компонентов металлокомплексной каталитической системы на основе рутенакарборанов и аминов на полимеризацию метилметакрилата	141
2.7.3	Исследование механизма активирующего влияния аминов на полимеризацию виниловых мономеров в присутствии рутенакарборанов	160
2.8	Полимеризация метилметакрилата в присутствии рутенакарборанов по механизму с обратным переносом атома	162
2.9	Влияние металлсодержащего фрагмента в карборановом комплексе на процесс контролируемого синтеза полимеров по механизму с переносом атома	167
2.10	Синтез функциональных гомо- и сополимеров с использованием систем на основе рутенакарборанов и аминов	175
2.10.1	Гомополимеризация (мет)акриловых мономеров с участием каталитических систем на основе рутенакарборанов	175
2.10.2	Синтез блок-сополимеров на основе полиметилметакрилатных макроинициаторов с участием рутенакарборановых катализаторов	183
2.10.3	Особенности статистической сополимеризации метакриловых мономеров в присутствии рутенакарборанов	190
2.10.4	Исследование полученных блок-сополимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии	191
2.10.5	Некоторые особенности гомо- и сополимеризации винилацетата, винилхлорида и ряда других мономеров в присутствии рутенакарборановых комплексов	195

Глава 3. Экспериментальная часть	198
3.1 Подготовка исходных веществ	198
3.2 Синтез карборановых комплексов рутения и исследование их превращений	199
3.3 Методика проведения синтеза и анализа полимеров	207
3.4 Характеристика металлокомплексных соединений физико-химическими методами анализа	209
3.5 Квантово-химическое моделирование	210
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	211
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	214

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

A(R)GET	- Activators (Re)Generated by Electron Transfer
ATRA	- Atom Transfer Radical Addition
ATRP	- Atom Transfer Radical Polymerization (радикальная полимеризация по механизму с переносом атома)
Bu₃N	- Трибутиламин
t-BuNH₂	- <i>трет</i> -Бутиламин
CCl₄	- Четыреххлористый углерод
CH₃NPh₂	- Метилдифениламин
DCTB	- транс-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден] малонитрил
DT	- Degenerate Transfer
dppb	- 1,4-бис(дифенилфосфино)бутан
dppp	- 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан
dpppt	- 1,5-бис(дифенилфосфино)пентан
EBiB	- Этил 2-бромизообутират
EGDMA	- Этиленгликоль диметакрилат
EMA-Br	- Этил-2-бромизобутират
EMA	- Этилметакрилат
Et₂NH	- Диэтиламин
Et₃N	- Триэтиламин
¹H NMR	- Proton Nuclear Magnetic Resonance (протонный магнитный резонанс)
ICAR ATRP	- Initiators for Continuous Activator Regeneration Atom Transfer Radical Polymerization
i-PrNH₂	- Изопропиламин
ITRP	- Iodine Transfer Radical Polymerization
M_n	- Среднечисленная молекулярная масса
M_w	- Средневесовая молекулярная масса
M_w/M_n	- Коэффициент полидисперсности
NHCs	- N-гетеролитический карбеновый лиганд
Ph₂NH	- Дифениламин
Ph₃N	- Трифениламин
RAFT	- Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (полимеризация с обратимой передачей цепи)
RATRP	- Reverse Atom Transfer Radical Polymerization (“обратная”

	полимеризация по механизму с переносом атома)
ROMP	- Ring-Opening Metathesis Polymerization
SFRP	- Stable Free Radical Polymerization (полимеризация по механизму обратимой рекомбинации-диссоциации)
ΔT_g	- Интервал температуры стеклования
T_g	- Температура стеклования
АН	- Акрилонитрил
БА	- Бутилакрилат
н-БА	- н-Бутилацетат
БМА	- Бутилметакрилат
ВА	- Виналацетат
ВХ	- Винилхлорид
ВЭЖХ	- Высокоэффективная жидкостная хроматография
ГПХ	- Гель-проникающая хроматография
ДАК	- Динитрил азоизомасляной кислоты
ДСК	- Дифференциальная сканирующая калориметрия
ДФПГ	- 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил
ИБА	- Изоборнилакрилат
ИБМА	- Изоборнилметакрилат
КРП	- Контролируемая радикальная полимеризация
МА	- Метилакрилат
МАЛДИ МС	- Масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией
ММА	- Метилметакрилат
ММ	- Молекулярная масса
ММР	- Молекулярно-массовое распределение
ОПЦ	- Обратимая передача цепи
ПБА	- Полибутилацетат
ПИБМА	- Полиизоборнилметакрилат
ПМА	- Полиметилакрилат
полиММА	- Полиметилметакрилат
ПСТ	- Полистирол
РП	- Радикальная полимеризация
РСА	- Рентгеноструктурный анализ
РИ	- Рентгеновское излучение

СМА	- Стеарилметакрилат
СТ	- Стирол
ТБМА	- <i>трет</i> -бутилметакрилат
ТЕМПО	- 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксил
УФ	- Ультрафиолетовое излучение
ФГК	- Фотогенератор кислоты
ЦВА	- Циклическая вольтамперометрия
ЭБИБ	- Этил-2-бромизобутират
ЭЛИ	- Электронно-лучевое излучение
ЭПР	- Электронный парамагнитный резонанс
ЯМР	- Ядерный магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Большинство наиболее значимых химических процессов, реализуемых в промышленных масштабах, являются каталитическими. Причем в настоящее время для производства высокотехнологичных материалов и продуктов, в том числе полимеров широкого спектра применения, активно используются металлокомплексные катализаторы. Значительные успехи, достигнутые в последние годы в области синтеза новых металлоорганических и металлокомплексных соединений, а также разработка на их основе эффективных каталитических систем и композиций, позволили реализовать в промышленности ряд важных технологических процессов, среди которых гидрирование, окисление, метатезис и другие. Традиционно особая роль отводится металлокомплексному катализу в процессах направленного синтеза полимеров с заданными характеристиками. В частности использование металлосодержащих и металлоорганических соединений для регулирования радикальной полимеризации позволило существенно расширить возможности данного метода для получения гомо- и сополимеров с требуемыми свойствами. Существенно продвинулись в решении этой важной задачи синтетической полимерной химии удалось благодаря разработке таких методов как комплексно-радикальная полимеризация с участием галогенидов металлов и металлоорганических соединений, координационно-радикальная полимеризация с использованием металлоценовых и постметаллоценовых катализаторов, а также полимеризация по механизму с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP). Последнее направление является приоритетным в активно развиваемой в настоящее время концепции контролируемой радикальной полимеризации (КРП). Так, по данным SciFinder в 2014-2015 г. по проблематике контролируемого синтеза полимеров в условиях радикального инициирования и металлокомплексного катализа ежедневно публиковалось 3-4 статьи в ведущих химических журналах, а общее число опубликованных в последние годы работ превышает 15000.

Полимеризация по механизму с переносом атома относится к каталитическим процессам, ключевым звеном которых является металлокомплексный катализатор. В качестве катализаторов ATRP, как правило, используют производные переходных металлов, которые способны легко, и что особенно важно, обратимо изменять степень окисления. Среди них важное место занимают комплексы меди, железа и рутения, наиболее часто применяемые в контролируемом синтезе полимеров. Существенным достоинством металлокомплексных катализаторов является потенциальная возможность управления их каталитической активностью как за счет атома металла, так и путем варьирования лигандного окружения, что позволяет проводить «точную настройку» катализатора для осуществления того или иного конкретного процесса.

Разработка новых эффективных катализаторов для контролируемого синтеза полимеров по

механизму с переносом атома, установление корреляций между их структурой и свойствами, а также формулирование теоретических представлений, позволяющих предсказать, какие из металлокомплексов будут наиболее эффективными катализаторами, являются актуальными задачами химии элементоорганических соединений как в фундаментальном отношении, так и в плане практического применения.

Анализ многочисленных литературных данных, в том числе приведенных в тексте диссертационной работы, однозначно свидетельствует о том, что разработку новых наиболее перспективных катализаторов для контролируемого синтеза макромолекул следует осуществлять, ориентируясь на комплексы переходных металлов, содержащие в своем составе лиганды, обладающие высокой электронной плотностью. К соединениям такого типа относятся карборановые комплексы рутения, меди, железа и некоторых других переходных металлов, которые активно исследовались в стехиометрических и каталитических реакциях с участием органических и металлоорганических соединений, однако до начала наших работ практически не применялись в синтетической химии полимеров в качестве катализаторов.

Цель работы. Целью данной работы явилось комплексное исследование каталитической активности карборановых кластеров рутения и некоторых других металлов различного состава и строения в контролируемом синтезе полимеров по механизму с переносом атома, а также синтез новых металлокарборанов как перспективных катализаторов, и разработка на их основе эффективных каталитических систем и композиций для направленного получения функциональных гомо- и сополимеров с заданным составом, строением и молекулярно-массовыми характеристиками.

Для достижения поставленной цели представлялось необходимым решить следующие основные задачи:

- оценить влияние строения известных рутенакарборанов на эффективность контроля элементарных стадий при полимеризации метилметакрилата и стирола как модельных мономеров и выявить из их числа наиболее эффективные катализаторы;
- с использованием экспериментальных методов и квантово-химического моделирования изучить реакции, протекающие при взаимодействии компонентов металлокомплексной иницирующей системы на основе указанных выше рутенакарборанов в модельных условиях и непосредственно в полимеризующейся массе мономера;
- выявить истинные катализаторы процесса полимеризации и промежуточно образующиеся соединения, непосредственно ответственные за контроль роста и обрыва полимерной цепи;
- оценить влияние атома металла, строения карборанового лиганда и длины $(\text{CH}_2)_n$ -мостика в дифосфиновых лигандах в металлокарборановых комплексах на их каталитическую активность в полимеризации виниловых мономеров по механизму с переносом атома;

- с учетом полученной информации о взаимосвязи строения металлокарборанового катализатора и его эффективности в процессе полимеризации осуществить синтез новых металлокарборановых кластеров, потенциально применимых в процессах полимеризации в качестве катализаторов;
- разработать комплексные методики исследования металлокарборанов рутения и ряда других металлов с использованием современных физико-химических методов;
- исследовать окислительно-восстановительные превращения рутенакарборанов с дифосфиновыми лигандами, протекающие в процессах радикальной полимеризации по механизму с переносом атома;
- разработать новые высокоэффективные каталитические системы, позволяющие проводить полимеризацию виниловых мономеров в контролируемом режиме с высокими скоростями при низких концентрациях катализатора в условиях, приближенных к промышленным;
- разработать методы синтеза функциональных блок-сополимеров на основе (мет)акриловых мономеров с использованием каталитических систем, содержащих в своем составе карборансодержащие комплексы рутения.

Основными объектами исследования в работе явились $\{C_2B_9\}$ -карборановые комплексы рутения *κ*-о- и *κ*-п-строения с различными моно- и дифосфиновыми лигандами, а также карборановые производные некоторых других металлов. В качестве модельных мономеров для изучения особенностей радикальной полимеризации с участием вышеуказанных металлокарборанов были выбраны метилметакрилат (ММА) и стирол, на основе которых в промышленности осуществляется синтез крупнотоннажных полимерных продуктов широкого спектра применения, а также различные производные акриловой и метакриловой кислот, применяемые для получения ряда функциональных полимеров с требуемыми характеристиками и свойствами. В качестве активирующих добавок нами были использованы амины различного строения: алифатические – изопропиламин (*i*-PrNH₂), *т*-бутиламин (*t*-BuNH₂), диэтиламин (Et₂NH), триэтиламин (Et₃N) и трибутиламин (Bu₃N), а также ароматические – дифениламин (Ph₂NH), трифениламин (Ph₃N) и другие. В работе также были изучены электрохимические свойства карборановых кластеров железа и проведен их сравнительный анализ с производными ферроцена как модельными объектами.

Методы исследования. При выполнении работы использовались современные методы синтетической химии полимеров и металлокомплексного катализа, а также широкий набор инструментальных физико-химических методов исследования. Для очистки и подготовки исходных органических реагентов и растворителей применяли стандартные методики препаративной органической и металлоорганической химии. Синтез металлокомплексов и изучение их реакционной способности проводили с использованием классической аппаратуры

Шленка. Проведение радикальной полимеризации осуществляли в отсутствие кислорода воздуха в массе мономера с последующим пересаживанием и очисткой полученных образцов. Для установления строения синтезированных металлоорганических соединений и полимеров применялись современные физико-химические методы, такие как ЭПР и ИК-спектроскопия, ЯМР на разных ядрах, гель-проникающая (ГПХ) и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), рентгеноструктурный (РСА) и элементный анализ. При проведении исследований был разработан комплексный подход к анализу использованных в работе металлосодержащих соединений, основанный на совместном использовании циклической вольтамперометрии и времяпролетной масс-спектрометрии с источником МАЛДИ. Для изучения строения промежуточных соединений и выяснения вероятного механизма протекающих реакций применены современные методы квантово-химического моделирования с использованием теории функционала плотности. Анализ молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров проводили с использованием методов гель-проникающей хроматографии и времяпролетной МАЛДИ МС. Фазовые переходы синтезированных блок-сополимеров были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. В результате проведенного исследования получен ряд новых карборановых комплексов рутения *клозо*-строения с дифосфиновыми лигандами, способных эффективно катализировать протекание контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. Выявлены корреляции между строением рутенакарборановых комплексов, их устойчивостью и электрохимическими свойствами, а также активностью в полимеризационных процессах, протекающих по механизму ATRP. Проанализирована зависимость между природой хелатного фосфинового лиганда в *клозо*-рутенакарборанах, их стабильностью и активностью в радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. На основе рутенакарборанов и аминов разработаны новые эффективные каталитические системы для контролируемой гомо- и сополимеризации виниловых мономеров, позволяющие проводить контролируемый синтез полимеров с высокими скоростями при использовании малых концентраций катализатора. Установлен механизм активирующего влияния аминов на процессы контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома, катализируемые рутенакарборанами. С использованием современных физических методов (РСА, ЭПР, ЯМР и др.) и квантово-химического моделирования изучено строение ряда промежуточных и конечных металлокарборановых продуктов модельных реакций, протекающих в условиях радикальной полимеризации; предложены схемы элементарных стадий процессов инициирования и синтеза макромолекул с их участием. Установлены корреляции между результатами исследования

металлсодержащих соединений методами времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии и циклической вольтамперометрии. С использованием разработанных металлокомплексных каталитических систем получены функциональные сополимеры на основе метакриловых мономеров, потенциально применимые в качестве основы фоторезистивных композиций и универсальных присадок к гидроочищенным дизельным топливам.

Положения, выносимые на защиту, сформулированы в выводах.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивалась комплексным применением современных методик синтеза и анализа металлсодержащих и высокомолекулярных соединений, использованием современных физико-химических методов при исследовании строения продуктов реакций, значительным объемом полученных экспериментальных данных, их неоднократной воспроизводимостью и последующей успешной апробацией на научных конференциях всероссийского и международного уровней, а также логичной корреляцией полученных оригинальных результатов с известными литературными данными.

Апробация работы и публикации. По материалам диссертации опубликовано 29 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований, и более 50 тезисов докладов.

Результаты диссертационной работы были **лично представлены автором в виде устных докладов** на профильных всероссийских и международных научных конференциях, в том числе III International Conference «Catalysis: Fundamental and Applications» (2007 г.), 4-ой и 6-ой Всероссийских Каргинских конференциях (2007 г. и 2014 г.), International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry (2008, 2010 и 2013 г.г.), International Conference “Topical Problems of Organometallic and Coordination Chemistry” (2010 г.), Всероссийской конференции по макромолекулярной химии (2008 г.), Всероссийской конференции по органической химии (2009 г.), XIX EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry (2011 г.), трех Европейских Полимерных Конгрессах (EPF-2011, EPF-2013, EPF-2015), 2-ом и 3-ем международных симпозиумах «Controlled Radical Polymerization: From synthesis to application» (2011 и 2014 г.г.), XXVI Международной Чугаевской Конференции по координационной химии (2014 г.), 5th and 7th European Meeting on Boron Chemistry «EuroBoron 5» (2010 г.) и «EuroBoron 7» (2016 г.) и др.

Указанные исследования были поддержаны грантами и проектами программ, руководителем которых являлся автор представленной работы, в том числе в рамках Проектной части Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 736), проекта Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (государственный контракт № 16.740.11.0593), а также грантов

РФФИ (проекты № 12-03-31148_мол_а и № 15-33-2064015_мол_а_вед) и грантов Президента РФ для молодых ученых – кандидатов наук (МК-391.2013.3 и МК-7578.2015.3).

Участие автора в международных конференциях, а также научные стажировки в Институте элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук были поддержаны персональными грантами РФФИ в рамках программы «Мобильность молодых ученых». Стажировки в исследовательском центре компании “Setaram” (Франция, Лион) и в научно-производственном центре компании “Bruker” (Германия, Бремен) по тематике диссертационных исследований были поддержаны финансированием Министерства образования и науки РФ в рамках программы развития ННГУ как Национального исследовательского университета.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного введения, основной части, в которой приведены и проанализированы результаты проведенных исследований, заключения, включающего в свой состав **выводы**, а также списка цитируемой литературы (261 наименование). Работа изложена на 237 страницах машинописного текста, включая 34 таблицы, 38 схем и 90 рисунков. Диссертационная работа по своей актуальности, целям, решаемым задачам и полученным результатам соответствует п. 1, 2, 3, 5, 6, 7 паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Личный вклад автора заключается в постановке научных задач, выборе основных направлений исследований, непосредственном проведении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, а также их обобщении в виде публикаций и докладов на конференциях.

Автор искренне признателен студентам и аспирантам химического факультета ННГУ, которые под его руководством принимали участие в проведении ряда экспериментов в рамках выполнения диссертации, а также в.н.с. ИМХ РАН д.х.н. А.В.Пискунову за проведение исследований методом ЭПР, д.х.н. А.В.Маркину (ННГУ) за помощь в анализе некоторых образцов методом ДСК, к.х.н. Ф.М.Долгушину и к.х.н. А.С. Смольякову (ИНЭОС РАН) за проведение рентгеноструктурного анализа металлокомплексов, к.х.н. И.А.Годовикову (ИНЭОС РАН) и Ю.А.Грачевой (ННГУ) за помощь в регистрации спектров ЯМР, а также всем соавторам совместных работ.

Особая благодарность и признательность д.х.н., профессору И.Т.Чижевскому, который ввел меня в химию рутенакарборанов и принимал непосредственное участие в обсуждении полученных результатов на всех стадиях работы, а также коллективу кафедры химии нефти и лаборатории органического синтеза ННГУ за помощь и постоянную поддержку при проведении исследований.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Глава 1. Литературное введение*

Успехи и достижения химии элементоорганических соединений последних лет, в том числе в области применения металлоорганических и металлокомплексных соединений в качестве катализаторов, фактически позволили перевести органический синтез на новый уровень и обеспечили возможность осуществления целого ряда превращений, недоступных с использованием лишь классических органических реагентов. Различные реакции сочетания, гидрирования и окисления, метатезис и другие процессы, катализируемые металлокомплексными соединениями и открытые в конце 20-го - начале 21-го века, сегодня прочно вошли в арсенал химиков-синтетиков. Они не только широко применяются в лабораторной практике, но успешно используются в тонком органическом синтезе, например при промышленном производстве ряда современных фармакологических препаратов [1].

Как известно [2], одной из фундаментальных основ металлокомплексного катализа является снижение энергии активации процесса за счет его протекания в координационной сфере металла. В этой связи совершенно очевидно, что на протекание той или иной реакции в условиях металлокомплексного катализа существенное влияние будет оказывать стерическая загруженность центрального атома металла, а также пространственные затруднения, возникающие при координации субстрата на металлокомплексе. Каталитические циклы многих процессов подразумевают стадии окислительного присоединения и восстановительного элиминирования, что обуславливает зависимость скорости процесса и его селективности от распределения электронной плотности в металлокомплексе и способности атома металла обратимо изменять свою степень окисления. Оба указанных выше фактора - пространственный и электронный, определяются как самим атомом металла, так и координированными с ним лигандами [1-3]. Целенаправленное изменение лигандного окружения позволяет оказывать непосредственное влияние на свойства катализатора, проводить его "тонкую настройку" для проведения того или иного конкретного процесса, что, несомненно, является одним из важнейших достоинств и преимуществ металлокомплексных катализаторов перед их органическими и неорганическими аналогами.

* Решение ограничиться написанием литературного введения вместо традиционно принятого в диссертациях литературного обзора связано с тем, что по актуальной в настоящее время проблематике металлокомплексного катализа, в том числе в процессах контролируемого синтеза полимеров в условиях радикального иницирования, в последние годы опубликовано более 15000 работ (по данным SciFinder). Приведенные в них результаты достаточно подробно и обстоятельно проанализированы в ряде тематических обзоров, цитируемых в литературном введении, в том числе обзорных статьях, опубликованных нами по указанной тематике (ссылки 20, 146, 230, 231).

Большинство каталитических циклов включают стадии, сопровождающиеся обратимым изменением степени окисления атома металла. В этой связи при направленном формировании структуры катализатора для того или иного конкретного процесса исключительно важная роль принадлежит лигандному окружению. Нередко именно лиганд оказывает ключевое влияние на уменьшение энергетического барьера между различными степенями окисления металла. Анализ литературных данных однозначно свидетельствует о том, что для этих целей оптимальным является использование лигандов, содержащих значительное число электронов на молекулярных орбиталях, которые способны стабилизировать комплексы в различных степенях окисления за счет смещения электронной плотности как с лиганда на металл, так и в обратном направлении [1]. Одним из примеров таких лигандов являются карбораны и их производные, которые способны образовывать комплексы с широким спектром переходных металлов [4]. Достоинством карборановых комплексов металлов является их высокая стабильность в условиях многих реакций, а также возможность модификации свойств катализаторов за счет введения различных заместителей в карборановую «корзину».

Многочисленные примеры применения карборановых кластеров переходных металлов в катализе, собранные и проанализированные в монографии [4], иллюстрируют широкий спектр возможного практического использования соединений этого класса. Среди них применение в качестве лигандов для проведения палладий-катализируемого кросс-сочетания фенолбороновой кислоты с *para*-бромтолуолом [5]. Наличие объемного карборанового заместителя в сочетании с электроноакцепторным влиянием карборанового заместителя позволили увеличить выход продукта сочетания до 93%. Комплексы родия экзо-нидо строения, в которых атом металла связан с карборановым лигандом посредством агостических водородных связей, были успешно применены в гидрировании и изомеризации алкенов, а также гидрогенолизе аленилкарбоксилатов [6]. Указанная статья, опубликованная в 1974 году, дала начало целой серии оригинальных работ по изучению каталитической активности родакарборанов в реакциях присоединения водорода к различным субстратам. К настоящему времени известно довольно много примеров использования карборановых комплексов переходных металлов в катализе полимеризационных процессов. Например, цирконийсодержащие экзо-металлированные производные *орто*-карборана [7, 8] показали высокую эффективность в полимеризации этилена в присутствии метилалюмоксана. Близкие им по строению комплексы циркония были успешно применены для каталитического получения полиакрилонитрила и тримеризации фенилизоцианата [9]. Экзо-металлированный комплекс иридия [10] оказался эффективным катализатором полимеризации этилена, позволяющим получать полимеры на основе алкенов с высокой скоростью и при относительно низких концентрациях катализатора.

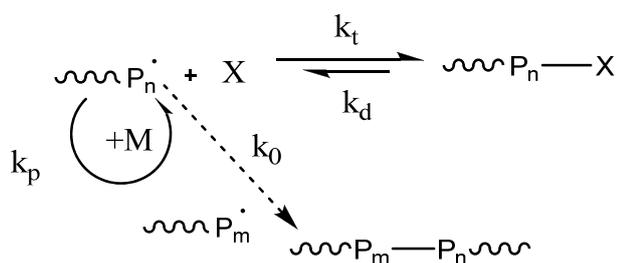
Анализ литературных данных однозначно свидетельствует о том, что современные методы синтеза полимеров, позволяющие получать высокомолекулярные соединения с заранее заданными свойствами и характеристиками, в значительной степени основаны на протекании именно каталитических процессов с участием металлокомплексов. При этом одним из наиболее ярких и важных достижений синтетической химии высокомолекулярных соединений последних лет, существенно расширивших ее возможности в плане получения новых полимерных материалов, явилось открытие и разработка методов контролируемой радикальной полимеризации (КРП). Отмеченная методология, сочетающая в себе достоинства свободно-радикальной полимеризации [11-13], с одной стороны, и живой анионной полимеризации [14, 15], с другой, в настоящее время стала наиболее эффективным инструментом для получения полимеров с заданной структурой, составом и свойствами [16-18]. Современные методы КРП успешно применяются не только в лабораторной практике для получения новых экспериментальных материалов с улучшенными характеристиками и свойствами, но и уже внедрены в практику на ряде крупнотоннажных производств. Некоторые конкретные примеры практического использования методов КРП для синтеза полимерных материалов в промышленных условиях отражены в ряде обзорных статей [18-22], в том числе подготовленных нами [20].

Как известно, именно радикальная полимеризация в настоящее время является основным способом синтеза высокомолекулярных соединений в промышленных условиях [11-13], на долю которого ежегодно приходится более половины объема мирового производства полимерных материалов. Важнейшие преимущества радикальной полимеризации – высокая скорость и хорошая воспроизводимость, технологичность и возможность синтеза полимеров с высокой молекулярной массой уже на начальных стадиях процесса, а также широкий круг мономеров, способных к полимеризации в присутствии радикальных частиц, и ряд других практически значимых достоинств.

Вместе с тем радикальная полимеризация характеризуется рядом существенных недостатков, обусловленных высокой реакционной способностью свободных радикалов, которые непосредственно участвуют в элементарных стадиях полимеризации, включая инициирование, рост, передачу и обрыв макромолекулярной цепи. Нередко это приводит к самопроизвольному автоускорению полимеризации и спонтанному неконтролируемому росту молекулярной массы (ММ) полимера, а также существенному уширению молекулярно-массового распределения (ММР), что в конечном итоге отрицательно сказывается на свойствах и характеристиках синтезированных высокомолекулярных соединений, а также нередко усложняет процессы их дальнейшей переработки.

Протекание свободно-радикальной полимеризации построено на трех основных элементарных реакциях: инициирования, роста и необратимого обрыва растущей полимерной цепи, приводящих к прекращению ее дальнейшего роста [13], а также передачи цепи. Высокая реакционная способность радикалов и, как следствие, чрезвычайно быстрое протекание отмеченных радикальных реакций приводит к тому, что время формирования каждой макромолекулы составляет порядка одной секунды, чего явно не достаточно для проведения синтетических манипуляций [22]. Это обстоятельство существенно ограничивает возможности рассматриваемой методологии в плане макромолекулярного дизайна, в том числе для получения градиентных и блок-сополимеров, а также разветвленных структур с заданной топологией.

Методы КРП фактически направлены на преодоление указанных выше недостатков и ограничений свободно-радикальной полимеризации. Основная идея, положенная в основу концепции КРП, заключается в замене необратимой реакции обрыва растущей полимерной цепи, которая протекает очень быстро (с константой скорости 10^6 - 10^8 л/моль•с), на обратимое взаимодействие макрорадикала со специально вводимыми в систему агентами контролируемой радикальной полимеризации в соответствии со схемой 1 [22-27]:



$\sim P_m$ и $\sim P_n$ – растущие макрорадикалы;

X – агент контролируемой радикальной полимеризации;

k_t , k_d , k_p , k_0 – константы скорости реакций обратимого обрыва и реинициирования, роста и необратимого обрыва цепи.

Схема 1

В данном случае после нескольких актов присоединения мономера растущая цепь переходит в «спящее» состояние, в котором находится определенное время, после чего снова активизируется («оживает») и продолжает рост. Периоды активности цепи составляют порядка 1 мс и сменяются периодами «сна», которые длятся гораздо дольше - около минуты [22]. Таким образом, реализация механизма обратимой остановки полимеризации в соответствии со схемой 1 фактически позволяет существенно увеличить продолжительность формирования каждой полимерной цепи с нескольких секунд до суток, что открывает широкие возможности для

синтетических манипуляций. В частности, это делает возможным получение блок-сополимеров на основе широкого круга мономеров или приводит к образованию градиентных сополимеров, образующихся при сополимеризации двух мономеров с различными относительными активностями. Другим важным достоинством современных методов КРП является возможность получения полимеров с узким молекулярно-массовым распределением. В результате постоянно происходящего перехода полимерной цепи из активного состояния в спящее и обратно наблюдается их одновременный рост на протяжении всего времени полимеризации, что приводит к образованию узкодисперсных полимеров. При этом наблюдается снижение коэффициента полидисперсности с ростом степени превращения мономера.

Все известные к настоящему времени способы проведения контролируемой радикальной полимеризации можно условно разделить на две большие группы в зависимости от реакции, лежащей в основе перевода активной полимерной цепи в «спящее» состояние и кинетической модели, которой может быть описан процесс. Процессы, относящиеся к первой группе, основаны на протекании реакции обратимого обрыва полимеризации при взаимодействии растущего радикала со специально вводимыми регулируемыми агентами по схеме 1. К ним следует отнести полимеризацию по механизму обратимого ингибирования [27-34] и полимеризацию с переносом атома [16-18, 35-40]. Ко второй группе методов относятся процессы, в которых обмен между активными и «спящими» в данный момент цепями происходит за счет вырожденной передачи цепи, протекание которой отображено на схеме 2.

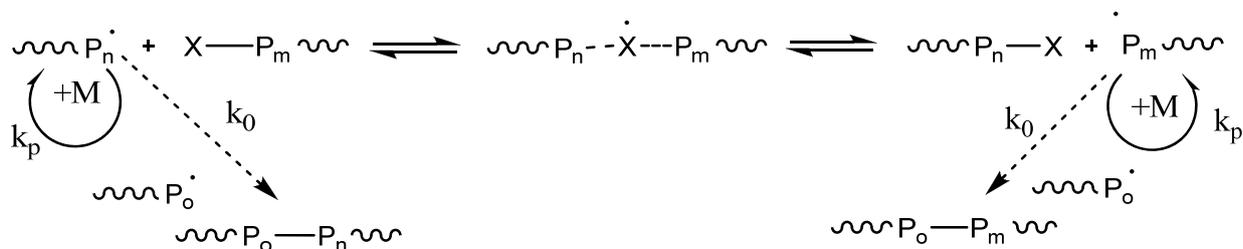


Схема 2

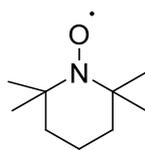
К процессам этого типа необходимо отнести полимеризацию с обратимой передачей цепи с использованием дитиокарбаматов [21, 41-46] или соединений кобальта [47-49], а также полимеризацию с переносом атома йода [50-52].

Анализ количества публикаций в области контролируемой радикальной полимеризации [22] свидетельствует о том, что наибольшее распространение среди рассмотренных выше механизмов получили контролируемая радикальная полимеризация с обратимым ингибированием, каталитические процессы полимеризации с переносом атома, а также процессы обратимой передачей цепи с использованием так называемых RAFT-агентов. Со

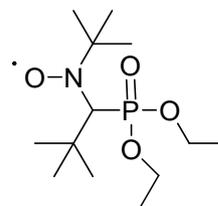
времени появления первых статей по контролируемой радикальной полимеризации в литературе приводилось ряд названий, характеризующих процессы данного типа, такие как «живая», «псевдоживая», «квазиживая», «живущая», контролируемая полимеризация и т.п. В настоящее время комиссией IUPAC рекомендован термин обратимо-деактивируемая радикальная полимеризация («Reversible-Deactivation Radical Polymerization», RDRP) [53], как наиболее полно описывающий закономерности синтеза макромолекул в указанных условиях.

Механизм полимеризации с обратимым ингибированием отображен на схеме 1, приведенной выше. В данном случае регулирующий агент (частица X) может быть представлена стабильным радикалом, либо другим соединением, способным к обратимому взаимодействию со свободными радикалами, в частности, комплексом переходного металла, способным образовывать ковалентные σ -связи с алкильными радикалами. В последнем случае речь идет о процессах, которые принято определять термином OMRP (Organometallic Mediated Radical Polymerization) [33, 34]. В качестве катализаторов полимеризации, протекающей по указанному механизму, успешно применяют комплексы кобальта [54-55], молибдена [56-58], титана [34, 59] и ряда других металлов [54, 60-63]. Главным недостатком такого рода процессов является необходимость использования комплексов переходных металлов в стехиометрическом относительно инициатора количестве, что приводит к дополнительным расходам, связанным с производством агента полимеризации и дальнейшей очисткой от него полимера. Учитывая, что в ряде случаев речь идет о тяжелых металлах, то практическое применение такого подхода может вызвать определенные проблемы экологического плана.

Большая часть работ в области радикальной полимеризации с обратимым ингибированием посвящена использованию нитроксильных радикалов в качестве регуляторов (X, схема 1), переводящих активную цепь в спящее состояние. В англоязычной литературе данное направление именуется как Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMP) [29]. Исторически первыми агентами контролируемой радикальной полимеризации, протекающей по механизму обратимого ингибирования, были нитроксильные радикалы типа 2,2,4,4-тетраметилпиперидин-N-оксида (ТЕМПО) и его аналоги [23-25, 64-66]. В последние полтора десятилетия предложено достаточно большое число нитроксильных радикалов различного строения, способных выступать в качестве регуляторов роста и обрыва полимерной цепи. В частности, одними из наиболее эффективных регуляторов процесса полимеризации виниловых мономеров среди нитроксильных радикалов являются нитроксильные спин-аддукты типа SG1, содержащие в своем составе фосфонатный фрагмент [67-69]. В настоящее время соединения этого типа наряду с ТЕМПО применяются в промышленности для производства ряда блок-сополимеров, используемых в качестве дисперсантов в косметической и лакокрасочной промышленности [19].



ТЕМПО



SG1

Среди эффективных методов проведения контролируемой радикальной полимеризации, регулируемой нитроксильными радикалами, следует отметить оригинальный подход, связанный с образованием нитроксильных радикалов *in situ* – непосредственно в полимеризационной системе [20, 70-74]. При этом в качестве источников свободных радикалов могут быть использованы спиновые ловушки: нитроны [70-72] или нитрозосоединения [73, 74]. Например, в случае применения нитронов процесс регулирования полимеризации может быть описан схемой 3:



Схема 3

Достоинством данного метода является простота осуществления и использование в качестве регуляторов роста цепи простых в получении и недорогих по стоимости органических соединений, многие из которых являются коммерчески доступными продуктами.

Проведение полимеризации с обратимой или вырожденной передачей цепи, именуемое в англоязычной литературе как RAFT (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) [41-43], а в русскоязычной – процессы обратимой передачи цепи (ОПЦ) [44-46], как правило, связано с использованием в качестве регуляторов полимеризации серосодержащих соединений. В данном случае равновесие между активными и «спящими» цепями достигается за счет реакции передачи цепи, протекающей в полимеризационной системе в соответствии со схемой 4, приведенной ниже.

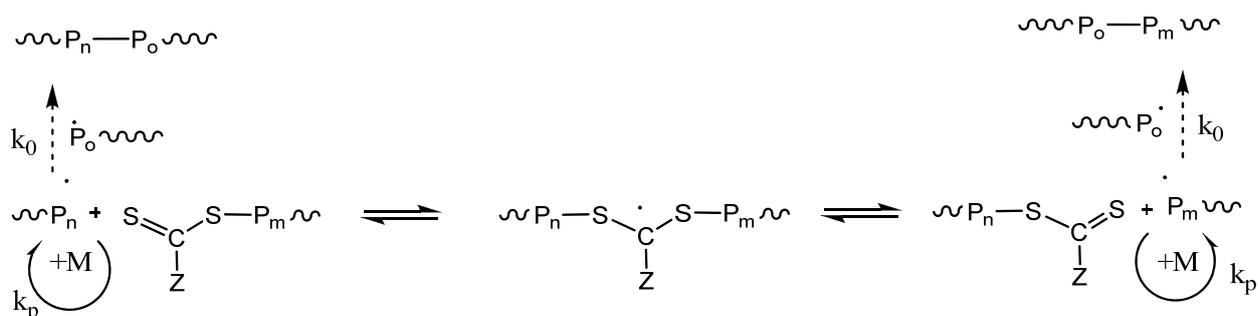


Схема 4

Достоинством данного метода, прежде всего, является высокая скорость синтеза, а также хороший контроль над молекулярно-массовыми характеристиками получаемых полимеров, отражающийся в низких значениях коэффициентов полидисперсности. Использование ОПЦ-агентов позволяет проводить полимеризацию широкого круга мономеров, в том числе и с кислотными группами, чего очень трудно достичь при использовании металлокомплексных катализаторов КРП. В то же время существенным недостатком предложенных систем является необходимость использования стехиометрического количества ОПЦ-агента относительно числа растущих полимерных цепей, а также его вхождение в состав полимера в процессе синтеза. Это приводит к образованию окрашенных полимеров, содержащих серу в своем составе. Другим ограничением рассматриваемого метода является необходимость введения радикального инициатора на стадии синтеза блок-сополимеров для генерирования радикалов, что всегда приводит к образованию в системе определенного количества гомополимера. Кроме того, определенным недостатком является неприятный запах серосодержащих реагентов. Несмотря на отмеченные недостатки, некоторые процессы с использованием ОПЦ-агентов нашли практическое применение в промышленности [75].

Еще одним способом реализации КРП является проведение процесса в соответствии с механизмом полимеризации с переносом атома, известным в англоязычной литературе как Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) [35-40]. Рассматриваемая методология основана на обратимом переносе атома галогена (реже других групп) между металлокомплексным катализатором и растущей полимерной цепью в соответствии со схемой 5:



Схема 5

В отличие от рассмотренных выше методов, ATRP является каталитическим процессом. Последнее обстоятельство позволяет использовать металлокомплексный катализатор полимеризации в очень малых (каталитических) количествах относительно инициатора и мономера, а также проводить «настройку» катализатора для проведения полимеризации того или иного конкретного мономера. Эти два момента делают радикальную полимеризацию с переносом атома удобным инструментом для получения полимеров с заданной архитектурой не только в лабораторных условиях, но и промышленных масштабах [22].

Концепция контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома появилась благодаря независимым исследованиям Sawamoto [36, 38] и Matyjaszewski [35, 37], впервые опубликованных в 1995 году независимо друг от друга. В своих работах они фактически отталкивались от открытой Kharasch реакции радикального присоединения четыреххлористого углерода (CCl_4) к олефинам по двойной связи [76], расширив ее возможности для получения высокомолекулярных соединений [77]. Катализаторами данной реакции являются комплексные соединения переходных металлов общей формулы Mt^nL_x (где M - переходный металл, L -органические лиганды) в низшей степени окисления (n). При их взаимодействии с алкилгалогенидами происходит обратимый перенос атома галогена на комплекс металла, сопровождающийся появлением в системе алкильных радикалов (схема 5).

Проведение этой реакции в среде мономера позволяет осуществить пофрагментный рост цепи, то есть провести радикальную полимеризацию в режиме «живых» цепей. За прошедшие 20 лет с момента первых публикаций по данной тематике было предложено большое число каталитических систем и композиций, способных проводить полимеризацию по описанному выше механизму, благодаря которому удается синтезировать полимеры с очень узким ММР. Большинство из них основано на использовании в полимеризации соединений меди [37-40, 78-81], рутения [37-39, 82-86] и железа [37-39, 80, 87-90]. Кроме того, известны примеры систем на основе никеля [91, 92], марганца и других металлов [93-100].

Первые из разработанных каталитических систем для проведения контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома были основаны на использовании комплексов металла в низшей степени окисления в сочетании с галогенорганическим инициатором, при взаимодействии которых в соответствии со схемой 5 генерируются активные радикалы, способные инициировать полимеризацию. Недостатком данного метода является склонность металлокомплексов, содержащих металл в низшей степени окисления, окисляться под действием кислорода воздуха, что снижает активность катализатора, а также существенно затрудняет подготовку исходной смеси и проведение эксперимента. Последнее обстоятельство особенно неблагоприятно в плане перспектив использования данного метода синтеза полимеров в промышленных условиях.

Для устранения отмеченного недостатка был предложен метод, получивший в иностранной литературе название Reverse ATRP [101-105] и заключающийся в использовании систем на основе металлокомплексов, в которых металл находится в высшей степени окисления, в сочетании с классическим радикальным инициатором в качестве источника свободных радикалов. В данном случае образующиеся при распаде инициатора свободные радикалы инициируют полимеризацию, которая обратимо обрывается присутствующим в системе металлокомплексом в высшей степени окисления за счет переноса атома галогена на металл в соответствии со схемой 6.

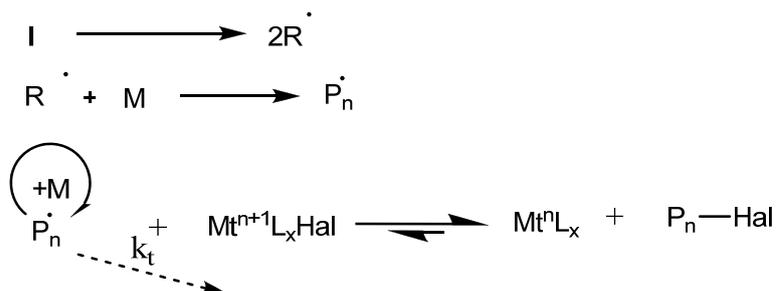


Схема 6

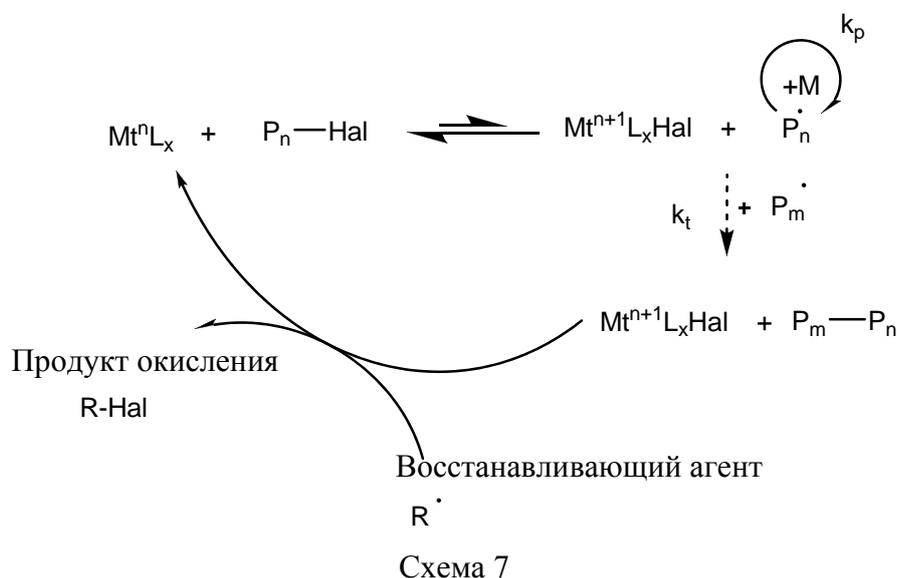
В остальном полимеризация протекает аналогично рассмотренному выше случаю «прямой» ATRP. Следует отметить, что необходимым условием для успешного проведения контролируемой радикальной полимеризации является одновременное зарождение всех полимерных цепей. По этой причине выбор радикального инициатора проводится с условием его быстрого распада при температуре проведения реакции, в отличие, например от классической радикальной полимеризации, в случае которой распад инициатора происходит на протяжении всего процесса.

Каталитические системы, впервые предложенные для проведения полимеризации по механизму с переносом атома, предполагали использование катализатора в количестве, соизмеримом с концентрацией инициатора, что делало данный метод весьма затратным в плане стоимости катализатора, а также влекло необходимость последующей очистки образующегося полимера от следов катализатора [35, 36, 106-107]. Устранить указанные недостатки позволил синтез новых, более эффективных катализаторов полимеризации, а также разработка оригинальных методологий, основанных на введении в систему дополнительных агентов, способствующих быстрому переводу металла из высшей степени окисления в более низкую.

Классический вариант реализации контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома, протекающий в соответствии со схемой 5, всегда сопровождается необратимым обрывом цепи, приводящим к накоплению в системе «мертвого полимера», с

одной стороны, и комплекса металла в высшей степени окисления, с другой. Это приводит к смещению равновесия на схеме 5 в правую сторону, способствует снижению концентрации комплекса металла в низшей степени окисления и, как следствие, вызывает затухание полимеризации. Использование большого количества комплекса металла на начальной стадии полимеризации также является нежелательным. Во-первых, это ведет к увеличению затрат на катализатор и последующую очистку от него получаемого полимера. Во-вторых, наличие большого количества комплекса металла в низшей степени окисления приводит к большой концентрации активных радикалов на начальном этапе процесса, что провоцирует увеличение доли необратимого обрыва за счет бимолекулярных радикальных реакций.

Устранить отмеченные недостатки радикальной полимеризации, протекающей по механизму «живых» цепей в присутствии металлокомплексов, позволила разработка новых методов проведения контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома, основанных на введении в систему дополнительных активаторов, способных переводить комплексы металла в низшую степень окисления и регенерировать активатор полимеризации. В качестве таких восстановителей было предложено использовать классические радикальные инициаторы или органические восстановители (см. Схему 7), а также нульвалентные металлы, что дало начало и мощный толчок для развития соответствующих методологий [108].



Первый из рассматриваемых подходов заключается во введении в систему небольшого количества классического радикального инициатора для поддержания постоянной концентрации активных радикалов в системе и регенерации металлокомплексного катализатора, находящегося в окисленном состоянии. Изначально данный подход был реализован в концепции одновременного прямого и обратного иницирования (Simultaneous

Reverse and Normal Initiation - SR&NI [108, 109]. В более поздних работах для обозначения данного метода в англоязычной литературе стала использоваться аббревиатура **ICAR** (**I**nitiators for **C**ontinuous **A**ctivator **R**egeneration), дословно переводимая как «Постоянная регенерация активатора за счет инициаторов» [110-116]. В данном методе свободные радикалы медленно и непрерывно генерируются при распаде обычного радикального инициатора (например, ДАК) на протяжении всего процесса полимеризации, постоянно восстанавливая и регенерируя катализатор. Особый случай **ICAR** наблюдается при полимеризации стирола. В случае указанного мономера термическое иницирование производит достаточную для этой цели концентрацию радикалов из мономера без дополнительного введения радикального инициатора в полимеризационную систему.

Недостатком использования радикального инициатора в качестве агента, восстанавливающего катализатор, является реакция образующихся при его распаде радикалов с молекулами мономера, приводящая к образованию новых коротких цепей на протяжении всего процесса. Это приводит к уширению молекулярно-массового распределения, а также к нежелательному образованию небольшого количества гомополимера при синтезе блок-сополимеров. Использование в качестве агентов, восстанавливающих катализатор, органических восстановителей позволяет избежать отмеченных недостатков. По аналогии с рассмотренным выше процессом, основанные на этом предположении подходы к реализации ATRP получили название **A(R)GET** (**A**ctivators (**R**e)**G**enerated by **E**lectron **T**ransfer) - то есть использование одноэлектронного переноса для генерации/регенерации активатора. Методологии **ARGET** [117-122] и **AGET** [123-128] отличаются степенью окисления металла в катализаторе, загружаемом в реакцию в начальный момент времени. В первом случае берется комплекс металла в низшей степени окисления, а восстанавливающий агент нужен для его регенерации, тогда как во втором случае активная форма катализатора образуется *in situ* (непосредственно в полимеризационной системе) по реакции комплекса металла в высшей степени окисления с вводимым восстановителем. Наиболее значимым достоинством указанного метода является возможность применения предельно низких концентраций катализатора при использовании достаточно большого избытка восстанавливающего агента. Открытие данных методологий, по сути дела, дало второе рождение методу ATRP и перевело данное направление контролируемой радикальной полимеризации на новый уровень, существенно увеличив ее привлекательность для использования при препаративном получении узкодисперсных полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками [22].

В качестве восстанавливающих агентов при проведении контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома могут быть использованы различные классы соединений. В их числе гидразин [120], фенол и сахара [120, 121], аскорбиновая кислота [120,

122, 124, 127], неорганические реагенты типа Sn(II) [119-121, 123], а также некоторые амины [125] и другие вещества. Интересно, что в качестве восстановителей могут выступать и различные компоненты полимеризационной системы, включая мономеры, например, 2-(диметиламино)этилметакрилат, в котором восстановление катализатора до низковалентного состояния происходит за счет третичной аминогруппы [120], либо азотсодержащие лиганды, используемые для комплексообразования в случае применения соединений меди как катализаторов [117].

В ряде работ было показано, что в качестве восстановителей в процессах **AGET ATRP** могут успешно применяться металлы, в том числе такие, как цинк [128], магний [128], железо [128], а также медь [117, 129-137]. Последнее обстоятельство является наиболее интересным в связи с известной способностью галогенидов Cu(I) и их комплексов в полярных средах обратимо диспропорционировать на нульвалентную медь и соединения Cu(II) [130]. В сочетании с возможными реакциями активации/деактивации полимеризации общая схема протекающих реакций представлена на схеме 8:

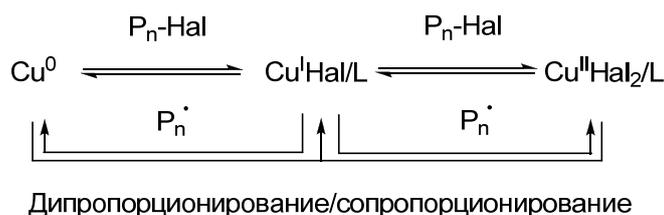


Схема 8

Это равновесие дает возможность использовать для проведения полимеризации ряда мономеров систему на основе металлической меди и органического лиганда (L). При этом комплекс переходного металла генерируется в процессе полимеризации. Несмотря на кажущуюся простоту приведенных на схеме реакций, однозначный механизм полимеризации с участием активаторов до сих пор не установлен. В настоящее время он описывается в рамках конкурирующих схем SARA ATRP [131-135] или SET ATRP [40, 135-137], отличающихся относительным вкладом реакций диспропорционирования / сопропорционирования и активации полимеризации за счет реакции спящих цепей с нуль-валентным металлом. В первом случае в качестве основного активатора полимеризации, переводящего цепи из спящего состояния в активное является комплекс меди (I), тогда как нульвалентная медь является восстанавливающим агентом для накапливающихся в системе комплексов меди (II), то есть сопропорционирование доминирует над диспропорционированием. Во втором случае в качестве основного активатора рассматривается нульвалентная медь, а главной реакцией является именно реакция диспропорционирования, приводящая к образованию соединений Cu(II), являющихся основными деактиваторами полимеризации.

В последующих работах было показано, что в качестве средства, переводящего катализатор из высшей степени окисления в низшую с целью его регенерации, может быть использован электрический ток [138-140]. Данный метод проведения КРП, получивший название eATRP, был применен для полимеризации метилакрилата и бутилакрилата, а также при получении сверхразветвленных звездообразных структур. Существенным достоинством данной методологии является использование очень низкой концентрации металлсодержащего катализатора и отсутствие необходимости в восстанавливающем агенте. Вместе с тем использовать данный метод в условиях промышленного синтеза полимеров весьма проблематично, в том числе и из-за необходимости использования фонового электролита и затратами на его выделение и регенерацию.

Благодаря последним достижениям в области ATRP, связанным с использованием восстановителей для регенерации металлсодержащего катализатора, удалось существенно снизить концентрацию используемых металлокомплексов до истинно каталитических количеств. Это оказалось очень важным с практической точки зрения в плане применения разработанных систем при получении полимеров в промышленных масштабах. Использование малых количеств катализатора выгодно отличает ATRP от других методологий контролируемого синтеза полимеров, где дорогостоящие регуляторы полимеризации используются в стехиометрическом количестве по отношению к инициатору. Связь углерод-галоген, образующаяся на конце «спящей» полимерной цепи является термически более стабильной, чем связи углерод-кислород в аддуктах, полученных при проведении контролируемой радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибирования. Кроме того, образующиеся по методу ATRP макромолекулы полимеров не содержат в своем составе окрашенные группы, что делает их более перспективными для практического применения по сравнению с образцами, полученными методами ОПЦ.

Как указывалось выше, для проведения процессов КРП по механизму с переносом атома в качестве катализаторов применяют соединения переходных металлов, способных обратимо изменять степень окисления [16-20], включая производные меди, железа и рутения. При этом необходимо отметить, что комплексы рутения были одними из первых металлокомплексных катализаторов, предложенных для проведения полимеризации по механизму с переносом атома [36]. С одной стороны, это обусловлено тем, что полимеризация по механизму с переносом атома возникла на основе реакции Хараша [76, 77], в которой чаще других используют именно комплексы этого металла. С другой стороны, это связано с уникальными свойствами рутения как химического элемента. В частности, его способностью образовывать устойчивые соединения в различных степенях окисления. При этом переход рутения из одной степени окисления (II) в другую (III) осуществляется достаточно легко и, главное, обратимо. В

настоящее время известно большое число каталитических систем на основе комплексов данного металла, способных катализировать различные процессы и реакции в органической химии [141-143], в том числе инициировать и регулировать синтез гомо- и сополимеров на основе широкого круга мономеров, а также проводить последующую модификацию функциональных концевых групп макромолекул [144].

За два десятилетия с момента открытия ATRP было предложено несколько десятков каталитических систем и композиций на основе соединений рутения для осуществления контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. Применение разработанных систем для проведения полимеризации различных мономеров детально разобрано в ряде обзоров, опубликованных в последнее время, в том числе и нашей группой [20, 38, 39, 145, 146].

Среди производных рутения, активно используемых в катализе полимеризации по механизму ATRP, следует особо выделить полусэндвичевые соединения, структуры которых приведены на схеме 9 [83, 147-149]. Большинство известных к настоящему времени катализаторов радикальной полимеризации, протекающей по механизму с переносом атома, на основе рутения являются индивидуальными соединениями, что существенно отличает их от каталитических систем на основе меди. Последние, как правило, образуются непосредственно в реакционной системе (*in situ*) из галогенидов меди и соответствующих органических лигандов, как правило, азотсодержащих. Каждый из рассматриваемых подходов имеет свои достоинства и недостатки. В частности, к достоинствам каталитических систем на основе соединений рутения, синтезируемым *ex situ*, является их стабильность, позволяющая выделить катализатор после окончания процесса полимеризации с целью его повторного использования.

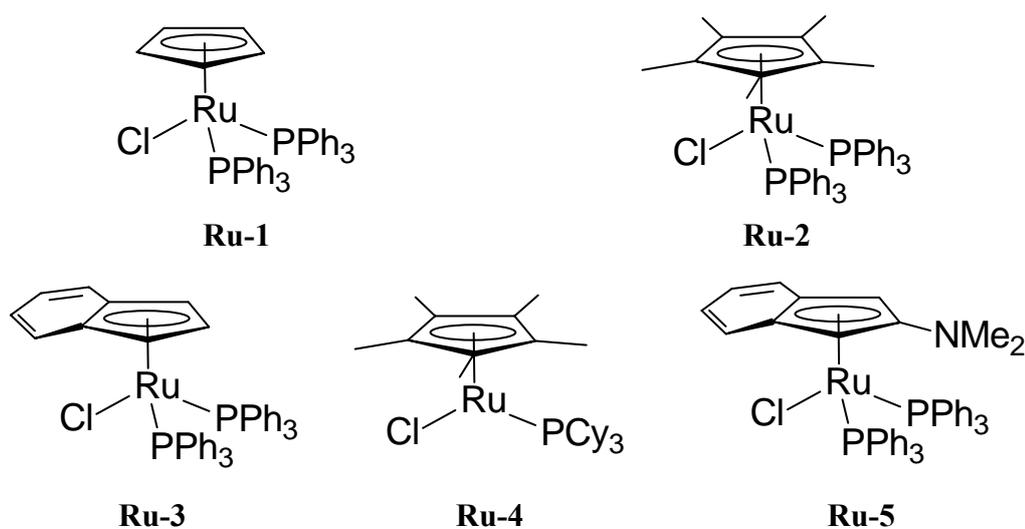


Схема 9

Установлено, что каталитическая активность указанных выше соединений рутения связана с окислительно-восстановительным потенциалом перехода Ru(II) – Ru(III), вероятность

протекания которого в свою очередь зависит от электронодонорной способности лиганда [146]. Подобные закономерности наблюдаются и при сравнительном анализе каталитической активности соединений рутения в близкой к радикальной полимеризации реакции радикального присоединения [150].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что снижение потенциала окисления металлокомплекса приводит к увеличению скорости перехода цепи между активным и «спящим» состояниями и, как следствие, к лучшему контролю роста ММ и сужению молекулярно-массового распределения образцов с конверсией мономера. В то же время четкая зависимость между результатами электрохимических исследований и активностью катализаторов наблюдается лишь для ограниченного круга близких по структуре комплексных соединений рутения. Одним из наиболее эффективных катализаторов полимеризации среди приведенных на схеме 9 является комплекс **Ru-3** с инденильным лигандом. Его высокая активность может быть объяснена сильно выраженным донорным характером лиганда и способностью последнего переходить из η^5 - в η^3 -координационное состояние, что приводит к появлению координационной ненасыщенности атома рутения [83]. Введение в инденильный лиганд исходного комплекса электронодонорной диметиламиногруппы (соединение **Ru-5**) увеличивает его активность и эффективность в радикальной полимеризации метилметакрилата (**ММА**) по механизму с переносом атома. Так, в присутствии соединения **Ru-5** удалось получить полиММА с $M_w/M_n = 1,07$, что является одним из наилучших результатов для контролируемой радикальной полимеризации указанного мономера [83]. В то же время электрохимические исследования комплексов с инденильными лигандами показали, что введение донорного заместителя приводит к снижению окислительно-восстановительного потенциала комплекса. Таким образом, подтверждается корреляционная зависимость между окислительно-восстановительным потенциалом близких по строению комплексов рутения и их активностью в реакции АТРР. Следует отметить, что аналогичные корреляции между значением потенциала окисления комплекса металла и его активностью в процессах контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома наблюдаются и для соединений меди [151].

На основе анализа многочисленных экспериментальных данных следует сделать вывод о том, что эффективность металлокомплексных катализаторов в рассматриваемых процессах, а также степень контроля над молекулярно-массовым распределением синтезированных с их участием полимеров, непосредственно связаны с электронодонорной способностью лигандов, координированных на атоме металла. В этой связи совершенно очевидно, что разработку новых наиболее перспективных катализаторов для контролируемого синтеза макромолекул следует

осуществлять, ориентируясь на комплексы переходных металлов, содержащие в своем составе лиганды, обладающие высокой электронной плотностью.

Среди рассмотренных выше каталитических систем особый интерес с точки зрения применения в контролируемом синтезе полимеров представляют алкилзамещенные циклопентадиенильные производные рутения типа **Ru-2**, предложенные Sawamoto с коллегами [147-148]. Указанные комплексы рутения позволяют достаточно эффективно осуществлять полимеризацию (мет)акриловых мономеров в режиме «живых» цепей. Однако их существенным недостатком является высокая себестоимость, обусловленная сложностью синтеза как лигандов, так и соответствующих металлокомплексов, необходимость использования соактиваторов (например, алколюлятов алюминия) для успешного проведения процесса, а также низкая стабильность рассматриваемых металлокомплексов на воздухе, что существенно затрудняет работу с ними и значительно снижает перспективы их практического использования. В этой связи поиск новых эффективных катализаторов, более доступных в плане получения и удобных в использовании, является актуальной и практически значимой задачей в области контролируемой радикальной полимеризации широкого круга мономеров.

Одно из решений этой задачи может быть связано с исследованием возможности использования металлокомплексов с карборановыми лигандами для катализа полимеризационных процессов, протекающих в режиме «живых» цепей по механизму с переносом атома.

Как известно [152, 153], металлокарборановые кластеры на основе *нидо*-C₂B₉-карборанового лиганда являются достаточно близкими аналогами циклопентадиенильных производных переходных металлов. В частности, дикарболлид-дианион [C₂B₉H₁₁]²⁻ изоэлектронен циклопентадиенильному аниону C₅H₅⁻, за счет чего способен образовывать стабильные η⁵-карборановые комплексы с различными металлами [154-157]. На рисунке 1 приведены результаты проведенных нами методом теории функционала плотности расчетов верхних занятых молекулярных орбиталей пентаметилциклопентадиенильного и {C₂B₉}-карборанового лигандов. Полученные данные свидетельствуют о похожей симметрии граничных орбиталей этих лигандов, что обуславливает возможность образования близких по строению комплексов с переходными металлами.

Существенным отличием, *нидо*-карборанового лиганда является наличие двойного отрицательного заряда, что позволяет ему стабилизировать соединения металлов в высоких степенях окисления [152]. Более того, высокая электронная плотность, делокализованная по карборановому остову, может легко донироваться на металл, тем самым стабилизируя высококовалентные состояния переходных металлов, что исключительно важно с точки зрения перспектив использования металлокомплексов в катализе полимеризации по механизму ATRP.

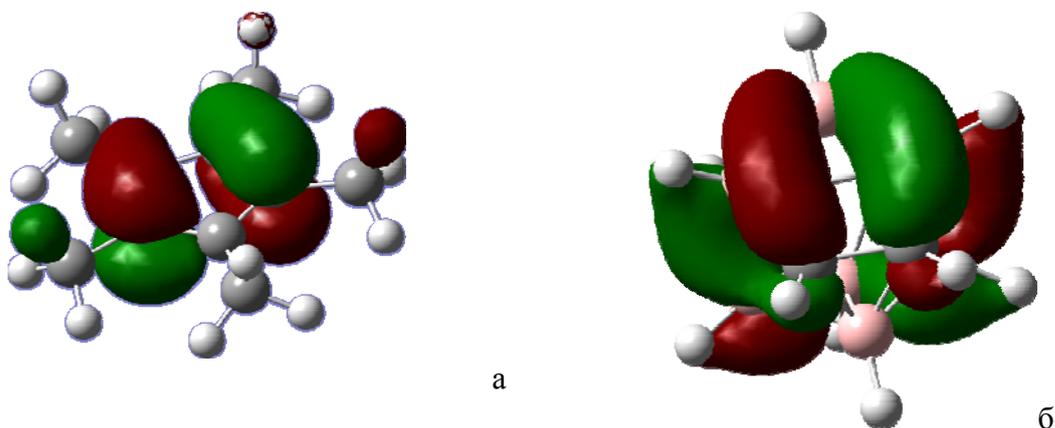


Рисунок 1. Верхние занятые молекулярные орбитали пентаметилциклопентадиенильного (а) и карборанового (б) лигандов.

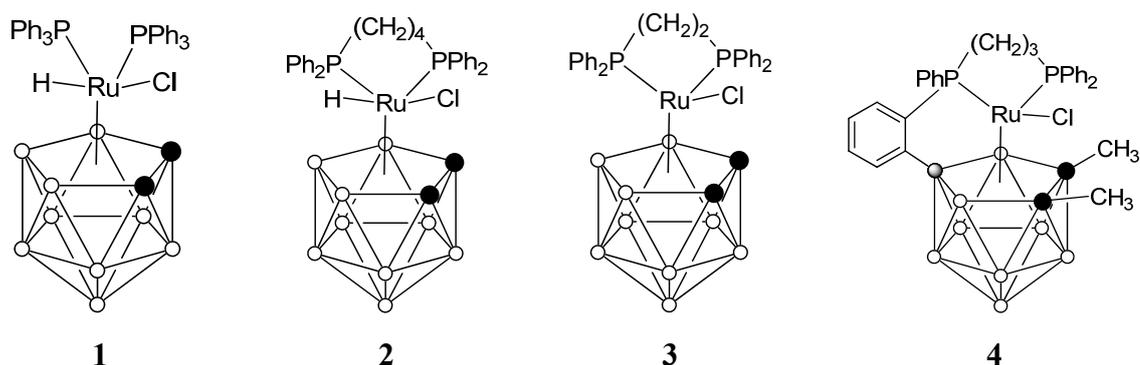
Таким образом, ряд общих особенностей строения циклопентадиенильных и карборановых лигандов, с одной стороны, и очевидные преимущества карборанового лиганда в плане электронодонорной способности, с другой стороны, позволяют предположить, что металлокарбораны могут представлять несомненный интерес для использования в катализе контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. При этом необходимо отметить, что карборановые лиганды способны образовывать достаточно устойчивые комплексы с рядом переходных металлов, включая рутений, который, как уже неоднократно подчеркивалось выше, вследствие особенностей своего электронного строения является одним из наиболее перспективных металлов для реализации процессов, связанных с переносом атома (схема 5). В литературе опубликован ряд работ, посвященных $\{C_2B_9\}$ -карборановым комплексам рутения [158-164], в которых проанализированы методы синтеза, строение и некоторые реакции с участием указанных соединений.

Основной **целью** настоящей работы явилось комплексное исследование каталитической активности различных по строению карборановых комплексов рутения и ряда других переходных металлов в контролируемом синтезе полимеров по механизму с переносом атома, а также разработка на их основе эффективных каталитических систем и композиций для целенаправленного получения функциональных гомо- и сополимеров с заданным составом, строением и молекулярно-массовыми характеристиками.

Глава 2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Сведения, приведенные в литературном введении, свидетельствуют о том, что соединения рутения являются перспективными катализаторами контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. Проведенный анализ многочисленных экспериментальных данных свидетельствует о том, что эффективность металлокомплексных катализаторов в рассматриваемых процессах, а также степень контроля над молекулярно-массовым распределением синтезированных с их участием полимеров, непосредственно связаны с электронодонорной способностью лигандов, координированных на атоме металла. В этой связи совершенно очевидно, что разработку новых перспективных катализаторов контролируемого синтеза макромолекул следует осуществлять, ориентируясь на комплексы рутения, содержащие в своем составе лиганды, обладающие высокой электронной плотностью, к которым относятся рутенакарбораны.

Следует также отметить, что рутенакарбораны *κ*-строения, например комплексы **1-4**, изображенные ниже [162-164], являются наиболее близкими структурными аналогами рассмотренных выше циклопентаденильных комплексов рутения, которые были впервые применены Sawamoto и сотрудниками в катализе полимеризационных процессов по механизму ATRP [148]. Указанные *κ*-рутенакарбораны были выбраны нами в качестве соединений для тестирования и оценки перспективы использования карборановых комплексов рутения в синтезе полимеров и последующей разработке новых эффективных каталитических систем для проведения контролируемой радикальной гомо- и сополимеризации метилметакрилата, стирола и ряда других мономеров.



Проведенные нами эксперименты показали, что системы, состоящие из *κ*-рутенакарборанов и CCl₄, способны эффективно инициировать полимеризацию MMA [164]. Как следует из приведенных в таблице 1 данных, использование композиций с участием металлакарборанов **1-4** позволяет получать полимеры с относительно низкими для процессов

классической радикальной полимеризации значениями молекулярной массы (ММ) и относительно узким молекулярно-массовым распределением (ММР), что косвенно свидетельствует о том, что полимеризация в их присутствии имеет контролируемый характер. Анализ результатов проведенных экспериментов по полимеризации ММА под действием систем на основе разных по строению металлокомплексов позволяет сделать вывод о том, что электронное и пространственное строение комплекса, а также природа дифосфиновых лигандов оказывают существенное влияние на степень контроля над процессом. Наилучшие результаты в плане глубины протекания полимеризации и контроля над молекулярно-массовыми характеристиками полимеров были получены при использовании в качестве катализатора соединения **2** с мостиковым 1,4-бис(дифенилфосино)бутановым (dppb) лигандом, в то время как использование аналогичного *клозо*-комплекса с двумя трифенилфосфиновыми лигандами приводит к образованию полимеров с более широким молекулярно-массовым распределением. Применение в качестве катализаторов вместо диамагнитного соединения **2** парамагнитных комплексов **3** и **4** способствует снижению выхода полимера за аналогичное время.

Таблица 1. Полимеризация **ММА** в присутствии карборановых комплексов рутения (0,125 мол. %) и четыреххлористого углерода (0,25 мол. %). T=80°C

№ комплекса	Степень окисления	Число электронов у атома металла	Время, ч	Конверсия, %	M _n	M _w /M _n
1	+4	18	45	88	36 200	1,63
2	+4	18	110	83	26 800	1,25
3	+3	17	200	39	17 600	1,23
4	+3	17	110	70	41 900	1,37

Таким образом, проведенные нами первые пробные эксперименты показали, что карборановые кластеры рутения *клозо*-строения являются перспективной основой для разработки новых каталитических систем для проведения контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. При этом экспериментально установлена зависимость между строением катализатора и эффективностью его применения для осуществления контроля над процессом полимеризации. Следовательно, варьирование лигандным окружением атома металла может служить удобным инструментом для «настройки» катализатора в плане повышения его эффективности в процессах контролируемого синтеза полимеров по механизму с переносом атома.

Классический вариант проведения полимеризации по механизму с переносом атома [37-39, 145] подразумевает использование галогенсодержащего инициатора в совокупности с комплексом переходного металла в низшей степени окисления. На этом фоне приведенные в

таблице 1 результаты по успешному катализу полимеризации комплексом **2** являются особенно интересными. Данное соединение является координационно-насыщенным и содержит атом металла в степени окисления +4, однако позволяет достичь высокой степени контроля над процессом. Вероятно, такое поведение комплекса связано с протеканием в процессе полимеризации с его участием побочных реакций, приводящих к образованию истинного катализатора синтеза полимеров. Совершенно очевидно, что детальное исследование механизма полимеризации, выявление строения истинного катализатора и устранение нежелательных побочных реакций может позволить увеличить эффективность каталитической системы и повысить степень контроля над процессом.

С целью разработки новых высокоэффективных каталитических систем для проведения контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома нами были проведены исследования в области химии рутенакарборановых кластеров. В частности, были разработаны методики синтеза новых катализаторов на основе карборановых комплексов рутения с различным лигандным окружением, изучена их реакционная способность и с целью выявления реакционноспособных частиц, непосредственно ответственных за катализ полимеризации, исследован механизм реакции рутенакарборанов с четыреххлористым углеродом, а также процессы восстановления комплексов рутения (III) до их двухвалентных аналогов.

2.1. Синтез и исследование реакционной способности новых карборановых кластеров рутения с дифосфиновыми лигандами

На основании результатов предварительных экспериментов по полимеризации MMA под действием систем на основе карборановых кластеров рутения можно сделать вывод о том, что мостиковые дифосфиновые лиганды являются наиболее предпочтительными при получении соединений, являющихся эффективными катализаторами процесса. Логично предположить, что не только сам факт наличия хелатного лиганда, но и длина метиленового фрагмента оказывает существенное влияние на свойства соединений, их стабильность и каталитическую активность. С целью определения наиболее эффективной каталитической системы для проведения полимеризации нами был синтезирован ряд производных рутения, исследованы их структура и некоторые физико-химические свойства.

2.1.1. Карборановые производные рутения на основе 1,4-бис(дифенилфосфино)бутанового лиганда и некоторые реакции с их участием

Как было отмечено выше, соединение **2** является координационно-насыщенным и стабильным по отношению к кислороду воздуха как в кристаллическом состоянии, так и в

растворе. Несмотря на отмеченную стабильность, рассматриваемое соединение способно выступать в качестве катализатора контролируемой радикальной полимеризации ММА. В связи с этим представилось интересным провести детальное изучение механизма полимеризации под действием комплекса **2** с целью выявления частиц, непосредственно участвующих в элементарных реакциях переноса атома галогена между полимерной цепью и металлокомплексом. Исследование данного механизма и выявление истинных катализаторов процесса имеет важное значение с точки зрения разработки новых, более эффективных систем для контролируемой радикальной полимеризации.

Проведенные эксперименты показали, что нагревание комплекса **2** в растворе бензола при кипении в инертной атмосфере при 80 °С в течение 15-17 часов не приводит к каким-либо изменениям. В то же время, присутствие небольшого количества четыреххлористого углерода, выступающего в качестве инициатора полимеризации, катализируемой рутенакарборанами, обуславливает протекание реакции и образование в системе новых продуктов в соответствии со схемой 10.

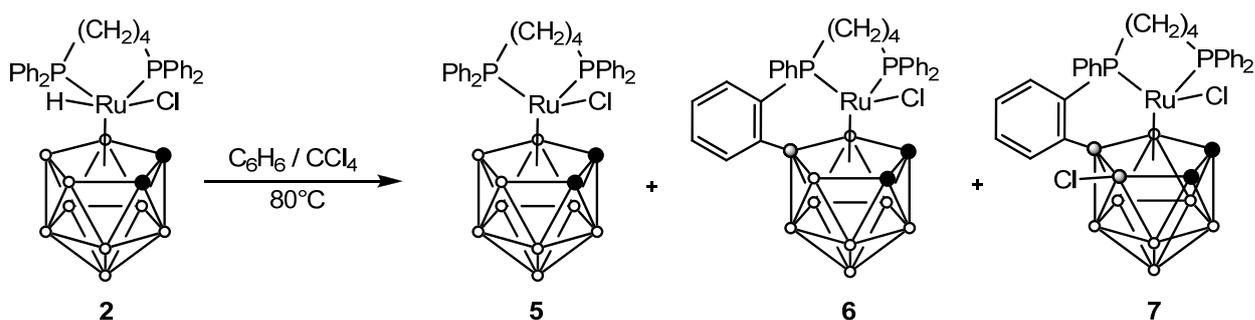


Схема 10

Установлено, что реакция комплекса **2** с четыреххлористым углеродом в мольном соотношении 1:7 в растворе бензола при 80 °С приводит к образованию смеси новых продуктов - рутенакарборанов **5-7** с суммарным выходом 79%. При этом основным продуктом реакции является соединение **5**. Полученные карборановые комплексы рутения являются парамагнитными, что затрудняет исследование указанной реакции и анализ ее продуктов методом ЯМР-спектроскопии. С использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на колонке с силикагелем удалось проследить за ходом протекания процесса и оценить соотношение между образующимися продуктами (которое, соответственно, равно 5:1:0,1), а также определить время, необходимое для полного завершения реакции, которое составило около 4 часов. Как видно из представленных на рисунке 2 результатов, протекание процесса сопровождается расходом комплекса **2** и образованием по ходу реакции соединений **5** и **6** [165].

Мы предполагаем, что образование парамагнитного комплекса **5** из **2** в условиях реакции протекает по радикальному механизму в соответствии со схемой 11 и сопровождается отрывом атома водорода, приводящему к образованию трихлорметильных радикалов, которые в свою очередь также могут реагировать с комплексом **2**, давая еще одну молекулу **5**. Образование трихлорметильных радикалов обуславливает инициирование процесса радикальной полимеризации системой на основе комплекса **2** и четыреххлористого углерода.

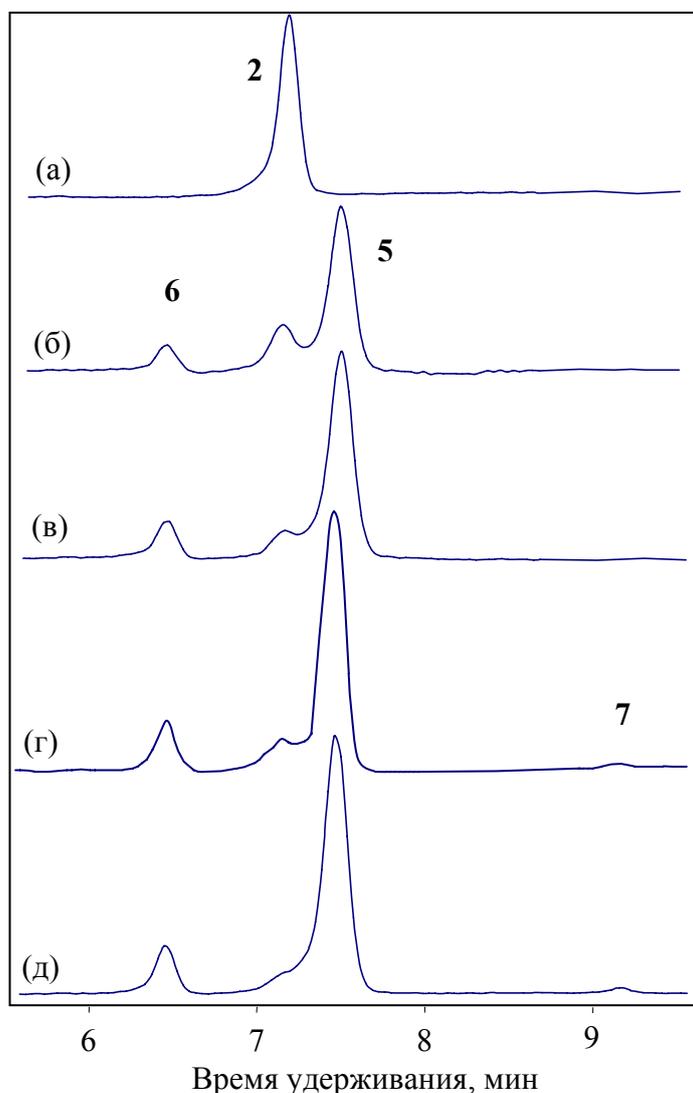


Рисунок 2. Результаты хроматографического мониторинга реакции диамагнитного комплекса **2** с CCl_4 при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в бензоле. Время реакции: (а), 0 часов; (б), 1 час; (в), 2 часа; (г), 3 часа; (д), 4 часа

Результаты хроматографического анализа данной реакции (рисунок 2) свидетельствуют о том, что по мере протекания процесса не наблюдается расходование полученного на начальных стадиях комплекса **5** на образование продукта **6**. Следовательно, соединение **6** образуется непосредственно из рутенакарборана **2**, а не из **5**, как это можно было предположить на основании строения указанных соединений. В то же время образование комплекса **7**

протекает на заключительной стадии реакции, по-видимому, именно из изначально образовавшегося комплекса **6**.

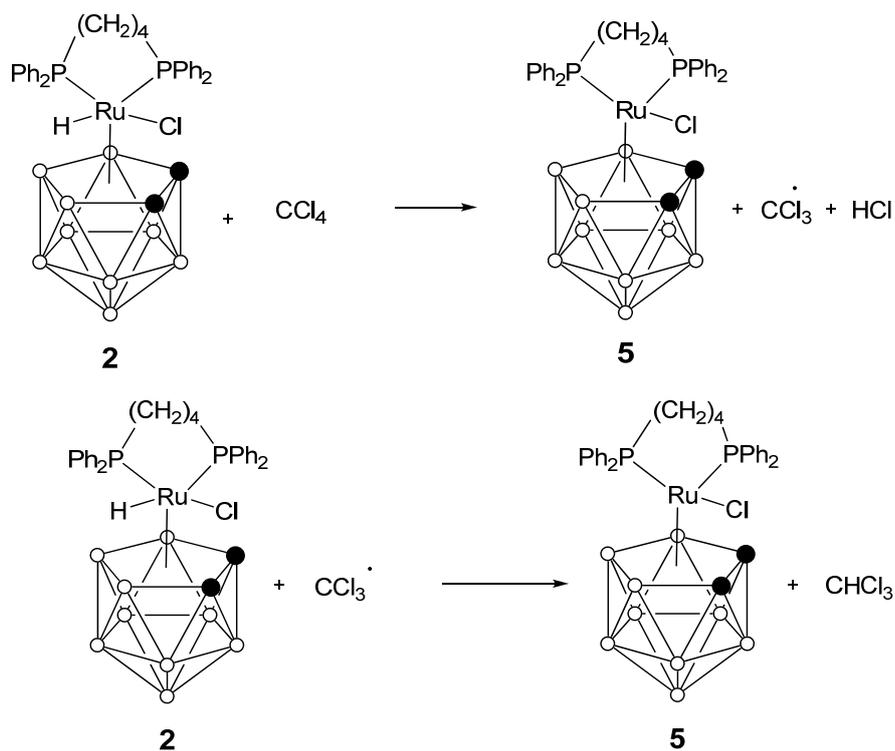


Схема 11

Установлено, что снижение температуры реакции до 60 °С приводит к ее замедлению, однако при этом способствует повышению ее селективности. Так, степень превращения исходного комплекса **2** за 6 часов оказалась менее 50%, однако соотношение между компонентами реакции **5** : **6** составило 6:1. Изучение реакционной способности полученного комплекса **5** свидетельствует о его термической стабильности в растворе бензола при 80 °С. В то же время, проведение термолитического разложения указанного соединения в толуоле при 95 °С привело к образованию продукта **6** с выходом 46%. Таким образом, можно утверждать, что комплекс **6** в рассмотренной реакции рутенакарборана **2** с четыреххлористым углеродом (схема 10) образуется непосредственно в результате взаимодействия исходных реагентов, а не за счет расходования продукта **5**.

Проведение термолитического разложения исходного комплекса **2** в толуоле при 95 °С в течение 7 часов приводит к образованию в качестве единственного продукта соединения **6**. Примечательно, что в указанных условиях в реакционной смеси не было обнаружено рутенакарборана **5**. Это подтверждает высказанное выше предположение об образовании комплекса **6** непосредственно из **2**.

Следует отметить, что образование *o*-фениленциклоборированного производного **6** из комплекса **2** в отсутствие четыреххлористого углерода может протекать посредством

термической активации комплекса и последующего отщепления молекулы водорода, как это наблюдается для некоторых моно-*орто*-фениленциклоборированных металлаборанов [166-167]. Вторым возможным механизмом протекания данной реакции является электрофильная активация фенильного кольца, предложенная Стоуном с коллегами для образования *орто*-фениленциклоборированного фрагмента в никелекарборанах [168].

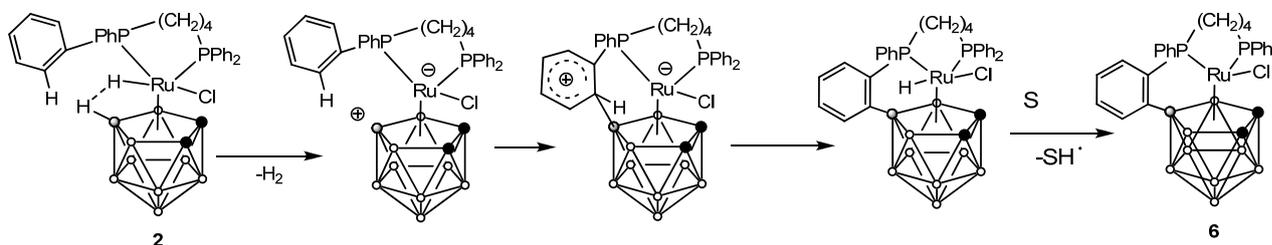


Схема 12

Вероятный механизм образования *о*-фениленциклоборированного фрагмента приведен на схеме 12. На первой стадии в результате термического воздействия происходит отщепление атомов водорода от атома бора в положении В(8) и атома рутения с выбросом молекулы водорода. Ранее с использованием методов ^1H ЯМР и рентгеноструктурного анализа (РСА) было показано [162], что между рассматриваемыми атомами водорода в комплексе **2** наблюдается внутримолекулярное межпространственное взаимодействие, которое может способствовать протеканию рассматриваемой стадии. Атом водорода, связанный с атомом бора В(8), наиболее удаленным от атомов углерода на открытой C_2B_3 плоскости, имеет более основной характер по сравнению с атомом водорода, связанным с атомом рутения в высшей степени окисления. Это обуславливает гетеролитический характер разрыва связей В-Н и Ru-Н и появление зарядов, локализованных на атомах бора и рутения. На следующей стадии происходит электрофильная атака атома бора на фенильное кольцо дифосфинового лиганда, приводящая к образованию *орто*-фениленциклоборированного фрагмента в молекуле. На последней стадии имеет место элиминирование атома водорода, например, за счет взаимодействия с растворителем.

Последующие эксперименты по изучению реакционной способности рутенакарборановых комплексов с *dppe* лигандом показали, что увеличение температуры термолитического разложения соединения **2** до 110°C способствует образованию помимо продукта **6** близкого ему по строению соединения **8**, отличающегося наличием двух *о*-фениленциклоборированных фрагментов в своей структуре (см. схему 13). На момент получения нами соединение **8** являлось первым и единственным примером 12-вершинного металлакарборана, содержащего два *о*-фениленциклоборированных фрагмента у одного атома фосфора дифосфинового лиганда. В последующих экспериментах было показано, что комплекс **6** способен терять два атома

водорода и переходить в соединение **8** при кипячении в толуоле при 110°C. Это свидетельствует о последовательном образовании *орто*-фениленциклоборированных фрагментов в процессе термолиза.

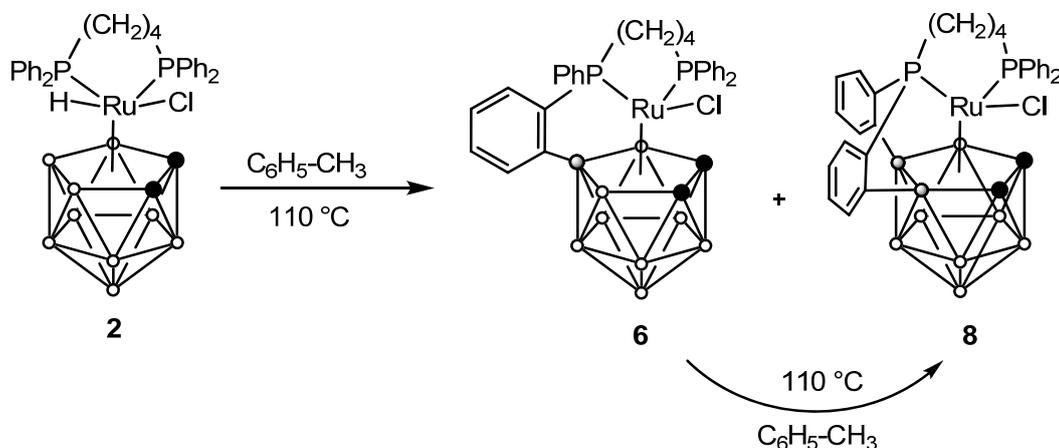


Схема 13

Впервые синтезированные нами соединения **5**, **6**, **8** были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы методами РСА, спектрами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ультрафиолетовой (УФ) и инфракрасной (ИК) спектроскопией [165]. Похожее по строению структуры рассматриваемых соединений **5** и **6** обуславливают близкие времена их удерживания на колонке с силикагелем, что приводит к трудности выделения указанных комплексов в индивидуальном состоянии. Для выделения указанных соединений в чистом виде нами была разработана методика дробной кристаллизации из различных растворителей. Так, соединение **5** было выделено путем перекристаллизации смеси компонентов из бензола путем добавления избытка *n*-гексана, в то же время для выделения аналитически чистого **6** необходимо было провести кристаллизацию продукта из смеси хлористый метилен – *n*-гексан. Интересно, что соединение **8** характеризуется существенно бóльшим временем удерживания на силикагеле по сравнению с комплексами **4** и **6** и может быть легко выделено в индивидуальном состоянии методом колоночной хроматографии.

Установлено, что термолиз *экзо-нидо*-рутенакарборана *экзо-5,6,7*-[RuCl(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)]-5,6,10-(μ-H)₃-10-H-7,8-(CH₃)-нидо-7,8-C₂B₉H₆ (**9**) в толуоле при 95°C приводит к образованию парамагнитного комплекса **10** с выходом 34 % в соответствии со схемой 14 [169]. Строение комплекса установлено методом РСА.

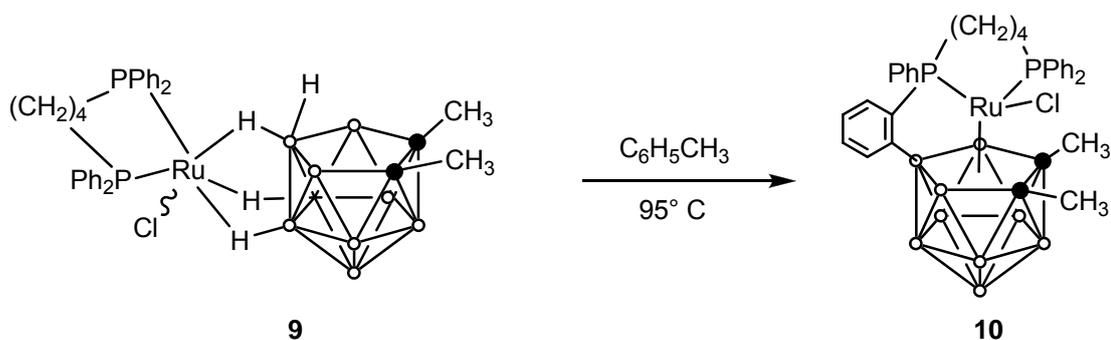


Схема 14

Следует отметить, что РСА синтезированных парамагнитных рутенакарборанов, включая комплекс **10**, подтвердил их *клозо*-строение и псевдооктаэдрическую конфигурацию атома рутения. Атом металла в указанных соединениях формально является трехвалентным и имеет координационное число, равное 6. Как видно из представленных на рисунках 3-6 структур центральный атом металла η^5 -координирован открытой C_2B_3 -плоскостью *нидо*-карборанового лиганда и во всех случаях связан с атомом хлора и двумя атомами фосфора хелатного дифенилфосфинобутанового лиганда. Интересно, что расстояние между атомом металла и карборановым лигандом является практически одинаковым как в комплексе **5**, так и в его *орто*-фениленциклоборированных аналогах **6**, **8** и **10** (см. таблицу 2). Подобные величины расстояний между атомом металла и карборановым лигандом характерны и для ранее изученных рутенакарборанов **1**, **3** и **4** [164], а также для комплексов с хиральным 2,4-бис(дифенилфосфино)пентановым лигандом [170]. В то же время, длина связи **Ru-Cl** в полученных соединениях (изменяющаяся в диапазоне 2,3681(6) – 2,3853(8) Å) меньше, чем найденные для 18-электронных анионных хлорсодержащих комплексов, например [3-Cl-3,3-(PPh₃)₂-*closo*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁][Et₄N] [2,515(2) Å] [171] или [3-Cl-3,3-(CO)₂-*closo*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁][Au(PPh₃)₂] [2,452(1) Å] [172], а также в случае нейтральных диамагнитных *клозо*-рутенакарборанов, например, комплекса **1** [2,4284(5) Å] [163].

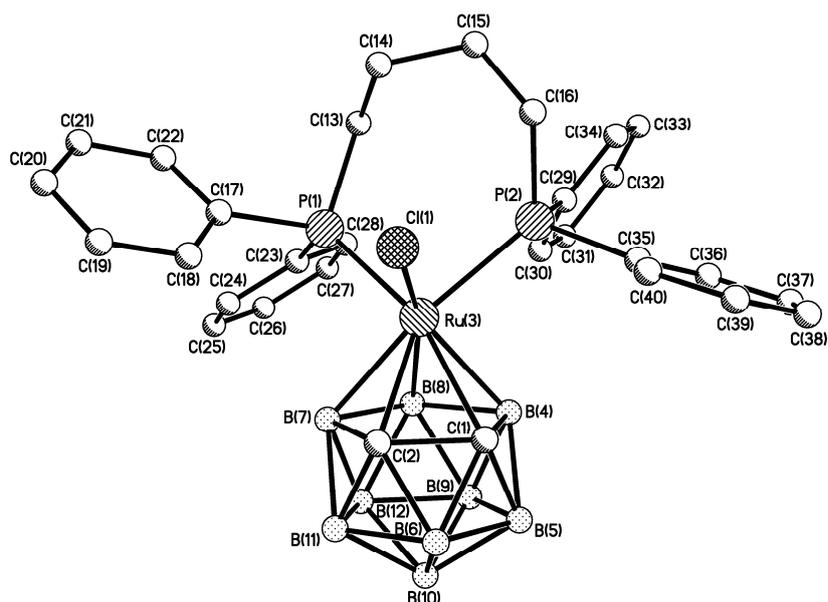


Рисунок 3. Молекулярная структура комплекса **5**

Интересной особенностью строения синтезированных комплексов **6**, **8** и **10**, структуры которых приведены на рисунках 4-6, является наличие у них одного или двух *орто*-фениленциклоборированных фрагментов, связывающих фенильное кольцо дифосфинового лиганда с атомами бора карборанового лиганда. Появление ковалентного связывания между карборановым и дифосфиновым лигандом приводит к уменьшению длины связи между атомами рутения Ru(3) и фосфора P(1) с 2,35 Å в комплексе **5** до 2,30 Å в моноборированных комплексах **6** и **10** и до 2,27 Å в бис(*орто*-фенилен)циклоборированном производном **8**. При этом расстояние до второго атома фосфора практически не меняется. Образование связи C–B приводит к небольшому изменению геометрии карборанового лиганда, что проявляется в увеличении длин связей B(7)–B(8) и B(4)–B(8). Длина связи Ru(3)–B(8) при этом несколько уменьшается.

В случае комплекса **8** наблюдается связывание сразу двух фенильных колец, находящихся у одного и того же атома фосфора дифенилфосфинобутанового лиганда, с атомами бора в положениях 7 и 8. До момента получения нами рутенакарборана **8** было известно лишь два соединения, содержащих в своей структуре по два *орто*-фениленциклоборированных фрагмента. Однако в указанных соединениях *орто*-циклоборирование осуществляется от атомов фосфора двух монодентантных трифенилфосфиновых лигандов, координированных на атомом металла. Первое из отмеченных соединений является моноуглеродным *архано*-платинакарбораном, $[(\text{Ph}_2\text{P-орто-C}_6\text{H}_4)_2\text{PtCB}_8\text{H}_{10}]$ [173], в то время как второе представляет семейство шестивершинных *клозо*-диридагексаборанов $[(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{Ph}_2\text{P-орто-C}_6\text{H}_4)_2(\text{Ir}_2\text{B}_4\text{H}_2)]$ [174].

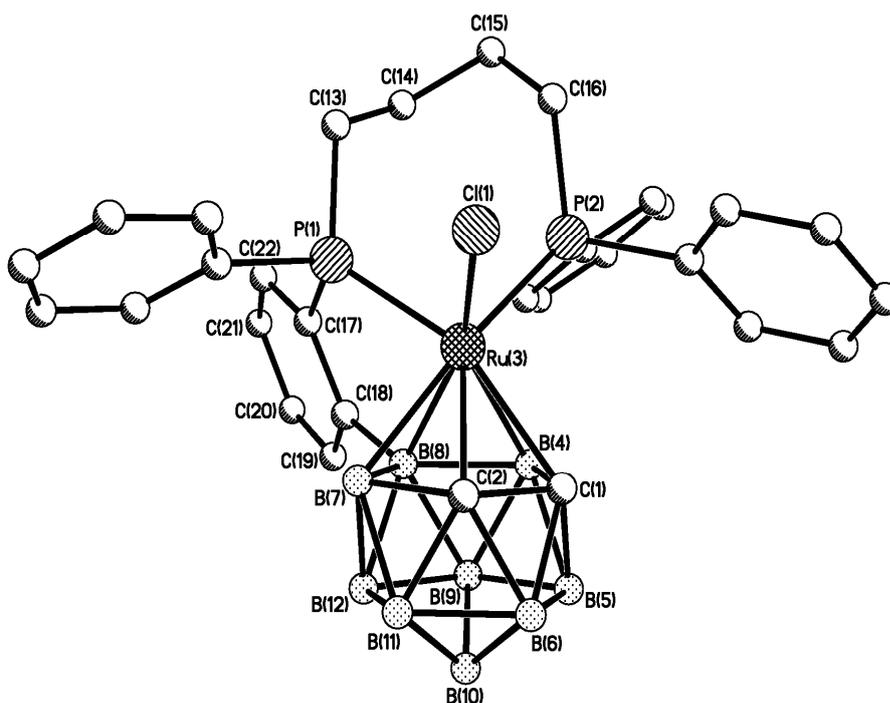


Рисунок 4. Молекулярная структура комплекса **6**

Наличие в *орто*-фениленциклоборированных комплексах **6** и **8** ковалентной связи между фосфиновым и карборановым лигандами делает невозможным свободное вращение карборанового кластера вокруг оси Ru(3) – B(10). В этой связи для указанных металлокомплексов возможно существование оптических изомеров. РСА соединения **8** показал, что для него характерна совместная кристаллизация энантиомеров. При этом в одной ячейке находятся две изомерных молекулы практически с одинаковыми структурными параметрами. На рисунке 5 изображен лишь один из изомеров, тогда как в таблице 2 приведены структурные параметры для обеих молекул.

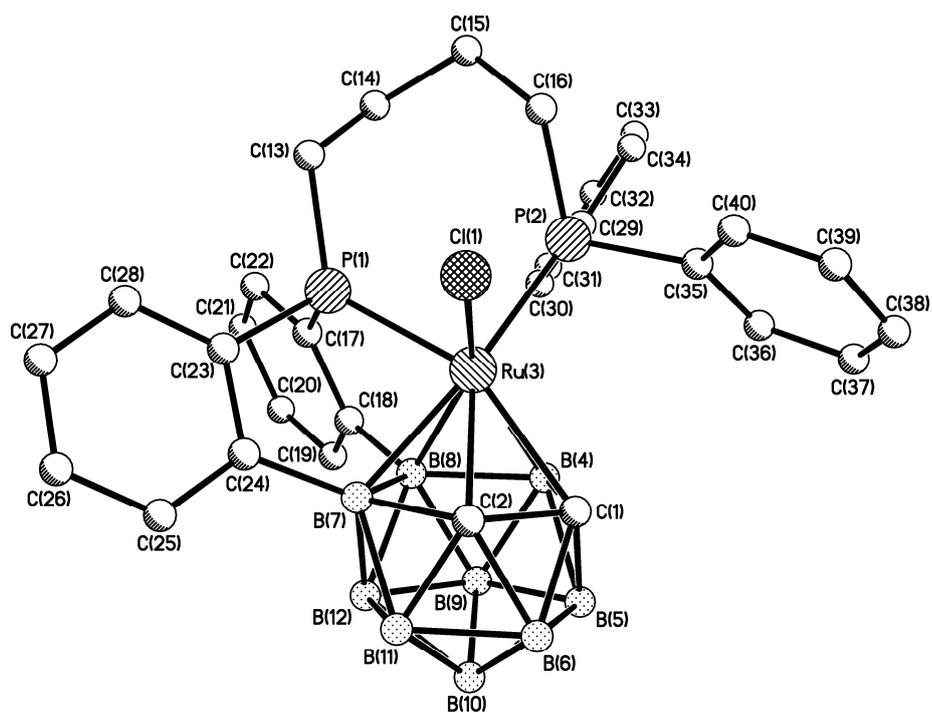


Рисунок 5. Молекулярная структура комплекса 8

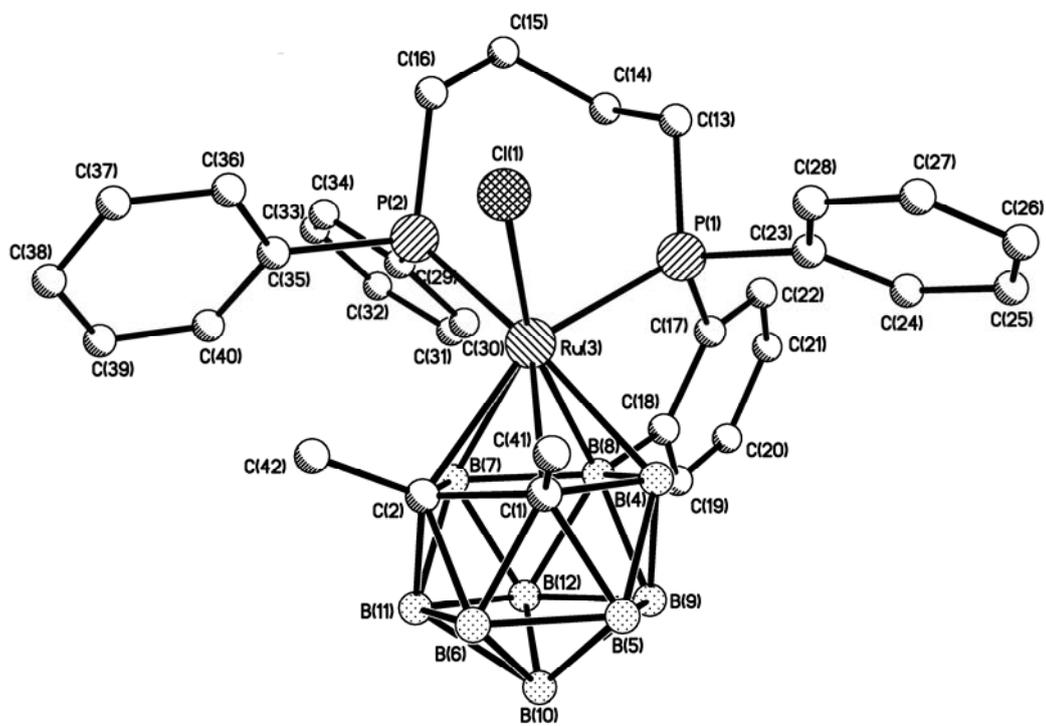


Рисунок 6. Молекулярная структура комплекса 10

Таблица 2. Основные структурные параметры комплексов **5**, **6**, **8** и **10**, полученные методом РСА

Параметр	Соединение				
	5	6	10	8	
				А	В
Длины связей, (Å)					
Ru(3)-C(2)	2,217(2)	2,237(3)	2,320(4)	2,203(3)	2,208(3)
Ru(3)-C(1)	2,249(2)	2,270(3)	2,306(4)	2,262(3)	2,254(3)
Ru(3)-B(7)	2,240(2)	2,243(3)	2,209(5)	2,230(4)	2,239(4)
Ru(3)-B(8)	2,274(2)	2,254(3)	2,232(5)	2,247(4)	2,256(4)
Ru(3)-B(4)	2,250(2)	2,228(3)	2,242(5)	2,232(4)	2,246(4)
Ru(3)-P(1)	2,3531(5)	2,3000(7)	2,3114(12)	2,2692(9)	2,2689(9)
Ru(3)-P(2)	2,3784(5)	2,3739(7)	2,4043(11)	2,3556(9)	2,3423(9)
Ru(3)-Cl(1)	2,3710(5)	2,3681(6)	2,3897(11)	2,3853(8)	2,3723(9)
P(1)-C(17)	1,836(2)	1,819(3)	1,822(4)	1,815(3)	1,824(3)
P(1)-C(23)	1,833(2)	1,827(3)	1,831(4)	1,811(3)	1,815(3)
P(1)-C(13)	1,835(2)	1,836(3)	1,822(5)	1,812(3)	1,821(3)
P(2)-C(29)	1,821(2)	1,824(3)	1,834(4)	1,824(3)	1,821(3)
P(2)-C(35)	1,833(2)	1,834(3)	1,833(4)	1,816(3)	1,827(3)
P(2)-C(16)	1,843(2)	1,846(3)	1,841(5)	1,839(3)	1,849(3)
C(1)-C(2)	1,617(3)	1,600(4)	1,632(6)	1,620(4)	1,632(5)
B(8)-C(18)	–	1,590(4)	1,579	1,591(5)	1,571(5)
C(24)-B(7)	–	–	-	1,596(5)	1,580(5)
B(7)-B(8)	1,817(2)	1,836(2)	1,838	1,848(3)	1,861(4)
B(8)-B(4)	1,789(2)	1,808(3)	1,811	1,807(4)	1,827(3)
C(1)-C(41)	-	-	1,522(6)	-	-
C(2)-C(42)	-	-	1,508(6)	-	-
Значения углов, град.					
P(1)-Ru(3)-P(2)	92,06(2)	92,28(2)	91,10(4)	89,93(3)	91,27(3)
P(1)-Ru(3)-Cl(1)	94,53(2)	91,93(2)	91,34(4)	89,52(3)	87,37(3)
P(2)-Ru(3)-Cl(1)	87,37(2)	92,28(2)	85,74(4)	90,78(3)	91,21(3)

Переход от комплекса **6** с незамещенным карборановым лигандом к его C,C'-диметилированному аналогу **10** не оказывает существенного влияния на геометрию последнего комплекса. Наличие метильных заместителей при атомах углерода карборанового лиганда приводит к небольшому сдвигу атома металла относительно центра пентагональной C₂B₃-плоскости, что проявляется в увеличении длин связей Ru - C и уменьшения длин связей Ru – B с атомами бора верхнего пояса. Сравнение валентных углов при атоме металла в комплексах **6** и **10** (см. Рисунки 4 и 6) свидетельствует о том, что введение метильных

заместителей приводит к изменению угла P(2)-Ru(3)-Cl(1) с 92,28 градусов в **6** до 85,74 в **10**. По-видимому, это обусловлено взаимным отталкиванием атома хлора и метильных заместителей и свидетельствует о их взаимодействии. Величины остальных валентных углов, в том числе валентного угла P(1)-Ru(3)-P(2) остаются практически без изменений.

Величины углов между атомами фосфора и хлора в рассматриваемых соединениях **5, 6, 8** составляют порядка 90°, что характерно для псевдооктаэдрической конфигурации атома рутения и согласуется со структурой спектров ЭПР, приведенных на рисунке 7.

Зарегистрированные в замороженной матрице хлористый метилен-толуол при 150 К анизотропные ЭПР-спектры синтезированных рутенакарборанов имеют схожий вид и характерны для комплексов рутения, содержащих атом в псевдооктаэдрической конфигурации [170, 175-178]. В то же время, сравнение спектров позволяет сделать вывод о том, что наличие в молекуле *орто*-фениленциклоборированных фрагментов приводит к сдвигу первой компоненты сигнала в область сильного поля, в то время как позиция двух оставшихся компонентов сигнала практически не изменяется.

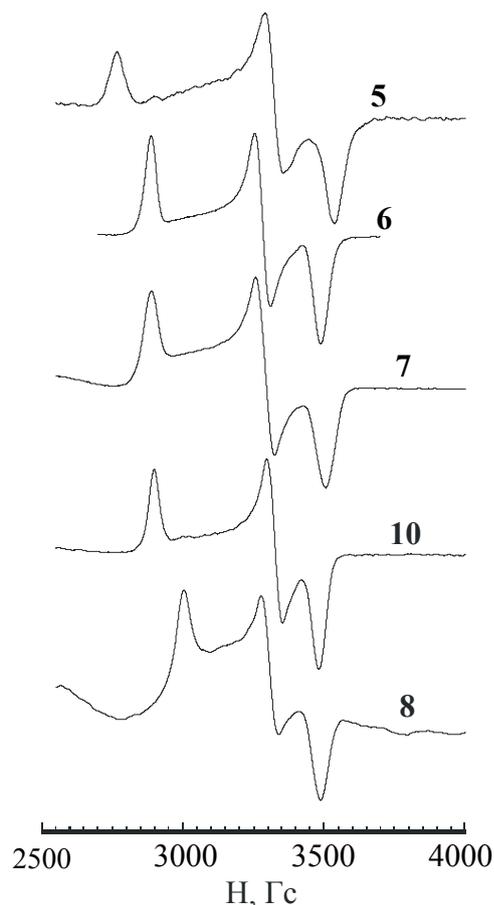


Рисунок 7. Анизотропные спектры ЭПР полученных соединений, зарегистрированные при 150 К в матрице толуол-хлористый метилен 1:1

Интересно, что зарегистрированные низкотемпературные ЭПР-спектры соединений **6, 7** и **10** практически идентичны. Это свидетельствует о том, что ни атом хлора в карборановом

лиганде, ни метильные заместители при атомах углерода карборана не принимают участия в делокализации электронной плотности неспаренного электрона, в то же время *орто*-фениленциклоборированные фрагменты, по-видимому, вовлечены в этот процесс.

ИК-спектры соединений **2**, **5** и **6**, зарегистрированные в твердой матрице бромида лития, приведены на рисунке 8. В них наблюдаются характерные для карборановых кластеров колебания в области 2500 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связей В-Н карборанового фрагмента, а также валентные колебания связей С-Н алифатических и ароматических фрагментов в области 2900 и 3050 см^{-1} , соответственно. В то же время спектры не отличаются высокой информативностью, достаточной для использования с целью идентификации соединений.

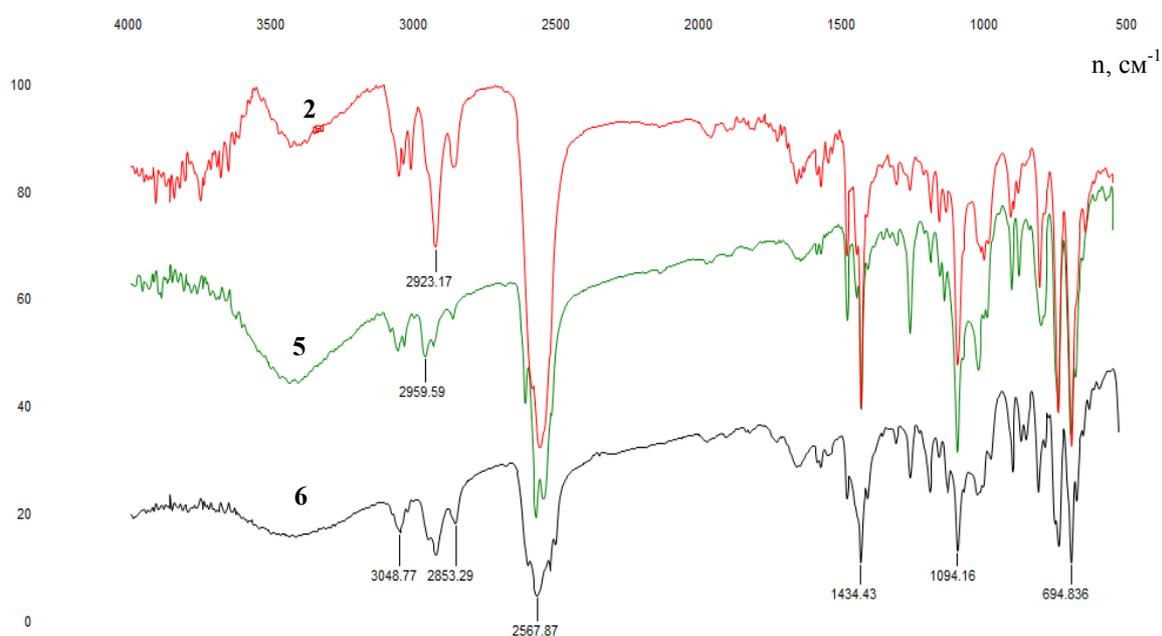


Рисунок 8. ИК-спектры рутенакарборанов **2**, **5** и **6**, зарегистрированные в твердой матрице бромида лития

Присутствие в молекулах рассматриваемых соединений *орто*-фениленциклоборированных фрагментов приводит к изменению распределения электронной плотности в ароматических кольцах дифосфинового лиганда, что отражается в электронных спектрах поглощения в ультрафиолетовой и видимой области. На рисунке 9 приведены электронные спектры соединений **2**, **5**, **6** и **8**, зарегистрированные в процессе хроматографического анализа с использованием диодно-матричного детектора в среде *n*-гексан/хлористый метилен в соотношении 3:1. Максимум поглощения для всех исследованных соединений выходит за пределы диапазона длин волн использованного детектора и лежит в области менее 200 нм .

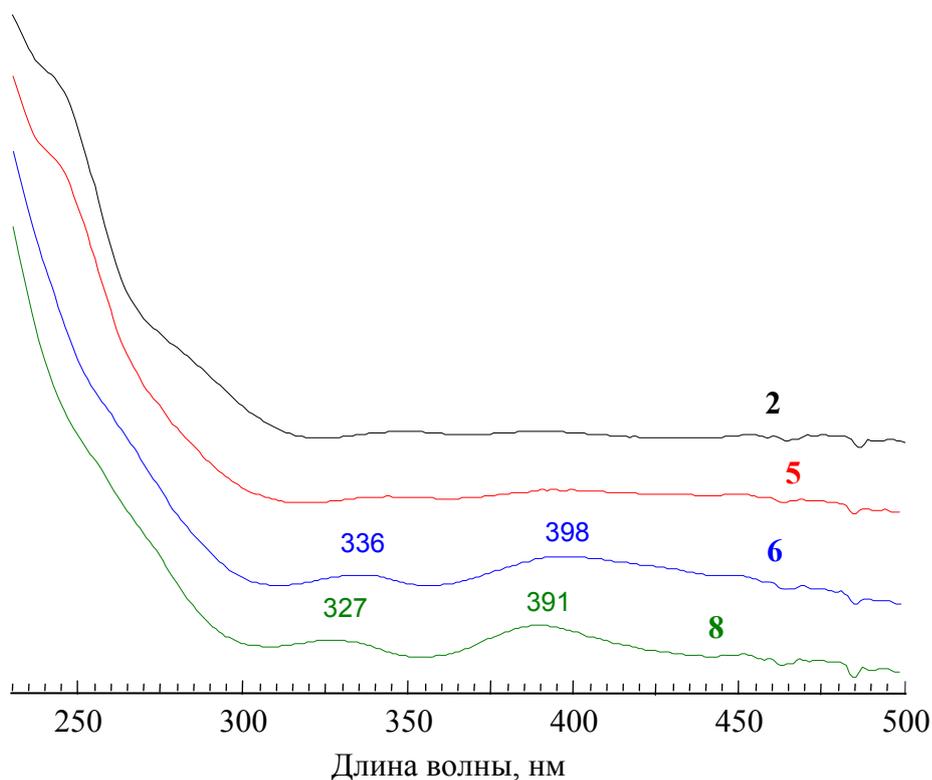


Рисунок 9. Электронные спектры поглощения соединений **2**, **5**, **6** и **8**, зарегистрированные в смеси *n*-гексан/хлористый метилен с использованием диодно-матричного УФ-детектора

Зарегистрированные спектры несколько отличаются друг от друга. Так, УФ-спектры соединений **2** и **5** имеют плечо в области 250 нм, которое отсутствует в случае соединений **6** и **8** с *орто*-фениленциклобороирированным фрагментом в структуре. В то же время для последних наблюдаются два максимума поглощения в области 330 и 395 нм. Наблюдаемые различия в спектрах не являются достаточно значительными, чтобы они могли быть использованы для идентификации соединений в качестве основного метода анализа. В то же время, информация, полученная методом УФ-спектроскопии, может быть полезной в сочетании с другими методами анализа.

Таким образом, нами установлено, что взаимодействие металлокарборана **2** с четыреххлористым углеродом при нагревании приводит к образованию серии новых карборановых парамагнитных кластеров, содержащих атом рутения в степени окисления +3. Примечательно, что, несмотря на наличие 17-электронов у центрального атома металла, полученные вещества являются стабильными как в кристаллическом состоянии, так и в растворе. Высокая стабильность рассматриваемых рутенакарборанов делает их привлекательными для использования в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома. Результаты этих экспериментов приведены ниже в соответствующем разделе диссертации.

2.1.2. Синтез новых рутенакарборанов с 1,5-бис(дифенилфосфино)пентановым лигандом

Комплекс **2**, равно как и полученные из него парамагнитные аналоги **5-8**, являются интересными примерами стабильных семичленных металлоциклов. Как следует из данных рентгеноструктурного анализа диамагнитных *κ*-рутенакарборанов **1** и **2**, валентные углы P-Ru-P являются очень близкими (103,7° и 102,5°, соответственно). Это свидетельствует о том, что присутствие в молекуле дифосфинового лиганда с длинным алифатическим фрагментом позволяет добиться такого расположения лиганда, в котором угловое напряжение является минимальным. Именно это обстоятельство способствует высокой устойчивости данных соединений.

Для изучения влияния природы дифосфинового лиганда на устойчивость и свойства рутенакарборанов, а также возможности их использования в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации нами были проведены эксперименты по получению комплексов с 1,5-бис(дифенилфосфино)пентаном (dpppt) и изучена их реакционная способность. В основу получения новых соединений легли методики, ранее разработанные нами для производных dpprb.

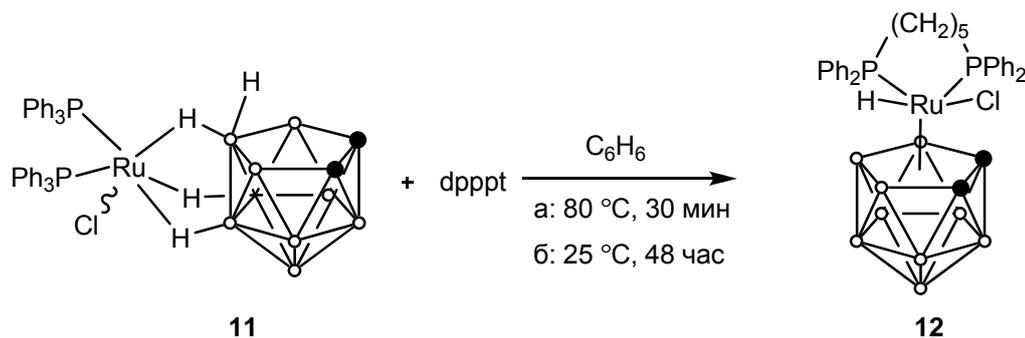


Схема 15

Проведенные эксперименты показали, что реакция *экзо-нидо*-рутенакарборанового комплекса **11** с 1,5-бис(дифенилфосфино)пентаном в бензоле при 25 °С приводит к образованию ожидаемого *κ*-продукта **12** в соответствии со схемой 15. Выход целевого продукта **12** составил 38% при проведении реакции в течение 2 суток. Проведение аналогичной реакции в кипящем бензоле при 80°С позволило уменьшить время синтеза до 30 минут и увеличить выход до 90% [178]. Полученный комплекс был охарактеризован методами ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ИК-спектрами, что позволило однозначно установить его строение.

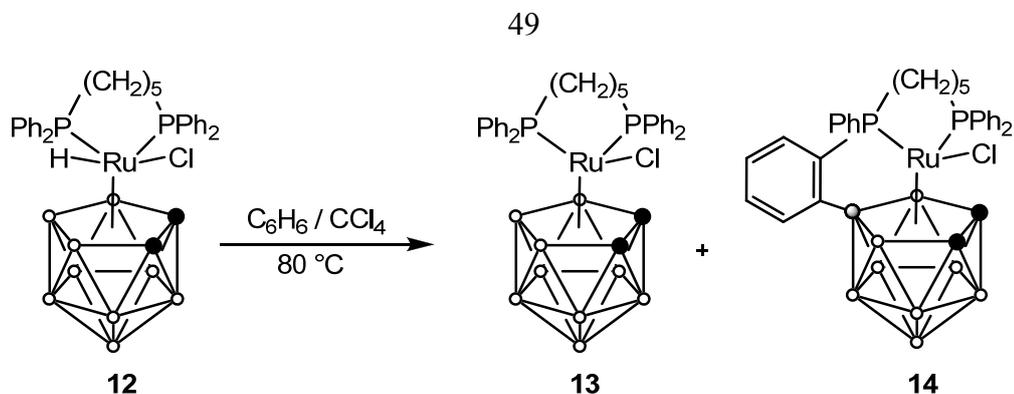


Схема 16

Полученный комплекс **12**, равно как и его аналог **2**, является стабильным при выдерживании в кипящем бензоле при 80°C . В то же время при введении в систему небольшого количества четыреххлористого углерода происходит отрыв атома водорода от металла, сопровождающийся образованием в качестве основного продукта парамагнитного комплекса **13** в смеси с небольшим количеством *орто*-фениленциклоборированного производного **14** (Схема 16). Соединения **13** и **14** не разделяются методом колоночной хроматографии на силикагеле. В то же время, многократная перекристаллизация из бензола с добавлением *n*-гексана позволила выделить соединение **13** в аналитически чистом виде. Комплекс **14** был выделен при перекристаллизации вещества, полученного упариванием объединенных маточных растворов, из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -гексан. Было показано, что соединение **14** может быть получено в качестве единственного продукта термоллиза **12** или **13** в толуоле при 110°C с выходом 47 и 61 %, соответственно (Схема 17) [178].

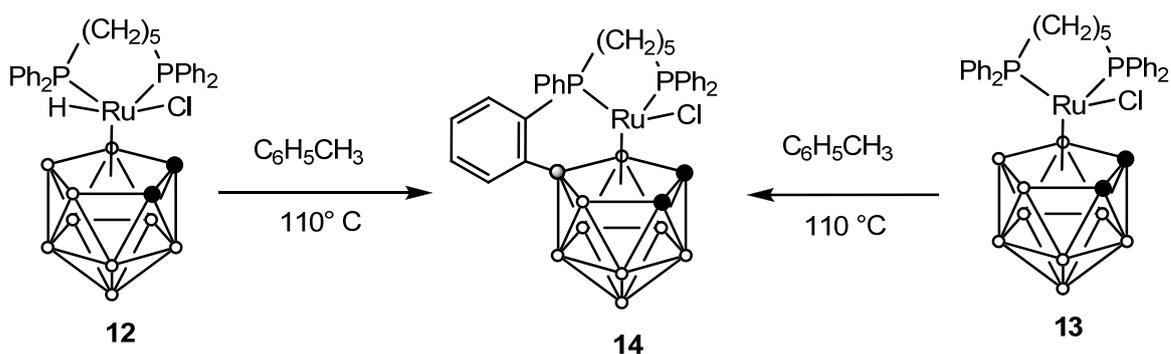


Схема 17

Установлено также, что при проведении термоллиза соединения **14** в толуоле при 110°C в присутствии небольшого (10%) количества четыреххлористого углерода образуется с выходом около 45% комплекс **15**, содержащий два *орто*-фениленциклоборированных фрагмента (Схема 18). В качестве побочного продукта этой реакции образуется комплекс **16**, аналогичный по

строению ранее полученному *κ*-рутенакарборану **7**, в котором в положении 7 карборанового лиганда находится атом хлора.

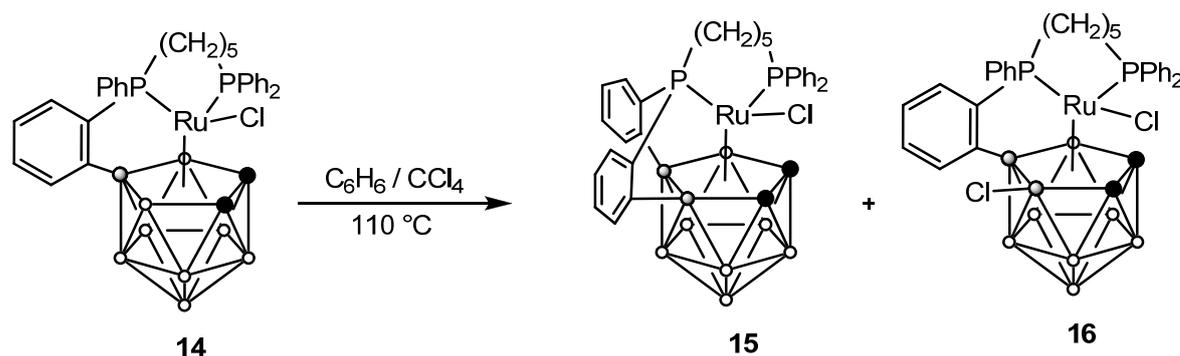


Схема 18

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что замена *dprrb* лиганда на его высший гомолог *dprrt* в целом не влияет на характер протекающих процессов и спектр получаемых продуктов. В то же время, следует отметить более легкое образование *орто*-фениленциклоборированного производного **14** по сравнению с аналогом **6**. Полученные металлкарбораны **13-16** устойчивы к кислороду воздуха, как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, однако в целом их стабильность несколько ниже, чем для рассмотренных ранее производных с *dprrb* лигандом.

Синтезированные парамагнитные комплексы **13 - 16** были исследованы методом ЭПР. На рисунке 10 приведены зарегистрированные для них в твердой матрице толуол/хлористый метилен анизотропные ЭПР спектры. Структура спектров в целом аналогична ранее описанным спектрам для соединений **5 - 8**, и характерна для низкоспиновых комплексов рутения [170, 175-177]. Как и в случае производных с 1,4-бис(дифенилфосфино)бутаном, образование в молекуле *орто*-фениленциклоборированных фрагментов приводит к изменению положения первой компоненты сигнала, свидетельствующем об участии этих фрагментов в делокализации плотности неспаренного электрона.

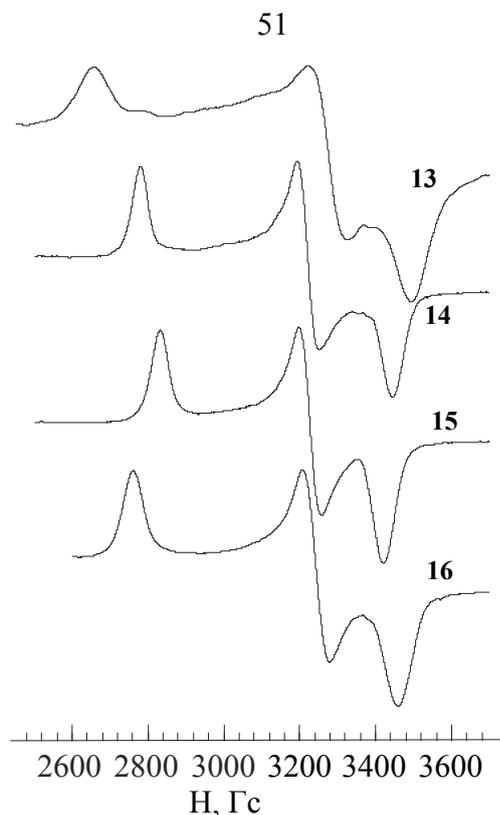


Рисунок 10. Анизотропные ЭПР-спектры соединений **13 - 16**, зарегистрированные в матрице толуол-хлористый метилен при 150 К

Строение синтезированных рутенакарборанов **13-15** было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Как следует из анализа приведенных на рисунках 11-13 структур, зарегистрированных для комплексов **13-15**, последние представляют собой *клозо*-рутенакарбораны, в которых атом рутения симметрично координирован открытой C_2B_3 -плоскостью *нидо*-карборанового лиганда и связан с атомом хлора и хелатным дифосфиновым лигандом. Отличительной особенностью комплексов **14** и **15** является наличие соответственно одного и двух *орто*-фениленциклоборированных фрагментов, соединяющих дифосфиновый и карборановый лиганды. Как и в комплексе **8**, образование *орто*-фениленциклоборированных фрагментов в **15** происходит при участии двух фенильных колец, связанных с одним атомом фосфора.

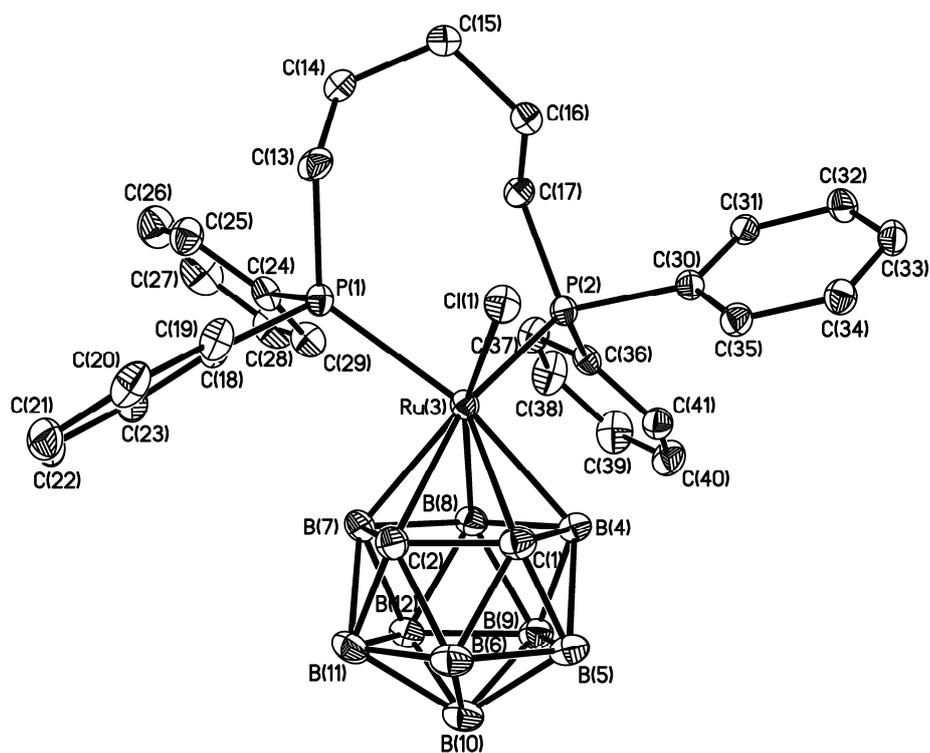


Рисунок 11. Молекулярная структура комплекса 13

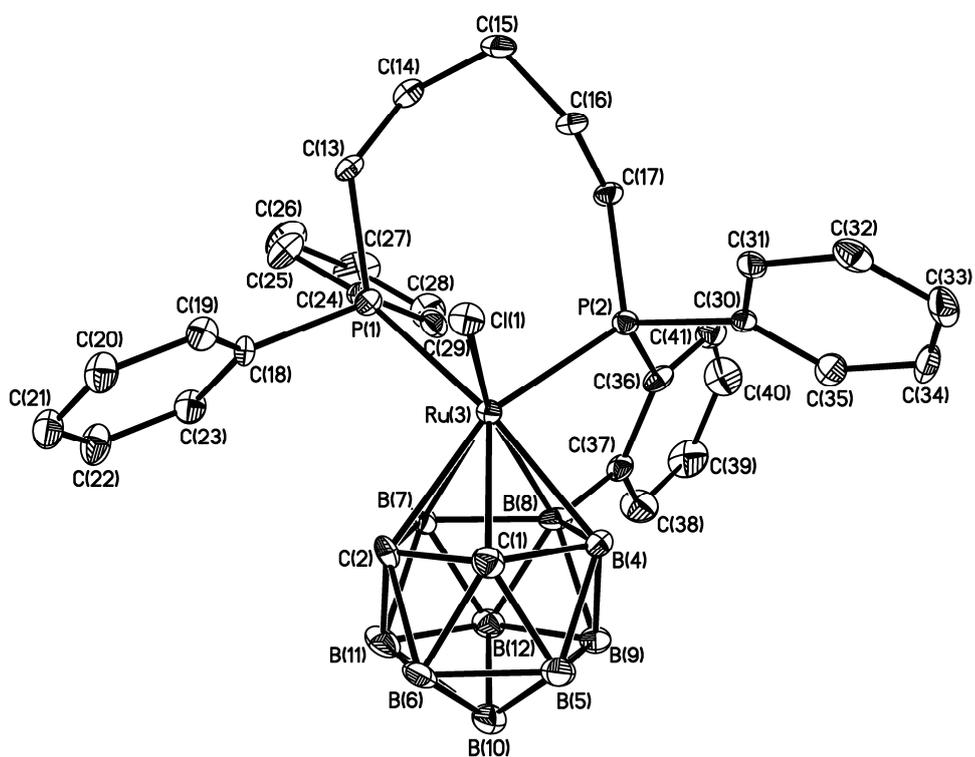


Рисунок 12. Молекулярная структура комплекса 14

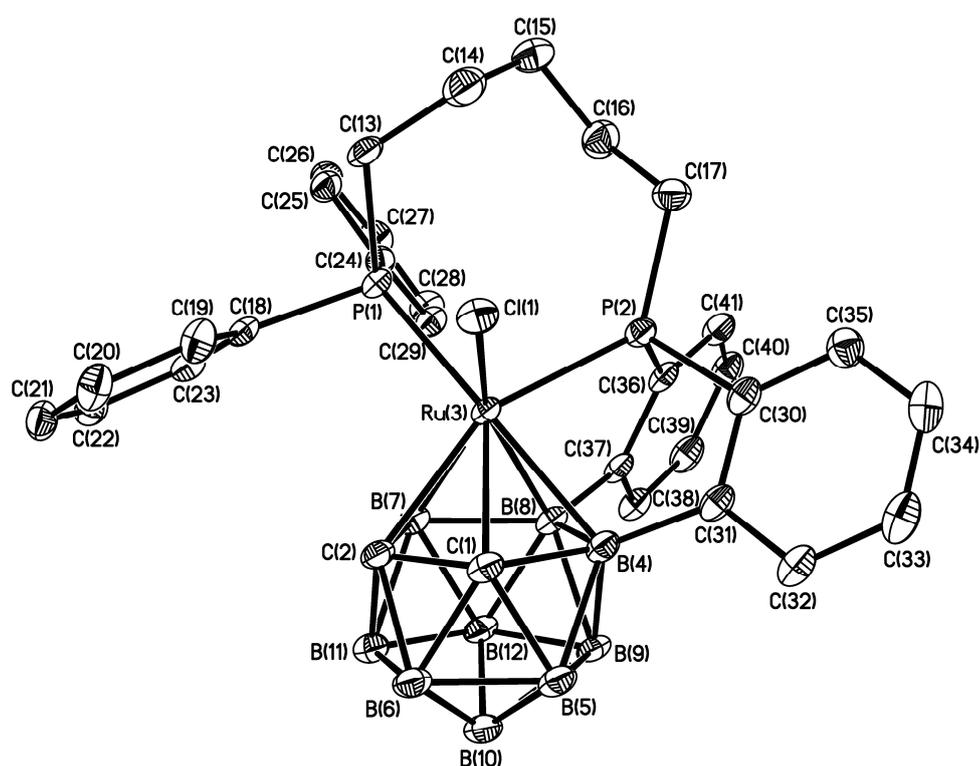


Рисунок 13. Молекулярная структура комплекса 15

В таблице 3 приведены величины длин связей и валентных углов в синтезированных комплексах. Сравнение основных структурных параметров рассматриваемых производных dprpt с приведенными в таблице 2 аналогичными значениями для комплексов на основе dprb лиганда позволяет сделать вывод о том, что увеличение числа метиленовых фрагментов в хелатном дифосфине оказывает незначительное влияние на конфигурацию центрального атома металла. Увеличение длины метиленового мостика в дифосфине приводит к небольшому (на 2-4 градуса) увеличению валентного угла $\text{P}(1)\text{-Ru}(3)\text{-P}(2)$. Остальные углы и длины связей остаются такими же, как и для производных рутенакарборанов, содержащих dprb лиганд в своем составе.

Таблица 3. Основные структурные параметры комплексов **13-15**, полученные методом РСА

Параметр	Соединения		
	13	14	15
Длины связей (Å)			
Ru(3)-C(1)	2,216(3)	2,223(4)	2,218(2)
Ru(3)-C(2)	2,246(3)	2,274(4)	2,264(2)
Ru(3)-B(4)	2,246(3)	2,252(4)	2,252(3)
Ru(3)-B(7)	2,262(3)	2,249(4)	2,243(3)
Ru(3)-B(8)	2,280(3)	2,282(4)	2,271(2)
Ru(3)-P(1)	2,4010(7)	2,3990(11)	2,3868(6)
Ru(3)-P(2)	2,3652(7)	2,3097(10)	2,2955(6)
Ru(3)-Cl(1)	2,3853(7)	2,3639(10)	2,3892(6)
C(1)-C(2)	1,607(4)	1,598(5)	1,621(3)
B(8)-C(37)		1,595(6)	1,590(3)
B(4)-C(31)			1,595(4)
Значения углов, град.			
P(1)-Ru(3)-P(2)	94,42(2)	94,73(4)	95,77(2)
P(1)-Ru(3)-Cl(1)	86,94(2)	87,73(3)	90,53(2)
P(2)-Ru(3)-Cl(1)	95,75(2)	96,93(3)	93,55(2)

Приведенные на рисунке 14 электронные спектры поглощения карборановых комплексов **12-15** в целом аналогичны спектрам, зарегистрированным для синтезированных нами ранее соединений с 1,4-бис(дифенилфосфино)бутановым лигандом. Спектры соединений **12** и **13** отличаются от спектров соединений **14** и **15** с *орто*-фениленциклоборированными фрагментами наличием плеча в области 250 нм и отсутствием дополнительных максимумов поглощения в области 300-400 нм. Следует отметить, что спектры соединений, отличающихся друг от друга лишь длиной метиленовой цепи в дифосфине, практически идентичны. С одной стороны, это не позволяет проводить идентификацию гомологов на основании информации, полученной данным методом. С другой стороны, идентичность спектров гомологов позволяет рассматривать электронную спектроскопию в качестве отправной точки при анализе строения новых *клозо*-рутенакарборанов. Анализ спектров продуктов реакции позволяет сделать предположение о наличии или отсутствии в новых комплексах *орто*-фениленциклоборированных фрагментов. В частности, этот метод был успешно использован нами при анализе производных 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана, а также

бромсодержащих рутенакарборанов, рассмотренных ниже. Необходимо отметить, что эффективность данного метода была достигнута за счет использования современного оборудования, позволяющего проводить сопоставление спектров с использованием электронных библиотек на ЭВМ.

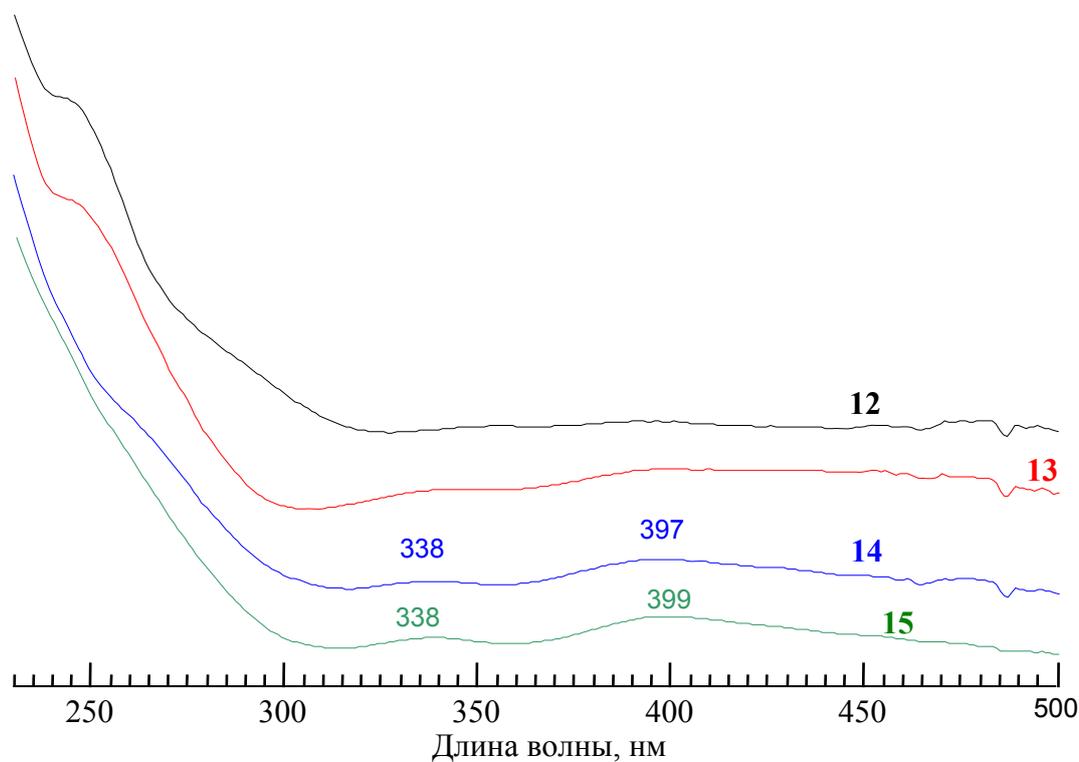


Рисунок 14. Электронные спектры поглощения соединений **12** - **15**, зарегистрированные в смеси *n*-гексан/хлористый метилен с использованием диодно-матричного УФ детектора

2.1.3. Синтез производных 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана как потенциальных катализаторов полимеризационных процессов

На примере рассмотренных выше производных *dppb* и *dpprt* установлено, что увеличение длины метиленовой цепи практически не влияет на геометрию атома рутения в металлокарборанах с *нидо*-C₂B₉ карборановым лигандом. При этом существует возможность образования различных по строению комплексов рутения: как диамагнитных соединений Ru(IV), так и парамагнитных аналогов Ru(III), в том числе и содержащих *орто*-фениленциклоборированные фрагменты. В то же время в ряду производных низшего гомолога - 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана (*dppp*) в литературе известны лишь несколько примеров. К ним относятся аналоги комплексов **2** и **5** – соединения, *κ*зо-3,3-(κ²-*dppp*)-3-Н-3-Cl-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (**17**) и *κ*зо-3,3-(κ²-*dppp*)-3-Cl-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (**18**), образующиеся в виде смеси по реакции *экзо-нидо*-рутенакарборанового комплекса **11** или его *κ*зо-изомера **2** с *dppp* лигандом [163], а также комплекс **4**, производный от 1,2-диметилкарборана [164]. Для расширения спектра возможных катализаторов контролируемой полимеризации, с одной

стороны, а также установления фундаментальных зависимостей между природой хелатного дифосфинового лиганда и свойствами образующихся на их основе соединений рутения, с другой, нами была предпринята попытка получения новых производных рутения с *dprr* лигандом.

Показано, что проведение реакции между комплексом **11** и *dprr* в толуоле в присутствии небольшого количества CCl_4 в соответствии со схемой 19 позволяет получить парамагнитные моно- и бис(*орто*-фенилен)циклоборированные производные **19** и **20** с выходами 69 и 2 % соответственно. Увеличение времени реакции приводит к возрастанию количества комплекса **20**, однако приводит к уменьшению общего выхода продуктов.

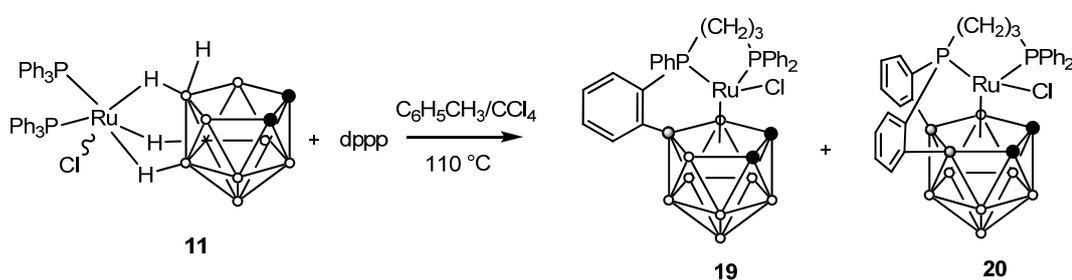


Схема 19

Комплексы **19** и **20** могут быть легко отделены друг от друга методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием в качестве элюента смеси *n*-гексан – бензол. Выделенные в индивидуальном состоянии соединения **19** и **20** были охарактеризованы физико-химическими методами. Чистота продуктов подтверждена элементным анализом и ВЭЖХ. Зарегистрированные для полученных соединений в твердой матрице толуол – хлористый метилен анизотропные спектры ЭПР имеют вид идентичный ранее рассмотренным для комплексов с *dprrt* и *dprrb* лигандами. Как и в рассмотренных выше примерах, образование в комплексе *орто*-фениленциклоборированных фрагментов приводит к изменению положения первой компоненты сигнала. Значения *g*-факторов приведены в экспериментальной части диссертации.

Кроме того, строение впервые полученных соединений было подтверждено методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ МС). На рисунке 15 приведены масс-спектры соединений **19** и **20**, зарегистрированные в отрицательном режиме с использованием *транс*-2-[3-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малоно-нитрила (ДСТВ) в качестве матрицы. Брутто-формулы анализируемых соединений отличаются друг от друга на два атома водорода, которые отщепляются при образовании *орто*-фениленциклоборированного фрагмента. Это отличие хорошо заметно в масс-спектрах. Соответствие масс-спектров соединений со спектрами, теоретически

рассчитанными на основании изотопного распределения, позволило однозначно установить наличие в структуре соединений **19** и **20** одного и двух *орто*-фениленциклоборированных фрагментов соответственно. Более подробно особенности исследования карборановых кластеров переходных металлов методом МАЛДИ МС рассмотрены в соответствующем разделе диссертации.

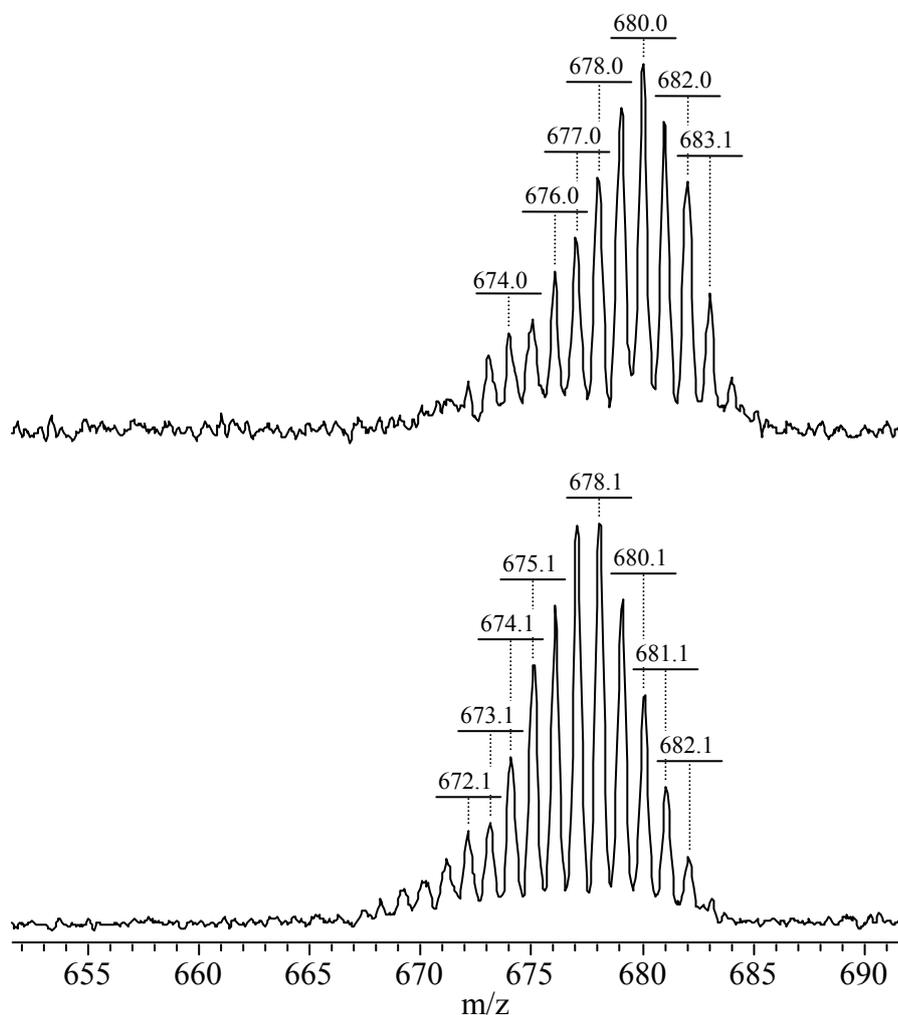


Рисунок 15. Масс-спектры соединений **19** и **20**, зарегистрированные методом МАЛДИ МС в режиме регистрации отрицательных ионов с использованием DCTB в качестве матрицы

Монокристаллы комплекса **19**, выращенные из смеси хлористый метилен – *n*-гексан, были исследованы методом РСА. Структура комплекса приведена на рисунке 16, а основные геометрические параметры – в Таблице 4. Проведенный рентгеноструктурный анализ подтвердил *клозо*-строение рутенакарборана **19** и наличие в его структуре одного *орто*-фениленциклоборированного фрагмента. Как и в рассмотренных выше примерах производных с *dppb* и *dpprt* лигандами, ковалентная связь образуется между атомом углерода в *орто*-положении фенильного кольца дифосфина и атомом бора В(8) карборанового лиганда. В соответствии с уменьшением длины метиленового фрагмента в дифосфине наблюдается

уменьшение валентного угла P-Ru-P, по сравнению с комплексом **6** до 87,6 градусов, при этом величины длин связей находятся в тех же пределах, что и в случае комплексов **6** и **14**.

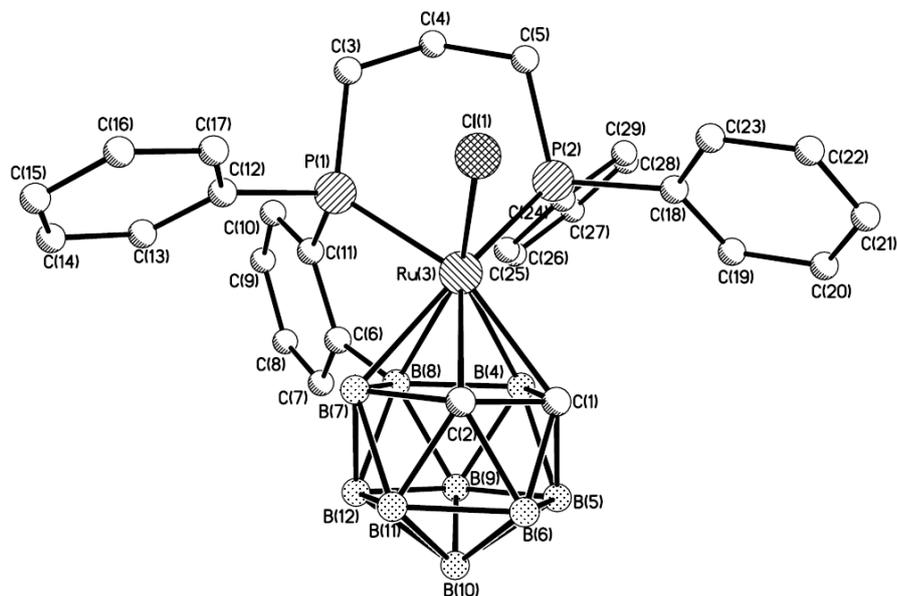


Рисунок 16. Молекулярная структура комплекса **19**

Таблица 4. Основные структурные параметры комплекса **19** полученные методом РСА

Длины связей (Å)		Значения углов, град.	
Ru(3)-C(1)	2,267	P(1)-Ru(3)-P(2)	87,62
Ru(3)-C(2)	2,236	P(1)-Ru(3)-Cl(1)	90,69
Ru(3)-B(4)	2,216	P(2)-Ru(3)-Cl(1)	90,25
Ru(3)-B(7)	2,239		
Ru(3)-B(8)	2,241		
Ru(3)-P(1)	2,287		
Ru(3)-P(2)	2,342		
Ru(3)-Cl(1)	2,371		
C(1)-C(2)	1,618		
B(8)-C(6)	1,605		

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что разработанная нами методика получения карборановых кластеров рутения с хелатным 1,4-бис(дифенилфосфино)бутановым лигандом может быть успешно применена и расширена и на другие дифосфины. При этом строение дифосфина в ряду dppr-dpprb-dpprt оказывает минимальное влияние на условия протекания реакций и выходы конечных продуктов.

2.1.4. Исследование реакций радикального замещения галогена в молекулах рутенакарборанов

В проведенных нами экспериментах по контролируемой полимеризации по механизму с переносом атома (таблица 1) в качестве катализаторов были использованы Cl-содержащие рутенакарбораны в сочетании с четыреххлористым углеродом, взятым в качестве инициатора. В то же время в литературе имеется информация о том, что применение бромсодержащих систем в ряде случаев позволяет проводить процесс в более мягких условиях и добиваться лучшего контроля над процессом [145, 148, 179]. В плане разработки новых каталитических систем для проведения контролируемой радикальной полимеризации нами был получен ряд новых бромсодержащих карборановых комплексов рутения.

Для решения данной задачи нами был разработан метод прямого замещения атома галогена ($\text{Cl} \rightarrow \text{Br}$) в металлакарборане. Разработанный метод основан на нагревании полученных нами 17-электронных парамагнитных Cl-содержащих комплексов $3,3\text{-}[\kappa^2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2]\text{-3-Cl-клозо-3,1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ (**3**, **18**, **5**, **13**, $n = 2\text{-}5$) в бензоле ($70\text{-}80^\circ\text{C}$) с избытком четырехбромистого углерода (CBr_4). Проведение данной реакции в соответствии со схемой 20 позволило выделить новые парамагнитные бромсодержащие комплексы $3,3\text{-}[\kappa^2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2]\text{-3-Br-клозо-3,1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ (**21-23**) [180]. Следует отметить, что при использовании в качестве исходного комплекса $3,3\text{-}[\kappa^2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2]\text{-3-Cl-клозо-3,1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$, реакция приводит к образованию продукта **24**, который содержит *орто*-фениленциклоборированный фрагмент с выходом 16%. Выделить соединение, не содержащее в структуре *о*-фениленциклоборированный фрагмент, аналогичное по строению, комплексу **13**, не удалось. Следует отметить, что нам не удалось его получить и встречным синтезом, исходя из бромсодержащего аналога комплекса **2**, $3,3\text{-}[\kappa^2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2]\text{-3-H-3-Br-клозо-3,1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ по реакции с CBr_4 [180].

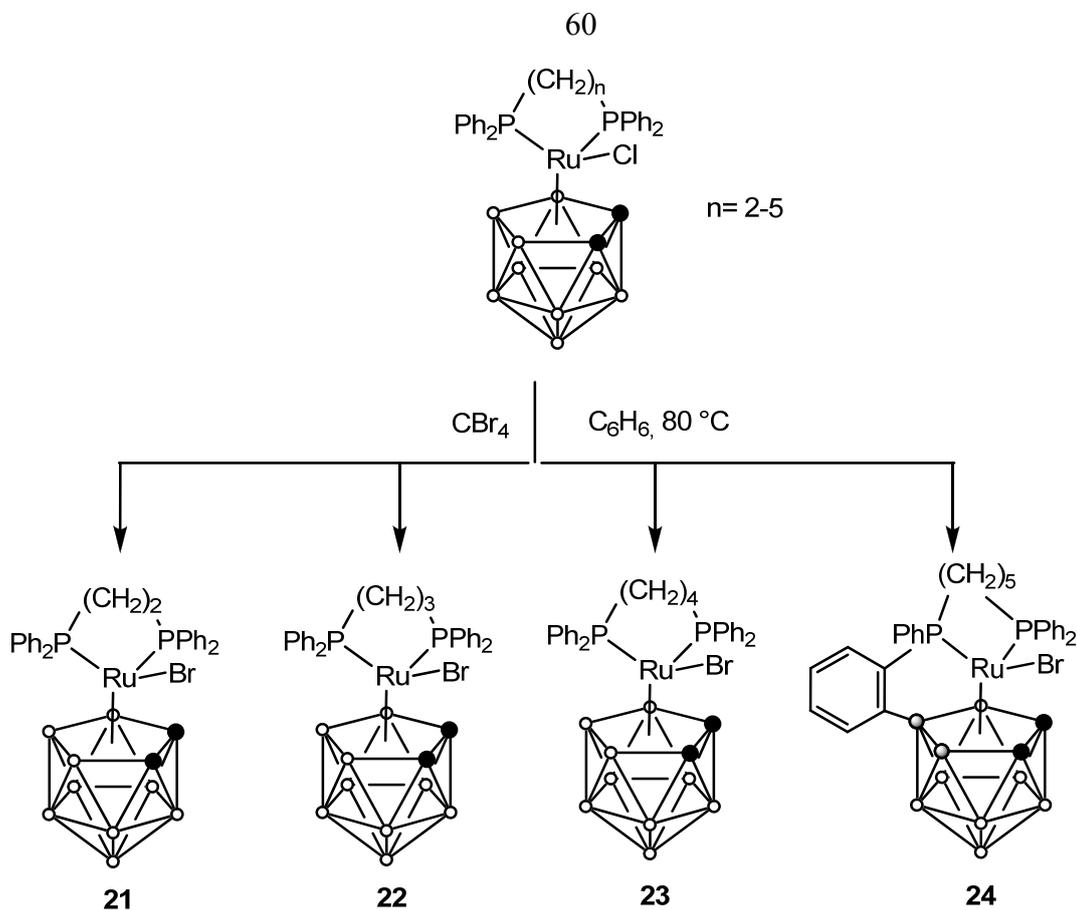


Схема 20

Проведенные эксперименты показали, что в качестве исходных продуктов для получения бромсодержащих рутенакарборанов могут использоваться не только парамагнитные соединения, но и соответствующие им диамагнитные производные (**2**, **12**, **18**), содержащие гидридный атом водорода у атома рутения. Реакция гидридсодержащих производных с четырехбромистым углеродом в бензоле приводит к образованию тех же продуктов **22-24**. В ходе реакции не происходит образования соответствующих диамагнитных производных Ru(IV). По-видимому, это связано с радикальным механизмом протекания реакции, предусматривающим отрыв атома водорода (см. схему 11).

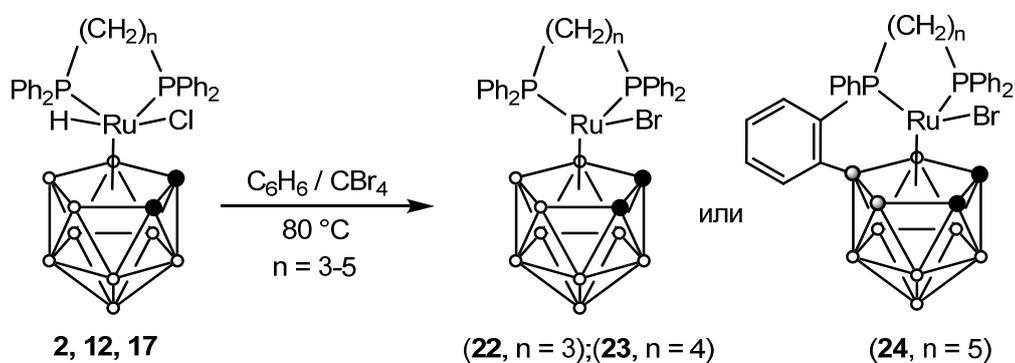


Схема 21

Проведение реакции обмена галогена в более жестких условиях способствует образованию производных с *орто*-фениленциклоборированными фрагментами. Так, реакция диамагнитного комплекса **17** с CBr_4 в кипящем толуоле в течение 5 ч. приводит к образованию моно-(*P*-*орто*-фенилен)- и бис-(*P,P*-*орто*-фенилен)циклоборированных Br -содержащих продуктов 3- Br -3,3,8-[κ^2 - $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}$ - μ -(C_6H_4 -*o*)]-*κлозо*-3,1,2- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$ (**25**) и 3- Br -3,3,4,8-[κ^2 - $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}$ - μ -(C_6H_4 -*o*) $_2$]-*κлозо*-3,1,2- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9$ (**26**) с выходом 38 и 10%, соответственно (схема 22). Комплексы **25** и **26** были успешно разделены с использованием колоночной хроматографии на силикагеле и выделены в индивидуальном состоянии.

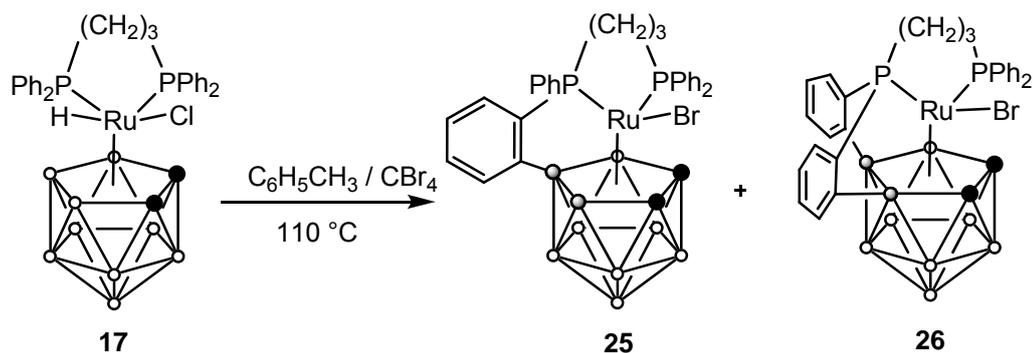


Схема 22

В аналогичных условиях из диамагнитного комплекса **2** получены дифенилфосфинобутановые аналоги – циклоборированные комплексы 3- Br -3,3,8-[κ^2 - $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}$ - μ -(C_6H_4 -*o*)]-*κлозо*-3,1,2- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$ (**27**) и 3- Br -3,3,4,8-[κ^2 - $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{P}$ - μ -(C_6H_4 -*o*) $_2$]-*κлозо*-3,1,2- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9$ (**28**) с выходом 30 и 28 %, соответственно (схема 23). Необходимо отметить, что протекание реакции с производным 1,4-бис(дифенилфосфино)бутана сопровождалось образованием в качестве побочного продукта комплекса **29**, 3,4- Br_2 -3,3,8-[κ^2 - $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}$ - μ -(C_6H_4 -*o*)]-*κлозо*-3,1,2- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$ с атомом брома в карборановой корзине.

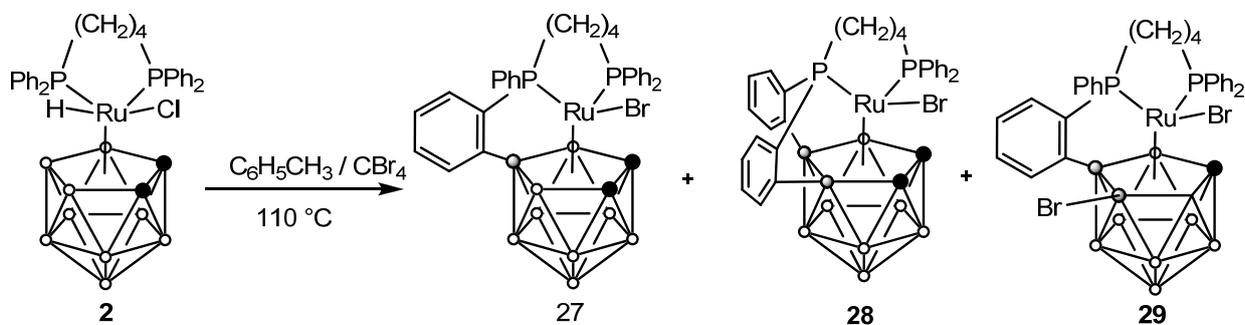


Схема 23

Строение соединений **26** и **27** было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Молекулярные структуры комплексов представлены на рисунке 17, а основные параметры геометрии комплексов – в таблице 5. В рассматриваемых соединениях атом рутения координирован двумя атомами фосфора дифосфиновых *drpp* и *drpb* лигандов, одним бромным лигандом и *нидо*- $\{C_2B_9\}$ -карбораном, связанным с металлом по η^5 -типу. Принимая во внимание, что карборановый (дикарболлид-дианионный) лиганд сохраняет в *клозо*-комплексах двойной отрицательный заряд (2^-) и имеет 6-ти электронную конфигурацию, а бромный лиганд является однозарядным двухэлектронным, оба комплекса следует относить к 17-электронным *клозо*-рутенакарборанам, в которых атом рутения находится в формальной степени окисления (+3). Интересной особенностью комплексов **26** и **27** является их моно-(*P-орто*-фенилен)- и бис-(*P,P-орто*-фенилен)циклоборированная структура дифосфиновых лигандов, которые одним или двумя *орто*-фениленовыми кольцами дополнительно связаны с наиболее электроотрицательными атомами бора в пентагональной плоскости карборанового лиганда.

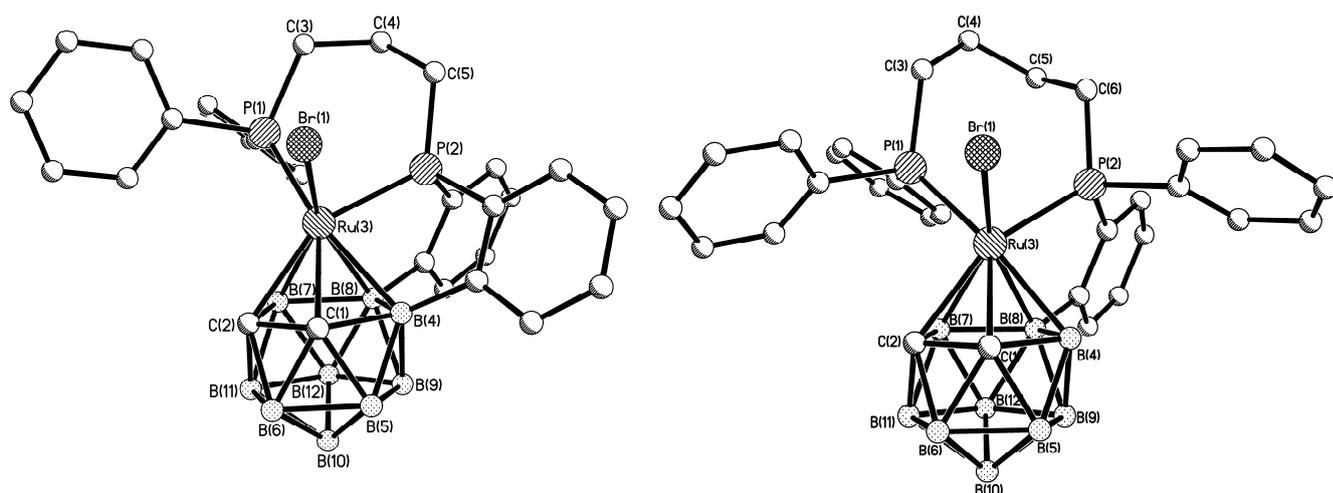


Рисунок 17. Молекулярные структуры комплексов **26** (слева) и **27** (справа)

Сравнение геометрических параметров комплексов **6** и **27**, отличающихся между собой природой атома галогена, свидетельствует о том, что замена хлора на бром практически не влияет на геометрию металлокомплекса. Значения валентных углов и длин связей остаются практически одинаковыми.

Таблица 5. Основные структурные параметры комплексов **26** и **27** полученные методом РСА

Параметр	Соединение 26	Соединение 27
	Длины связей, Å	
Ru(3)-B(7)	2,233(1)	2,236(2)
Ru(3)-C(1)	2,233(1)	2,239(2)
Ru(3)-B(4)	2,258(1)	2,248(2)
Ru(3)-B(8)	2,262(1)	2,257(3)
Ru(3)-C(2)	2,258(1)	2,267(2)
Ru(3)-P(1)	2,354(4)	2,380(1)
Ru(3)-P(2)	2,274(4)	2,304(2)
Ru(3)-Br(1)	2,502(2)	2,499(1)
P(2)-C(5)(6)	1,813(2)	1,836(2)
P(1)-C(3)	1,838(1)	1,849(2)
C(1)-C(2)	1,616(2)	1,603(3)
C(3)-C(4)	1,534(2)	1,535(3)
C(4)-C(5)	1,534(2)	1,526(3)
C(5)-C(6)	—	1,543(3)
	Валентные углы, град	
B(8)-Ru(3)-P(1)	77,63(5)	80,33(7)
P(1)-Ru(3)-P(2)	87,68(2)	92,66(2)
P(1)-Ru(3)-Br(1)	88,97(2)	91,44(1)
P(2)-Ru(3)-Br(1)	87,70(1)	89,78(1)

Для идентификации впервые полученных бромсодержащих карборановых комплексов рутения был успешно использован метод времяпролетной МАЛДИ МС. Анализ комплексов проводился с использованием ДСТВ в качестве матрицы в режиме регистрации отрицательных ионов. Как пример, на рисунке 18 приведен масс-спектр, зарегистрированный для комплекса **21**. Масс-спектр представлен серией линий, обусловленных наличием стабильных изотопов у бора, брома и рутения. Наблюдаемый спектр прекрасно соотносится с теоретически рассчитанным для молекулярного аниона данного соединения, что позволяет его надежно идентифицировать. Более подробно разработанная методика анализа металлокарборанов методом МАЛДИ МС изложена ниже в соответствующем разделе диссертации (см, например рисунок 39 на с. 95).

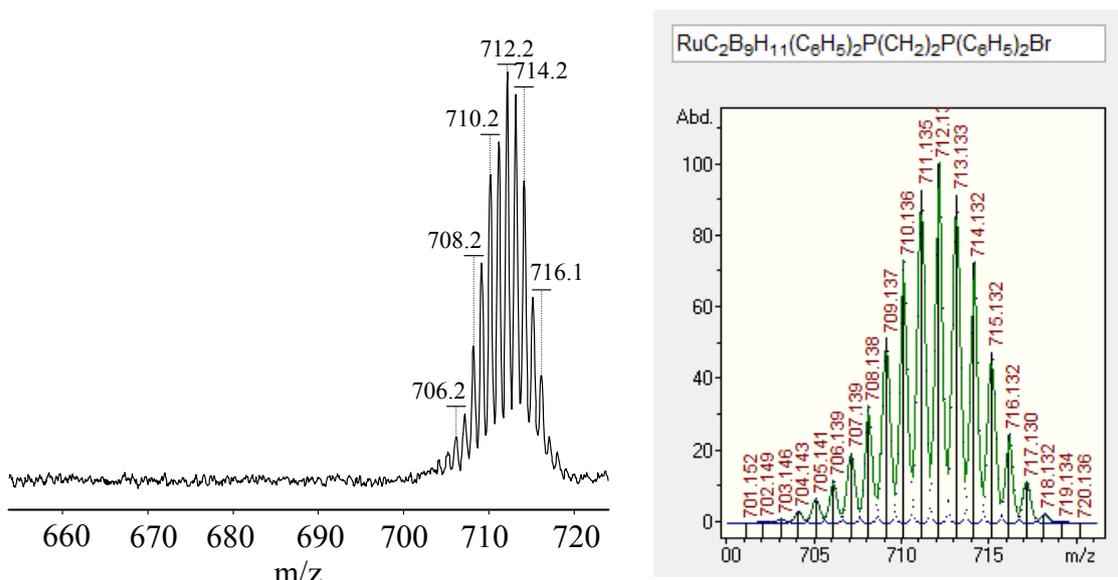


Рисунок 18. Зарегистрированный (слева) и теоретически рассчитанный (справа) масс-спектры соединения **21**

Синтезированные бромсодержащие рутенакарборановые кластеры являются парамагнитными и дают характерный сигнал в ЭПР-спектре. Анизотропные спектры ЭПР всех Вг-содержащих комплексов в замороженной матрице толуола демонстрируют орторомбическую симметрию g -тензора, при этом g_3 -компонента имеет дополнительное кватертное (1:1:1:1) расщепление, связанное с взаимодействием неспаренного электрона с магнитными изотопами брома ^{79}Br (50.69%, $I = 3/2$, $\mu_N = 2.1064$) и ^{81}Br (49.31%, $I = 3/2$, $\mu_N = 2.2706$) [181]. На рисунке 19 приведен спектр ЭПР комплекса **21** с параметрами $g_1=2.396$, $g_2=2.129$, $g_3=1.981$. Значения величин g -фактора, при которых проявляются сигналы от остальных парамагнитных комплексов, приведены в экспериментальной части диссертации.

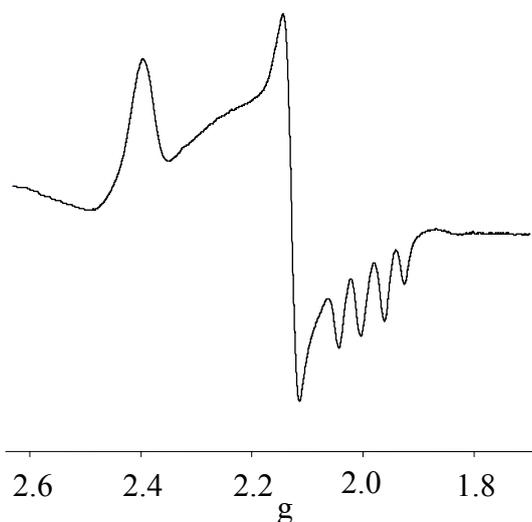


Рисунок 19. Спектр ЭПР комплекса **21** в замороженной матрице толуола

2.1.5. Получение диамагнитных 18-электронных карборановых комплексов рутения

Рассмотренные выше карборановые кластеры рутения с хелатными дифосфиновыми лигандами за исключением гидридных производных (**1**, **2**, **12** и **17**) представляют собой интересный пример стабильных парамагнитных 17-электронных комплексов рутения (III). При изучении термических превращений карборановых кластеров рутения с дифосфиновыми лигандами в качестве побочных продуктов наблюдалось образование соединений желтого цвета диамагнитной природы. В частности, при изучении реакции соединения **11** с *dprr* в толуоле при 110 °С наряду с описанным выше парамагнитным кластером **19** (выход 11 %) было выделено диамагнитное соединение **30** с выходом 59 %.

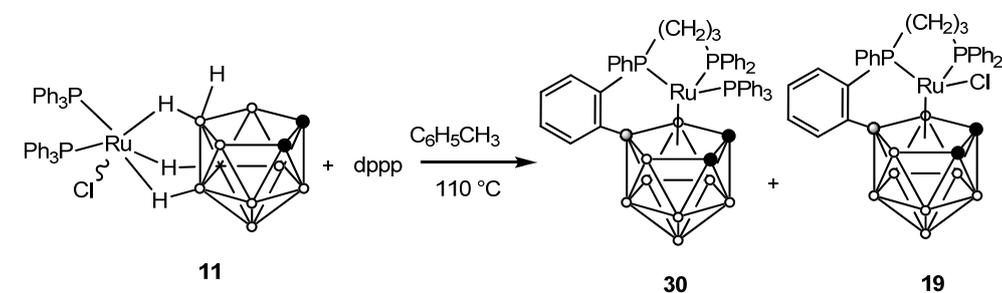


Схема 24

В спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ для соединения **30**, приведенном на рисунке 20, наблюдаются три мультиплета (два дублета дублетов и уширенный триплет) с соотношением интенсивностей 1:1:1, что свидетельствует о присутствии трех неэквивалентных атомов фосфора, связанных с атомом рутения. С учетом уширения сигнала с δ 36,6 м.д. и его положения в спектре, этот сигнал следует отнести к атому P(1), который наиболее близко расположен в пространстве к атому В(8) карборанового лиганда. В свою очередь, спектр ЯМР ^1H , содержит сигналы от алифатического фрагмента *dprr*, фенильных колец фосфиновых лигандов и кластерных СН-атомов карборанового лиганда. Отнесение сигналов лиганда *dprr* выполнено нами с использованием спектра ЯМР $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ и корреляционного спектра COSY- $[^1\text{H}-^1\text{H}]$. Характерной особенностью ЯМР ^1H спектра является наличие сильно экранированных сигналов от ароматического кольца с δ 6,60 и 5,68 м.д. дифосфинового лиганда, участвующего в образовании *орто*-фениленциклоборированного фрагмента в комплексе **30**.

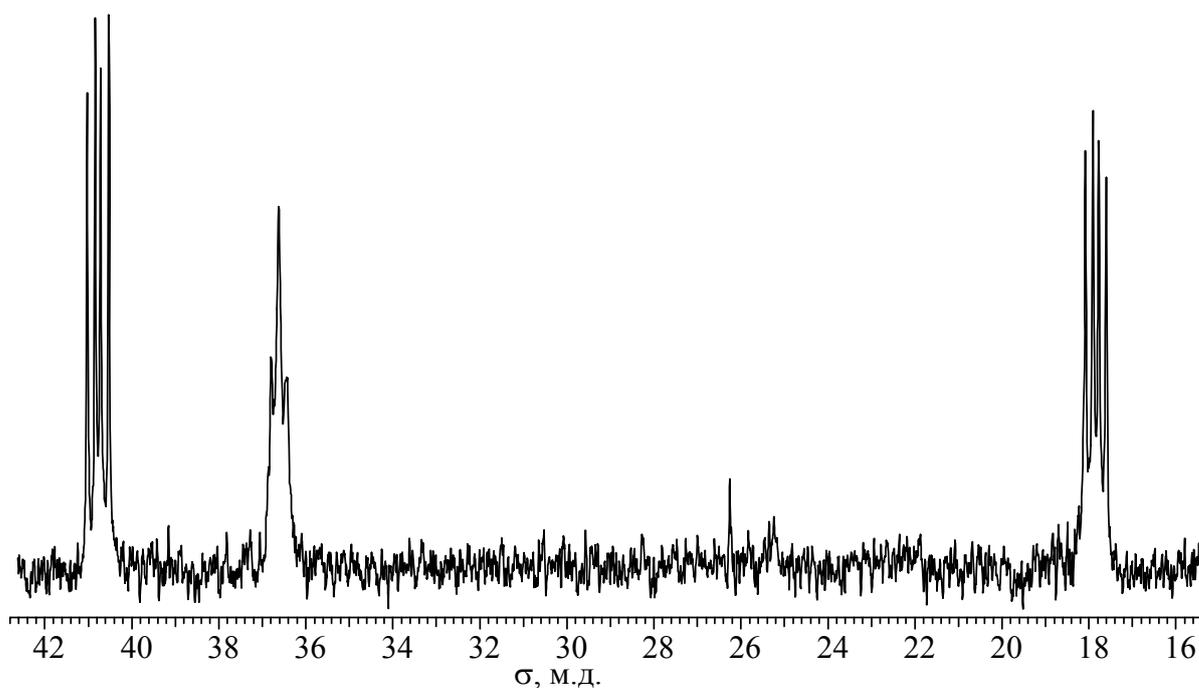


Рисунок 20. ЯМР ^{31}P спектр, зарегистрированный для соединения **30**. Растворитель CD_2Cl_2

В МАЛДИ масс-спектре полученного соединения **30**, зарегистрированном в режиме положительных ионов с использованием DСТВ в качестве матрицы (рисунок 21), наблюдается сигнал в виде характерного для рутенакарборановых кластеров «конверта», с центром при $m/z = 904$, отвечающий катиону $[\mathbf{30}\text{-H}]^+$, что позволило предположить для комплекса **30** структуру, приведенную на схеме 15. Наиболее интенсивным сигналом в масс-спектре является мультиплет с центром при $m/z = 642$, отвечающий продукту фрагментации с выбросом молекулы трифенилфосфина $[\mathbf{30}\text{-PPh}_3]^+$, образуемому под воздействием лазерного излучения.

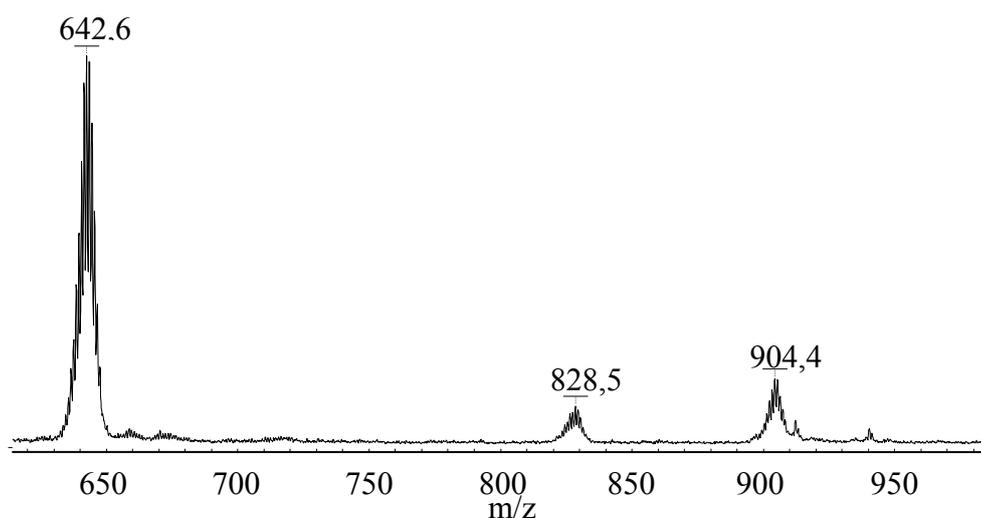


Рисунок 21. Фрагмент масс-спектра соединения **30**, зарегистрированного методом МАЛДИ МС в режиме регистрации положительных ионов

Рентгеноструктурный анализ подтвердил предположение о строении комплекса **30**. На рисунке 22 приведена структура комплекса, а в таблице 5 - основные геометрические параметры этой молекулы. Атом рутения в комплексе **30** координирован с двумя атомами фосфора 1,3-бис(дифенилфосфино)пропанового лиганда и трифенилфосфином. Наличие в структуре *орто*-фениленциклоборированного фрагмента приводит к неэквивалентности атомов фосфора дифосфинового лиганда, проявляющейся в спектре ^{31}P ЯМР. Следует отметить, что, как и в случае рассмотренных ранее комплексов с *орто*-фениленциклоборированными фрагментами, ковалентная связь образуется между атомом углерода в *орто*-положении одного из фенильных колец с атомом бора в положении 8 *нидо*-карборанового лиганда.

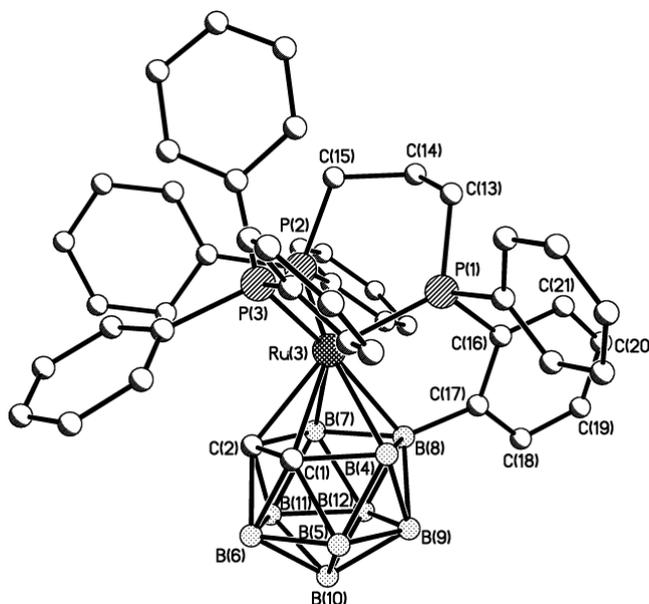


Рисунок 22. Молекулярная структура комплекса **30**

Наличие в комплексе **30** *орто*-фениленциклоборированного дифосфинового лиганда, приводит к различию длин связей Ru-P. Так, длина связи Ru(3)-P(1) (2,298(2) Å) с атомом фосфора, дифосфинового лиганда, включенным в пятичленный *орто*-фениленциклоборированный фрагмент, существенно меньше, чем две другие: Ru(3)-P(2) (2,340(2) Å) и Ru(3)-P(3) (2,388(2) Å). При этом наблюдается сильная укороченность всех связей Ru-P по сравнению с суммой ковалентных радиусов (1,46+1,07 = 2,53 Å) [182] из-за дативного взаимодействия Ru → P. Следует также отметить большее значение валентных углов P-Ru-P(3) между атомами фосфора *drpr* лиганда и трифенилфосфина по сравнению с углом в рутенадифосфиновом фрагменте P(1)-Ru(3)-P(2), что, вероятно, обусловлено большим объемом PPh₃ лиганда.

Таблица 5. Основные геометрические параметры молекулы **30**

Длины связей (Å)		Значения углов, град.	
Ru(3)-P(1)	2,298(2)	P(1)-Ru(3)-P(2)	88,67(9)
Ru(3)-P(2)	2,340(2)	P(1)-Ru(3)-P(3)	98,71(8)
Ru(3)-P(3)	2,388(2)	P(2)-Ru(3)-P(3)	93,59(8)
Ru(3)-C(1)	2,293(8)		
Ru(3)-C(2)	2,280(8)		
Ru(3)-B(4)	2,300(10)		
Ru(3)-B(7)	2,259(9)		
Ru(3)-B(8)	2,291(11)		

Соединение **30** является диамагнитным 18-электронным комплексом, стабильным на воздухе в твердом состоянии. Полученное соединение растворимо в хлористом метиле, 1,2-дихлорэтане, бензоле, нерастворимо в гексане и диэтиловом эфире. Свежеприготовленные растворы соединения **30** стабильны, однако при длительном нахождении в растворе на воздухе наблюдается постепенное разложение металакарборана, сопровождающееся появлением свободного трифенилфосфина.

Экспериментально установлено, что при 40 °С в растворе CH_2Cl_2 в присутствии свободного PPh_3 и 40-100-кратного мольного избытка *изо*- PrNH_2 возможно осуществить и обратимое превращение парамагнитного комплекса **5** в диамагнитный **6**, который был выделен нами с выходом 73% в соответствии со схемой 25.

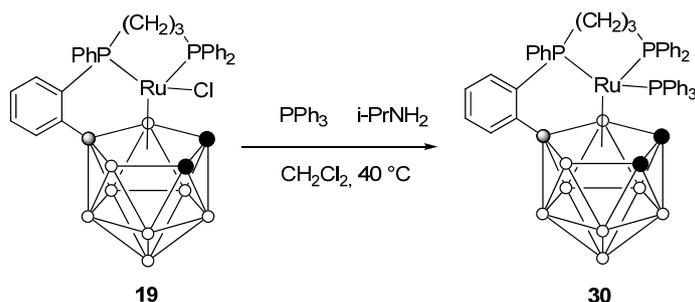


Схема 25

По-видимому, в данной реакции амин выполняет роль восстанавливающего агента, переводящего атом металла в степень окисления +2. Следует отметить, что в литературе известно множество примеров использования аминов в качестве восстановителей. Так, в серии работ Розенблатта с соавторами детально исследовано окисление аминов под действием оксида хлора, перманганат-аниона и ряда других окислителей [183-185]. В указанных реакциях начальной стадией процесса является одноэлектронное окисление амина, приводящее к

азотсодержащему катион-радикалу. По-видимому, в рассматриваемой нами системе действие изопропиламина на комплекс **19** ведет к его одноэлектронному восстановлению, приводящему к образованию 18-электронного аниона **19⁻** (образование которого фиксируется методами МАЛДИ МС и ЦВА, см. ниже), а далее к 16-электронному комплексу Ru(II) за счет выброса хлор-аниона. Образующийся при этом 16-электронный комплекс стабилизируется за счет присоединения трифенилфосфинового лиганда.

Разработанный метод получения комплекса **30** был расширен на получение производных с лигандами с большим числом метиленовых фрагментов. Показано, что реакция соединения **6** с трифенилфосфином и изопропиламином в аналогичных условиях приводит к образованию диамагнитного комплекса **31** (схема 26).

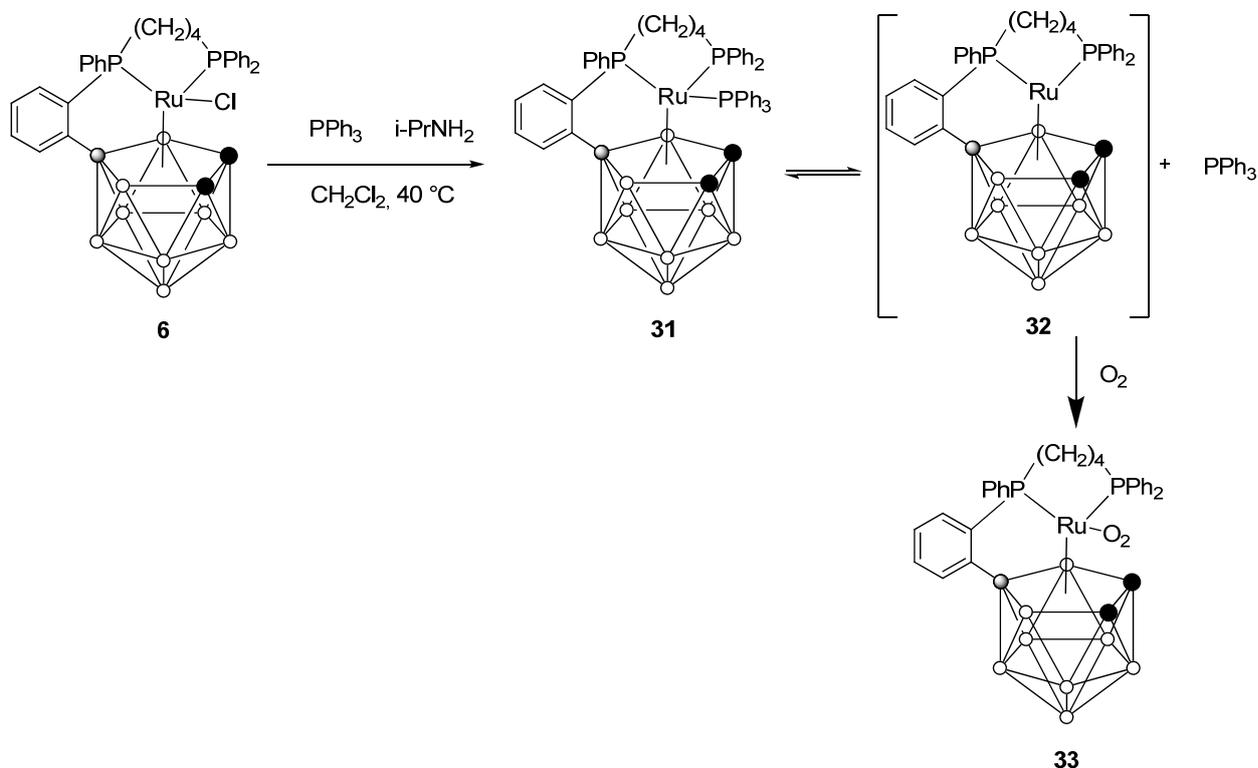


Схема 26

Комплекс **31** устойчив на воздухе в твердом состоянии и характеризуется худшей растворимостью в хлористом метиле по сравнению со своим аналогом **30**. Растворение соединения **31** в хлористом метиле сопровождается его полной диссоциацией на трифенилфосфин и, вероятно, неустойчивый соответствующий 16-электронный комплекс **32**, который в свою очередь способен реагировать с кислородом воздуха, давая кислородсодержащий комплекс **33**. В литературе имеются примеры аналогичных по строению **33** кислородсодержащих комплексов рутения на основе 1,2-диметилкарборанового лиганда [186].

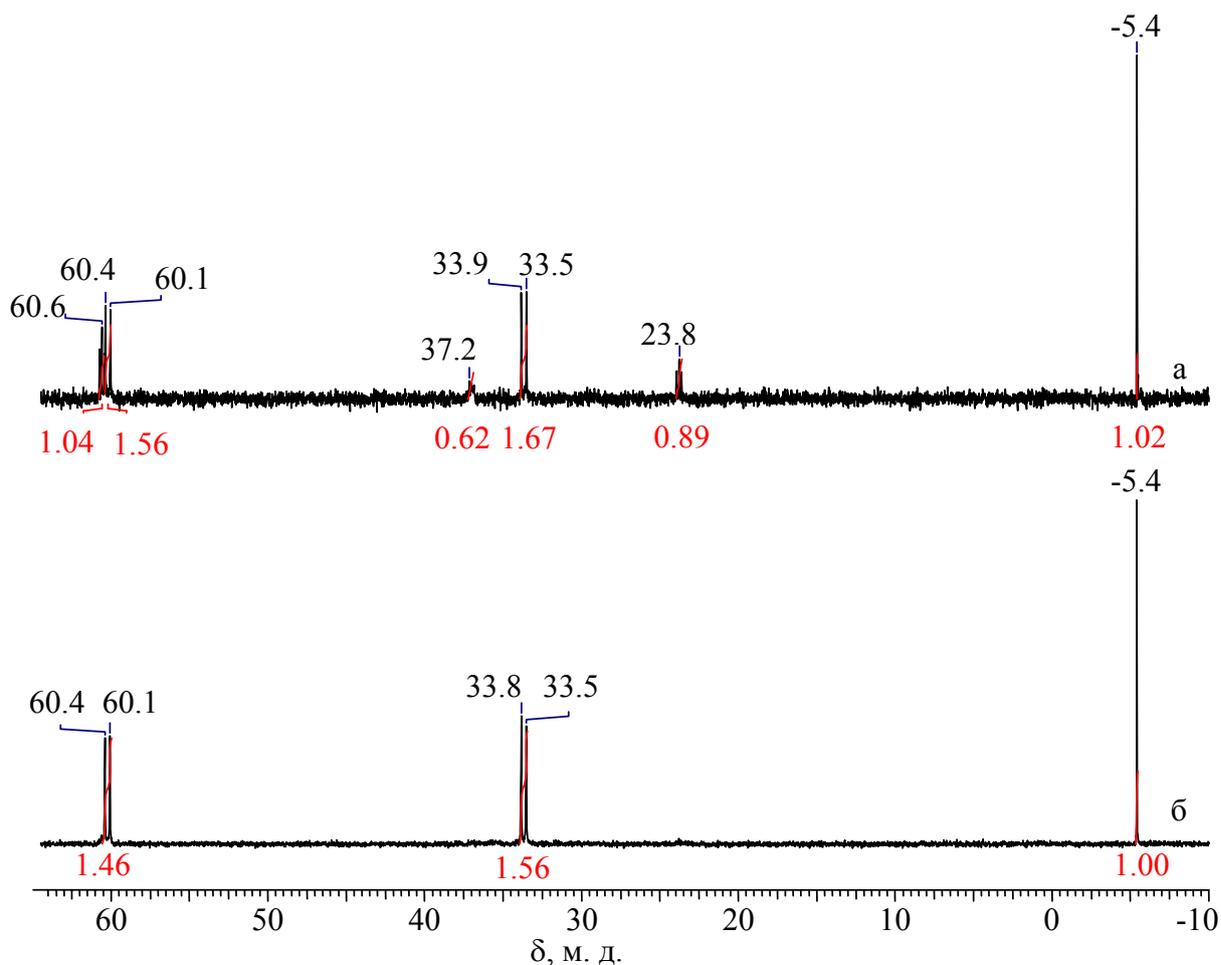


Рисунок 23. ЯМР ^{31}P спектры, зарегистрированные для соединения **31** сразу после растворения (а) и через сутки (б). Растворитель CD_2Cl_2

Превращение комплекса **31** в соответствующее кислородсодержащее производное **33** отражается в изменении спектров ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, приведенных на рисунке 23. Так, в спектре, полученном сразу после растворения образца в дейтерированном хлористом метиле, видны три интенсивных сигнала с равной интенсивностью: синглет при -5,4 м.д. и два дублета при 60 и 33,5 м.д. с константой расщепления 65 Гц, а также еще три сигнала с примерно равной интенсивностью в области 60, 37 и 23,5 м.д. (рисунок 23, а). Проведение повторной регистрации спектра того же образца через сутки после первого дает спектр, в котором наблюдается лишь первая отмеченная тройка интенсивных сигналов (рисунок 23, б), свидетельствующая о полной диссоциации исходного комплекса и образовании кислородсодержащего продукта **33**, аналогичного полученному ранее производному 1,2-диметилкарбрана [186].

Синглет при -5,4 м.д. относится к некоординированному трифенилфосфину, тогда как два дублета можно отнести к двум атомам фосфора, координированным на рутений в образующимся при стоянии раствора соединении **33**. Следует отметить, что повторная очистка

соединения **31** методом колоночной хроматографии и перекристаллизации из смеси хлористый метилен - *n*-гексан не позволила очистить продукт от трифенилфосфина, что свидетельствует о происходящей диссоциации комплекса **31** при растворении его в хлористом метиле.

Анализ продукта **31** методом ВЭЖХ подтверждает сделанные предположения. На рисунке 24 приведены результаты хроматографического анализа продукта **31**, выделенного из реакционной системы методом колоночной хроматографии и дважды перекристаллизованного из смеси хлористый метилен – *n*-гексан. На зарегистрированных хроматограммах даже после двукратной кристаллизации наблюдается три сигнала, соответствующие исходному комплексу **31**, и образующимся из него при диссоциации свободному трифенилфосфину, а также кислородсодержащему продукту **33**. Следует отметить, что при стоянии раствора комплекса **31** в хлористом метиле на воздухе в течение 30 минут наблюдается полное исчезновение сигнала **31**, что свидетельствует о протекании реакции в соответствии со схемой 25. На хроматограмме реакционной смеси, содержащей избыток трифенилфосфина, сигнала от комплекса **33** практически не наблюдается. По-видимому, избыток трифенилфосфина в растворе подавляет диссоциацию комплекса **31**, что в итоге затрудняет образование кислородсодержащего продукта **33**.

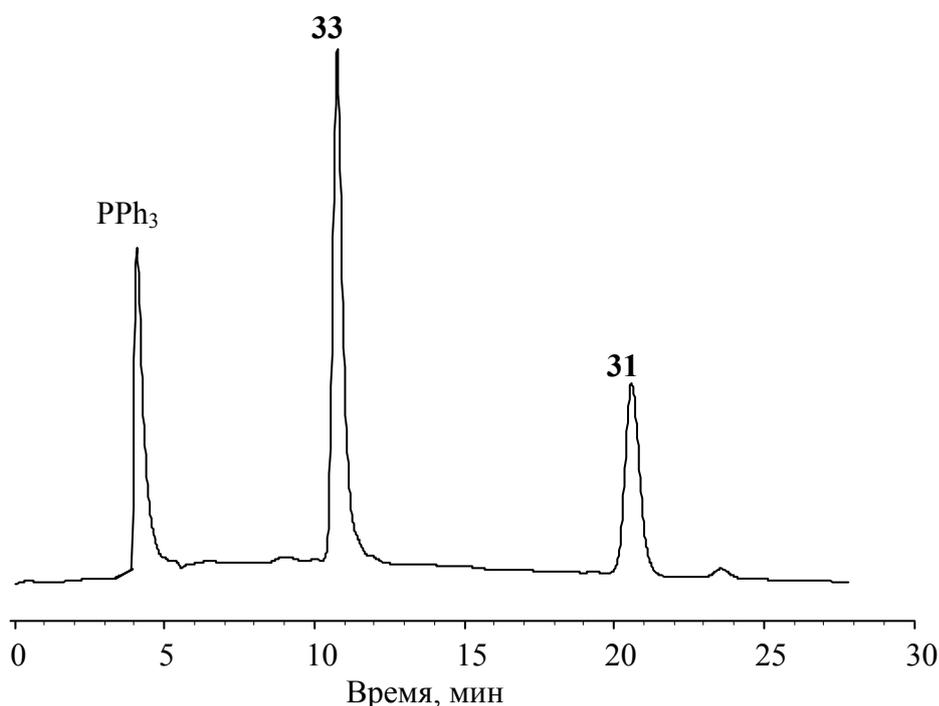


Рисунок 24. Результат хроматографического анализа кристаллического продукта **31** методом ВЭЖХ

Анализ твердого продукта реакции **31** методом МАЛДИ масс-спектрометрии позволил зарегистрировать в масс-спектре сигнал от молекулярного катиона **31**⁺, а также от продукта фрагментации **32**⁺, что может указывать на образование данного соединения в условиях

протекания реакции в растворе. В зарегистрированном МАЛДИ масс-спектре для комплекса **33**, приведенном на рисунке 25, наблюдаются три сигнала в виде характерных для карборановых кластеров рутения «конвертов», обусловленных изотопным распределением атомов бора и рутения. Зарегистрированные сигналы соответствуют молекулярному катиону $\mathbf{33}^+$, а также продуктам его фрагментации с выбросом одного и двух атомов кислорода $[\mathbf{33-O}]^+$ и $[\mathbf{33-O}_2]^+$, что подтверждает наличие кислорода в молекулах анализируемого вещества. Следует отметить, что аналогичные масс-спектры были зарегистрированы нами и для кислородсодержащего комплекса рутения на основе 1,2-диметилкарборанового лиганда, полученного ранее [186].

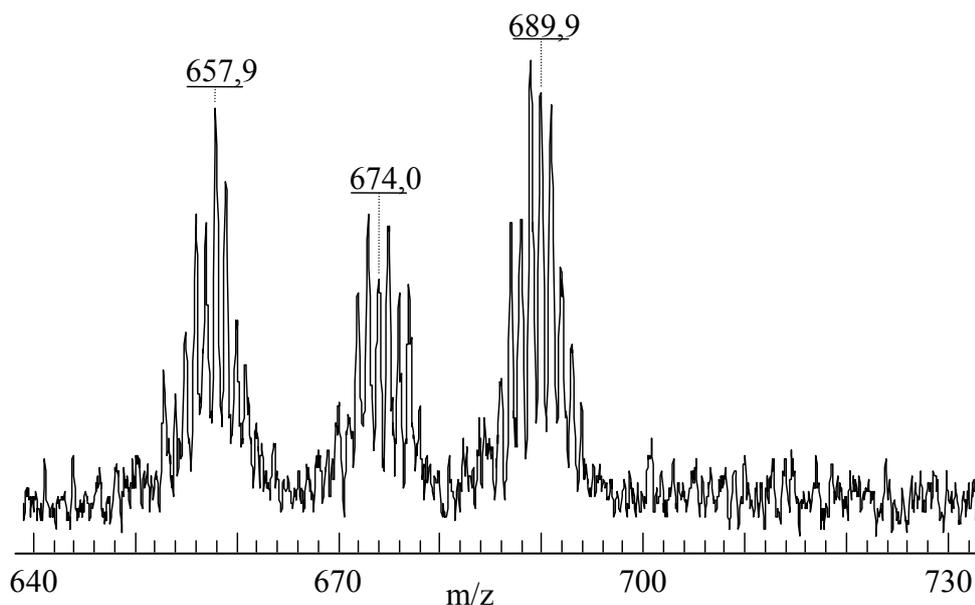


Рисунок 25. Фрагмент масс-спектра соединения **33**, зарегистрированного методом МАЛДИ МС в режиме регистрации положительных ионов

Существенное отличие в стабильности рассмотренных производных двухвалентного рутения с drrr и drrb лигандами, по-видимому, связано со стерическими факторами и возникающим пространственным затруднением за счет отталкивания объемных фенильных групп дифосфина и трифенилфосфина. В частности, это предположение подтверждается результатами квантово-химического моделирования, результаты которого приведены ниже в соответствующем разделе диссертации.

Попытка проведения реакции в соответствии со схемой 26 с использованием в качестве исходного вещества соединения **14**, содержащего в своем составе 5 метиленовых звеньев, не позволило выделить аналогичный *трис*-фосфорсодержащий комплекс. Образование целевого продукта не было зарегистрировано при анализе реакционной смеси хроматографическими или спектроскопическими методами. В то же время проведение реакции сопровождается изменением окраски системы с темно-красной на оранжево-желтую и полным исчерпанием

исходного вещества. Разделение продуктов реакции методом колоночной хроматографии на силикагеле с последующей кристаллизацией из смеси хлористый метилен – *n*-гексан позволило выделить в небольшом количестве кислородсодержащий комплекс **34**, аналогичный по строению рассмотренному выше соединению **33**, в виде кристаллов оранжево-красного цвета. Отсутствие в продуктах реакции 18-электронного *трис*-фосфорсодержащего, по-видимому, можно объяснить стерическими причинами. Увеличение длины метиленового фрагмента на одно звено относительно рассмотренного выше комплекса **31** приводит к возрастанию отталкивания между трифенилфосфиновым и дифенилфосфинопентановым лигандами, что делает образование данного соединения невозможным.

Таким образом, проведенные нами исследования в области химии комплексов рутения с *нидо*-C₂V₉-карборановым лигандом и с фосфиновыми лигандами свидетельствуют о широком разнообразии возможных структур *клозо*-рутенакарборанов. Впервые синтезированные соединения (**22 новых металлокомплекса**) выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа. При проведении исследований нами были установлены зависимости между строением *клозо*-рутенакарборанов и их свойствами. В частности, выявлено и проанализировано влияние длины метиленового фрагмента в хелатном дифосфиновом лиганде на устойчивость и реакционную способность рутенийсодержащих комплексов. Результаты проведенной работы и успешное выделение новых стабильных комплексов рутения в степенях окисления от +2 до +4 свидетельствуют о том, что карборановый лиганд способен стабилизировать соединения переходных металлов в различных степенях окисления. Это позволяет рассматривать синтезированные металлокомплексы в качестве основы перспективных систем для каталитических процессов, сопровождающихся окислительно-восстановительными переходами, в том числе контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома.

2.2. Электрохимическое исследование карборановых кластеров переходных металлов

Описанные выше карборановые кластеры рутения были синтезированы нами с целью изучения возможности их применения в катализе полимеризационных процессов по механизму с переносом атома. Как было указано выше, рассматриваемый каталитический процесс основан на обратимом окислении, сопровождающимся переносом атома галогена между полимерной цепью и металлокарбораном (схема 5).

Для подобных процессов существуют корреляции между эффективностью металлокомплексного катализатора, с одной стороны, и его строением, а также значением окислительно-восстановительного потенциала, с другой [147, 187-189]. В частности, проведенные ранее исследования показали, что введение донорных лигандов в молекулы металлокомплексных катализаторов заметно уменьшает потенциал их окисления и приводит к увеличению активности в рассматриваемых каталитических процессах [151, 188, 190]. Для установления корреляций между строением, окислительным потенциалом и, как следствие, возможностью применения в катализе полимеризационных процессов, рассмотренные выше, в том числе впервые синтезированные нами металлокарбораны с хелатными дифосфиновыми лигандами, были исследованы методом циклической вольтамперометрии.

2.2.1. Исследование парамагнитных кллозо-рутенакарборановых катализаторов

Электрохимическое исследование карборановых кластеров рутения проводили в растворе 1,2-дихлорэтана при 25 °С. Регистрацию вольтамперограмм осуществляли с использованием дискового платинового электрода относительно серебряного псевдоэлектрода сравнения [191].

Электрохимическое исследование парамагнитных карборановых комплексов Ru(III) показало, что синтезированные соединения способны претерпевать обратимое восстановление. В качестве примера на рисунке 26 приведены вольтамперограммы, зарегистрированные для восстановления комплекса **19** при разных скоростях развертки потенциала. Из представленных данных видно, что зарегистрированные вольтамперограммы имеют форму, типичную для обратимых процессов.

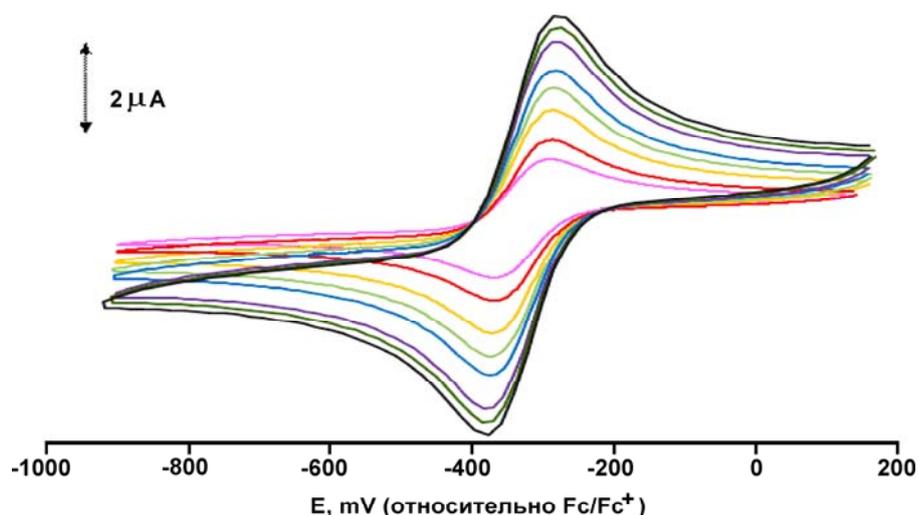


Рисунок 26. Вольтамперограммы 5×10^{-3} М растворов комплекса **19**, зарегистрированные на дисковом Pt-электроде в 1,2-дихлорэтано, Фоновый электролит: *n*-Bu₄NBF₄ (0.5M). Скорость развертки потенциала (от центра): 50, 100, 200, 300, 400, 500, 700, 800 мВ·с⁻¹

Сканирование при разных скоростях изменения потенциала показало, что значение электродного потенциала не зависит от скорости развертки, что удовлетворяет критериям, предъявляемым к Нернстовским системам [192, 193]. Следует отметить, что разность между потенциалами окисления и восстановления при скорости изменения потенциала равной 100 мВ·с⁻¹ составляет 82 мВ, что близко к значению, зарегистрированному в рассматриваемых условиях для ферроцена, выбранного в качестве внутреннего стандарта (78 мВ). Данное наблюдение однозначно подтверждает обратимый характер процесса.

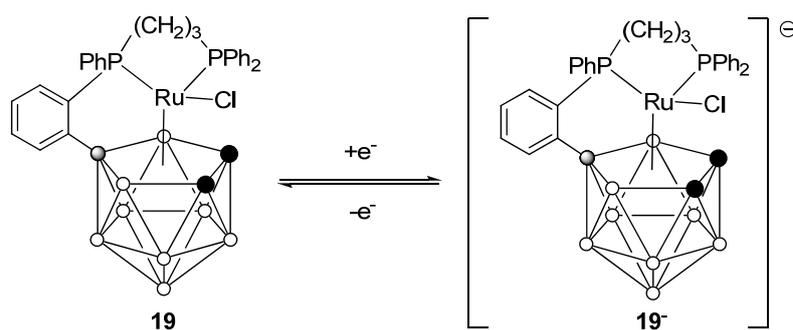


Схема 27

Линейный характер приведенных на рисунке 27 зависимостей силы тока от квадратного корня из скорости развертки потенциалов также свидетельствуют об обратимости восстановления комплекса **19**. Соединение **19** является парамагнитным 17-электронным комплексом рутения и содержит на верхней занятой орбитали неспаренный электрон. Его

восстановление в соответствии со схемой 27 сопровождается образованием 18-электронного аниона, имеющего заполненную электронную оболочку и обладающего высокой стабильностью.

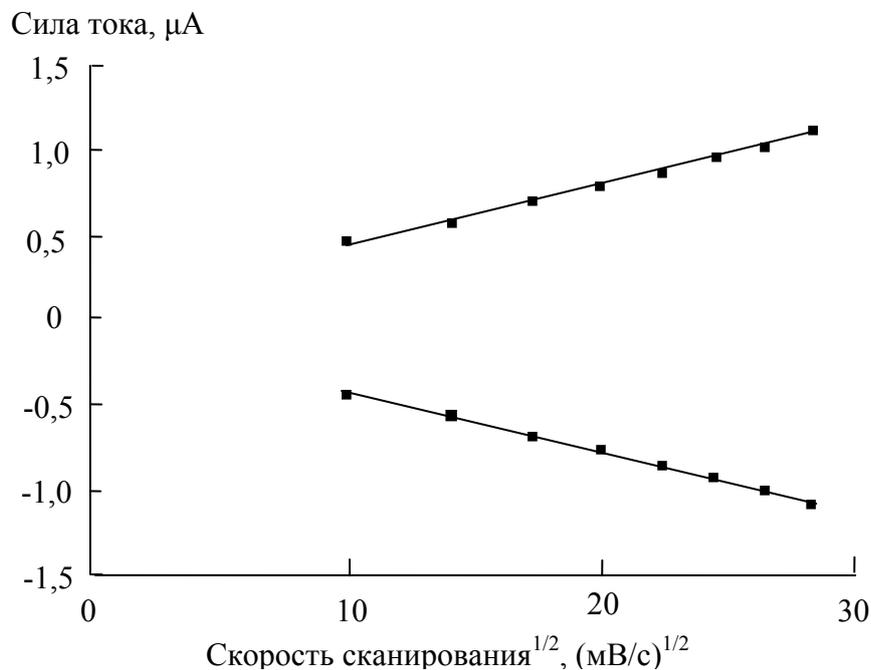


Рисунок 27. Зависимости силы тока анодного и катодного процессов от квадратного корня из скорости развертки потенциалов, полученные при обработке кривых ЦВА 5×10^{-3} М раствора **19** в 0,5 М растворе *n*-Bu₄NBF₄ в ClCH₂CH₂Cl

Подтверждением высказанного предположения являются описанный ранее пример структурно охарактеризованного анионного рутенакарборанового комплекса [3-Cl-3,3-(PPh₃)₂-closo-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁][Et₄N] [171], анион которого отличается от структуры **19**⁻ заменой хелатного дифосфинового лиганда на две молекулы трифенилфосфина, а также образование подобных анионов в процессе масс-спектрометрического анализа металлакарборанов методом МАЛДИ МС, рассмотренное нами ниже.

Проведенные исследования синтезированных клозо-рутенакарборанов показали, что для всех полученных нами парамагнитных кластеров наблюдается обратимое восстановление до степени окисления рутения +2. При этом в ряде случаев также наблюдается обратимое окисление атома рутения до степени окисления +4, а строение металлакарборана оказывает влияние на характер ЦВА кривой, а также зарегистрированные значения потенциалов восстановления и окисления, приведенные в таблице 7.

Таблица 7. Значения потенциалов окисления и восстановления исследованных металлакарборанов *

Комплекс	Переход М(II)- М(III)				Переход М (III) – М(IV)			
	$E_{pa}, В$	$E_{pc}, В$	$E_{1/2}, В^{**}$	I_a/I_c	$E_{pa}, В$	$E_{pc}, В$	$E_{1/2}, В^{**}$	I_a/I_c
3	-0,122	-0,189	-0,156	1,0	0,857	-	-	-
4	-0,270	-0,351	-0,311	1,0	0,707	-	-	-
5	-0,074	-0,155	-0,115	1,0	0,898	-	-	-
6	-0,120	-0,197	-0,159	1,0	0,879	-	-	-
8	-0,178	-0,248	-0,213	0,9	0,807	0,731	0,769	1,0
10	-0,235	-0,306	-0,270	1,0	0,744	-	-	-
13	-0,064	-0,142	-0,097	0,7	1,10	-	-	-
14	-0,084	-0,157	-0,121	1,0	0,865	-	-	-
15	-0,102	-0,171	-0,137	1,0	0,813	0,728	0,771	1,1
18	-0,088	-0,157	-0,122	1,0	1,16	-	-	-
19	-0,167	-0,227	-0,197	1,1	0,808	-	-	-
20	-0,212	-0,270	-0,241	1,0	0,732	0,658	0,695	1,0
21	-0,096	-0,172	-0,134	1,0	0,868	-	-	-
22	-0,044	-0,114	-0,079	1,0	0,98	-	-	-
23	-0,039	-0,104	-0,072	1,0	0,95	-	-	-
24	-0,054	-0,119	-0,086	1,0	0,92	-	-	-
25	-0,116	-0,178	-0,147	1,0	0,79	-	-	-
26	-0,156	-0,222	-0,189	1,0	0,824	0,750	0,787	1,0
27	-0,089	-0,152	-0,121	1,0	0,805	-	-	-
ферроцен	0,236	0,156	0,196	1,0	-	-	-	-

* Значения потенциалов приведены относительно $Ag|Ag^+$ (0,01 М $AgNO_3$ + 0,2 М $n-Bu_4NPF_6$ в ацетонитриле); ** $E_{1/2}=(E_{pa}+E_{pc})/2$.

Исследование комплексов рутения позволило выявить важные закономерности между строением *клозо*-рутенакарборанов и величиной электродного потенциала. Например, они позволили определить эффект введения метильных заместителей в карборановый фрагмент комплексов, влияние природы атома галогена или длины метиленового мостика в дифосфине на значение электродного потенциала [194].

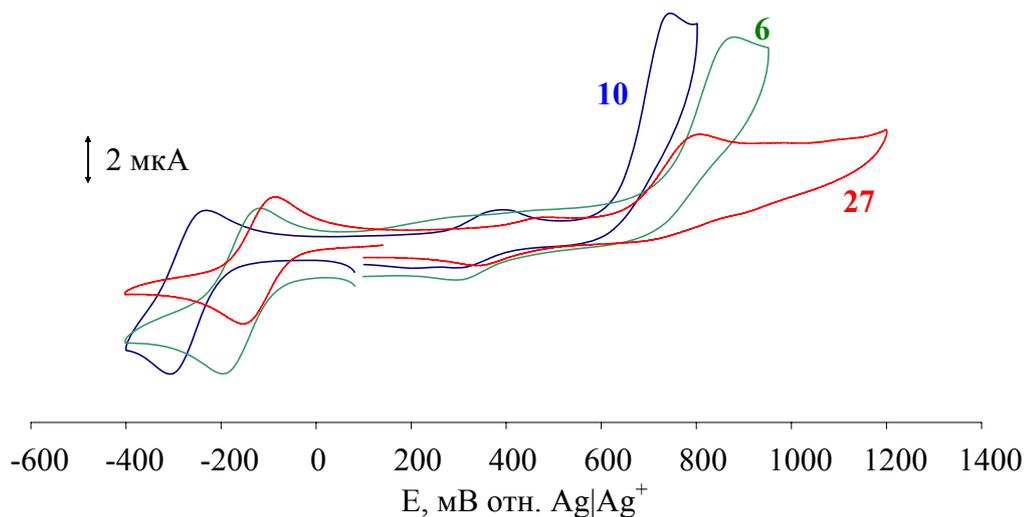


Рисунок 28. Вольтамперограммы 5×10^{-3} М растворов комплексов **6**, **10** и **27**, зарегистрированные на дисковом Pt-электроде в 1,2-дихлорэтано, Фоновый электролит: $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (0,5M). Скорость развертки потенциала $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$

Сравнение значений $E_{1/2}$ комплексов с незамещенным и замещенным по углеродным атомам карборановым лигандом, однозначно свидетельствует о том, что присутствие в молекуле метильных заместителей приводит к уменьшению потенциала восстановительного перехода Ru(III)-Ru(II). Найденная тенденция наблюдается как для соединений с 1,3-бис(дифенилфосфино)пропаном (**19** и **4**), так и для комплексов с 1,4-бис(дифенилфосфино)бутаном (**6** и **10**), зарегистрированные ЦВА кривые для которых приведены на рисунке 28. Наблюдаемый сдвиг экспериментально подтверждает, что метильные группы в карборановом лиганде обладают донорным эффектом, а их введение в металлакарборан повышает электронную плотность на атоме металла. Аналогичный эффект смещения значений потенциала в отрицательную область наблюдается и при замене циклопентадиенильного лиганда на его пентаметилзамещенный аналог в полусэндвичевых комплексах рутения [147, 195].

Замена атома галогена в рассматриваемых рутенакарборанах с хлора на бром приводит к увеличению значения $E_{1/2}$ обратимого перехода Ru(II) - Ru(III) на величину 0,2-0,4 В в зависимости от строения рутенакарборана. Таким образом, бромсодержащие комплексы рутения легче восстанавливаются до соответствующих 18-электронных анионов по сравнению с хлорсодержащими аналогами, что кажется несколько странным с учетом того, что атом брома характеризуется меньшей электроотрицательностью, чем атом хлора. Вероятно, это связано с различной поляризуемостью молекул и более легким распределением отрицательного заряда по орбиталиям более объемного атома брома.

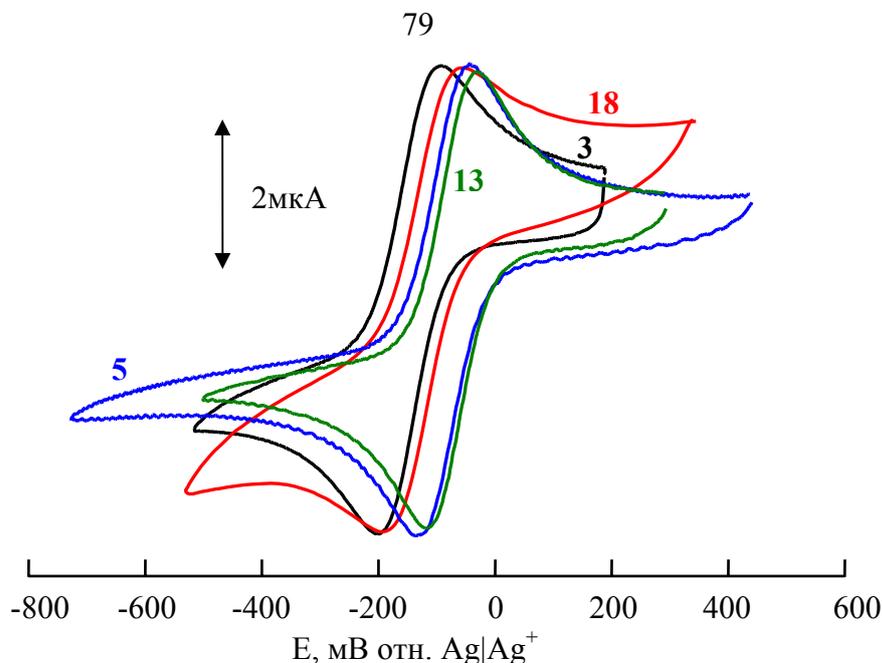


Рисунок 29. Вольтамперограммы 5×10^{-3} М растворов комплексов **3**, **5**, **18** и **13**, зарегистрированные на дисковом Pt-электроде в 1,2-дихлорэтано, Фоновый электролит: *n*-Bu₄NBF₄ (0.5M). Скорость развертки потенциала $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$

Результаты электрохимических исследований позволяют сделать вывод о влиянии длины метиленового фрагмента в дифосфиновом лиганде на величину окислительно-восстановительного потенциала. Проведенные измерения показали, что увеличение длины метиленового мостика в координированных дифосфинах хелатных комплексов приводит к росту величины электродного потенциала. Данная тенденция наблюдается как в рядах хлоридных комплексов **3**, **18**, **5**, **13** (см. рисунок 29), **19**, **6**, **14** и **20**, **8**, **15**, так и для их бромсодержащих аналогов (в рядах **21-23** и **25**, **27**, **24**). Учитывая практически равную электронодонорную способность дифосфинов с различной длиной углеводородной цепочки, можно предположить, что наблюдаемое влияние строения лигандов на значение потенциала обусловлено пространственными факторами. Наличие в молекуле металлакарборана **3** жесткого 1,2-бис(дифенилфосфино)этанового лиганда строго задает значение валентного "угла укуса", тогда как в комплексах с 1,4-бис(дифенилфосфино)бутаном и 1,5-бис(дифенилфосфино)пентаном, которые имеют более длинные углеводородные цепи, возможно легкое изменение угла за счет вращения вокруг связей C-C углеводородного фрагмента. Восстановление атома Ru(III) в парамагнитных металлакарборанах до двухвалентного состояния сопровождается появлением на полузанятой орбитали еще одного электрона, что неизбежно приводит к изменению геометрии атома металла и валентного угла P-Ru-P. Например, согласно проведенным нами методом функционала плотности (B3PW91) квантово-химическим расчетам для комплекса **6**, при его восстановлении до соответствующего аниона величина угла P-Ru-P изменяется от 92,4 до 95,3 градусов [196]. Очевидно, что такие

изменения геометрии будут легче происходить в комплексах с длинноцепочечными лигандами. Они должны восстанавливаться при более высоких значениях потенциала, что и наблюдается на практике.

Интересной особенностью ряда парамагнитных рутенакарборановых комплексов является наличие в их структуре одной или двух внутримолекулярных ковалентных связей между карборановым и дифосфиновым лигандами. Подобные *орто*-фениленциклоборированные *клозо*-рутенакарбораны образуются при внутримолекулярном термическом отщеплении молекулы водорода, происходящим с участием атома рутения. Следует отметить, что первый пример подобных циклоборированных комплексов рутения на основе $\{C_2B_9\}$ -карборанов был получен лишь относительно недавно [170]. В то же время при проведении в рамках выполнения данной работы исследований, спектр подобных соединений был существенно расширен.

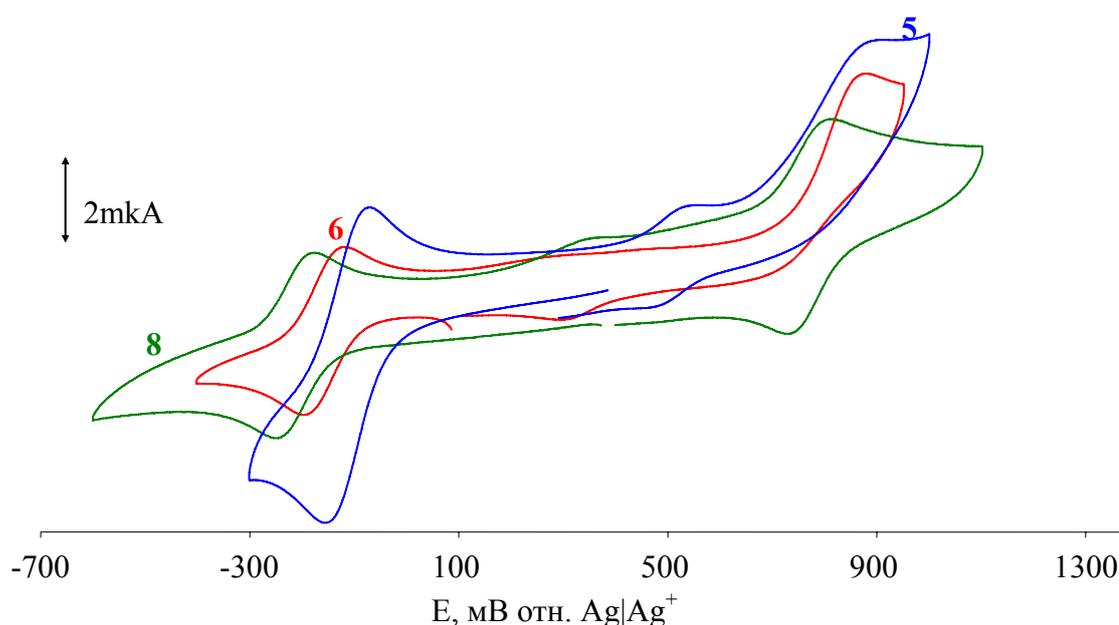


Рисунок 30. Вольтамперограммы 5×10^{-3} М растворов комплексов **5**, **6** и **8**, зарегистрированные на дисковом Pt-электрод в 1,2-дихлорэтано, Фоновый электролит: $n-Bu_4NBF_4$ (0.5M). Скорость развертки потенциала $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$

Как было отмечено выше, проведенные исследования парамагнитных *клозо*-рутенакарборанов методом ЭПР показали, что введение *орто*-фениленциклоборированных мостиков оказывает влияние на распределение электронной плотности [165, 178]. Электрохимические измерения позволяют количественно оценить этот эффект. Результаты, полученные для парамагнитных комплексов с 1,4-бис(дифенилфосфино)бутаном (**5**, **6**, **8**), свидетельствует о том, что появление ковалентного связывания между дифосфиновым и карборановым лигандами в комплексах приводит к последовательному сдвигу их

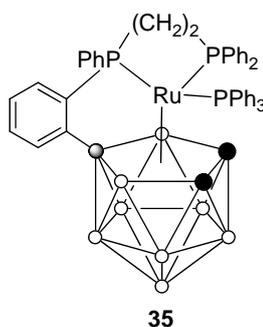
окислительно-восстановительного потенциала в отрицательную область, что наглядно отображается на рисунке 30. Аналогичные закономерности наблюдаются для комплексов с 1,3-бис(дифенилфосфино)пропаном (**18-20**) и 1,5-бис(дифенилфосфино)пентаном (**13-15**). Таким образом, наличие в молекуле рутенакарборана *орто*-фениленциклоборированного фрагмента приводит к снижению $E_{1/2}$ (см. данные таблицы 6). Уменьшение электродного потенциала свидетельствует о возрастании электронной плотности на атоме металла. Данный факт находится в хорошем соответствии с результатами рентгеноструктурных исследований изучаемых металлокомплексов, в частности, с сокращением длины связи Ru-P в указанных соединениях. Уменьшение длины этой связи свидетельствует о большем перекрывании орбиталей атомов фосфора и рутения и обуславливает большее дативное взаимодействие со стороны фосфора.

Интересной структурной особенностью впервые синтезированных комплексов **8**, **15**, **29** и **26** является наличие двух *орто*-фениленциклоборированных фрагментов в молекуле. Исследование этой серии соединений методом ЦВА показало, что образование второй циклической связи в молекулах приводит не только к еще большему смещению потенциала восстановления Ru(III) \rightarrow Ru(II) в отрицательную область относительно аналогичных комплексов с несвязанными лигандами, но и появлению обратимого перехода Ru(III) – Ru(IV) (см. рисунок 30). Таким образом, образование второй ковалентной связи между карборановым и дифосфиновым лигандами, в целом, приводит к стабилизации высшей степени окисления металла.

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что изменения в строении комплекса, связанные с изменением стерической загруженности атома металла, оказывают влияние и на значение потенциала окисления, что в свою очередь влияет на эффективность переноса атома галогена между растущим полимерным радикалом и металакарбораном. Таким образом, изменение лигандного окружения атома металла может рассматриваться как инструмент для «настройки» катализатора для его эффективного использования в процессах полимеризации по механизму ATRP.

2.2.2. Исследование карборановых кластеров двухвалентного рутения методом циклической вольтамперометрии

Электрохимическое исследование диамагнитных рутенакарборанов **30**, **31**, а также аналогичного им по строению соединения **35** [197] показало, что рассматриваемые кластеры двухвалентного рутения способны к обратимому окислению. Однако в данном случае переход Ru(II) - Ru(III) протекает при более высоких значениях электродного потенциала по сравнению с рассмотренными выше парамагнитными кластерами.

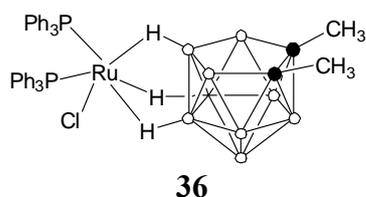


В таблице 8 приведены определенные нами значения потенциалов окисления относительно серебряного псевдоэлектрода сравнения. Как видно из представленных данных, при переходе от комплекса **35** к его аналогу **30** с большим числом метиленовых фрагментов в цепи дифосфина наблюдается увеличение значения электродного потенциала, как и в рассмотренных выше случаях парамагнитных рутенакарборанов. В то же время окислительный переход для комплекса **31** наблюдается при существенно меньшем значении электродного потенциала. Кроме того необходимо отметить, что для последнего соединения наблюдается две обратимых волны окисления в отличие от соединений **30** и **34**. Таким образом, данные электрохимических измерений свидетельствуют о том, что при растворении комплекса **31** в растворе образуются частицы, отличные по строению от соединений **30** и **35**. Наблюдаемое явление объясняется приведенной на схеме 17 диссоциацией соединения **31**, сопровождающейся образованием кислородсодержащего комплекса **33**. Таким образом, зафиксированные методом ЦВА электрохимические превращения в реальности относятся не к самому комплексу **31**, а к продукту его взаимодействия с кислородом – комплексу **33**.

Таблица 8. Значения потенциалов окисления и восстановления исследованных диамагнитных карборановых комплексов рутения (II)

Комплекс	Переход М(II)- М(III)				Переход М (III) – М(IV)			
	E_{pa} , В	E_{pc} , В	$E_{1/2}$, В ^{**}	I_a/I_c	E_{pa} , В	E_{pc} , В	$E_{1/2}$, В ^{**}	I_a/I_c
35	0,605	0,518	0,562	1,0	1,09	-	-	-
30	0,647	0,587	0,617	1,0	1,30	-	-	-
31	0,472	0,403	0,438	0,9	0,960	0,858	0,909	0,9

Нами также было проведено электрохимическое исследование карборановых комплексов рутения *экзо-нидо* строения **11** и **36**. Указанные соединения также являются соединениями Ru(II), однако в них атом металла связан с карборановым лигандом посредством трех агостических (B-H)₃...Ru связей, что влияет на свойства указанных соединений.



Проведенные электрохимические исследования показали, что в отличие от рассмотренных выше комплексов *клозо* строения, способных к обратимому окислению, данные комплексы необратимо окисляются при потенциале более 0,4 В относительно Ag/Ag^+ электрода сравнения. На представленных ниже вольтамперограммах, зарегистрированных для данных соединений (рисунок 31), наблюдаются три последовательных необратимых волны окисления. Значения потенциалов окисления сведены в таблице 9. Из рисунка 31 и данных таблицы 9, видно, что положение первого и второго сигналов на ЦВА кривых для соединений **11** и **36** различны, тогда как положение третьего сигнала для них совпадает. По-видимому, это можно объяснить тем, что третьему пику соответствует окисление продукта, который образуется при необратимом окислении *экзо-нидо* комплексов. Следует отметить, что в катодной области вольтамперограмм, исследованной до потенциала -1,3 В, не наблюдается сигналов восстановления.

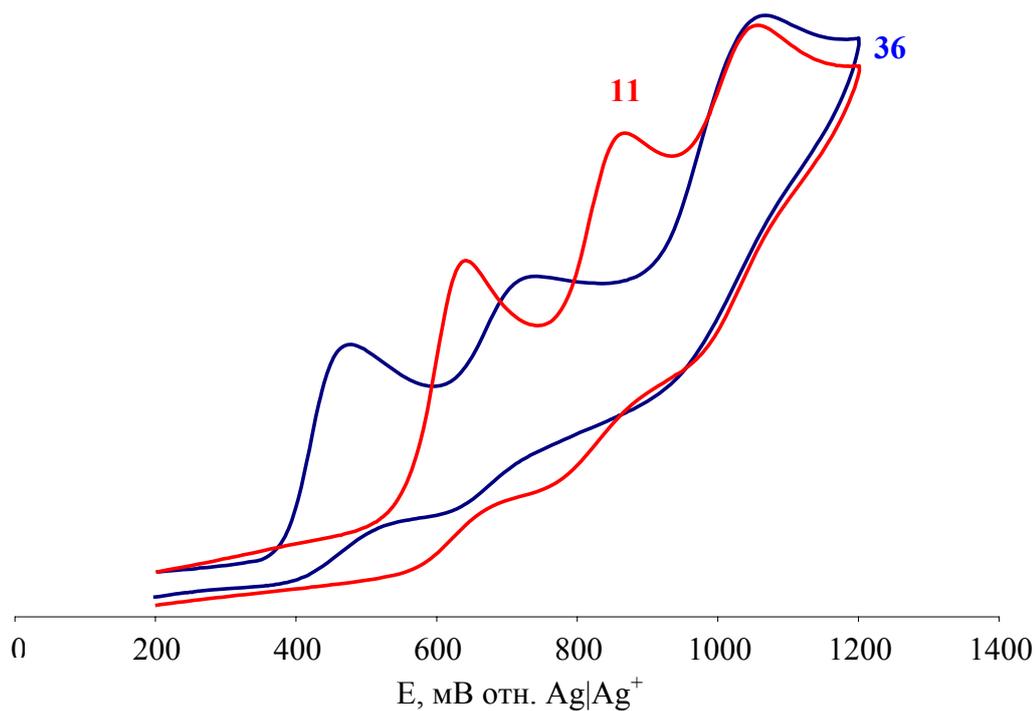


Рисунок 31. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные для *экзо-нидо*-рутенакарборанов **11** и **36** в растворе 1,2-дихлорэтана при 25 °С. [комплекс] = 0,003 М; $[\text{H-Bu}_4\text{NPF}_6] = 0,2$ М. Скорость развертки потенциала $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$

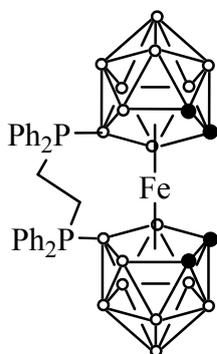
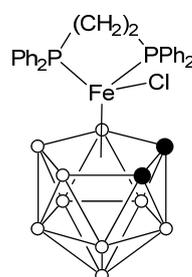
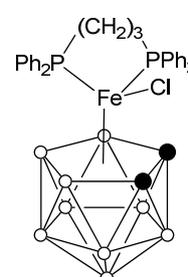
Таблица 9. Результаты электрохимического исследования экзо-нидо-рутенакарборанов*

Комплекс	E_{pa1} , В	E_{pa2} , В	E_{pa3} , В
11	0,64	0,87	1,06
36	0,48	0,74	1,07

* Значения потенциалов приведены относительно $Ag|Ag^+$ (0,01 М $AgNO_3$ + 0,2 М $n-Bu_4NPF_6$ в ацетонитриле).

2.2.3. Электрохимическое исследование железакарборанов

С целью изучения особенностей влияния электронного строения атома металла на электрохимические и окислительно-восстановительные свойства металлакарборанов аналогично рассмотренным карборановым комплексам рутения нами было проведено исследование ряда новых железакарборанов **37-39** методом ЦВА [198]. Проведенные эксперименты показали, что диамагнитный *коммо*-железакарборановый кластер **37** претерпевает обратимое окисление, соответствующее переходу $Fe(II) - Fe(III)$, при $E_{1/2} = 0,32$ В относительно $Ag|Ag^+$ электрода сравнения. Экспериментально полученная величина окислительно-восстановительного потенциала ($E_{1/2}$) *коммо*-комплекса **37** свидетельствует о его более трудном окислении по сравнению с ферроценом. Отметим, что в исследованном диапазоне потенциалов от -1,2 до +1,2 В относительно выбранного электрода сравнения на ЦВА кривой не наблюдается других сигналов, соответствующих восстановлению или окислению, что свидетельствует о высокой стабильности рассматриваемой системы. Экранирование атома металла карборановыми лигандами делает данное вещество очень стабильным как в основном, так и в окисленном состоянии, что позволяет рекомендовать его к использованию в качестве внутреннего стандарта в электрохимических исследованиях наряду с ферроценом.

**37****38****39**

В отличие от рассмотренного *коммо* кластера парамагнитные 17-электронные комплексы Fe(III) **38** и **39** характеризуются меньшей стабильностью. Зарегистрированные для них при скорости развертки 100 мВ/с ЦВА кривые представлены на рисунке 32, а соответствующие значения потенциалов приведены в таблице 10. Окисление рассматриваемых комплексов до Fe(IV) протекает необратимо, о чем свидетельствует отсутствие катодного сигнала после окисления I_a, приведенное на рисунке 32. Как и в случае рассмотренных выше аналогичных по строению кластеров рутения, образующиеся 16-электронные частицы являются нестабильными и распадаются. Процесс Пс восстановления рассматриваемых железакарборанов также протекает необратимо, однако приводит к образованию новых, относительно стабильных частиц, способных к обратимому восстановлению Шс при 0.06 или 0.12 В относительно выбранного электрода сравнения соответственно для комплексов **38** и **39**.

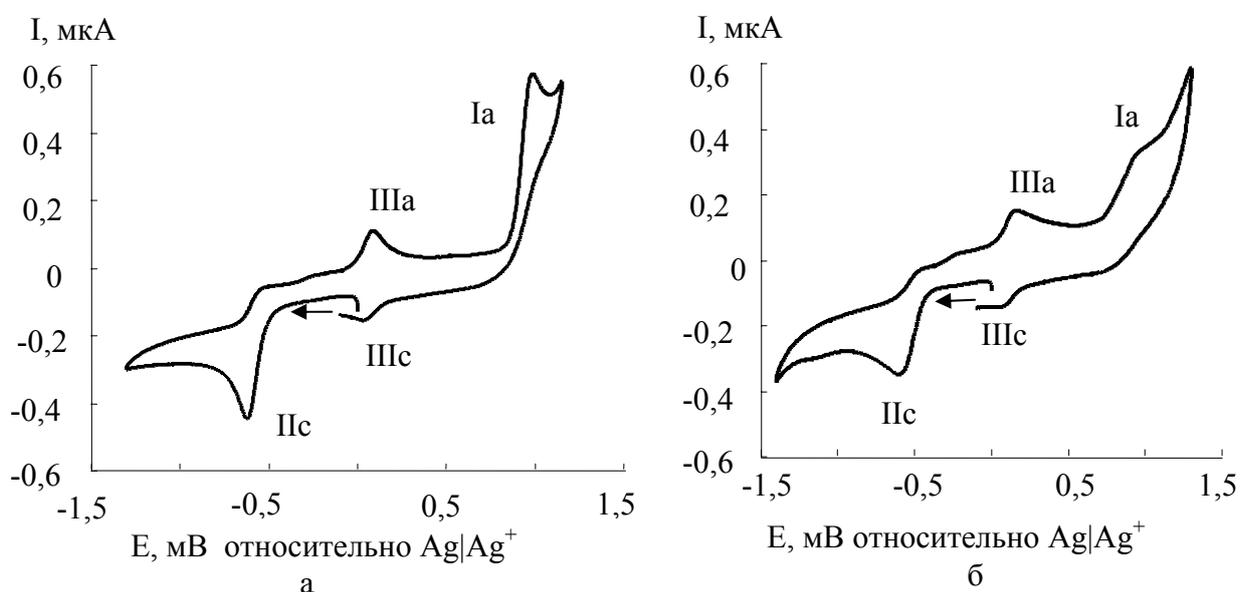


Рисунок 32. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные для *клозо*-железакарборанов **38** (а) и **39** (б) в растворе 1,2-дихлорэтана при 25°C. [комплекс] = 0.003 М; [n-Bu₄NPF₆] = 0.2 М. Скорость сканирования 100 мВ·с⁻¹

Соотнесение процесса Ш с обратимым окислением новых частиц сделано на основании того, что данный сигнал наблюдается на ЦВА кривой лишь после необратимого восстановления при -0,6 В. В отсутствие предварительного восстановления наблюдается лишь один сигнал окисления I_a. К сожалению, однозначно установить природу образующихся частиц не удалось. В то же время различные значения E_{1/2} для процесса Ш для соединений **38** и **39** позволяют предположить, что данные соединения содержат дифосфин в координационной сфере металла. Одним из вероятных механизмов реакции, протекающей при восстановлении, является образование молекулярных анионов, претерпевающих выброс атома галогена с образованием 16-электронных частиц **40** (схема 28). Соответствующие им ионы **40**⁺ были зарегистрированы в

МАЛДИ масс-спектрах для комплексов **38** и **39**, что детально рассмотрено в следующей главе диссертации.

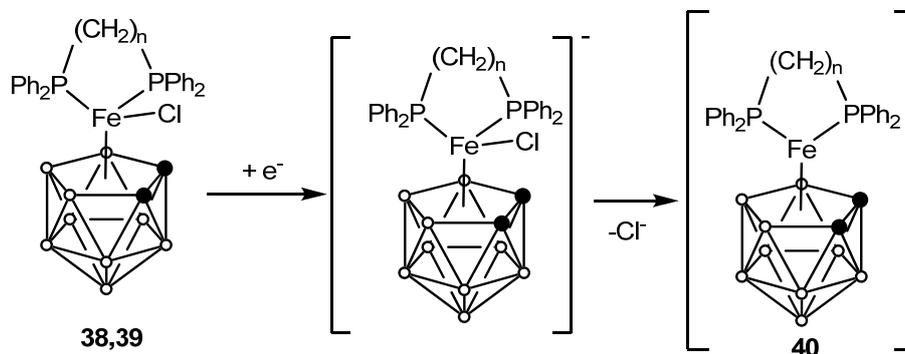


Схема 28

Таблица 10. Значения потенциалов окисления и восстановления для соединений **38** и **39** (В, относительно Ag|Ag⁺)

Комплекс	Необратимое окисление Ia	Необратимое восстановление IIc	Обратимый процесс III		
			E _{pa}	E _{pc}	E _{1/2}
38	0,99	-0,62	0,09	0,03	0,06
39	0,92	-0,61	0,16	0,08	0,12

Таким образом, результаты электрохимического исследования карборановых кластеров переходных металлов свидетельствует о том, что обратимость окисления, а также величина потенциала, при котором наблюдается окислительно-восстановительный переход, зависит от особенностей строения металлкарборанов. В то же время следует отметить, что в ряду исследованных металлкарборанов присутствуют соединения, способные к обратимым электрохимическим переходам, которые потенциально могут выступать в качестве катализаторов процесса полимеризации по механизму с переносом атома и, прежде всего, это относится к карборановым комплексам рутения *клозо* строения.

2.3. Масс-спектрометрическое исследование карборановых кластеров рутения

Исследование строения карборановых кластеров рутения с дифосфиновыми лигандами во многих случаях затруднено из-за их парамагнитной природы, что не позволяет охарактеризовать их, например, методами ЯМР-спектроскопии. Как было указано выше, ИК-спектры металлкарборановых кластеров малоинформативны и дают весьма малую информацию о структуре соединения. Приведенные в разделе, посвященном синтезу рутенакарборанов, УФ-спектры соединений отличаются друг от друга незначительно и могут

рассматриваться лишь в качестве косвенного свидетельства образования того или иного соединения. Достаточно надежным способом установления строения металлокомплекса является рентгеноструктурный анализ. Однако, процесс выращивания монокристаллов, пригодных для анализа, равно как и проведение эксперимента и последующая расшифровка структуры представляет собой сложную задачу, требующую значительных временных затрат.

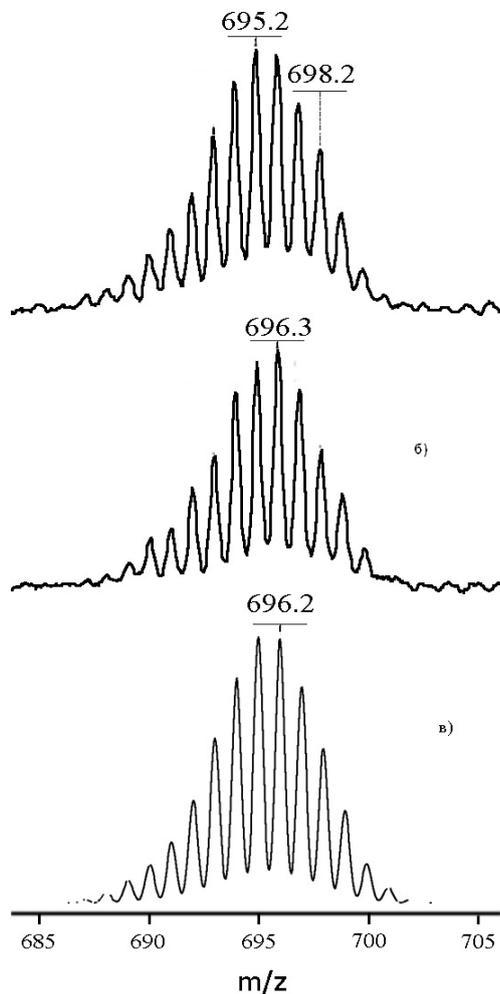


Рисунок 33. Увеличенные фрагменты масс-спектров соединений **2** (а) и **5** (б), зарегистрированные в отрицательном режиме при использовании DCTB в качестве матрицы с указанием наиболее интенсивных сигналов, и теоретически рассчитанное изотопное распределение для комплекса **2**(в)

При выполнении исследований по теме диссертации метод времяпролетной масс-спектрометрии МАЛДИ был впервые применен для анализа карборановых комплексов рутения с дифосфиновыми лигандами [199]. Специфика интерпретации масс-спектров карборановых кластеров рутения связана со сложной структурой спектра, обусловленной наличием нескольких стабильных изотопов у атомов, входящих в состав соединения. Суперпозиция изотопного распределения указанных атомов приводит к тому, что рассчитанное изотопное распределение представлено более чем 15-ю линиями, совокупность которых по форме

напоминает «конверт» (см. рисунки 15, 18, 21, 25, 33). Данный факт, с одной стороны, усложняет спектр, а с другой позволяет надежно выделить сигналы от анализируемого вещества и продуктов его фрагментации на фоне пиков от матрицы и возможных примесей, благодаря характерному изотопному распределению, задаваемому карборановым лигандом. При анализе карборановых кластеров методом МАЛДИ МС необходимо учитывать их склонность к потере атомов водорода при воздействии лазерного излучения высокой интенсивности [200, 201]. Кроме того, наблюдаемое широкое изотопное распределение не позволяет использовать масс-спектрометрические методы для подтверждения чистоты рассматриваемых соединений, поскольку примеси близких по массе металлокомплексов не могут быть обнаружены на фоне высокоинтенсивных пиков основного компонента. Учитывая этот факт, при проведении масс-спектрометрических исследований особое внимание уделялось чистоте изучаемых соединений, а регистрация масс-спектров проводилась лишь после подтверждения чистоты продукта методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Ниже на примере анализа синтезированных нами производных 1,4-бис(дифенилфосфино)бутана **2**, **5-8**, **10** рассмотрены особенности масс-спектрометрического анализа металлакарборановых кластеров в режиме анализа положительных и отрицательных ионов. Масс-спектрометрические условия проводились с использованием в качестве матриц *n*-нитроанилина и транс-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малонитрила (DCTB).

2.3.1. Анализ масс-спектров отрицательных ионов исследуемых рутенакарборанов

Анализ соединений на современных масс-спектрометрах с источником МАЛДИ позволяет регистрировать как положительные, так и отрицательные ионы. При этом выбор режима работы прибора осуществляется оператором в зависимости от предполагаемой природы образующихся при ионизации частиц. Проведенные исследования показали, что наиболее эффективным для идентификации металлакарборановых кластеров рутения является проведение анализа в режиме отрицательных ионов. Зарегистрированные спектры содержат меньшее число линий от продуктов фрагментации и потому являются более простыми в интерпретации.

В приведенном на рисунке 33а масс-спектре соединения **2**, виден сигнал лишь от одного типа ионов, представляющий собой набор более чем из 10 линий. Характерное изотопное распределение, а также абсолютные значения m/z позволяют предположить, что данный сигнал соответствует ион-радикалу $[2-H]^-$, образовавшемуся при отрыве от молекулы анализируемого рутенакарборана протона при лазерном ударе. Указанный сигнал является основным как при использовании в качестве матрицы *para*-нитроанилина, так и DCTB. По-видимому, при

воздействии лазерного излучения в контакте с матрицей происходит отрыв протона от молекулы, приводящий к образованию соответствующего аниона в соответствии со схемой 29.

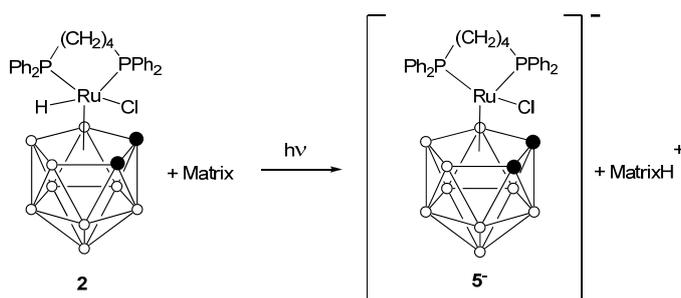


Схема 29

Интересно, что в спектре соединения **5**, отличающегося от комплекса **2** отсутствием гидридного атома водорода, наблюдается аналогичный сигнал с наиболее интенсивным пиком при m/z равным 696.3 Да (рисунки 33 и 34) и таким же изотопным распределением, как и для **2**. Образовавшаяся частица по сути дела является молекулярным анионом **5**⁻, полученным в результате захвата электрона комплексом **5**. Комплекс **5** является парамагнитным и содержит 17 электронов у атома металла. Поэтому присоединение электрона с переходом в 18-электронный анион представляется энергетически выгодным. Как было рассмотрено выше в главе, посвященной электрохимическому исследованию рутенакарборанов, комплекс **5** способен обратимо восстанавливаться в электрохимической ячейке, что также свидетельствует о легком присоединении электрона и образовании молекулярного аниона.

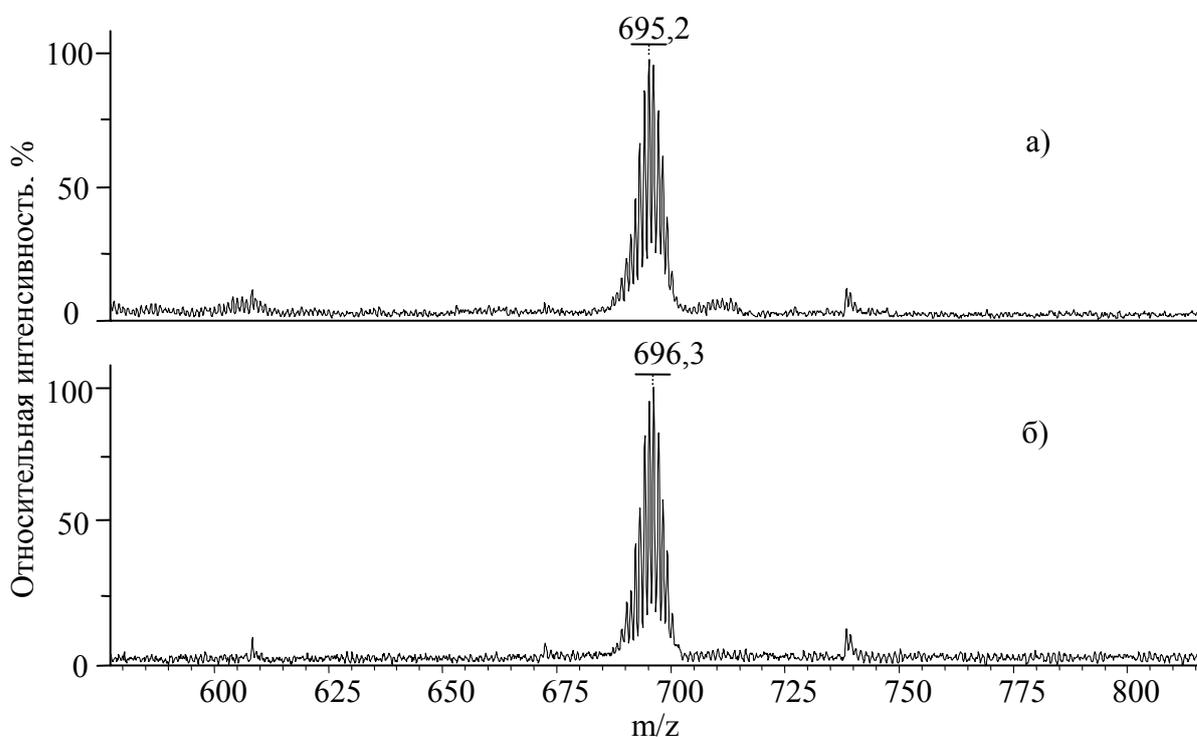


Рисунок 34. Масс-спектры соединений **2** (а) и **5** (б), зарегистрированные в отрицательном режиме при использовании DCTB в качестве матрицы

Одинаковый вид масс-спектров металлокарборанов **2** и **5** позволяет сделать вывод о том, что при ионизации соединения **2** происходит потеря гидридного атома водорода, непосредственно присоединенного к атому металла, что подтверждает протекание процесса согласно схеме 29.

Зарегистрированные масс-спектры других парамагнитных производных dppb, приведенные на рисунке 35, имеют аналогичный вид. Основными, наиболее интенсивными сигналами, наблюдаемыми в них, являются серии линий, соответствующие молекулярным анионам $[M]^-$, где М - молекула металлокарборана. Масс-спектры прекрасно соотносятся с теоретически рассчитанными изотопными распределениями, а различия в абсолютных значениях масс регистрируемых ионов отражают особенности строения металлокомплексов и наличие заместителей в карборановой корзине. Так, наблюдается четкий последовательный сдвиг спектра на 2 Да при переходе от $[5]^-$ к $[6]^-$ и от $[6]^-$ к $[8]^-$. Сигналы, наблюдаемые в масс-спектрах, зарегистрированных для соединения **6** и его С,С'-диметилзамещенного аналога **10**, сдвинуты относительно друг друга на 28 Да, что согласуется с наличием в молекуле металлокарборана двух метильных заместителей при атомах углерода. Аналогично, из сравнения масс-спектров соединений **6** и **7** можно сделать вывод о наличии в структуре **7** второго атома хлора. Согласно рассчитанному изотопному распределению максимальная интенсивность должна соответствовать линии с $m/z=728.2$, что и наблюдается в зарегистрированном спектре. Необходимо отметить, что масс-спектры металлокарборанов, содержащих в своей структуре внутримолекулярную связь между карборановым и дифосфиновыми лигандами характеризуются лучшим соотношением сигнал/шум при одинаковой мощности излучения и меньшим количеством сигналов от продуктов фрагментации. Данный факт обусловлен повышенной стабильностью соединений и невозможностью отрыва дифосфинового лиганда под действием лазерного излучения. Таким образом, проведение анализа рутенакарборановых кластеров методом МАЛДИ МС позволяет быстро и надежно идентифицировать указанные соединения.

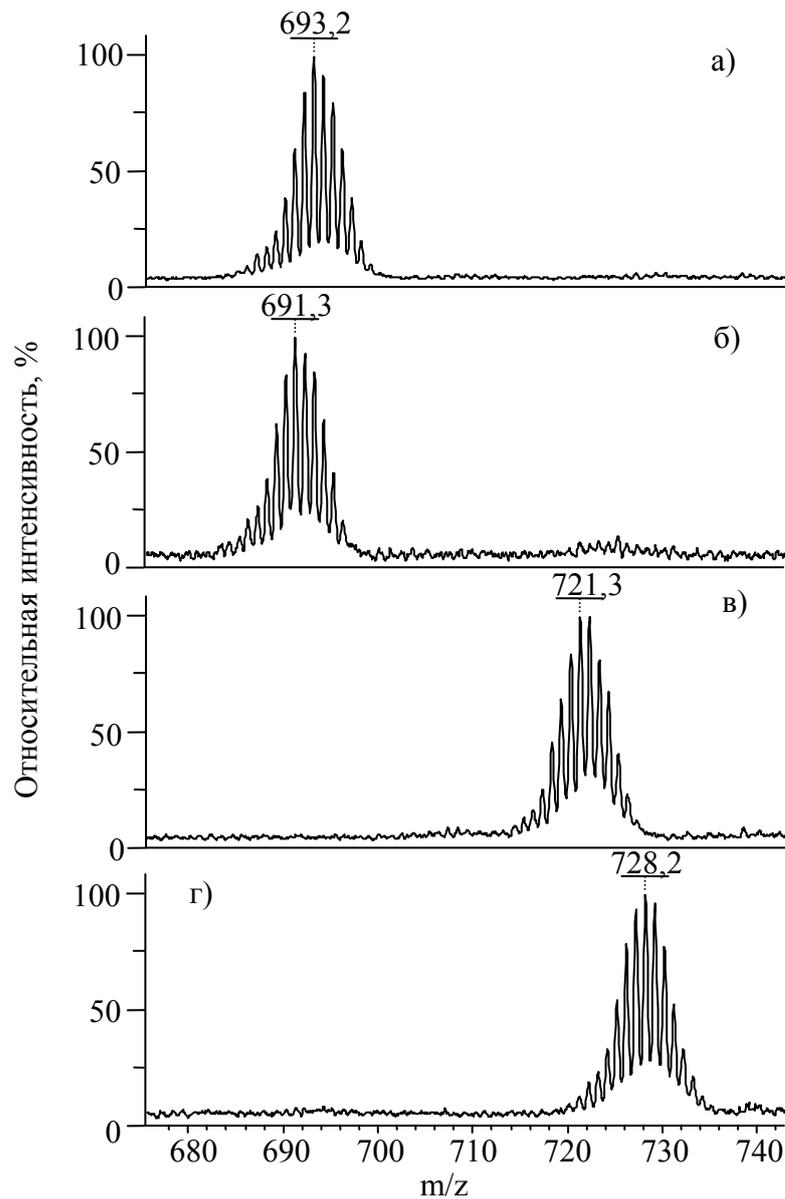


Рисунок 35. Масс-спектры соединений парамагнитных рутенакарборанов **6**, **7**, **8** и **10**, зарегистрированные в отрицательном режиме при использовании DCTB в качестве матрицы: а) - **6**, б) - **8**, в) - **10**, г) - **7**.

Природа матрицы не оказывает принципиального влияния на общую картину спектра. Характерные сигналы анионов $[M]^-$ наблюдаются как при использовании DCTB, так и *para*-нитроанилина. В то же время следует отметить, что применение DCTB позволяет снизить интенсивность лазерного облучения примерно на 30-40% по сравнению с *para*-нитроанилином для достижения той же интенсивности сигнала. Меньшая мощность лазерного излучения в свою очередь приводит к меньшей фрагментации и, как следствие более ровной базовой линии и лучшему соотношению сигнал/шум.

2.3.2. Анализ масс-спектров положительных ионов исследуемых рутенакарборанов

Проведение анализа рассматриваемых металлокомплексов в положительном режиме приводит к более сложным спектрам, содержащим большее количество сигналов от продуктов распада аналитического образца и матрицы, что делает данный метод менее эффективным в плане практического использования. В то же время, детальный разбор спектра и идентификация катионов, образующихся при ионизации, позволяет сделать некоторые заключения о реакционной способности исследуемых металлокомплексных соединений.

Так, проведение анализа соединения **2** в режиме положительных ионов показало, что общий вид спектра, а также количество сигналов зависит от природы применяемой матрицы. При использовании DCTB наиболее интенсивным сигналом является серия линий с наибольшей интенсивностью при 813,2 Да (рисунок 36). Значение m/z , а также характерное изотопное распределение позволяют предположить для данной частицы структуру 41^+ с координированной молекулой матрицы (Схема 30). Следует отметить, что протекание реакции в соответствии со схемой 22 в газовой фазе подтверждается наличием сигнала от карборанового аниона $[C_2B_9H_{12}]^-$ в масс-спектре **2**, зарегистрированном в режиме отрицательных ионов.

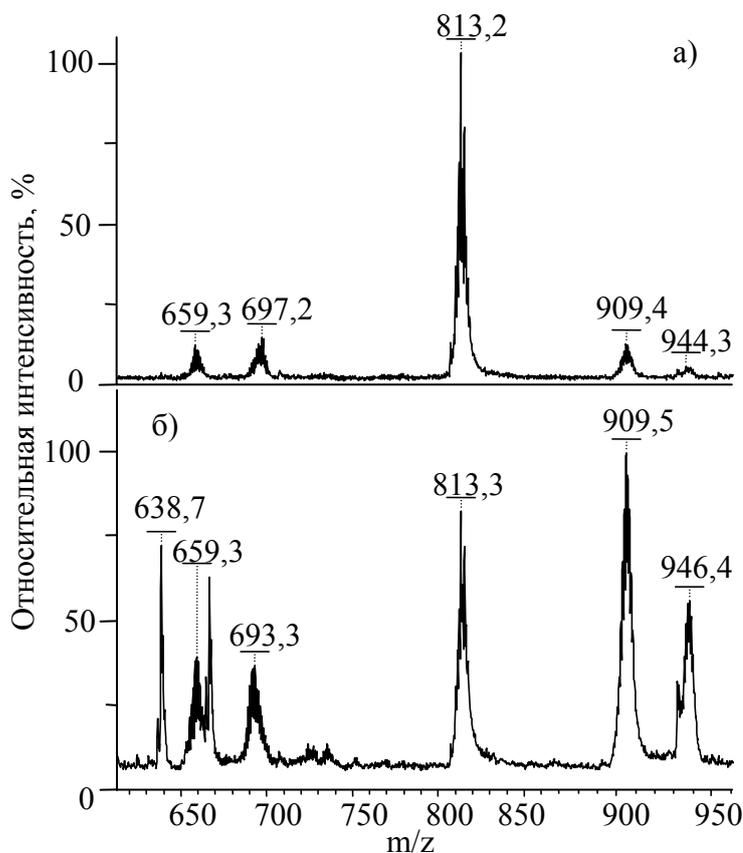


Рисунок 36. Масс-спектры соединений **2** (а) и **5** (б), зарегистрированные в положительном режиме при использовании DCTB в качестве матрицы

Сигнал при 909,4 Да соответствует частице с формулой $[2\text{-HCl-H+DCTB}]^+$, которая может образоваться при потере гидридного атома водорода и молекулы HCl от аддукта $[2\text{+DCTB}]$. Следует отметить, что в области 945 Да, в которой должны были бы находиться пики аддукта $[2\text{+DCTB}]^+$, сигнал практически отсутствует, что свидетельствует о его нестабильности.

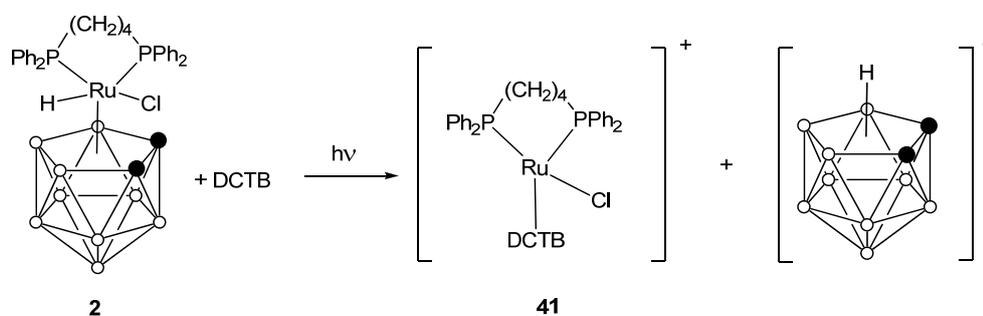


Схема 30

Из сигналов, которые представляют интерес в плане идентификации металлакарборановых кластеров, следует отметить группы линий при 697,2 и 659,3 Да. Первая, по-видимому, представляет собой суперпозицию сигналов от $[2]^+$ и $[2\text{-H}]^+$, а вторая - от частицы $[2\text{-H}_2\text{Cl}]^+$. Вероятно, при ионизации происходит последовательный отрыв от молекулы анализируемого вещества гидридного водорода при атоме рутения и молекулы хлористого водорода под действием лазерного излучения в образующейся плазме.

Применение в качестве матрицы *n*-нитроанилина приводит к несколько иному масс-спектру (рисунок 37). Наиболее интенсивным является ранее рассмотренный сигнал при 659,3 Да, соответствующий частице $[2\text{-H}_2\text{Cl}]^+$. Вторым по интенсивности является сигнал с максимумом при 697,2 Да, характеризующийся большим числом линий, превышающим теоретически рассчитанное. По-видимому, он отвечает суперпозиции сигнала молекулярного иона $[2]^+$, а также продуктов фрагментации – потери атомов водорода, например $[2\text{-H}]^+$. Слабый сигнал при 798,3 Да отвечает аддукту $[2\text{+NH}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2\text{-HCl}]^+$.

Спектр соединения **5**, зарегистрированный в присутствии DCTB (рисунок 36), имеет большое сходство со спектром, зарегистрированным для комплекса **2**, однако наиболее интенсивным является сигнал с максимумом при 909,5 Да, отвечающий частице $[5\text{+DCTB-HCl}]^+$. В спектре также явно видны аддукты $[5\text{+DCTB}]^+$ при 946,4 Да и **41**⁺ при 813,3 Да.

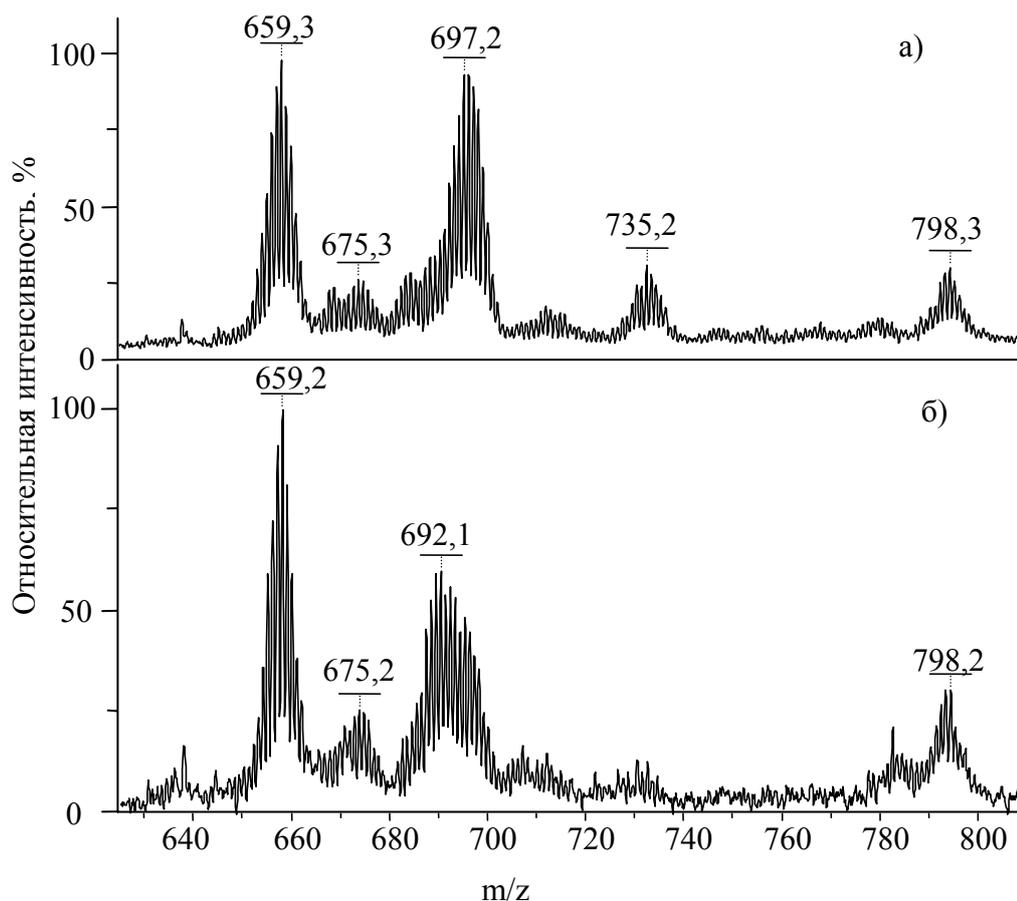


Рисунок 37. Масс-спектры соединений **2** (а) и **5** (б), зарегистрированные в положительном режиме при использовании *n*-нитроанилина в качестве матрицы

В области 650-700 Да, где должны были проявляться сигналы от молекулярного иона соединения **5**, присутствуют две группы пиков: с центрами при 693,3 Да и 659,3 Да. Первая соответствует частице $[5]^+$, а вторая $[5-HCl]^+$. Следует заметить, что изотопное распределение указанных пиков не совпадает с теоретически рассчитанным для соответствующих молекулярных ионов. По-видимому, это обусловлено образованием большого спектра продуктов фрагментации за счет потери атомов водорода карборановым фрагментом в процессе ионизации [200, 201]. Зарегистрированный масс-спектр представляет собой суперпозицию указанных сигналов, что обуславливает его отличие от рассчитанного.

Применение *n*-нитроанилина как матрицы при исследовании металлокомплекса **5** в режиме обнаружения положительных ионов приводит к еще большему усложнению спектра (рисунок 37, б). Так, в области 680-700 Да наблюдается интенсивный сигнал, состоящий из большого числа линий, не поддающихся однозначной идентификации. Сигнал около 659 Да, соответствующий частице $[5-HCl]^+$ также загрязнен продуктами фрагментации, возникающими при ионизации.

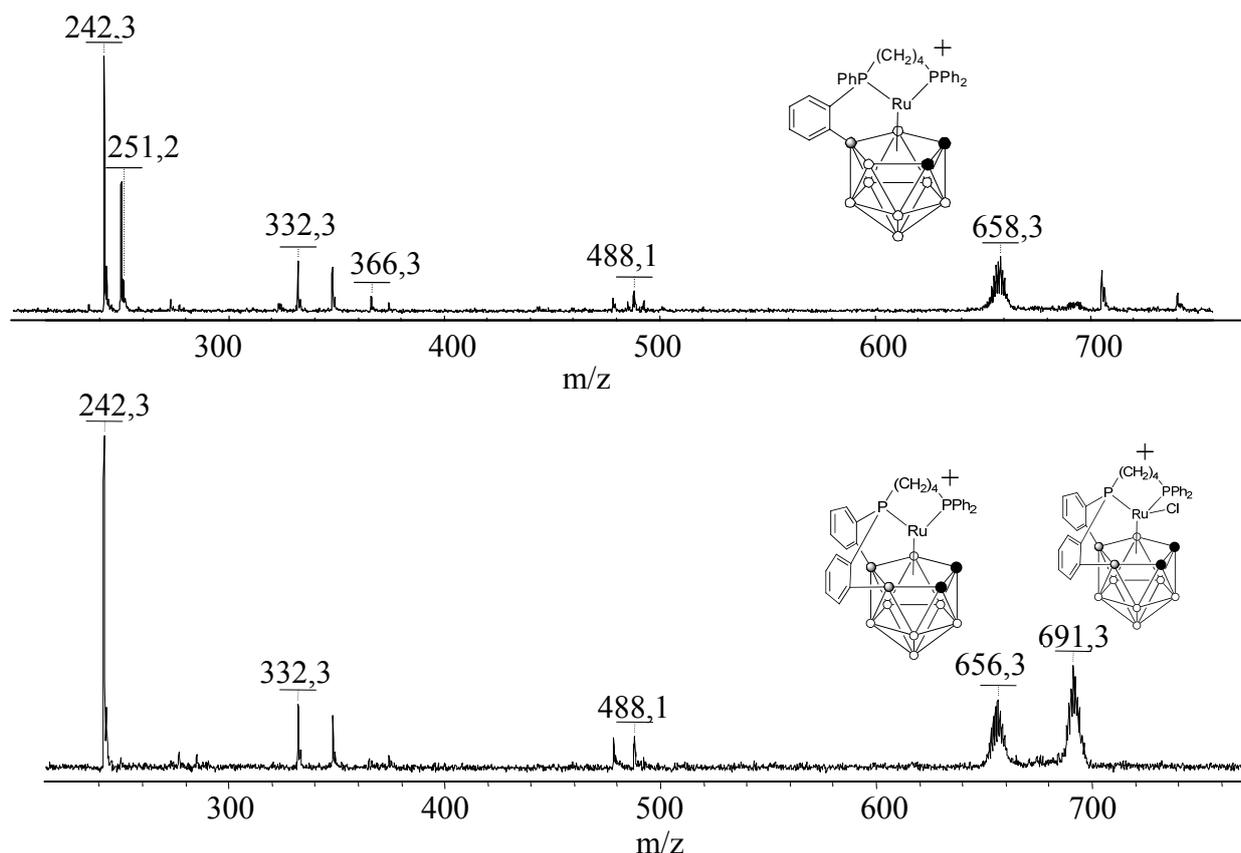


Рисунок 38. Масс-спектры соединений **6** и **8**, зарегистрированные в положительном режиме при использовании DCTB (а) и *p*-нитроанилина (б) в качестве матрицы

Спектры соединений с *орто*-фениленциклоборированными фрагментами, приведенные на рисунке 38, являются более информативными благодаря меньшей склонности исследуемых соединений к фрагментации. Так, при использовании DCTB в качестве матрицы основным сигналом в спектре моноборированных кластеров является $[M-HCl]^+$. При этом спектр смещается при переходе от комплекса **6** к его производным **7**, **8**, **10**, что позволяет сделать вывод о присутствии тех или иных групп в молекуле. При анализе комплекса **8** с двумя *орто*-фениленциклоборированными фрагментами в режиме регистрации положительных ионов наряду с продуктом фрагментации был зарегистрирован интенсивный сигнал молекулярного катиона (рисунок 38, б), чего не наблюдается для соединений **4-7**. Аналогичные сигналы молекулярных катионов были зарегистрированы и для других бис(*орто*-фенилен)циклоборированных рутенакарборановых кластеров **15**, **20** и **26**.

Примечательно, что для всех соединений со связанными лигандами отсутствует сигнал при 813 Да, отвечающий аддукту **41** с молекулой матрицы. Связывание карборанового с дифосфиновым лигандом приводит к увеличению стабильности соединения и делает диссоциацию карборанового лиганда по схеме 22 невозможной. Об этом же свидетельствует отсутствие в спектре, зарегистрированном в режиме отрицательных ионов, сигнала от дикарболлильного аниона. Спектры исследованных рутенакарборанов, зарегистрированные в

положительном режиме с использованием *n*-нитроанилина как матрицы, аналогичны спектрам, полученным в присутствии DCTB.

Разработанный метод масс-спектрометрического анализа металлоорганических соединений был успешно применен для идентификации других карборановых кластеров рутения, например, соединений **18-20** и **13-15** с $dppr$ и $dpppt$ лигандами соответственно. Масс-спектрометрия МАЛДИ МС была применена при исследовании реакции радикального замещения атома галогена в металлакарборанах под действием четырехбромистого углерода для подтверждения образования бромсодержащих рутенакарборанов [180]. В качестве примера на рисунке 39 приведены зарегистрированные в режиме регистрации отрицательных ионов масс-спектры соединений **24**, **25**, **27** и **29**.

Зарегистрированные спектры прекрасно соотносятся с теоретически рассчитанным изотопным распределением для указанных соединений, что позволяет однозначно их идентифицировать. Следует отметить, что именно при помощи метода МАЛДИ МС было доказано образование нового соединения **29**, содержащего атом брома в качестве заместителя в карборановом лиганде, а также установлено образование именно *орто*-фениленциклоборированного производного **24** в качестве единственного продукта реакции комплекса **13** с четырехбромистым углеродом.

Проведение масс-спектрометрического анализа *экзо-нидо*-рутенакарборанов **11** и **36** показало, что в газовой фазе в условиях МАЛДИ МС происходит диссоциация рассматриваемых соединений с разрывом двухэлектронных трехцентровых связей В-Н...Ru и образованием соответствующих $\{C_2B_9\}$ -моноанионов и катионов Ru(III). Последние могут образовывать устойчивые аддукты с молекулами матрицы, используемой для перевода вещества в газовую фазу. В масс-спектре комплекса отсутствуют сигналы молекулярных ионов обоих знаков, однако наблюдаются фрагментные пики, в частности сигнал дикарба-*нидо*-ундекаборатного аниона при $m/z = 134$, а также сигналы от катионов, содержащих атом рутения и их аддуктов с матрицей. В целом анализ *экзо-нидо*-рутенакарборанов методом МАЛДИ МС является малоинформативным для установления их строения.

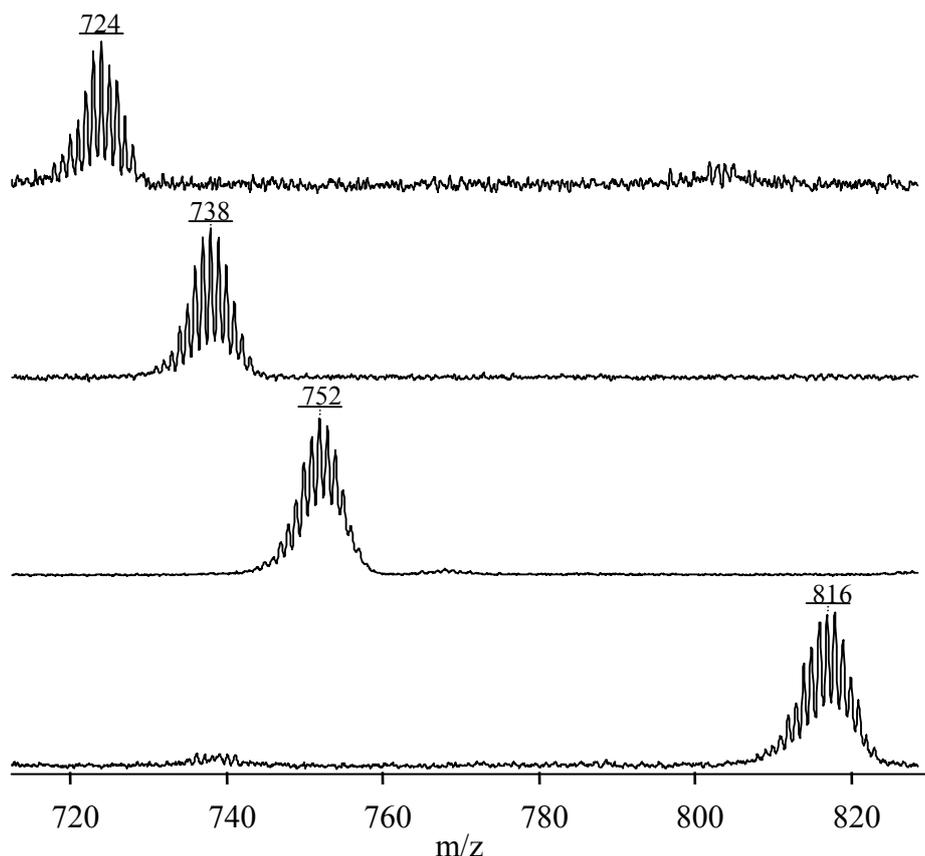


Рисунок 39. Масс-спектры соединений **25**, **27**, **24**, **29**, зарегистрированные в положительном режиме при использовании DCTB в качестве матрицы

2.4. Сравнительный анализ результатов исследований металакарборанов методами масс-спектрометрии МАЛДИ и циклической вольтамперометрии

Исследование железакарборанов **37-39** методом времяпролетной МАЛДИ МС, а также сопоставление результатов масс-спектрометрических и электрохимических исследований позволило выявить интересные корреляции между обратимостью окислительно-восстановительных процессов и способностью соединений образовывать молекулярные ионы в процессе масс-спектрометрического анализа.

Так, на рисунке 40 приведен фрагмент масс-спектра *коммо*-железакарборанового комплекса **37**, зарегистрированного в режиме положительных ионов. Основным сигналом является характерный для металакарборановых кластеров «конверт», отвечающий образуемому в процессе ионизации молекулярному катиону с $m/z = 717,3$ Да. Сигнал представляет собой совокупность 10 линий различной интенсивности, что обусловлено изотопным распределением атомов бора и рутения. Количество линий, их относительная интенсивность и абсолютные значения m/z хорошо согласуются с теоретически рассчитанным распределением для молекулярного катиона **37**⁺. Масс-спектр комплекса, полученный в режиме регистрации отрицательных ионов, является значительно менее информативным. Основным

сигналом в этом масс-спектре является сигнал от молекулярного аниона матрицы с $m/z = 250,1$ Да. При этом сигнал от молекулярного аниона **37** в спектре не наблюдается. Таким образом, в масс-спектре комплекса **37**, способного к обратимому окислению в условиях ЦВА, наблюдается сигнал молекулярного катиона, а сигнал молекулярного аниона отсутствует в соответствующем спектре. Это свидетельствует о том, что окисление комплекса **37**, приводящее к устойчивому молекулярному катиону протекает как в газовой, так и в жидкой фазах. В то же время, образование 19-электронного молекулярного аниона энергетически невыгодно в условиях МАЛДИ.

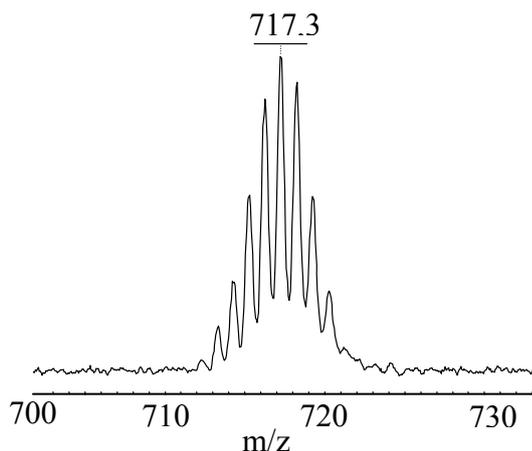


Рисунок 40. Фрагмент масс-спектра, зарегистрированного для соединения **1** в режиме положительных ионов. Матрица – DCTB

Выше было отмечено, что, несмотря на близкое строение *квозо*-железакарборанов **38** и **39** и их рутенийсодержащих аналогов **3** и **18**, их электрохимические свойства существенно отличаются. Аналогичная картина наблюдается и в случае зарегистрированных масс-спектров указанных соединений. Как было указано выше, электрохимические процессы окисления и восстановления парамагнитных *квозо*-железакарборановых комплексов **38** и **39** являются необратимыми. Проведенный масс-спектрометрический анализ показал, что эти соединения также не способны образовывать стабильные молекулярные ионы, которые можно зафиксировать методом времяпролетной МАЛДИ МС. В масс-спектрах парамагнитных комплексов присутствует ряд сигналов, которые отвечают продуктам фрагментации их молекулярных ионов. Из анализа масс-спектров можно сделать вывод о механизме фрагментации и реакционной способности комплексов. В спектрах, зарегистрированных в режиме отрицательных ионов (см. рисунок 41, для комплекса **38**), видны интенсивные сигналы с $m/z = 321,2$ Да, соответствующие аниону $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$. Среди идентифицированных сигналов также следует выделить сигнал с $m/z=224,0$ Да, соответствующий анионной частице $[\text{FeC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}\text{Cl}]^-$. В спектрах парамагнитных комплексов **38** и **39**, зарегистрированных в режиме положительных ионов, наблюдаются сигналы, соответствующие продуктам фрагментации

$[\text{Fe}(\text{dppe})\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^+$ с $m/z = 587,0$ Да и $[\text{Fe}(\text{dppp})\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^+$ с $m/z = 601,1$ Да, а для комплекса **38** дополнительно и $[\text{FeCl}(\text{dppe})]^+$ с $m/z = 488,9$ Да (рисунок 41, б).

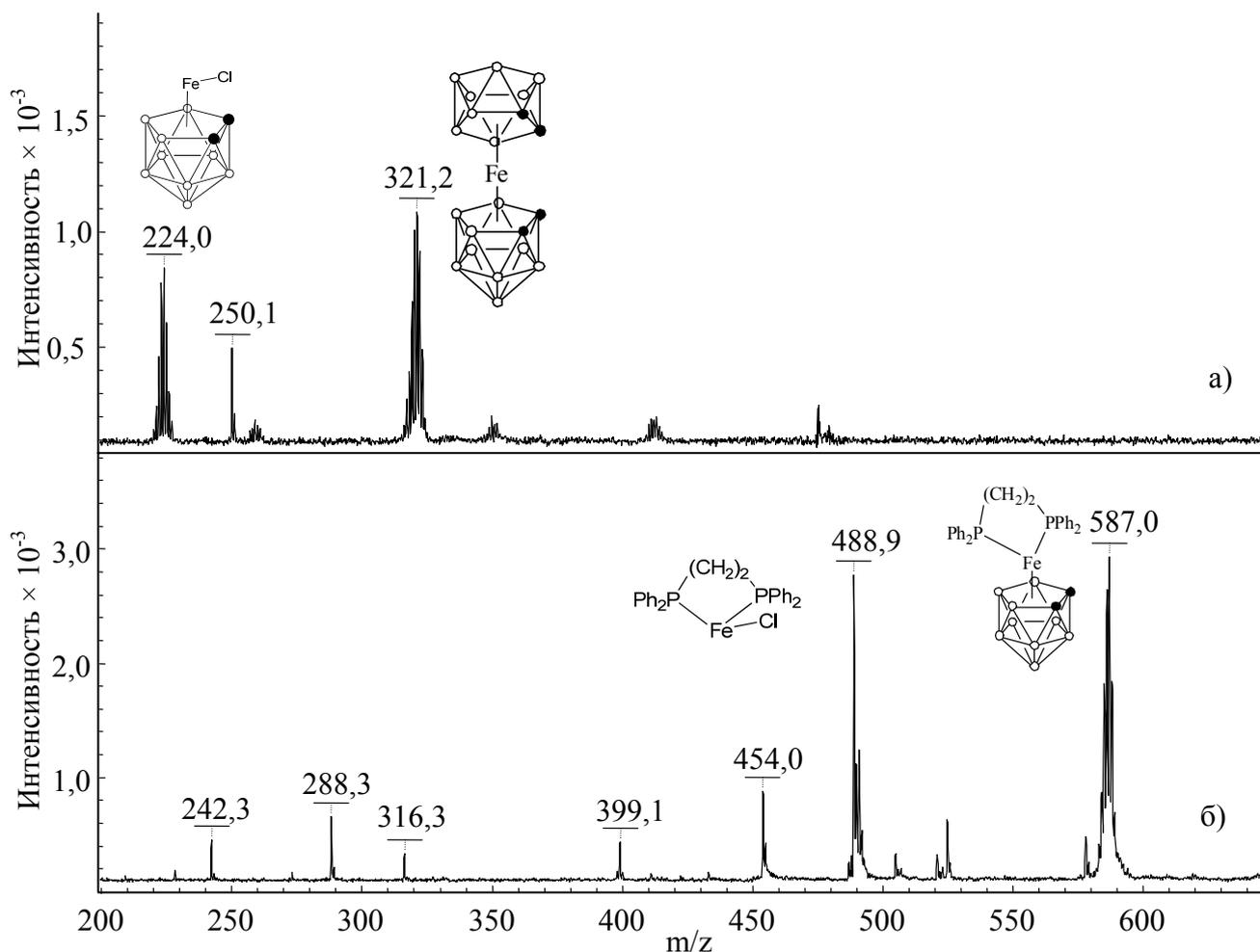


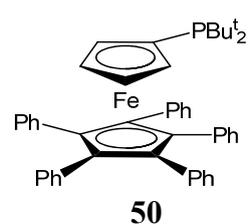
Рисунок 41. Масс-спектры, зарегистрированные для парамагнитного *клозо*-железакарборана **38**, в режимах регистрации отрицательных (а) и положительных (б) ионов. Матрица – DCTB

Результаты проведенного методом МАЛДИ МС анализа свидетельствует о нестабильности молекулярных ионов парамагнитных комплексов железа и их легкой фрагментации в газовой фазе с выбросом лигандов, связанных с металлом. Этот вывод подтверждает и наблюдаемую в электрохимических экспериментах нестабильность окисленной и восстановленной форм комплексов **38** и **39** [198].

Таким образом, для рассмотренных металакарборановых кластеров железа и рутения прослеживается связь между одноэлектронными окислительно-восстановительными превращениями, протекающими в жидкой и газовой фазе. Комплексы, способные к обратимым окислительно-восстановительным превращениям в электрохимической ячейке, образуют стабильные молекулярные ионы, регистрируемые в масс-спектрах. В то же время в масс-спектрах соединений, для которых характерны необратимые электродные процессы, не удается

зарегистрировать сигналы от молекулярных ионов. Совместное использование указанных методов позволяет получить важную дополнительную информацию о строении и реакционной способности металлокарборановых комплексов.

Аналогичные закономерности, подтверждающие схожесть протекания процессов в жидкой и газовой фазах были выявлены и при исследовании ферроцена и его производных **42-50** методами времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии и ЦВА.

	Номер комплекса	X	Y	
	42	H	H	
	43	H	Br	
42-49	44	Br	Br	
	45	Br	PPh ₂	
	46	PPh ₂	PPh ₂	
	47	H	P(<i>t</i> -Bu) ₂	
	48	P(<i>t</i> -Bu) ₂	P(<i>t</i> -Bu) ₂	
	49	P(<i>t</i> -Bu) ₂	PPh ₂	
				
				50

В таблице 11 приведены значения зарегистрированных потенциалов окисления и восстановления для исследуемых соединений относительно выбранного электрода сравнения, а также соотношение между токами окисления и восстановления, характеризующими обратимость суммарного электрохимического процесса. Анализ полученных значений потенциалов окисления позволяет количественно оценить электронодонорную способность заместителей в производных ферроцена. Из приведенных данных следует, что для бромсодержащих производных ферроцена характерно обратимое окисление. При этом введение одного и двух бромных заместителей в циклопентадиенильные лиганды вследствие их акцепторного влияния приводит к последовательному возрастанию потенциала окисления этих соединений. Исходя из сравнения величин окислительно-восстановительных потенциалов соединений **47** и **50**, можно заключить, что введение фенильных заместителей в циклопентадиенильный лиганд практически не сказывается на его донорной способности.

В катодной области до -1 В относительно электрода сравнения для всех исследованных соединений отсутствовали сигналы, отвечающие восстановлению. Наблюдаемый факт согласуется с высокой стабильностью ферроцена, обусловленной наличием 18 электронов у атома железа.

Таблица 11. Результаты электрохимического и масс-спектрометрического исследований производных ферроцена (**42-50**)

Соединение	E _{pa} , мВ	E _{pc} , мВ	I _c /I _a	E _{1/2} , мВ**	E _{1/2} , мВ (относительно 1)	m/z катиона, Да	
						эксп.	теор.
42	236	156	1,05	196	-	186,0	186,0
43	433	341	1,06	387	191	263,9; 265,9	263,9; 265,9
44	581	496	1,11	539	343	343,9	343,8
45	502	414	0,50	458	262	448,0; 450,0	448,0; 450,0
46	435	338	0,53	387	191	554,0	554,1
47	277	189	0,90	233	037	330,0 *	330,1
48	286	199	0,88	243	047	474,1	474,2
49	341	251	0,39	296	100	514,0	514,2
50	272	201	0,99	237	41	710,2	710,3

* наблюдается интенсивный сигнал от продукта протонирования, m/z=331,0 Да.

** E_{1/2}=(E_{pa}+E_{pc})/2

В масс-спектрах ферроцена **42** и его производных **43-50**, зарегистрированных в режиме положительных ионов с использованием DCTB в качестве матрицы, отчетливо наблюдаются сигналы от соответствующих им молекулярных катионов M⁺ (см. таблицу 11), как и при использовании других неполярных матриц [202]. Полученные результаты хорошо согласуются с обсужденной нами выше способностью рассматриваемых соединений обратимо окисляться до катионов Fe(III), а также с данными, полученными при исследовании ферроцена и его аналогов методом ESI MC [203, 204]. В условиях МАЛДИ молекула производного ферроцена легко теряет электрон с высшей занятой молекулярной орбитали. Это может происходить по механизму фотоионизации непосредственно под действием лазерного излучения, либо вследствие вторичной ионизации при взаимодействии с молекулярным катион-радикалом матрицы. Исходя из определенных нами значений потенциалов окисления, протекание данной реакции между катион-радикалом, возникающим из матрицы, и производными ферроцена является энергетически выгодным процессом.

На рисунке 42 приведены масс-спектры соединений **42** и **50**, зарегистрированные в режиме положительных ионов, на которых отчетливо видны сигналы от молекулярных ионов. Количество линий и соответствующие им значения m/z совпадают с теоретически рассчитанными (см. таблицу 11). Сигнал представлен двумя линиями, со значениями m/z, отличающимися на единицу, что характерно для органических соединений и обусловлено наличием у углерода двух стабильных изотопов ¹³C и ¹²C.

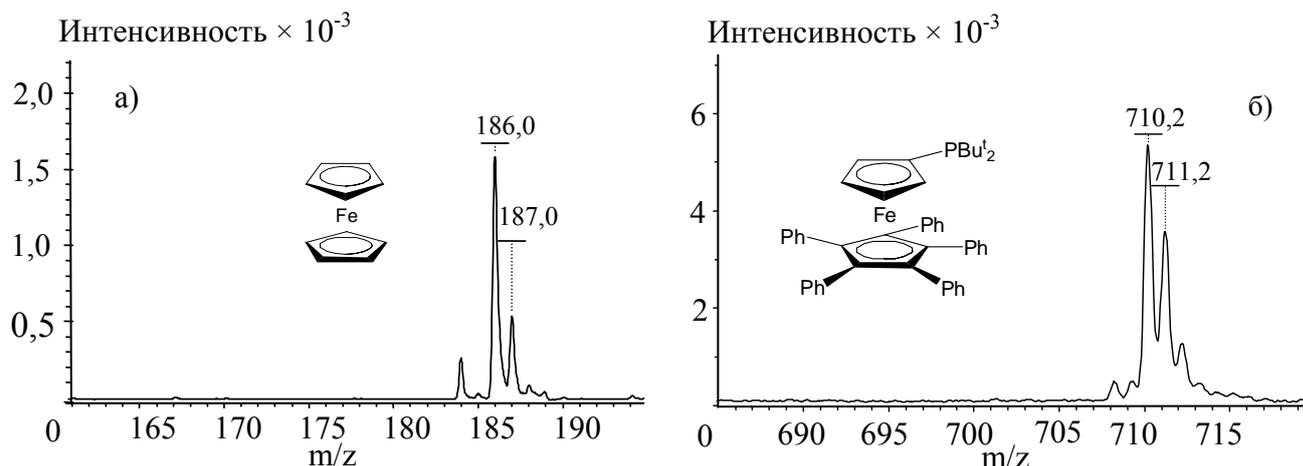


Рисунок 42. Фрагменты масс-спектров соединений **42** (а) и **50** (б), зарегистрированных в режиме положительных ионов. Матрица – DCTB

Для бромсодержащих комплексов **43** и **44**, масс-спектры которых приведены на рисунке 43, наблюдаются характерные сигналы молекулярных ионов, представленные двумя и тремя интенсивными линиями соответственно. Их появление обусловлено наличием у брома двух стабильных изотопов, содержание которых примерно одинаково. Подобные "отпечатки пальцев" позволяют надежно идентифицировать бромсодержащие катионы в масс-спектре на фоне сигналов от матрицы и продуктов фрагментации. Аналогичный сигнал молекулярного катиона, представленный парой интенсивных линий, отстоящих на 2 Да ($m/z = 448,0$ и $450,0$) наблюдается и в масс-спектре, зарегистрированном для соединения **45**.

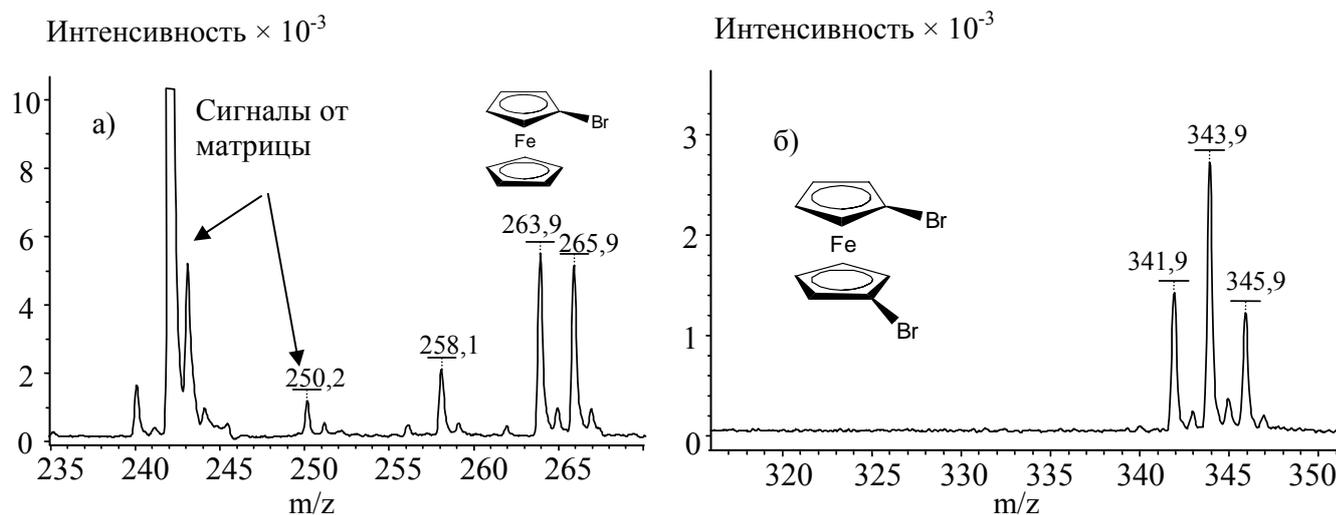


Рисунок 43. Фрагменты масс-спектров соединений **43** (а) и **44** (б), зарегистрированных в режиме положительных ионов. Матрица – DCTB.

Масс-спектры остальных соединений, зарегистрированные в режиме обнаружения положительных ионов, аналогичны и содержат сигналы от молекулярных катионов. Среди всех проанализированных производных ферроцена лишь в случае комплекса **47** наблюдается

отличие между экспериментально зарегистрированным и теоретически рассчитанным масс-спектрами. Наибольшей интенсивностью в данном спектре обладает сигнал при $m/z=331,0$ Да соответствующий продукту протонирования $[47+H]^+$. Сигнал, отвечающий молекулярному катиону, также присутствует в масс-спектре, однако его интенсивность ниже. По-видимому, присоединение протона к комплексу **47**, содержащему в своем составе один диалкилфосфиновый фрагмент, протекает легче, чем в случае остальных соединений.

Как было отмечено выше, все исследованные соединения неспособны к одноэлектронному восстановлению на электроде в исследованном диапазоне потенциалов из-за малого сродства к электрону. Можно предположить, что образование молекулярных анионов исследуемых соединений путем захвата электрона из плазмы в условиях МАЛДИ является маловероятным. Для комплексов **42-50** были исследованы масс-спектры в режиме отрицательных ионов. Как и следовало ожидать, сигналы от молекулярных анионов в них не наблюдаются. Полученные спектры полностью аналогичны зарегистрированным для чистой матрицы, где основным сигналом является интенсивный пик молекулярного аниона DCTB при $m/z=250,1$ Да.

Таблица 12. Результаты электрохимического и масс-спектрометрического исследований металлокомплексных соединений

Соединение	Обратимость электрохимических процессов**		Наличие сигнала от молекулярного иона в масс-спектре***	
	Окисление	Восстановление	режим положительных ионов	режим отрицательных ионов
36	+	-	+	-
37-38	-	-	-	-
3-6,10-14, 18, 19, 21-25, 27	-	+	-	+
8, 15, 20, 26	+	+	+	+
11, 35	-	-	-	-
42-50	+	-	+	-

Проведенный анализ производных ферроцена как модельных объектов методами МАЛДИ и ЦВА свидетельствует о том, что для них протекают аналогичные окислительно-восстановительные процессы в жидкой и газовой фазах, как и в случае рассмотренных выше систем на основе карборановых кластеров переходных металлов. Обобщенные результаты исследования металлокомплексных соединений в условиях МАЛДИ и ЦВА наглядно представлены в таблице 12, анализ которой показывает, что комплексы, способные к

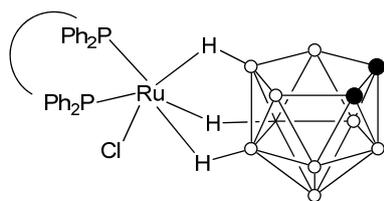
обратимому электрохимическому окислению, дают в масс-спектрах, зарегистрированных в режиме положительных ионов, устойчивые фрагментные ионы, тогда как для обратимо восстанавливающихся молекул в масс-спектрах можно наблюдать сигналы молекулярных анионов.

Таким образом, разработанный нами подход, связанный с совместным применением двух инструментальных методов анализа, позволяет получить ценную информацию об одноэлектронных окислительно-восстановительных процессах, происходящих с участием металлокомплексных соединений. Метод масс-спектрометрии МАЛДИ позволяет получать информацию о природе частиц, образующихся на электроде при электрохимическом исследовании, а также оценить их устойчивость в газовой фазе. Масс-спектрометрический анализ дает возможность установить, является ли отсутствие ответного пика на ЦВА-кривой результатом термодинамической нестабильности молекулярного иона, обуславливающей его распад, либо это обусловлено протеканием необратимых химических реакций с компонентами, присутствующими в «приэлектродном» пространстве. В свою очередь, сравнение потенциалов окисления (восстановления) анализируемого вещества и матрицы позволяет выбрать оптимальный тип матрицы и нужный режим работы прибора для проведения анализа. Разработанные в процессе выполнения исследований методики анализа металлокарборановых кластеров были в дальнейшем успешно применены нами при изучении других типов металлосодержащих соединений, в том числе комплексов редкоземельных элементов [205-208].

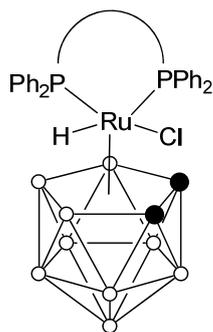
2.5. Квантово-химическое моделирование строения и реакционной способности карборановых комплексов рутения

Проведенное экспериментальное исследование карборановых кластеров рутения с дифосфиновыми лигандами показало, что длина метиленовых мостиков в хелатирующем лиганде оказывает непосредственное влияние на реакционную способность металлокарборанов. Как было показано выше, изменение числа звеньев в алкильном фрагменте дифосфина приводит к изменению стерической загруженности атома металла в комплексах и, как следствие, к изменению устойчивости комплексов. Например, нам не удалось получить бис(дифенилфосфино)этановый аналог диамагнитных комплексов **2** и **17** в то время как их аналоги на основе высших дифосфинов оказались весьма устойчивыми соединениями. Напротив, в ряду *орто*-фениленциклоборированных диамагнитных трифенилфосфин-дифосфиновых комплексов более высокой устойчивостью характеризуются комплексы **30** и **35** с frrr и drre лигандами, тогда как их высшие гомологи неустойчивы и в растворе полностью диссоциируют. Для выяснения причин наблюдаемых закономерностей нами было применено квантово-химическое моделирование. С использованием теории функционала плотности были оптимизированы геометрии экспериментально полученных *экзо-нидо*- и *клого*-рутенакарборанов, найдены нулевые уровни потенциальной энергии, а также оценены энергетические эффекты возможных реакций с их участием. Расчеты проводились с применением функционала B3PW91 [209]. Для моделирования элементов первого-третьего периода использовался набор базисных функций 6-31G(d), тогда как для атома рутения был выбран базис Lanl2DZ с псевдопотенциалом, моделирующим внутренние электроны [210]. Выбор данного метода обусловлен эффективностью его применения для предсказания структур комплексов рутения и других переходных элементов [165, 211-214].

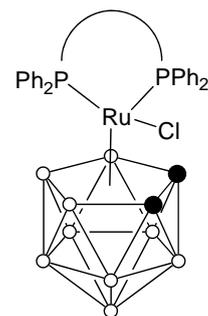
На схеме 31 представлены структуры соединений, для которых проводилась оптимизация геометрии. Большинство из них получены и выделены в индивидуальном виде, о чем подробно рассказано выше в главе 2.1. диссертации. Образование некоторых соединений, например, комплексов *экзо-нидо* строения **C1d-C1e** зарегистрировано спектроскопией ЯМР [162], однако эти комплексы не удается выделить из-за их высокой реакционной способности и склонности к перегруппировкам. В то же время соединения **C1b**, **C2b**, **C3a**, **C4a-C4b**, **C5a-C5b** настолько неустойчивы (или высокореакционноспособны), что их образования даже не было зарегистрировано при проведении соответствующих экспериментов. Оптимизация геометрий и расчет энергетических состояний последних представляли большой интерес в плане понимания механизмов процессов, протекающих с их участием, обоснования причин их высокой реакционной способности, или невозможности получения вследствие неустойчивости.



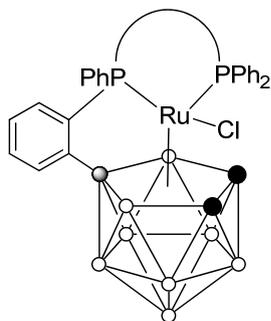
PP=

C1a: (PPh₃)₂;**C1b:** Ph₂P(CH₂)₂PPh₂;**C1c:** Ph₂P(CH₂)₃PPh₂;**C1d:** Ph₂P(CH₂)₄PPh₂;**C1e:** Ph₂P(CH₂)₅PPh₂.

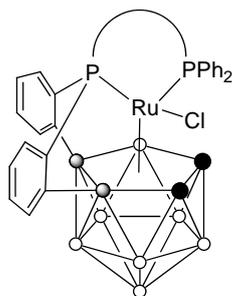
PP=

C2a: (PPh₃)₂;**C2b:** Ph₂P(CH₂)₂PPh₂;**C2c:** Ph₂P(CH₂)₃PPh₂;**C2d:** Ph₂P(CH₂)₄PPh₂;**C2e:** Ph₂P(CH₂)₅PPh₂.

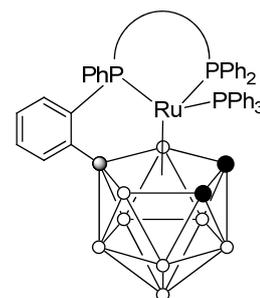
PP=

C3a: (PPh₃)₂;**C3b:** Ph₂P(CH₂)₂PPh₂;**C3c:** Ph₂P(CH₂)₃PPh₂;**C3d:** Ph₂P(CH₂)₄PPh₂;**C3e:** Ph₂P(CH₂)₅PPh₂.

PP=

C4a: (PPh₃)₂;**C4b:** Ph₂P(CH₂)₂PPh₂;**C4c:** Ph₂P(CH₂)₃PPh₂;**C4d:** Ph₂P(CH₂)₄PPh₂;**C4e:** Ph₂P(CH₂)₅PPh₂.

PP=

C5a: (PPh₃)₂;**C5b:** Ph₂P(CH₂)₂PPh₂;**C5c:** Ph₂P(CH₂)₃PPh₂;**C5d:** Ph₂P(CH₂)₄PPh₂;**C5e:** Ph₂P(CH₂)₅PPh₂.

PP=

C6b: Ph₂P(CH₂)₂PPh₂;**C6c:** Ph₂P(CH₂)₃PPh₂;**C6d:** Ph₂P(CH₂)₄PPh₂;**C6e:** Ph₂P(CH₂)₅PPh₂.

Схема 31

Рутенакарбораны *экзо-нидо* строения из-за отсутствия возможности свободного вращения атома рутения относительно карборанового лиганда могут существовать в виде двух изомеров, которые в зависимости от наличия плоскости симметрии можно назвать симметричными **C1a_s-C1e_s** и асимметричными **C1a_{as}-C1e_{as}**. Более того, отсутствие плоскости симметрии в случае асимметричных комплексов определяет возможность их существования в форме пары энантиомеров.

Оптимизация геометрий изомеров комплексов **C1a-e** и определение нулевых уровней их энергии в рамках теории функционала плотности показали, что образование симметричных

изомеров является энергически более выгодным по сравнению с асимметричными аналогами [196]. Данная тенденция наблюдается для комплексов с различными фосфиновыми лигандами. В то же время разница между нулевыми уровнями энергии изомеров является несущественной и не превышает величины 2 ккал/моль. Результаты расчетов хорошо согласуются с полученными ранее экспериментальными данными, свидетельствующими о том, что в случае *экзо-нидо* комплексов симметричные изомеры являются более стабильными и преобладают в смеси изомеров, получающейся при синтезе комплексов [162, 169].

Таблица 13. Рассчитанные энергии перехода асимметричных изомеров *экзо-нидо*-рутенакараборанов в симметричные и в соответствующие *клого*-комплексы

Комплекс	Энергия перехода C1_as → C1_s, ккал/моль		Энергия перехода C1_as → C2, ккал/моль	
	ΔE	ΔG	ΔE	ΔG
C1a	-0.8	-1.2	3.5	4.4
C1b	-0.3	-0.1	-2.3	-0.9
C1c	-0.2	0.2	-0.7	-0.3
C1d	-0.5	-0.4	-0.8	0.4
C1e	-1.6	-2.0	-0.8	0.3

Как упоминалось выше, комплексы *экзо-нидо* строения **C1** способны претерпевать превращение в соответствующие диамагнитные *клого*-продукты **C2** в соответствии со схемой 32. При этом скорость и условия протекания процесса в значительной степени определяются природой фосфинового лиганда. Так, если трифенилфосфиновое производное **C1a** способно перегруппировываться в соответствующий *клого*-продукт **C2a** лишь при нагревании до 60-80°C, то комплексы с дифосфиновыми лигандами **C1b-e** вступают в соответствующие превращения уже при комнатной температуре [162]. Результаты проведенных расчетов, приведенные в таблице 13, дают возможность объяснить наблюдаемые явления. Полученные значения энергий позволяют говорить о том, что процесс превращения **C1a** в **C2a** является энергически невыгодным при комнатной температуре, тогда как для дифосфиновых производных разница в энергиях исходного и конечного продукта не превышает 1 ккал/моль, что подтверждает возможность протекания рассматриваемой перегруппировки при комнатной температуре. Из сравнения представленных данных следует, что увеличение длины метиленового мостика в дифосфиновом лиганде приводит к повышению стабильности соответствующего *экзо-нидо* комплекса, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [165]. Соединения **C1c-e** легко перегруппировываются в соответствующие *клого*-аналоги, и не могут быть выделены в чистом виде, однако их образование в процессе синтеза зафиксировано методом ЯМР. В то же

время комплекс **C1b** настолько неустойчив, что обнаружить его образование в процессе реакции физико-химическими методами не представляется возможным.

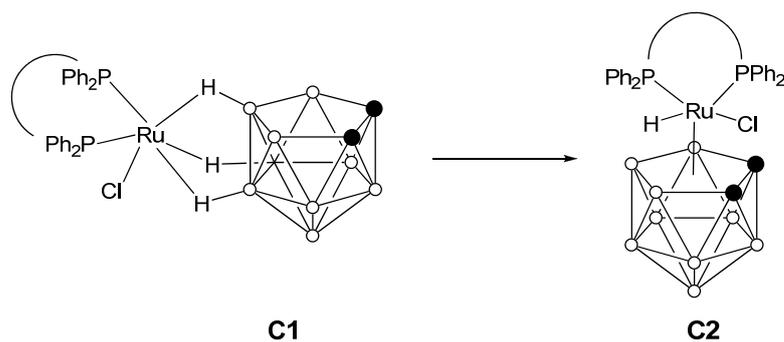


Схема 32

Интересной реакцией диамагнитных *клозо*-рутенакарборанов **C2** является потеря ими гидридного атома водорода с переходом в соответствующие парамагнитные кластеры **C3**. Данный процесс протекает под действием мягких окислителей, таких как четыреххлористый углерод и свободные радикалы. Нами была оценена энергия диссоциации атома водорода от диамагнитных металлокомплексов, а также энергия отрыва гидридного водорода трихлорметильным радикалом, приводящего к образованию парамагнитных комплексов по уравнениям, приведенным на схеме 33.

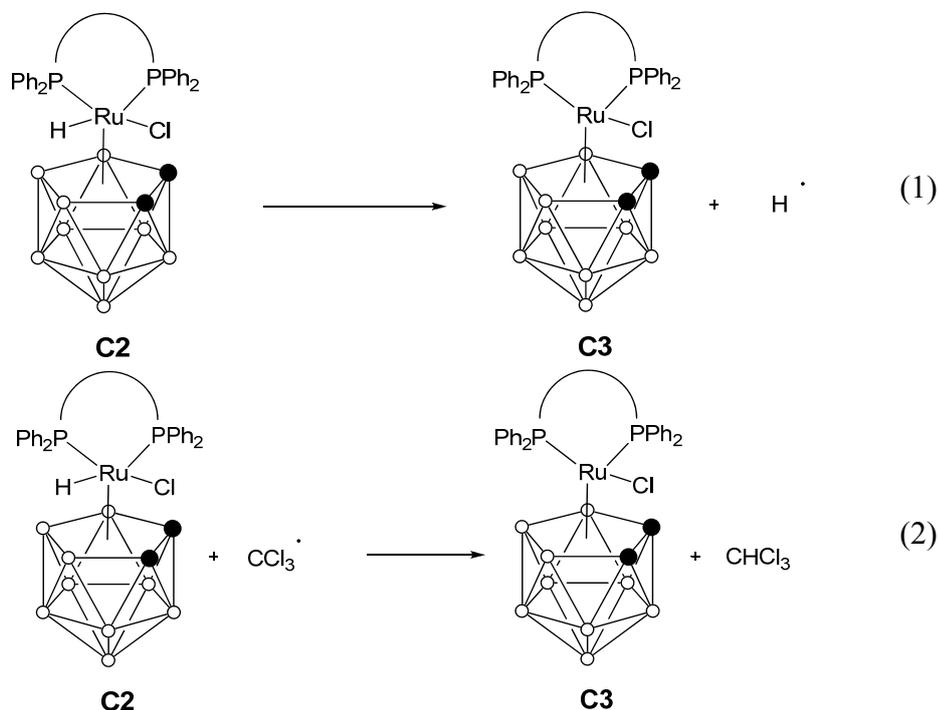


Схема 33

Приведенные в таблице 14 рассчитанные значения изменения энергии и свободной энергии на стадии 1 имеют положительную величину из-за образования частицы с неспаренным электроном. В то же время сравнение указанных величин позволяет сделать вывод о том, что рассматриваемая реакция легче всего протекает для производного с 1,2-

бис(дифенилфосфино)этаном. *Клозо*-комплекс рутения с указанным лигандом является наименее стабильным среди рассматриваемого ряда соединений. Диамагнитные производные длинноцепочечных дифосфинов являются значительно более стабильными по отношению к активным радикалам.

Таблица 14. Рассчитанные значения изменения энергии и свободной энергии для реакций отрыва гидридного атома водорода от диамагнитного *клозо*-комплекса **C2**

Комплекс	Стадия 1		Стадия 2	
	$\Delta_r E$, ккал/моль	$\Delta_r G$, ккал/моль	$\Delta_r E$, ккал/моль	$\Delta_r G$, ккал/моль
a	58,7	51,2	-29,4	-29,8
b	54,8	47,1	-33,3	-33,9
c	56,4	49,8	-31,7	-31,2
d	56,7	49,4	-31,4	-31,6
e	56,9	49,8	-31,2	-31,2

Результаты расчетов подтверждают наблюдаемое в экспериментах увеличение стабильности гидридных комплексов с ростом длины метиленового фрагмента. Рутенакарбораны *клозо*-строения с длинноцепочечными дифосфинами **C2c-d**, также как и трифенилфосфиновый комплекс **C2a** являются стабильными. Они выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы физико-химическими методами. В то же время комплекс с 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном **C2b** до сих пор не выделен, поскольку легко окисляется с потерей атома водорода, приводя к соответствующему парамагнитному комплексу **C3b**. Отмеченная нестабильность рассматриваемого металлокомплекса, по-видимому, связана с сильным угловым напряжением, возникающем в пятичленном металлацикле (см. ниже). Жесткий 1,2-бис(дифенилфосфино)бутановый лиганд с маленьким «углом укуса» не в состоянии стабилизировать большой по объему атом рутения, что приводит к более высокой энергии соединения.

Интересной особенностью карборановых комплексов переходных металлов, отличающей их от циклопентадиенильных аналогов, является их способность к элиминированию атомов водорода с образованием металлокомплексов со сложными лигандами в соответствии со схемой 34:

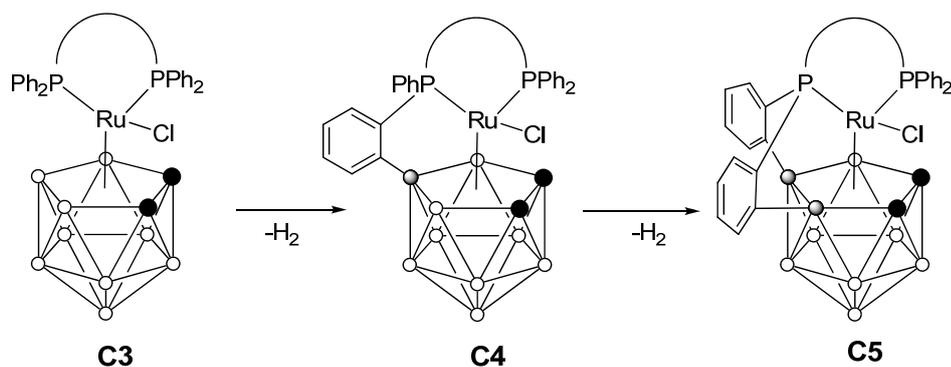


Схема 34

Нами были проведены расчеты энергетического эффекта указанной реакции, в частности, рассчитаны энергии реакций образования первой и второй внутримолекулярных связей, сопровождающихся выбросом молекулы водорода и приводящие к моно- и дважды *орто*-фениленциклоборированным комплексам. Приведенные в таблице 15 результаты расчетов свидетельствуют о том, что образование первой *орто*-фениленциклоборированной связи, протекающее с выбросом молекулы водорода, является энергетически выгодным, что хорошо соотносится с наблюдаемым на практике поведением соединений **C3c-e**. Их термоллиз в толуоле приводит к образованию соответствующих моноборированных производных **C4**. Следует отметить, что комплекс **C4b** с 1,2-бис(дифенилфосфино)этановым лигандом не образуется в аналогичных условиях, хотя энергия его образования ненамного отличается от случая с *dppe*-лигандом.

Таблица 15. Рассчитанные значения изменения энергии и свободной энергии для реакций элиминирования молекулы водорода от комплексов **C3** и **C4**

Комплекс	Переход C3 → C4		Переход C4 → C5	
	$\Delta_r E$, ккал/моль	$\Delta_r G$, ккал/моль	$\Delta_r E$, ккал/моль	$\Delta_r G$, ккал/моль
a	-15,0	-20,7	-3,8	-9,9
b	-4,3	-10,1	4,0	-1,4
c	-6,0	-12,5	-0,8	-6,2
d	-8,4	-12,7	-1,4	-7,4
e	-6,1	-11,8	-2,4	-8,7

По-видимому, стерические факторы, обуславливаемые жестким дифенилфосфиноэтановым лигандом, приводят к высокой энергии переходного состояния, наблюдаемого для протекания указанного процесса, что делает протекание реакции

затруднительным. Следует отметить, что, несмотря на большую отрицательную величину изменения свободной энергии в реакции образования комплекса **C4a**, данный металлокарборан, равно как и его парамагнитный предшественник **C3a**, не выделены в индивидуальном состоянии. По-видимому, это связано с кинетической нестабильностью комплекса **C3**, который будучи парамагнитным способен легко терять монодентандный трифенилфосфиновый лиганд с образованием продуктов распада.

Образование второй *орто*-фениленциклоборированной связи в молекуле рутенакарборана протекает в более жестких условиях и наблюдается лишь для длинноцепочечных дифосфиновых лигандов. К настоящему времени выделены и структурно охарактеризованы только два парамагнитных соединения данного ряда: комплексы **C5d** и **C5e**. Комплекс **C5c** был выделен в следовых количествах и охарактеризован методами ЭПР и МАЛДИ МС. Следует отметить, что результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными. Именно для указанных металлокарборанов изменения свободной энергии при протекании рассматриваемых реакции являются отрицательными величинами.

Следует отметить, что, несмотря на большие отрицательные значения свободной энергии для трифенилфосфиновых производных, соединения данного типа не были выделены из реакции. Возможно, это обусловлено их относительно низкой стабильностью, связанной с более легкой диссоциацией трифенилфосфинового лиганда по сравнению с его мостиковыми бидентандными аналогами.

С использованием метода теории функционала плотности была оценена стабильность диамагнитных *трис*-фосфиновых комплексов рутения **C6**. В частности, оценены энергии диссоциации комплексов **C6** с образованием 16-электронных комплексов **C7** и трифенилфосфина по схеме 35.

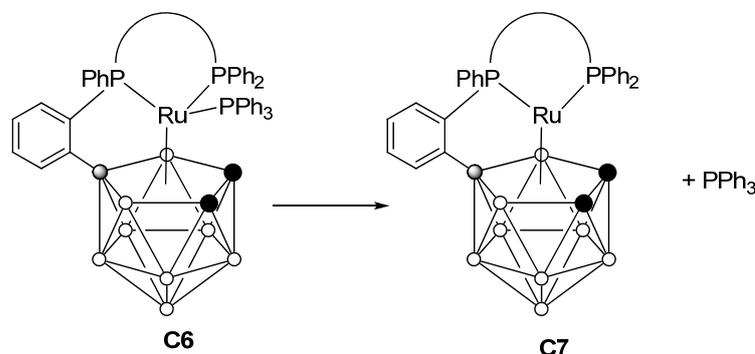


Схема 35

В таблице 16 приведены результаты проведенных расчетов изменения энергии и свободной энергии для реакций элиминирования молекулы водорода от комплексов **C3** и **C4** в

газовой фазе, а также длины связи между атомом металла и атомом фосфора трифенилфосфинового лиганда. Из представленных данных видно, что увеличение длины метиленового фрагмента приводит к уменьшению энтальпии и свободной энергии реакции, что свидетельствует об уменьшении стабильности комплексов **C6** по мере увеличения длины метиленовой цепи в дифосфине. Уменьшение энтальпии диссоциации сопровождается увеличением длины связи Ru-P с трифенилфосфиновым лигандом. Введение дополнительных метиленовых фрагментов в дифосфиновый лиганд способствует увеличению его общего объема, что в свою очередь ведет к возрастанию отталкивания между дифосфиновым и трифенилфосфиновым лигандами в комплексе. Особенно явно это проявляется при переходе к комплексу с 1,5-бис(дифенилфосфино)пентаном; этот комплекс **C6e** настолько неустойчив, что не может быть выделен в индивидуальном состоянии. Следует отметить, что проведенные квантово-химические расчеты хорошо согласуются с результатами проведенных экспериментов и подтверждают высказанное предположение о взаимосвязи строения металлкарборана и его устойчивости.

Таблица 16. Рассчитанные значения изменения энергии и свободной энергии для реакций элиминирования молекулы водорода от комплексов **C3** и **C4**

Комплекс	$\Delta_r E$, ккал/моль	$\Delta_r G$, ккал/моль	Ru-PPh ₃ , Å
RudppePPh ₃ (C6b)	9,16	-10,64	2,45
RudpppPPh ₃ (C6c)	3,63	-14,70	2,47
RudppbPPh ₃ (C6d)	1,89	-16,54	2,49
RudppptPPh ₃ (C5e)	-9,34	-27,34	2,56

Анализ геометрий оптимизированных структур также позволяет выявить ряд важных закономерностей, касающихся устойчивости изучаемых металлкарборанов. Важным параметром, характеризующим стабильность образованного металлоцикла, является величина «угла укуса» фосфор-рутений фосфор (P-Ru-P) в соответствующем соединении. Рассчитанные значения угла для различных по строению металлкарборанов сведены в таблице 17.

Таблица 17. Рассчитанные значения угла P-Ru-P для различных металлокомплексов

Комплекс	C1_s	C1_as	C2	C3	C4	C5	C6
a	101,9	102,5	106,7	104,2	96,1	97,2	-
b	85,0	84,6	83,8	80,6	80,3	79,1	81,2
c	92,1	91,0	92,0	88,5	88,8	87,8	87,6
d	96,6	96,3	102,8	91,9	92,4	92,3	93,1
e	98,3	98,2	105,9	95,0	97,0	96,7	97,5

Анализ приведенных данных наглядно показывает наличие тенденций изменения значения валентного угла как при изменении типа комплекса рутения (в ряду слева направо), так и природы фосфинового лиганда (сверху вниз).

В первой строке приведены значения валентных углов для комплексов с трифенилфосфиновыми лигандами, лишенными напряжения из-за отсутствия метиленовых мостиков. Как видно из представленных данных, при увеличении длины метиленового моста наблюдается приближение значения угла к величине, характерной для трифенилфосфинового производного. Соответственно наиболее напряженными структурами являются комплексы с *dppe* лигандом, тогда как комплексы с *dppe* и *dppe* лигандами практически не испытывают напряжения. Большое угловое напряжение в металлацикле приводит к низкой стабильности некоторых *экзо-нидо*-комплексов и диамагнитного производного **C2b**, низким выходам соединения **C3b**, а также невозможностью получения соединений с *орто*-фениленциклоборированными связями **C4b** и **C5b** вследствие большой свободной энергии их образования.

Как было показано нами, парамагнитные металлкарбораны являются эффективными катализаторами процессов радикальной полимеризации с переносом атома [164, 165, 169]. Ключевой стадией данного процесса является обратимый перенос атома галогена с конца полимерной макромолекулы на комплекс переходного металла, приводящий к появлению в системе активного макрорадикала, продолжающего полимеризацию (см. схему 5).

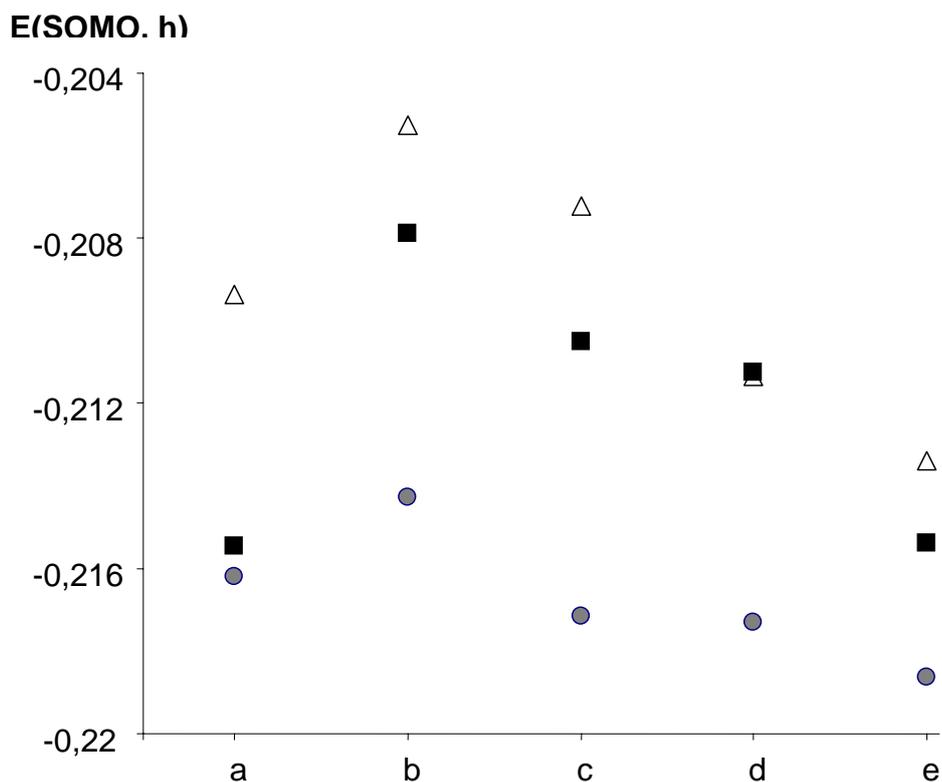


Рисунок 44. Рассчитанные энергии частично занятых молекулярных орбиталей парамагнитных металлокарборанов. Комплексы: ● - C3; ■ - C4; △ - C5

Энергия частично занятой молекулярной орбитали, на которой локализован неспаренный электрон, определяет способность металлокомплекса присоединить к себе атом галогена по радикальному механизму (схема 5). В связи с этим представлялось интересным проанализировать зависимость энергии SOMO-орбитали от строения соответствующего металлокарборана. На рисунке 44 приведена диаграмма изменения энергии SOMO-орбитали для парамагнитных комплексов C3-C5. Представленные данные позволяют сделать вывод о том, что увеличение длины метиленового мостика в дифосфиновом лиганде приводит к снижению энергии орбитали, что может косвенно свидетельствовать об увеличении активности парамагнитного металлокарборана в процессе контролируемой радикальной полимеризации. Проведенные нами эксперименты свидетельствуют о том, что наиболее эффективными катализаторами являются соединения рутения, содержащие в своем составе фосфиновые лиганды $dppb$ и $dpppt$.

В целом следует заметить, что наличие *орто*-фениленциклоборированного фрагмента в металлокарборане приводит к увеличению энергии SOMO-орбитали, что обусловлено дополнительным напряжением, связанным с образованием циклической системы. В то же время с увеличением числа метиленовых звеньев в дифосфиновом лиганде уменьшается разница между энергиями комплексов, как содержащих, так и не содержащих в своем составе

орто-фениленциклоборированный фрагмент, что свидетельствует о снижении стерического напряжения в комплексах с длинноцепочечными дифосфиновыми лигандами.

Проведенные расчеты дают важную информацию о строении и реакционной способности металакарборановых кластеров рутения с дифосфиновыми лигандами. В частности, рассчитанные значения энергий и геометрических параметров металлокомплексов свидетельствуют о том, что в ряду хлорсодержащих соединений наиболее устойчивыми являются структуры, содержащие в своем составе семи- и восьмичленные металлоциклы. В то же время уменьшение длины цикла приводит к сокращению числа устойчивых металлокомплексов такого типа. Напротив, в случае диамагнитных комплексов рутения (II) с объемными фосфиновыми заместителями увеличение длины металацикла приводит к существенному уменьшению стабильности. Полученные результаты позволяют объяснить влияние строения дифосфинового лиганда на свойства и реакционную способность рассмотренных металакарборанов, в том числе их активность в качестве катализаторов контролируемого синтеза макромолекул в условиях радикального инициирования.

2.6. Применение карборановых комплексов рутения в контролируемом синтезе полимеров

Анализ известных литературных данных, касающихся применения металлокомплексов в контролируемом синтезе полимеров по механизму с переносом атома, а также приведенные выше результаты исследований строения и реакционной способности рутенакарборанов различной структуры свидетельствуют о том, что производные рутения и в частности рутенакарбораны могут представлять несомненный интерес в качестве катализаторов процессов полимеризации, протекающих в режиме «живых» цепей. Причем, логично предположить, что лигандное окружение атома металла должно оказывать существенное влияние на особенности радикальной полимеризации виниловых мономеров как в плане достижения высоких конверсий, так и в отношении степени контроля молекулярно-массовых характеристик синтезируемых полимеров.

В этой связи и в плане разработки новых высокоэффективных каталитических систем и композиций для контролируемого синтеза макромолекул в условиях радикального инициирования нами был проведен комплекс исследований в области гомо- и сополимеризации ряда метакриловых и некоторых других мономеров с использованием известных и впервые синтезированных нами карборановых комплексов рутения различного строения. В качестве основных объектов исследования были выбраны карборановые комплексы рутения как *экзо-нидо*-, так и *клозо*-строения, содержащие в своем составе фосфиновые и дифосфиновые лиганды различного строения.

Строение выбранных металакарборанов, с нашей точки зрения, соответствовало главному критерию, которому должны отвечать катализаторы, применяемые в процессах контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома: центральный атом металла в комплексах способен достаточно легко и главное обратимо изменять степень окисления [37-39, 145].

В качестве основного модельного мономера при проведении исследований был выбран метилметакрилат. С одной стороны, это один из наиболее доступных и широко используемых в промышленности для производства функциональных полимеров мономер. С другой стороны, анализ литературных данных, в том числе приведенных в главе 1 диссертации («Литературное введение»), свидетельствует о том, что именно ММА является мономером, наиболее часто используемым при изучении и сравнительном анализе эффективности тех или иных металлокомплексных каталитических систем в процессах АТРР. Кроме того, этот мономер является одним из наиболее удобных в плане выделения, очистки и последующего анализа полимеров, синтезированных на его основе.

2.6.1. Полимеризация метилметакрилата под действием каталитических систем на основе карборановых комплексов рутения

Известные, а также впервые синтезированные нами в процессе выполнения исследований рутенакарборановые кластеры были исследованы в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации, инициированной четыреххлористым углеродом. В таблице 18 приведены результаты проведенных исследований полимеризации метилметакрилата (ММА) как модельного мономера.

Таблица 18. Полимеризация ММА в присутствии карборановых комплексов рутения (0,125 мол. %) и четыреххлористого углерода (0,25 мол. %). T=80°C

№ комплекса	Степень окисления	«Угол укуса» дифосфина	число электронов у атома металла	Время, ч	Конверсия, %	M _n	M _w /M _n
<i>Клозо-рутенакарбораны</i>							
1	+4		18	45	88	36 200	1,63
2	+4	102,5	18	80	80	19 100	1,21
3	+3	82,03	17	100	29	9 000	1,30
4	+3	85,66	17	80	54	22 300	1,34
5	+3	92,06	17	80	67	18 800	1,17
6	+3	92,28	17	80	58	15 700	1,15
7	+3		17	80	41	13 400	1,20
8	+3	91,25	17	80	62	14 700	1,16
10	+3	91,10	17	80	53	23 000	1,36
12	+4		18	80	97	24 300	1.22
13	+3	94,42	17	80	98	25 100	1.19
14	+3	94,73	17	80	82	20 300	1.16
15	+3	95,77	17	80	20	5 800	1.20
18	+3		17	100	32	16 400	1,42
19	+3		17	100	34	9 800	1,23
<i>Экзо-нидо-рутенакарбораны</i>							
9	+2	-	18	9	74	104 900	2,67
11	+2	-	18	45	94	53 500	1,56
36	+2	-	18	80	98	51 900	1,93

Установлено, что системы на основе рутенакарборанов и четыреххлористого углерода способны эффективно проводить синтез полиММА в режиме «живых» цепей. Как следует из полученных данных, при использовании большинства исследуемых металлокомплексов полимеризация носит контролируемый характер, что проявляется в узком молекулярно-массовом распределении полученных образцов и хорошей корреляции значений молекулярной массы (M_n) полученных полимеров с теоретически рассчитанными величинами [164, 165].

Следует отметить, что результаты проведенных экспериментов, приведенные в таблице 18, свидетельствуют о том, что структура карборановых комплексов рутения оказывает существенное влияние на кинетические параметры полимеризации ММА, а также на молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров. При этом степень контроля над молекулярно-массовыми характеристиками полимеров зависит как от природы фосфинового лиганда, так и способа координации карборанового лиганда с атомом металла: *экзо-нидо* или *клизо*.

Полимеры, синтезированные с участием *экзо-нидо*-комплексов рутения, характеризуются сравнительно высокими (для процессов контролируемой полимеризации) значениями среднечисленной (M_n) и средневесовой (M_w) молекулярных масс (таблица 18). При этом максимальные значения M_n полиММА, наблюдаемые при использовании системы на основе *экзо-нидо*-рутенакарборана **9** с бис(дифенилфосфино)бутановым лигандом, существенно превышают теоретическую величину среднечисленной молекулярной массы для указанной конверсии (29 600), рассчитанной из предположения, что одна молекула инициатора зарождает одну полимерную цепь. Полидисперсность образцов, синтезированных с участием указанного комплекса, является достаточно высокой (более 2,6). Еще одной отличительной особенностью указанного соединения является наибольшая по сравнению с другими рутенакарборановыми катализаторами скорость полимеризации.

Использование систем на основе других *экзо-нидо*-комплексов - **11** и **36**, содержащих в своей структуре трифенилфосфиновые лиганды, позволяет получать полимеры с меньшими значениями коэффициентов полидисперсности. Несмотря на то, что молекулярно-массовое распределение образцов полиММА уже, чем в случае соединения **9** (таблица 18), оно является существенно более широким, чем это характерно в случае протекания полимеризации в контролируемом режиме. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о невысокой степени контроля при полимеризации метакриловых мономеров с использованием *экзо-нидо*-комплексов рутения. В то же время указанные системы способны инициировать полимеризацию ММА и проводить ее до глубоких степеней превращения.

Выявленная неспособность *экзо-нидо*-рутенакарборанов эффективно осуществлять контроль над молекулярно-массовыми характеристиками полимеров коррелирует с

рассмотренными выше результатами электрохимического исследования указанных комплексов. *Экзо-нидо*-рутенакарбораны претерпевают необратимое окисление в электрохимической ячейке, сопровождающееся разрушением комплекса. Аналогичные превращения протекают и при иницировании полимеризации. Рутенакарборановые комплексы *экзо-нидо*-строения необратимо реагирует с инициатором с образованием радикалов, иницирующих полимеризацию. Однако характерного для процессов ATRP обратного переноса атома галогена на растущий полимерный радикал не происходит. Таким образом, *экзо-нидо*-рутенакарбораны могут иницировать полимеризацию виниловых мономеров и проводить ее до глубоких степеней превращения, однако не способны обратимо обрывать процесс, что непосредственно отражается в отсутствии контроля над молекулярно-массовыми характеристиками получаемых образцов.

Карборановые комплексы рутения *клозо*-строения оказались более перспективными с точки зрения проведения полимеризации в контролируемом режиме и получения полимеров с узким молекулярно-массовым распределением, как это видно из данных, представленных в таблице 18. Так, при использовании в качестве катализаторов ряда *клозо*-рутенакарборанов параметр M_w/M_n не превышает 1,2. Причем, в случае соединений **5** и **6** удастся синтезировать узкодисперсные полимеры, для которых M_w/M_n составляет величину 1,15-1,16. Примечательно, что использование в качестве катализаторов соединений **12-14** позволяет достичь высоких степеней превращения мономера за заданное время полимеризации. Необходимо отметить, что ММ синтезированных полимеров существенно ниже, чем при использовании *экзо-нидо*-комплексов, а также типичных радикальных инициаторов (типа ДАК и пероксидов), при использовании которых образуются полимеры с молекулярной массой от нескольких сотен тысяч до миллионов [12].

Наиболее широким молекулярно-массовым распределением характеризуются полимеры, полученные в присутствии *клозо*-рутенакарборанового катализатора **1**, содержащего в своей структуре два трифенилфосфиновых лиганда. Напротив, использование в качестве катализаторов полимеризации рутенакарборанов с мостиковыми дифосфиновыми лигандами позволяет достичь более высокой степени контроля над процессом.

Из литературных данных известно, что при использовании в качестве катализаторов полимеризации комплексов рутения с циклопентадиенильными лигандами наблюдается увеличение степени контроля над процессом при переходе от производных с незамещенным лигандом к пентаметилциклопентадиенильным комплексам [147]. При использовании в качестве катализаторов карборановых кластеров рутения наблюдается обратная тенденция. Проведение полимеризации в присутствии *С,С'*-диметилированных по карборану комплексов **4** и **10** приводит к образованию полимеров с более широким молекулярно-массовым

распределением по сравнению с полимерами, полученными с использованием незамещенных комплексов **19** и **5**, соответственно. Несмотря на донирующее влияние метильных заместителей, приводящее к сильному снижению потенциала окисления, наибольшая степень контроля полимеризации наблюдается в случае незамещенных *клозо*-рутенакарборановых катализаторов. Очевидно, что объемные метильные заместители создают дополнительные стерические затруднения для обратимого переноса атома галогена между растущим макрорадикалом и катализатором. Как было рассмотрено выше на примере ряда реакций, стерические затруднения, возникающие в рутенакарборановых катализаторах, оказывают существенное влияние на их реакционную способность.

Использование в качестве катализатора полимеризации комплекса **7**, содержащего атом хлора в карборановой корзине, также является менее эффективным по сравнению с его незамещенным аналогом **6**. Наблюдается меньший выход полимера за заданное время, а также чуть более широкое молекулярно-массовое распределение. Это может быть связано как с акцептирующим влиянием атома галогена, так и с созданием стерических затруднений за счет большего по сравнению с атомом водорода объема.

Интересно, что практически не наблюдаются различия в значениях коэффициентов полидисперсности образцов полиММА, полученных в присутствии 18-ти электронных диамагнитных и 17-ти электронных парамагнитных карборановых *клозо*-комплексов рутения. Этот факт можно объяснить переходом диамагнитных комплексов в парамагнитные в условиях синтеза полимеров при взаимодействии с радикалами, находящимися в системе. Подобные реакции, в том числе реакции с четыреххлористым углеродом были рассмотрены выше в главе, посвященной синтезу и изучению свойств рутенакарборанов.

Приведенные в таблице 18 результаты экспериментов по полимеризации ММА позволяют сделать вывод о существенном влиянии строения фосфинового лиганда на степень контроля над процессом. При использовании 17-электронных *клозо*-рутенакарборанов в качестве катализаторов наблюдается последовательное увеличение степени превращения ММА за заданное время с ростом числа метиленовых групп в цепи дифосфинового лиганда. При этом наиболее узким молекулярно-массовым распределением характеризуются образцы, полученные в присутствии комплексов рутения с "длинноцепочечными" дифосфиновыми лигандами: $dprpb$ и $dprpt$. По-видимому, это, прежде всего, связано с пространственными факторами и расположением лигандов в координационной сфере металла. Как следует из сравнения данных, полученных в результате рентгеноструктурного анализа [165, 178], присутствие в молекуле металлакарборана более "мягкого" дифосфина (с большим числом метиленовых звеньев), приводит к увеличению валентного угла P-Ru-P, что делает атом металла менее экранированным и доступным для реакции с цепью растущего полимера. Кроме того, большое

число звеньев в метиленовой цепочке дифосфина способствует повышению лабильности лиганда, что облегчает взаимодействие комплекса с полимерной цепью при инициировании или реинициировании полимеризации.

Наличие в структуре металакарборана *o*-фениленциклоборированного фрагмента также создает благоприятные условия для осуществления контроля над процессом. Как следует из представленных данных, наиболее узкодисперсные образцы получены при использовании в качестве катализаторов рутенакарборановых кластеров **6**, **8**, **14** именно с такими фрагментами в составе. Это может быть связано как с пространственными факторами и фиксацией дифосфинового лиганда в определенном положении относительно атома галогена и «открытости» последнего для реакции с полимерной цепью, так и с увеличением общей стабильности таких соединений, что было отмечено при их масс-спектрометрическом изучении [199]. Более стабильная структура обеспечивает больший срок жизни катализатора в течение процесса и препятствует образованию продуктов распада, оказывающих негативное влияние на полимеризацию.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что наиболее перспективными катализаторами контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома являются *клого*-рутенакарборановые кластеры с длинноцепочечными дифосфиновыми лигандами, содержащие в своей структуре *орто*-фениленциклоборированные фрагменты.

Установлено, что карборановые комплексы рутения, позволяющие регулировать молекулярно-массовые характеристики образцов, не оказывают заметного влияния на микроструктуру синтезированных полимеров. Так, по результатам исследования полученных полимеров методом ЯМР-спектроскопии, приведенными в таблице 19, стереорегулярность образцов полиММА, синтезированных в присутствии исследуемых рутенакарборанов, практически идентична аналогичным параметрам для полимеров, полученных методами классической радикальной полимеризации. Это дополнительно свидетельствует о том, что в присутствии рутенакарборановых катализаторов полимеризация протекает именно по радикальному механизму.

Таблица 19. Данные о стереорегулярности полученных образцов ПММА на основании результатов анализа методом ЯМР

Комплекс	Доли триад, %		
	изо-	гетеро-	синдио-
2	5,8	36,9	57,9
3	5,9	36,6	57,4

Проведенные эксперименты по полимеризации другого винилового мономера – стирола, под действием каталитических систем на основе рутенакарборановых комплексов показали, что, как и в случае полимеризации ММА, наиболее высокие значения ММ наблюдаются в случае *экзо-нидо*-рутенакарборанов (см. таблицу 20). Эти же комплексы наиболее перспективны и с точки зрения максимальной глубины превращения данного мономера. В частности, в случае использования соединений **9** и **11** при 90 °С полимеризация протекает до степеней превращения, близких к 100%. При этом синтезированные образцы характеризуются более низкими значениями коэффициентов полидисперсности (M_w/M_n существенно меньше 2), чем образцы полиММА, полученные с участием тех же *экзо-нидо*-рутенакарборанов (таблица 18).

Напротив, образцы полистирола, синтезированные с участием *клозо*-комплексов, имеют несколько большие значения коэффициентов полидисперсности (M_w/M_n изменяется в интервале 1,37-1,62 в зависимости от строения *клозо*-рутенакарборана), чем в случае полиММА. Однако, указанные значения несколько ниже, чем при использовании серусодержащих рутенакарборанов, также имеющих *клозо*-строение [215], а сами значения ММ, напротив, существенно выше.

На примере полимеризации стирола показано, что с повышением температуры увеличивается скорость полимеризации и уменьшается время достижения предельной конверсии, а также снижается ММ синтезируемого полимера. С практической точки зрения важно, что наряду с этим происходит снижение полидисперсности образцов, что отражено в таблице 20. Указанные особенности, вероятно, связаны с тем, что с ростом температуры происходит смещение равновесия между «живыми» и спящими цепями в сторону образования «живых» цепей.

Таблица 20. Полимеризация стирола в присутствии карборановых комплексов рутения (0,125 мол.%) и четыреххлористого углерода (0,25 мол.%)

№ комплекса	Время, ч	конверсия, %	M_w	M_n	M_w/M_n
T=90°C					
1	106	89	48 600	31 900	1,52
2	74	89	33 500	20 700	1,62
3	70	91	30 800	19 600	1,57
4	200	68	23 400	17 100	1,37
9	118	99	45 200	31 400	1,44
11	200	98	53 900	33 700	1,60
36	106	88	76 900	44 300	1,74
T=110°C					
1	57	95	39 300	26 900	1,46
2	61	82	25 000	16 600	1,50
11	57	94	44 600	29 500	1,51
36	57	87	65 800	37 700	1,75

Достаточно близкие значения коэффициентов полидисперсности образцов полимеров, полученных с участием различных по строению комплексов **1** и **11**, на наш взгляд, обусловлены перегруппировкой *экзо-нидо*-комплекса **11** в *клозо*-комплекс **1**, которая в соответствии с литературными данными [216] протекает практически количественно при нагревании до 80 °C в течение 3-х часов. Такая перегруппировка не происходит в случае стерически более затрудненного диметилзамещенного *экзо-нидо*-комплекса **35** [216], в присутствии которого получается полимер с бóльшим значением коэффициента полидисперсности ($M_w/M_n \leq 1,93$). Этот факт свидетельствует о том, что на стадию роста цепи и формирование молекулярно-массовых характеристик образцов полимеров влияют как стерические факторы, так и иные структурные и химические особенности исследуемых металлокомплексных катализаторов.

2.6.2. Особенности полимеризации метилметакрилата под действием каталитических систем на основе *клозо*-рутенакарборановых катализаторов и четыреххлористого углерода

Клозо-комплекс **2** стал первым рутенакарборановым катализатором, позволившим осуществить контролируемый синтез полиметилметакрилата. Достоинством данного соединения является простота получения, а также высокая стабильность на воздухе, как в твердом состоянии, так и в растворе, что делает его практическое использование в катализе привлекательным. Проведенные исследования показали, что система на основе комплекса **2** и четыреххлористого углерода способна эффективно инициировать полимеризацию ММА при 80 °С и проводить ее до высоких степеней превращения мономера.

Приведенная на рисунке 45 зависимость степени превращения мономера от времени свидетельствует о том, что процесс полимеризации метилметакрилата протекает равномерно вплоть до глубоких конверсий без автоускорения. При этом, как следует из полученных данных, логарифмическая зависимость отношения начальной концентрации мономера к текущей $\ln([M]_0/[M])$ от времени носит линейный характер.

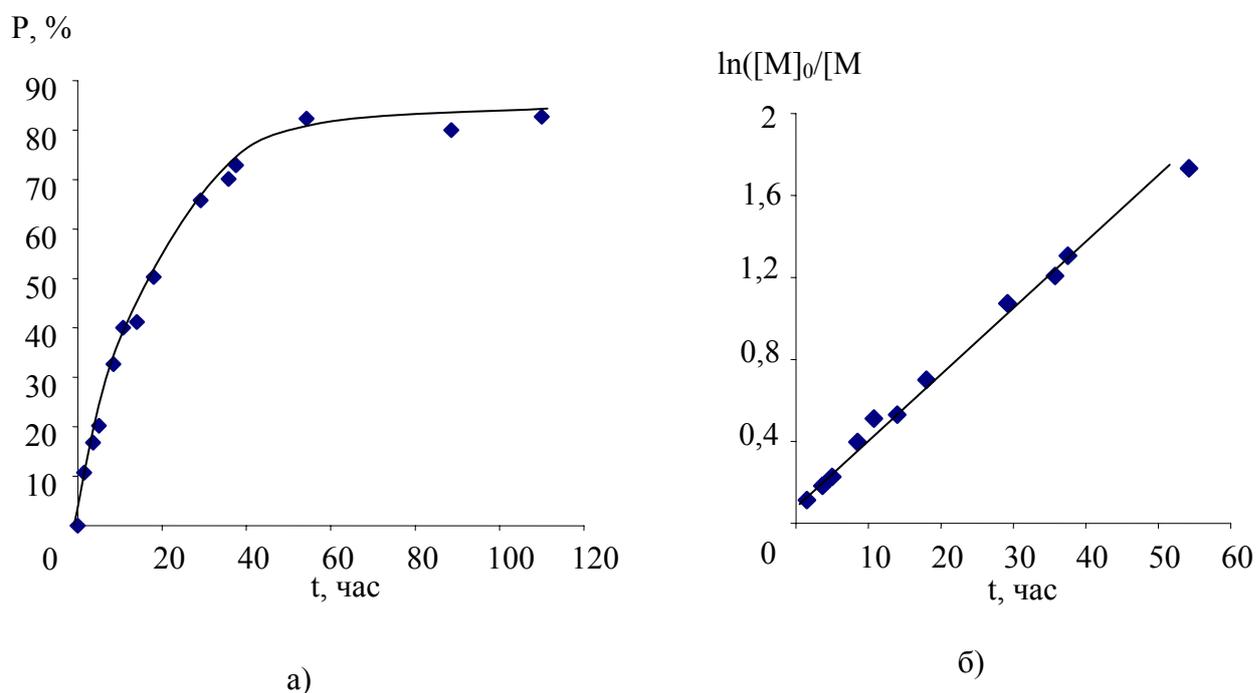


Рисунок 45. Полимеризация метилметакрилата в присутствии комплекса **2** и CCl_4 при 80°С: а) зависимость конверсии от времени; б) зависимость $\ln([M]_0/[M])$ от времени. $[2]_0 = 0,125$ мол. %.; $[\text{CCl}_4]_0 = 0,25$ мол. %

Данный факт свидетельствует о постоянстве числа активных центров, на которых происходит рост полимерной цепи, что в свою очередь указывает на отсутствие процессов необратимого обрыва. Подобные закономерности характерны для радикальной полимеризации, протекающей в режиме «живых» цепей по механизму с переносом атома [37-39].

Анализ молекулярно-массовых характеристик образцов полимеров, выделенных на разных степенях превращения мономера, показывает, что молекулярная масса полимера линейно нарастает с увеличением конверсии (рисунок 46). При этом ММР образцов сужается. Указанные факты, являющиеся необходимым следствием протекания полимеризации в режиме «живых» цепей, позволяют утверждать, что синтез полимеров в присутствии карборановых комплексов рутения и четыреххлористого углерода протекает в контролируемом режиме в соответствии с механизмом АТРП.

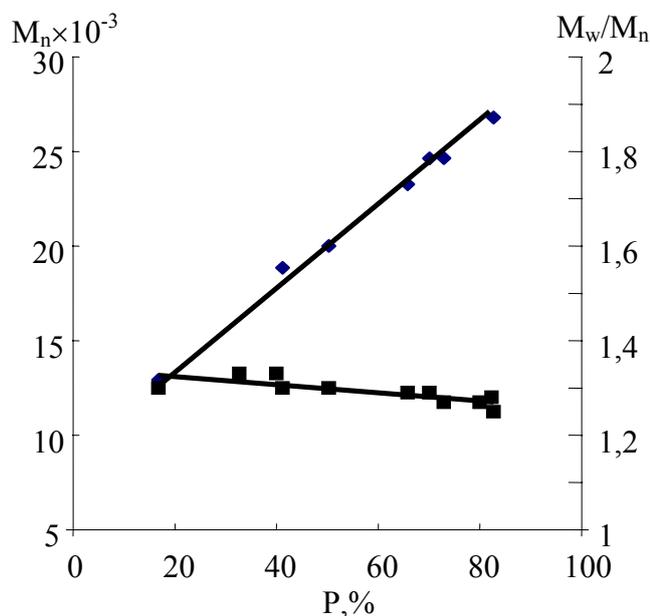


Рисунок 46. Зависимость среднечисленной молекулярной массы (M_n , ♦) и коэффициентов полидисперсности (M_w/M_n , ■) образцов полиММА, синтезированных в присутствии комплекса **6** и CCl_4 при $80^\circ C$, от конверсии. $[2]_0 = 0,125$ мол. %; $[CCl_4]_0 = 0,25$ мол. %

Кривые молекулярно-массового распределения образцов полиММА, полученных в присутствии системы на основе комплекса **2** и четыреххлористого углерода, унимодальны (рисунок 47). Из представленных данных видно, что с ростом степени превращения мода последовательно смещается в высокомолекулярную область, а ММР сужается, что характерно для процессов, протекающих по механизму с переносом атома.

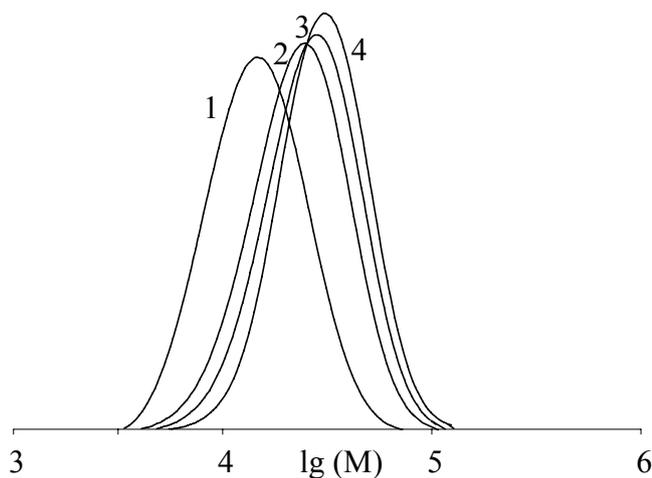


Рисунок 47. Кривые молекулярно-массового распределения образцов полиММА, синтезированных в присутствии комплекса **2** и CCl_4 при 80°C . $[\mathbf{2}]_0 = 0,125$ мол. %; $[\text{CCl}_4]_0 = 0,25$ мол. %. Конверсия (%) 16,8 (1), 50,3 (2), 65,8 (3), 82,7 (4); $M_n = 12\,900$ (1), 20 000 (2), 23 300 (3), 26 800 (4); $M_w/M_n = 1,30$ (1, 2), 1,29 (3), 1,25 (4)

«Живой» характер полимеризации в присутствии комплекса **2** и четыреххлористого углерода был подтвержден в серии экспериментов по пост-полимеризации MMA, а также при получении блок-сополимеров со стиролом. В результате проведенных экспериментов было показано, что макромолекулы полимера, полученные в указанных условиях, способны к реинициированию роста цепи. Реинициирование полимеризации наблюдалось как при введении новой порции мономера непосредственно в полимеризационную систему, так и после выделения полимера путем переосаждения и высушивания с последующим прибавлением новых порций мономера и катализатора. На рисунке 48 приведены кривые молекулярно-массового распределения исходного макроинициатора и полученного пост-полимера. Четкий сдвиг кривой в область более высоких молекулярных масс однозначно свидетельствует о том, что практически все полимерные цепи содержат на конце атом галогена и способны к реинициированию. Примечательно, что синтезированный пост-полимер имеет более узкое молекулярно-массовое распределение, чем исходный макроинициатор.

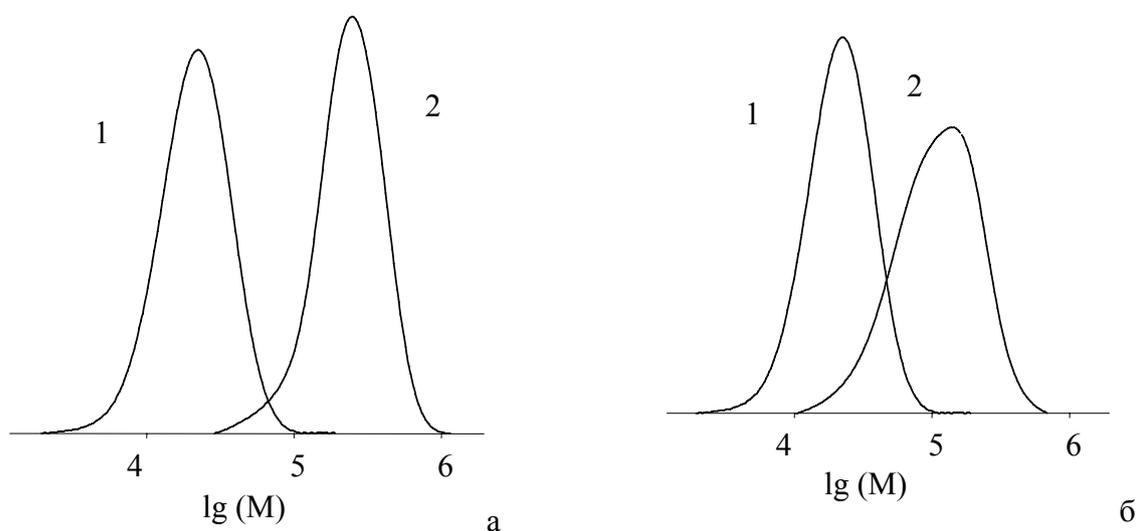


Рисунок 48. Сдвиг кривых молекулярно-массового распределения полимера, наблюдаемый при пост-полимеризации MMA (а, 1 – макроинициатор: $M_n=18\ 200$, $M_w/M_n=1,33$; 2 – пост-полимер: $M_n=207\ 000$, $M_w/M_n=1,29$) и блок-сополимеризации MMA со стиролом (б, 1 – макроинициатор: $M_n=18\ 200$, $M_w/M_n=1,33$; 2 – блок-сополимер: $M_n=85\ 000$, $M_w/M_n=1,57$)

Макроинициаторы на основе MMA были использованы и в синтезе блок-сополимеров со стиролом. Результаты экспериментов, приведенные на рисунке 48 б, свидетельствуют о том, что при добавлении к макроинициатору на основе полиММА стирола наблюдается полимеризация введенной порции винилового мономера. Анализ полученных в результате реакции полимерных образцов методом гель-проникающей хроматографии показал, что синтезированный полимер имеет отличные от макроинициатора молекулярно-массовые характеристики. В частности, мода, отвечающая блок-сополимеру, сдвинута относительно макроинициатора в область больших молекулярных масс. В то же время блок-сополимер характеризуется несколько большей полидисперсностью, чем исходный полиММА, что может быть связано с параллельно протекающей гомополимеризацией стирола за счет термического самоинициирования. Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что система на основе комплекса **2** и четыреххлористого углерода позволяет проводить полимеризацию MMA по механизму с переносом атома.

Проведенные исследования реакционной способности комплекса **2** показали, что рассматриваемый комплекс при взаимодействии с четыреххлористым углеродом при нагревании образует парамагнитные комплексы **5** и **6** [165]. По-видимому, указанные парамагнитные рутенакарбораны, образующиеся *in situ* из координационно-насыщенного комплекса **2**, и являются истинными катализаторами полимеризации. Приведенные в таблице 18 результаты свидетельствуют о том, что парамагнитные рутенакарбораны превосходят по

своей регулирующей способности исходный диамагнитный комплекс **2**. Это может быть связано с тем, что при использовании парамагнитных соединений рутения на стадии иницирования не протекают побочные реакции, которые наблюдаются в случае соединения **2**.

В результате проведения экспериментов было установлено, что полимеризация MMA в присутствии комплекса **6** протекает равномерно без автоускорения (рисунок 49), однако предложенная система позволяет довести процесс примерно лишь до 70% конверсии за 70 часов.

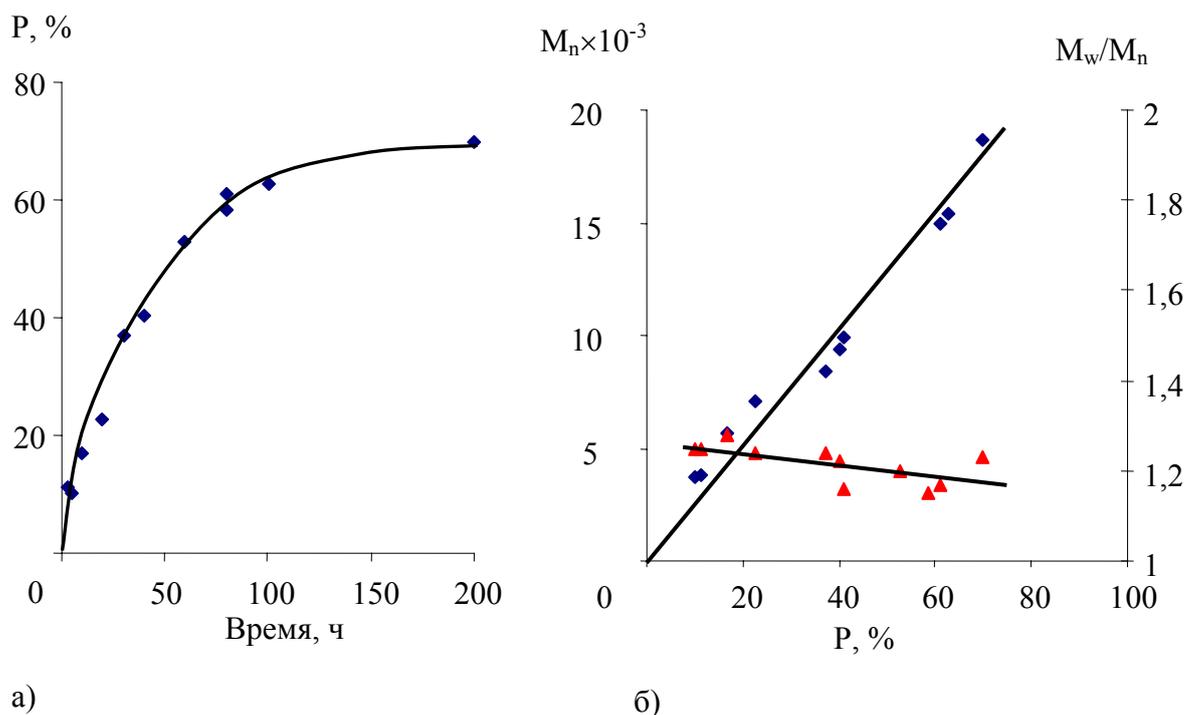


Рисунок 49. Полимеризация MMA в присутствии комплекса **6** при 80°C: а) зависимость конверсии от времени; б) зависимость M_n (♦) и параметра полидисперсности (▲) от конверсии. $[6]_0 = 0.125$ мол. %; $[CCl_4]_0 = 0.25$ мол. %

Наблюдаемое на рисунке 49 линейное возрастание молекулярной массы образцов полимеров с конверсией является подтверждением «живого» характера полимеризации. Коэффициенты полидисперсности синтезированных образцов находятся на уровне 1,2. При этом наиболее узкодисперсные полимеры ($M_w/M_n = 1,15$) получаются при степени превращения мономера на уровне 40-60%.

Примечательно, что возрастание молекулярной массы образцов происходит из нулевого значения, как это характерно для контролируемой радикальной полимеризации, отличительной чертой которой является одновременный ступенчатый рост всех полимерных цепей. В рассмотренном выше случае с комплексом **2** прямая линия зависимости ММ от конверсии при ее экстраполяции к времени, равному нулю, отсекает на оси ординат значение порядка 9 000 (см. рисунок 46). Данное различие хорошо согласуется с рассмотренными реакциями

комплекса **2** с четыреххлористым углеродом и результатами квантово-химического моделирования. По-видимому, радикальные процессы, протекающие на начальном этапе реакции параллельно с зарождением полимерных цепей, оказывают влияние на формирование макромолекул на начальной стадии превращения, что снижает степень контроля над процессом.

Для подтверждения контролируемого характера полимеризации нами были проведены эксперименты по пост-полимеризации ММА в присутствии комплекса **6** с использованием макроинициатора, полученного с тем же катализатором. Пост-полимеризация приводит к возрастанию молекулярной массы синтезированных образцов полиметилметакрилата. Так, на основе макроинициатора со значениями $M_n = 14\,900$ и $M_w/M_n = 1,17$ был получен пост-полимер со значением $M_n = 62\,100$. Примечательно, что коэффициент полидисперсности полученного образца (M_w/M_n) составил 1,15. Как отмечалось выше, сужение ММР характерно именно для процессов, протекающих в режиме «живых» цепей.

Еще одним весомым доказательством контролируемого характера полимеризации в присутствии рутенакарборанов служат результаты исследования строения синтезированных полимеров методом MALDI-TOF спектроскопии (рисунок 50).

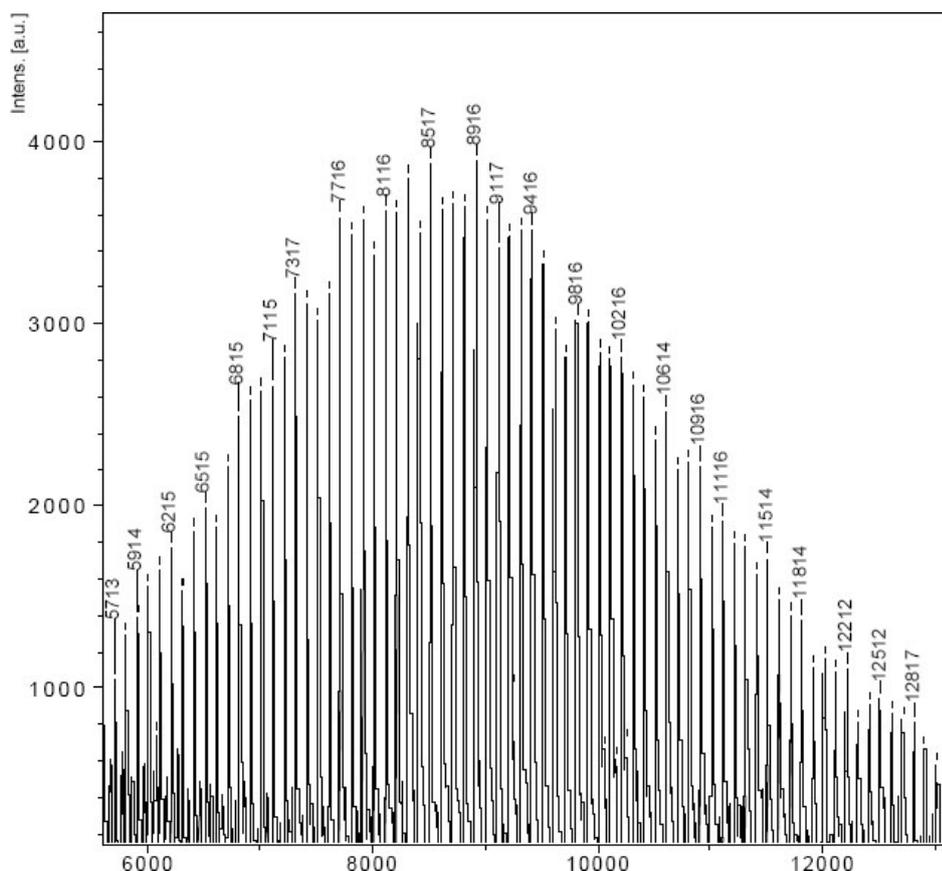


Рисунок 50. Масс-спектр полиММА, синтезированного при 80°C в присутствии комплекса **6** и CCl_4 .

На представленном спектре наблюдается лишь одна серия пиков, отстоящих друг от друга примерно на 100 а.е.м, что соответствует молекулярной массе молекулы мономера (ММА). Наличие лишь одной серии пиков указывает на отсутствие необратимых процессов обрыва цепи за счет реакций рекомбинации или диспропорционирования, сопутствующих полимеризации ММА по классическому радикальному механизму. Если предположить, что полимеризация ММА в указанных условиях действительно протекает по механизму АТРР, то масса иона, образовавшегося при ионизации, должна складываться из массы CCl_3 -группы, находящейся в «голове» макромолекулы, массы атома хлора на втором конце спящей цепи, массы мономерных единиц (звеньев) и массы иона лития, используемого для ионизации. Так, например, для макромолекулы из 84 звеньев мономера ($\text{MM}=100$) значение молекулярной массы должно составить:

$$35.5 \cdot 3 + 12 + 84 \cdot 100 + 35.5 + 7 = 8561$$

В то же время в спектре отсутствует пик, соответствующий иону с заданным значением отношения массы к заряду. Ближайшим к данному значению является пик с $m/z=8517$. Разница между расчетной и экспериментально наблюдаемой величиной составляет 44 а.е.м, что очень близко к значению 42,5, соответствующему молярной массе хлорида лития. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при лазерном возбуждении макромолекулы претерпевают отрыв атома хлора, находящийся на конце макромолекулы, что довольно часто наблюдается для полимеров, полученных по механизму АТРР [217]. Наличие на конце полимерной цепи атома галогена подтверждает протекание процесса по механизму контролируемой полимеризации с переносом атома и согласуется с установленной возможностью использования полученных полимеров в качестве макроинициаторов.

Особый интерес в плане выяснения механизма полимеризации ММА в присутствии комплекса **6** и CCl_4 представляло выделение рутениевого катализатора после реакции и его анализ. С этой целью маточный раствор, полученный после высаживания образцов полиММА и содержащий растворенный комплекс рутения, был упарен на роторном испарителе при пониженном давлении и температуре не выше 30 °С. Из полученного твердого остатка путем препаративной колоночной хроматографии на силикагеле и последующей кристаллизации из смеси CH_2Cl_2 -*n*-гексан был выделен твердый кристаллический продукт красного цвета. Судя по данным анализа, проведенного методами ВЭЖХ, МАЛДИ МС и ЭПР-спектроскопии, указанное вещество представляло собой исходный комплекс **6**.

В совокупности указанные факты позволяют предположить, что соединение **6** выступает в роли катализатора, а сам процесс полимеризации ММА с его участием протекает в режиме «живых» цепей.

На основании полученных результатов по полимеризации ММА в присутствии комплекса **6** можно сделать вывод о том, что именно 17-электронные парамагнитные комплексы рутения с *орто*-фениленциклоборированной связкой между карборановым и дифосфиновым лигандом являются наиболее перспективными катализаторами для контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. Для подтверждения данного предположения нами была изучена полимеризация ММА в присутствии комплексов **8** и **4**, которые также являются парамагнитными и имеют в своей структуре *орто*-фениленциклоборированные фрагменты.

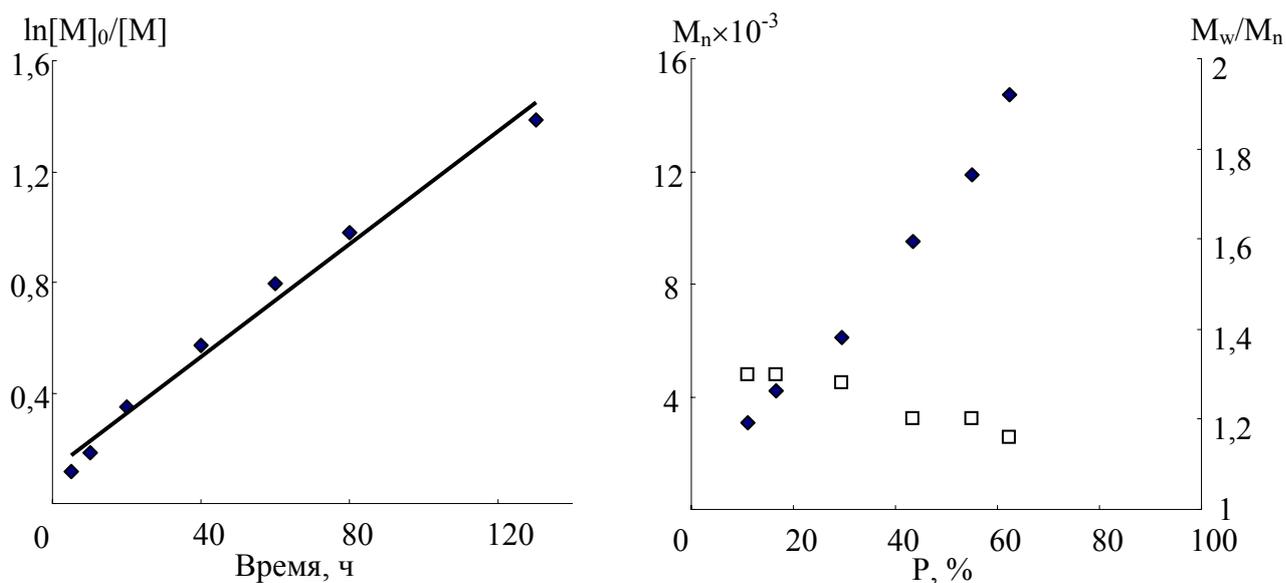


Рисунок 51. Полимеризация метилметакрилата при 80°C в присутствии комплекса **8**. а) Зависимости конверсии от времени в полулогарифмических координатах; б) зависимость M_n (♦) и параметра полидисперсности (■) от конверсии. $[8]_0 = 0.125$ мол. %.; $[CCl_4]_0 = 0.25$ мол. %.

Полимеризация ММА под действием соединения **8**, отличающегося от комплекса **6** наличием двух *орто*-фениленциклоборированных фрагментов в его структуре, протекает аналогично рассмотренному выше примеру. На рисунке 51 приведены построенная в полулогарифмических координатах кинетическая зависимость, а также зависимости молекулярно-массовых характеристик от конверсии. Линейный характер зависимости на рисунке 51а говорит о постоянном числе активных центров полимеризации в течение времени, что характерно для протекания процессов в контролируемом режиме. Наблюдается линейное увеличение молекулярной массы полимера с конверсией и сужение молекулярно-массового распределения. В целом, молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров совпадают с таковыми для образцов, синтезированных в присутствии комплекса **6**. Таким образом, наличие второго *орто*-фениленциклоборированного фрагмента в структуре

металлакарборана практически не сказывается на эффективности катализатора в процессе полимеризации ММА.

На рисунке 52 приведены зависимости конверсии мономера от времени и молекулярной массы синтезированного полимера от конверсии, полученные для полимеризации ММА в присутствии соединения **4**. Из представленных данных видно, что, как и в случае рассмотренного выше соединения **6**, процесс полимеризации ММА протекает равномерно, однако также «запределивается» на уровне 60% конверсии. Наблюдаемый линейный рост молекулярной массы образцов с конверсией однозначно свидетельствует о контролируемом характере полимеризации. Причем, как и в случае ранее рассмотренных примеров соединений **6** и **8**, рост молекулярной массы начинается со значения, близкого к нулевому.

Примечательно, что с возрастанием степени превращения наблюдается уменьшение коэффициентов полидисперсности синтезируемых полимеров. Однако следует отметить, что в целом значения M_w/M_n полученных образцов несколько выше, чем для полимеров, синтезированных в присутствии ранее рассмотренных комплексов **6** и **8**. Данный факт можно объяснить исходя из особенностей строения рассматриваемых соединений. Комплекс **4** является производным 1,2-дизамещенного карборана, тогда как **6** и **8** имеют в своей структуре незамещенный карборановый лиганд. По-видимому, метильные заместители при атоме углерода экранируют центральный атом металла и затрудняют подход полимерного радикала на стадиях реинициирования и обратимого обрыва цепи.

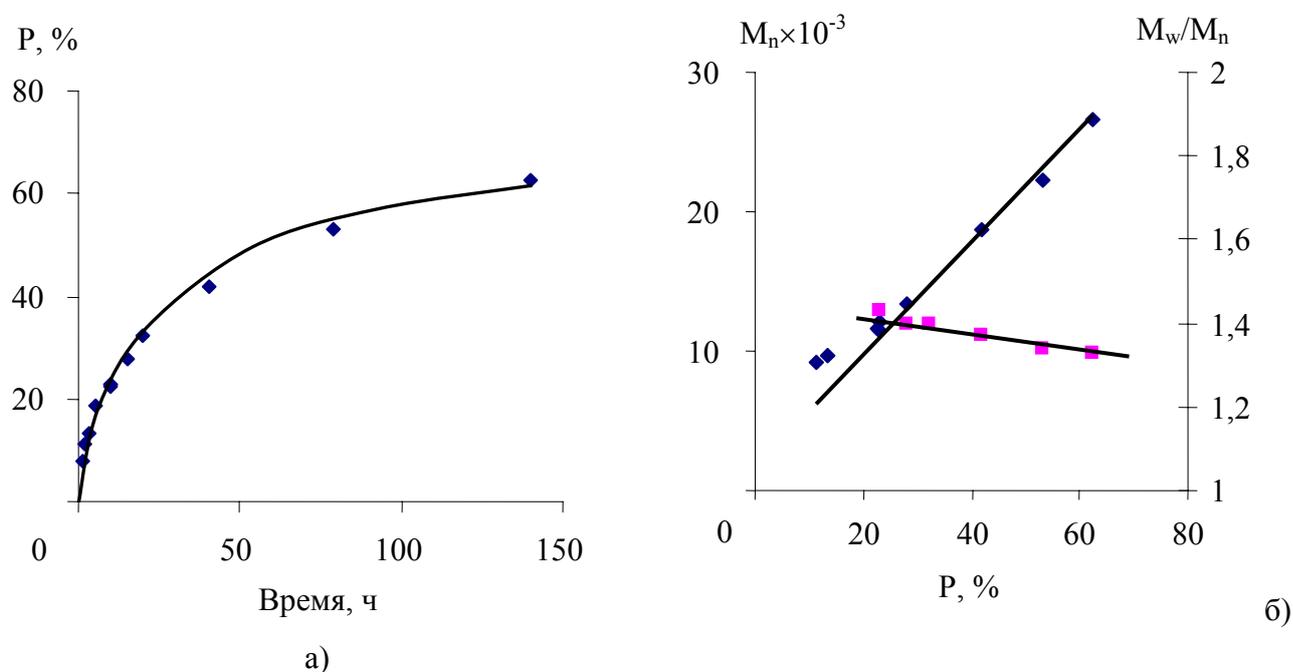


Рисунок 52. Полимеризация метилметакрилата при 80°C в присутствии комплекса **4**: а) зависимость конверсии от времени; б) зависимость M_n (♦) и параметра полидисперсности (■) от конверсии. $[4]_0 = 0.125$ мол. %; $[CCl_4]_0 = 0.25$ мол. %

Для подтверждения контролируемого характера полимеризации под действием комплекса **4** были проведены эксперименты по реиницированию полимеризации. Установлено, что при введении к выделенному макроинициатору, очищенному от следов катализатора путем многократного переосаждения, свежей порции ММА возможно осуществление пост-полимеризации, а введение стирола позволяет проводить синтез блок-сополимеров.

На рисунке 53 приведены кривые молекулярно-массового распределения образцов пост-полимера, блок-сополимера со стиролом и исходного макроинициатора. Как следует из приведенных данных, полиММА, полученный в присутствии катализатора **4**, способен выступать в качестве макроинициатора как при пост-полимеризации ММА, так и в синтезе его блок-сополимеров со стиролом.

Как и в случае полимеризации ММА с использованием соединения **6**, катализатор **4** был выделен из маточного раствора после высаживания полимера и очищен методом колоночной хроматографии. Судя по результатам анализа полученного продукта, проведенного методом ВЭЖХ на колонке с силикагелем, он соответствует исходному комплексу **4**.

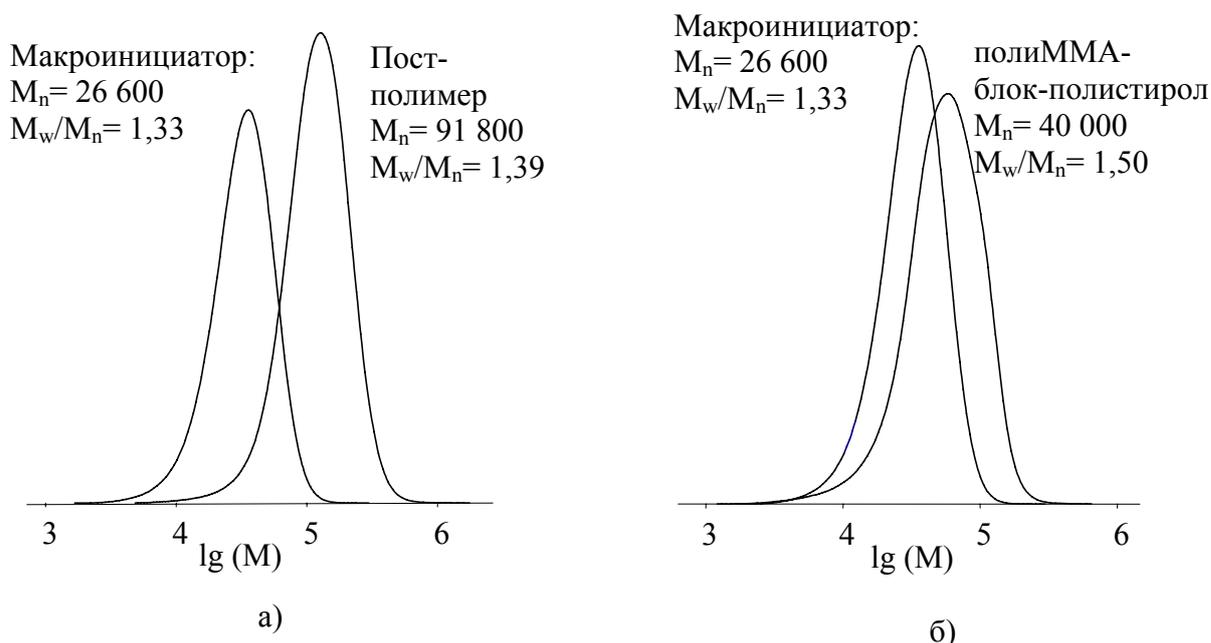


Рисунок 53. Кривые молекулярно-массового распределения исходного макроинициатора и полученного пост-полимера (а) и блок-сополимера полиММА со стиролом (б)

Таким образом, на основании результатов проведенных экспериментов, в частности: линейного возрастания молекулярной массы полимера с конверсией, относительно низкой полидисперсности синтезированных образцов, возможности получения пост- и блок-сополимеров, а также количественному выделению комплексов по окончании реакции и их

последующей активности в процессах синтеза полиММА, можно сделать однозначный вывод о том, что *орто*-фениленциклоборированные комплексы рутения являются катализаторами контролируемой радикальной полимеризации ММА, протекающей по механизму АТРР.

2.7. Высокоэффективные каталитические системы для контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата на основе карборановых комплексов рутения и аминов

Нами установлено, что системы на основе карборановых комплексов рутения проявляют активность в полимеризации ММА и стирола по механизму с переносом атома. Следует отметить, что одним из недостатков рассматриваемых систем, как и катализаторов для контролируемой радикальной полимеризации в целом является относительно низкая (по сравнению с классической радикальной полимеризацией) скорость процесса. Несомненно, что увеличение скорости радикальной полимеризации по механизму «живых» цепей при сохранении высокой степени контроля над молекулярно-массовым распределением является чрезвычайно актуальной задачей, имеющей важное практическое значение.

2.7.1. Амины как активаторы контролируемой радикальной полимеризации под действием рутенакарборанов

В работах [82, 149, 218] показано, что одним из способов увеличения скорости полимеризации по механизму АТРР, катализируемой комплексами рутения, является введение в систему добавок алифатических аминов. В этой связи представилось интересным изучить влияние аминов на полимеризацию ММА, катализируемую карборановыми комплексами рутения..

Нами установлено [219, 220], что введение добавок алифатических аминов (триэтиламина и *трет*-бутиламина) существенно ускоряет полимеризацию ММА в присутствии рутенакарборанов и позволяет уменьшить время достижения предельной конверсии, а в ряде случаев приводит к увеличению максимального выхода полимера (таблица 21). Следует отметить, что такая тенденция наблюдается как в присутствии систем на основе *клозо*-, так и *экзо-нидо*-рутенакарборанов. Использование *трет*-бутиламина как наиболее эффективной активирующей добавки практически во всех случаях обеспечивало достижение конверсии мономера, близкой к 100%, менее чем за 2,5 часа.

Таблица 21. Влияние аминов на степень превращения мономера при полимеризации ММА в присутствии карборановых комплексов рутения и четыреххлористого углерода Температура реакции 80°C. Концентрация комплекса 2 - 0,125 мол.%, CCl₄ – 0,25 мол.%, амина – 0,50 мол.%

Комплекс	Условия синтеза					
	без добавки амина		с добавкой триэтиламина		с добавкой <i>трет</i> -бутиламина	
	Время, мин	Конверсия, %	Время, мин	Конверсия, %	Время, мин	Конверсия, %
1	2700	88	370	87	140	97
2	6600	83	830	97	140	97
3	12000	39	370	91	140	95
4	6600	70	490	69	490	99
9	540	74	370	91	140	99
36	4800	98	140	89	140	99

Исключительно важно с практической точки зрения, что введение аминов в полимеризационную систему существенно влияет не только на скорость полимеризации и выход полимера, но и на молекулярно-массовые характеристики синтезированных образцов (табл. 22). Наибольший эффект наблюдается при использовании в качестве катализаторов *экзо-нидо*-рутенакарборанов. Как следует из представленных выше данных, образцы полиММА, синтезированные с участием рутенакарборанов **36** и **9** в отсутствие аминов, характеризуются относительно высокими для процессов «живой» полимеризации значениями коэффициентов полидисперсности. Это свидетельствует о недостаточной степени контроля над полимеризацией. Использование аминов в качестве активаторов для комплексов **9** и **36** существенно уменьшает время полимеризации и делает значительно более узким молекулярно-массовое распределение (табл. 22). Одновременно уменьшаются абсолютные значения ММ полученных полимеров. Таким образом, использование аминов повышает эффективность *экзо-нидо*-рутенакарборанов в процессах контролируемой радикальной полимеризации.

Таблица 22. Молекулярно-массовые характеристики образцов полиММА, полученных в присутствии карборановых комплексов рутения, четыреххлористого углерода и аминов. Температура проведения полимеризации 80 °С. Концентрация комплекса **2** - 0,125 мол.%, CCl₄ – 0,25 мол.%, амина – 0,50 мол.%

Комплекс	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Без добавки амина				
1	88	36,2	58,9	1,62
2	83	26,8	33,6	1,25
3	39	17,6	21,7	1,23
4	70	41,9	57,4	1,37
9	74	104,9	279,7	2,67
36	98	51,9	100,2	1,93
В присутствии триэтиламина				
1	87	34,8	54,5	1,57
2	97	26,5	38,0	1,44
3	91	24,9	32,3	1,30
4	69	29,9	43,7	1,46
9	91	38,6	60,4	1,56
36	89	29,9	45,4	1,52
В присутствии <i>трет</i> -бутиламина				
1	97	40,5	68,9	1,70
2	97	19,2	25,9	1,35
3	95	18,3	23,6	1,29
4	99	35,8	53,5	1,50
9	99	37,6	56,8	1,51
36	99	36,8	57,0	1,55

Совместное использование аминов и *клозо*-рутенакарборанов в каталитическом синтезе полиММА приводит к незначительному уширению кривых молекулярно-массового распределения образцов по сравнению с полимерами, синтезированными без добавок азотсодержащих соединений. Однако, коэффициенты полидисперсности большинства образцов имеют значения, не превышающие 1.5, что свидетельствует в пользу контролируемого характера процесса. Следует отметить, что наиболее узкодисперсные полимеры были получены

при использовании в качестве катализаторов комплексов **3** и **2**, которые, как указывалось выше, являются высокоэффективными регуляторами роста цепи и в отсутствие аминов.

На примере *клозо*-рутенакарборанов было показано, что возможность контроля молекулярно-массового распределения зависит от стерических факторов. Сравнение кривых ММР образцов полиММА, полученных в присутствии соединений **1** и **2**, свидетельствует о том, что связывание фосфиновых лигандов метиленовыми фрагментами, вероятно, создает наиболее благоприятные со стерической точки зрения условия для контроля роста полимерной цепи.

Следует особо отметить влияние аминов на полимеризацию в присутствии 17-электронных парамагнитных комплексов. В отсутствие азотсодержащих добавок процесс протекает очень медленно и останавливается на низких степенях превращения. Это особенно заметно на примере соединения **3**, в присутствии которого предельная конверсия не превышает 40%. При полимеризации с участием аминов и рутенакарборана **3** степень превращения ММА приближается к 100%, причем этот показатель достигается за очень короткое время (чуть более 2 часов). Особенно примечательно, что молекулярно-массовое распределение полимеров, полученных в присутствии комплекса **3**, остается весьма узким ($M_w/M_n < 1,3$).

Подтверждением «живого» характера полимеризации ММА с участием исследуемых аминов и рутенакарборанов служат линейная зависимость $\ln([M]_0/[M])$ от времени реакции, приведенная на рисунке 54, а также линейный рост ММ полимера с конверсией (см. рисунок 55). Кроме того, сравнение кривых молекулярно-массового распределения, полученных методом гель-проникающей хроматографии, свидетельствует о том, что с ростом степени превращения мономера происходит смещение моды в высокомолекулярную область и сужение молекулярно-массового распределения, отраженное на рисунке 56 и характерное именно для процессов контролируемой радикальной полимеризации [37-39].

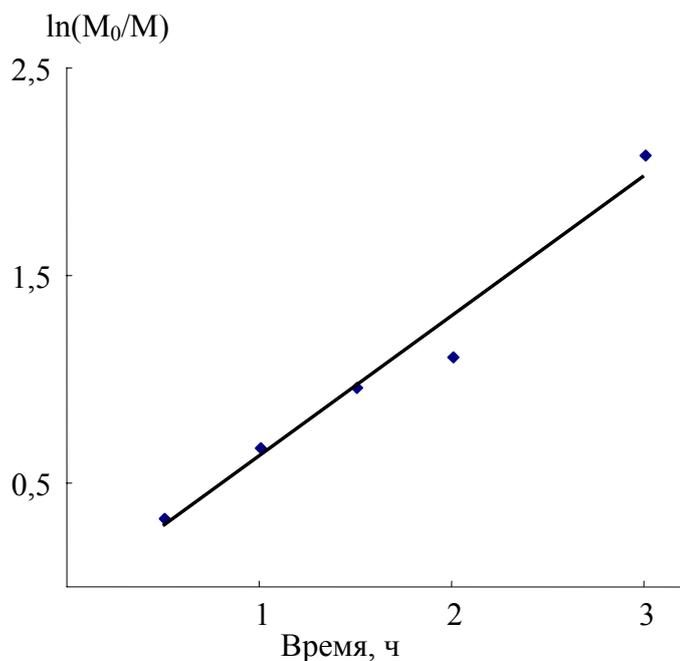


Рисунок 54. Зависимость $\ln([M]_0/[M])$ от времени полимеризации ММА в присутствии комплекса **2**, CCl_4 и *трет*-бутиламина при 80°C . Концентрация комплекса **2** - 0,125 мол.%, CCl_4 – 0,25 мол.%, амина – 0,50 мол.%

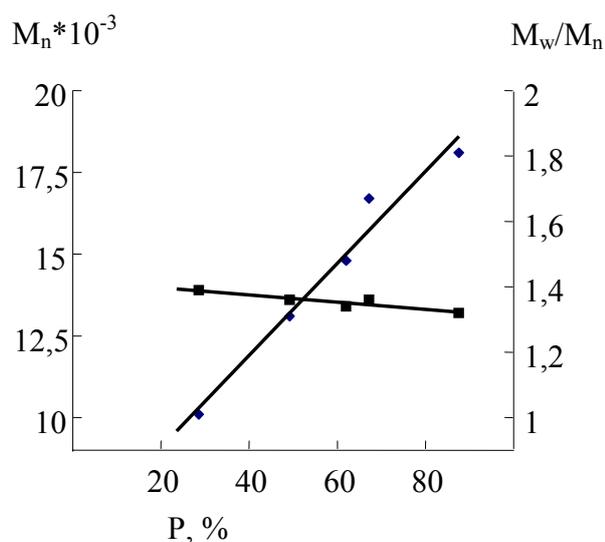


Рисунок 55. Зависимость среднечисленной молекулярной массы M_n (♦) и коэффициентов полидисперсности (M_w/M_n) (■) образцов полиММА, синтезированных в присутствии комплекса **2**, CCl_4 и *трет*-бутиламина при 80°C от конверсии мономера. Концентрация комплекса **2** - 0,125 мол.%, CCl_4 – 0,25 мол.%, амина – 0,50 мол.%

Другим доказательством реализации механизма «живых» цепей в присутствии аминов и карборановых комплексов рутения являются результаты опытов по пост-полимеризации ММА с участием каталитической системы на основе рутенакарборана **2** и *трет*-бутиламина. В

качестве инициатора применяли предварительно очищенный от следов катализатора и высушенный полиММА, полученный в описанных выше условиях ($M_n=13\ 100$, $M_w/M_n = 1,36$). Установлено, что после добавления к макроинициатору (полиММА) новой порции мономера, металлокарборана **2** и амина процесс полимеризации возобновляется. При этом наблюдается смещение моды синтезированного пост-полимера в высокомолекулярную область (см. рисунок 56).

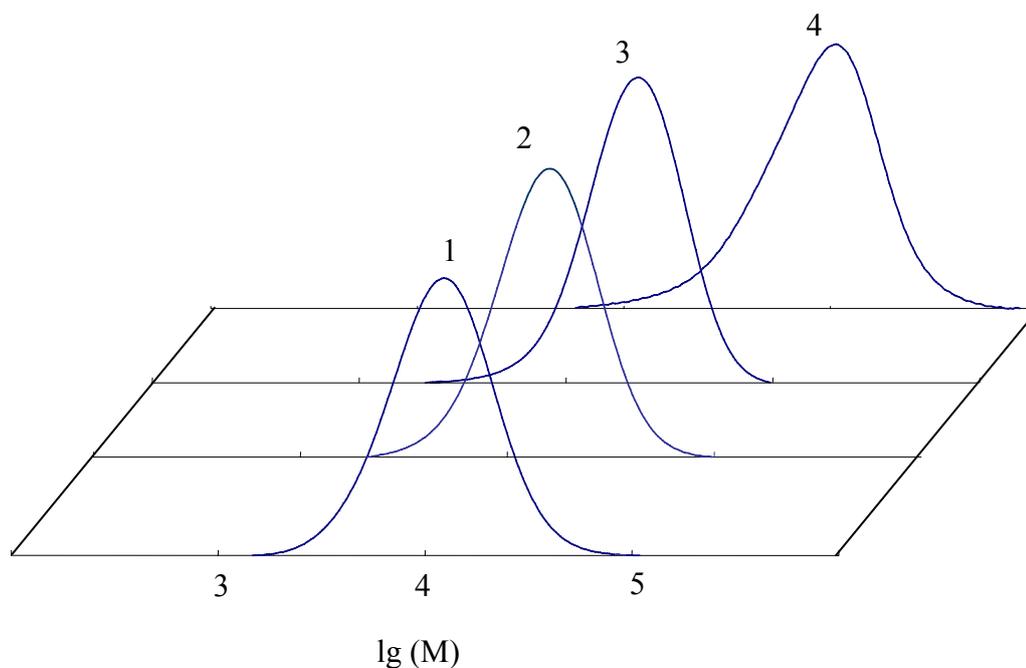


Рисунок 56. Кривые ММР образцов полиММА, синтезированных в присутствии комплекса **2**, CCl_4 и *трет*-бутиламина при $80^\circ C$. Концентрация комплекса **2** - 0,125 мол.%, CCl_4 – 0,25 мол.%, амина – 0,50 мол.%

Конверсия (%): 28,6 (1), 49,2 (2), 87,6 (3); пост-полимер (4).

$M_n = 10\ 100$ (1), 13 100 (2), 18 100 (3), 69 300 (4).

$M_w/M_n = 1,39$ (1), 1,36 (2), 1,34 (3), 1,54 (4)

Следует отметить, что коэффициенты полидисперности образцов полиММА, синтезированных в присутствии исследуемых рутенакарборанов и аминов (таблица 21), в ряде случаев являются достаточно высокими и несколько превышают значение $M_w/M_n = 1,5$. Вместе с тем, указанные значения M_w/M_n существенно ниже соответствующих параметров полиММА, образующегося при классической радикальной полимеризации в том же температурном интервале с участием пероксидов или азосоединений как инициаторов ($M_w/M_n > 2$) [25], и практически совпадают с коэффициентами полидисперности образцов, полученных при синтезе макромолекул в режиме «живых цепей» в присутствии других комплексов рутения, причем при существенно меньшей скорости процесса и предельной конверсии [221].

На примере карборановых комплексов рутения **2-4**, имеющих *клозо*-строение, была проведена оценка влияния соотношения между концентрациями амина и рутенакарборанов на закономерности синтеза полимеров. Как следует из полученных данных, представленных в таблице 23, изменение концентрации амина в диапазоне от 0,125 мол.% (что эквивалентно содержанию рутенакарборана в мономерной смеси) до 0,500 мол.% практически не влияет на скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезированных макромолекул. В пределах ошибки эксперимента коэффициенты полидисперсности, являющиеся одним из основных критериев степени контроля процесса полимеризации, фактически не изменяются при любой концентрации амина в указанном диапазоне. Полученные данные в совокупности с абсолютными значениями молекулярных масс образцов, синтезированных при различных концентрациях амина, косвенно свидетельствуют о том, что в обсуждаемых процессах амин фактически не участвует в стадии передачи цепи. В пользу такого заключения свидетельствует и тот факт, что как первичный амин (*трет*-бутиламин), который содержит в своем составе подвижные атомы водорода при атоме азота, обеспечивающие высокую константу скорости передачи цепи, так и третичный амин (триэтиламин), не имеющий подвижных атомов водорода, оказывают практически одинаковое влияние на процесс полимеризации ММА в присутствии рутенакарборанов.

Таблица 23. Влияние концентрации *трет*-бутиламина на конверсию и молекулярно-массовые характеристики полиММА. Температура реакции 80°C; время синтеза 2 часа; концентрация (мол.%): рутенакарборана – 0,125, CCl₄ – 0,25

Комплекс	Концентрация амина, мол.%								
	0,125			0,250			0,500		
	P, %	M _n ×10 ⁻³	M _w /M _n	P, %	M _n ×10 ⁻³	M _w /M _n	P, %	M _n ×10 ⁻³	M _w /M _n
2	67	19,6	1,38	71	18,4	1,36	67	16,7	1,36
3	77	18,6	1,33	84	18,2	1,33	79	19,0	1,32
4	31	18,0	1,64	36	19,4	1,61	30	15,2	1,57

Результаты проведенных исследований реакции парамагнитных рутенакарборанов с аминами, описанные в главе 2 диссертации, в совокупности с результатами экспериментов по полимеризации позволяют сделать вывод о том, что роль амина в рассматриваемых системах заключается в восстановлении комплекса рутения до двухвалентного состояния. При этом активный комплекс, ответственный за генерирование радикалов, инициирующих полимеризацию, и контролируемый синтез макромолекул, формируется непосредственно в

процессе синтеза полимеров (*in situ*). В дальнейшем он достаточно быстро вступает в реакцию с CCl_4 и мономером по описанной выше схеме 7, обеспечивая получение полиММА с относительно низкой полидисперсностью. Таким образом, в данном случае процесс полимеризации протекает по механизму АGET ATRP [126-128, 145].

В целом, приведенные данные однозначно свидетельствуют о том, что использование композиций на основе рутенакарборанов в сочетании с аминами в присутствии четыреххлористого углерода позволяет существенно повысить эффективность карборановых комплексов рутения в процессах контролируемого синтеза макромолекул и получать полимеры, характеризующиеся относительно низкой полидисперсностью, с исключительно высокими для процессов контролируемой радикальной полимеризации скоростями и конверсией, близкой к 100%.

2.7.2. Исследование влияния компонентов металлокомплексной каталитической системы на основе рутенакарборанов и аминов на полимеризацию метилметакрилата

Результаты проведенных нами экспериментов по полимеризации ММА в присутствии карборановых комплексов рутения показали, что парамагнитные рутенакарбораны с *орто*-фениленциклоборированными фрагментами являются наиболее предпочтительными катализаторами контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. В тоже время полимеризация с их использованием протекает с относительно низкой по сравнению с классической радикальной полимеризацией скоростью. Другим недостатком использования рассматриваемых систем является затухание процесса полимеризации на уровне 60-70% конверсии.

Использование аминов в качестве активаторов полимеризации позволило увеличить скорость протекания полимеризации, а также добиться более высоких конечных степеней превращения мономера. Приведенные на рисунке 57 зависимости конверсии мономера от времени при полимеризации ММА под действием системы на основе комплекса **6** и *трет.*-бутиламина свидетельствует о том, что применение амина позволяет существенно увеличить скорость полимеризации при сохранении высокой степени контроля над процессом. Полимеризация ММА в присутствии рассматриваемой каталитической системы протекает равномерно с высокой скоростью вплоть до высоких степеней превращения. Наблюдается рост молекулярной массы образцов с конверсией и снижение коэффициента полидисперсности. Примечательно, что использование данной системы позволяет увеличить скорость полимеризации на порядок при сохранении весьма узкого молекулярно-массового распределения ($M_w/M_n < 1.2$). Как известно [145], существенным недостатком контролируемой радикальной полимеризации в присутствии комплексных соединений переходных металлов,

сдерживающим ее практическое применение в промышленности, является загрязнение полученных образцов металлосодержащим катализатором и, как следствие, необходимость последующей очистки от него полимера. Одним из путей снижения отрицательного эффекта, связанного с использованием металлокомплексов для регулирования полимеризационных процессов, может служить разработка высокоэффективных систем, способных контролировать процесс при введении в систему в небольших количествах. Снижение концентрации вводимого катализатора помимо экологической составляющей имеет важный экономический аспект, поскольку позволяет экономить дорогостоящие металлокомплексные соединения.

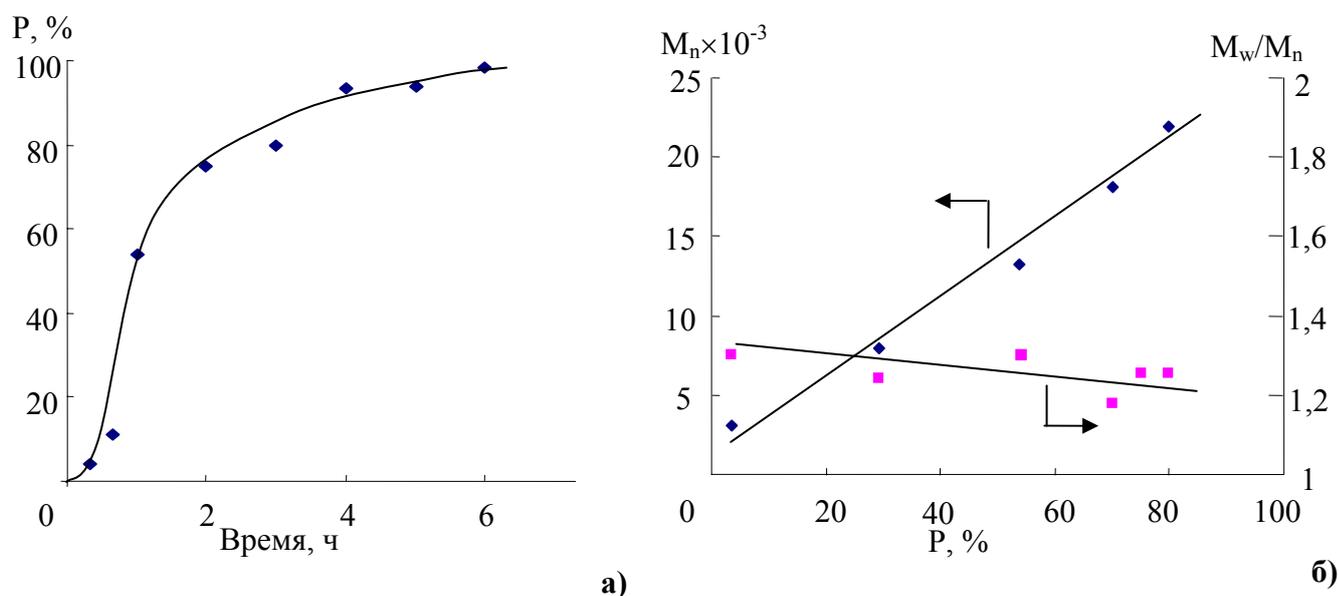


Рисунок 57. Полимеризация ММА в присутствии комплекса **6** и трет-бутиламина: а) зависимость конверсии от времени; б) зависимость молекулярной массы и полидисперсности образцов от конверсии. Концентрация комплекса **6** – 0,125 мол.%, CCl_4 – 0,25 мол.%, амина – 0,05 мол.%

Результаты проведенных нами исследований показали, что введение аминов в качестве активаторов к карборановым комплексам рутения позволяет проводить контролируемую полимеризацию даже при снижении концентрации катализатора на порядок - до 0.01 мол.%. Однако по сравнению с использованием более высоких концентраций металлокомплекса скорость процесса в этом случае несколько снижается. Например, в случае катализатора **6** конверсия ММА за 100 часов не превышала 60% (рисунок 58,а). В то же время коэффициенты полидисперсности образцов, полученных в этих условиях, находится на уровне 1.3-1.6 (рисунок 58,б). При этом наблюдается снижение коэффициента полидисперсности и рост молекулярной массы ПММА с конверсией, что характерно для процессов полимеризации, протекающих в режиме «живых» цепей.

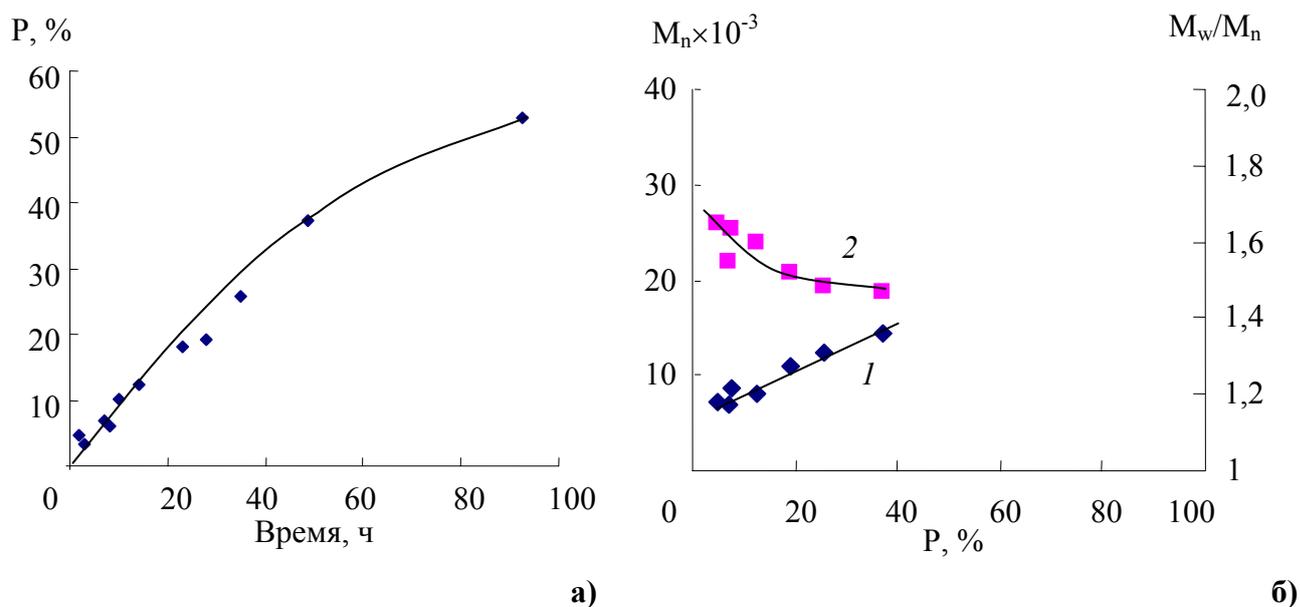


Рисунок 58. Полимеризация ММА в присутствии комплекса **6** и *трет*-бутиламина: а) зависимость конверсии от времени; б) зависимость молекулярной массы (1) и полидисперсности (2) образцов от конверсии. Концентрация комплекса **6** – 0,01 мол.%, CCl_4 – 0,25 мол.%, амина – 0,05 мол.%

Таким образом, использование системы на основе парамагнитных рутенакарборанов и аминов позволят проводить контролируемый синтез полимеров при использовании низких концентраций катализатора.

Для установления взаимосвязи между строением амина и его активирующей способностью, а также определения наиболее эффективного активатора полимеризации были проведены эксперименты по полимеризации метилметакрилата под действием системы на основе комплекса **6** и различных аминов. Полученные результаты, сведенные в таблице 24, свидетельствуют о том, что различные по своей природе алифатические и ароматические амины способны активировать полимеризацию ММА, протекающую под действием систем на основе комплекса **6** при 80°C и позволяют проводить ее до глубоких конверсий мономера [222].

Таблица 24. Результаты полимеризации ММА в присутствии рутенакарборана **6** и различных аминов. Концентрации: $[CCl_4]_0=0.25$ мол.%, $[комплекс \mathbf{6}]_0 = 0.01$ мол.%, $[амин]_0 = 0.04$ мол.%. $T=80^\circ C$

Амин	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$ [г/моль]	M_w/M_n
—	135	24,1	73,1	1,80
t-BuNH ₂	90	52,8	22,4	1,35
i-PrNH ₂	25	81,8	32,1	1,34
Et ₂ NH	40	84,9	34,9	1,31
Et ₃ N	50	83,1	36,3	1,38
Bu ₃ N	60	84,3	31,1	1,38
(Ph) ₂ NH	80	43,0	23,8	1,50
C ₅ H ₅ N	80	53,0	32,3	1,50
CH ₃ NPh ₂	80	41,0	25,9	1,52

Анализ представленных данных свидетельствует об отличиях в способности ароматических и алифатических аминов выступать в качестве активаторов радикальной полимеризации ММА в присутствии металлокомплексов. Наиболее эффективными активаторами полимеризации, позволяющими получать полимеры с высокой скоростью и проводить процесс до глубоких конверсий, являются алифатические амины. Следует отметить, что в их присутствии удается добиться и более высокой степени контроля над процессом. В случае использования ароматических аминов – дифениламина и метилдифениламина, а также пиридина, выход полимера за заданное время снижается, а сами образцы характеризуются более высокими коэффициентами полидисперсности.

Коэффициент полидисперсности полимерных образцов, синтезированных в присутствии алифатических аминов, не превышает 1.4, что характерно для полимеров, полученных в контролируемом режиме. В то же время в отсутствие аминов скорость полимеризации ММА является достаточно низкой, а процесс приводит к получению полимеров с более широким молекулярно-массовым распределением. Полученные результаты также свидетельствуют о том, что активирующее влияние амина в значительной степени определяется его строением и разветвленностью. В частности, в зависимости от строения амина (первичный, вторичный или третичный) изменяется время достижения высоких (выше 80%) степеней превращения мономера. Наиболее сильное активирующее влияние наблюдается при использовании в качестве активатора первичного амина (изопропиламина), тогда как в случае третичного амина (трибутиламина) наблюдается наименьший ускоряющий эффект. Вторичный амин

(диэтиламин) занимает промежуточное положение в ряду активаторов полимеризации. Сравнение активирующей способности двух первичных аминов: изопропиламина и *трет.*-бутиламина свидетельствует о том, что последний характеризуется более низкой активирующей способностью. По-видимому, это связано с наличием в его структуре более объемной *трет.*-бутильной группы, затрудняющей взаимодействие с рутенакарборановым катализатором.

Кинетические зависимости полимеризации ММА в присутствии изучаемых систем, построенные в координатах: логарифм отношения текущей концентрации мономера к начальной концентрации $\ln([M]_0/[M])$ от времени, приведены на рисунке 59. Рассматриваемые зависимости являются линейными, что свидетельствует о постоянстве числа активных центров, на которых протекает полимеризация, и характерно для процессов контролируемой радикальной полимеризации. При этом наибольшая скорость полимеризации наблюдается при использовании в качестве активатора изопропиламина, тогда как вторичные и третичные, а также ароматические амины, характеризуются более низкой скоростью протекания процесса.

Различное активирующее влияние исследованных аминов может быть обусловлено стерическими факторами. Выше было показано, что карборановые комплексы рутения взаимодействуют с аминами с образованием 16-электронных частиц, участвующих в переносе атома галогена при протекании полимеризации. Таким образом, эффективность использования того или иного активатора будет определяться его способностью взаимодействовать с металлакарборановым катализатором. Такое взаимодействие в случае менее затрудненного изопропиламина протекает легче, чем в случае стерически перегруженных третичных аминов, имеющих три заместителя у атома азота, например, трибутиламина. Данное предположение подтверждается тем, что пространственно затрудненный трибутиламин с более объемными алкильными радикалами оказывает менее активное воздействие на металлокомплексный катализатор, чем более компактный триэтиламин. В случае ароматических аминов необходимо учитывать, что их основность существенно ниже по сравнению с алифатическими аналогами, так как свободная электронная пара атома азота вступает в сопряжение с π -системой ароматического ядра, тем самым снижая электронную плотность на атоме азота и затрудняя взаимодействие амина с металлакарбораном.

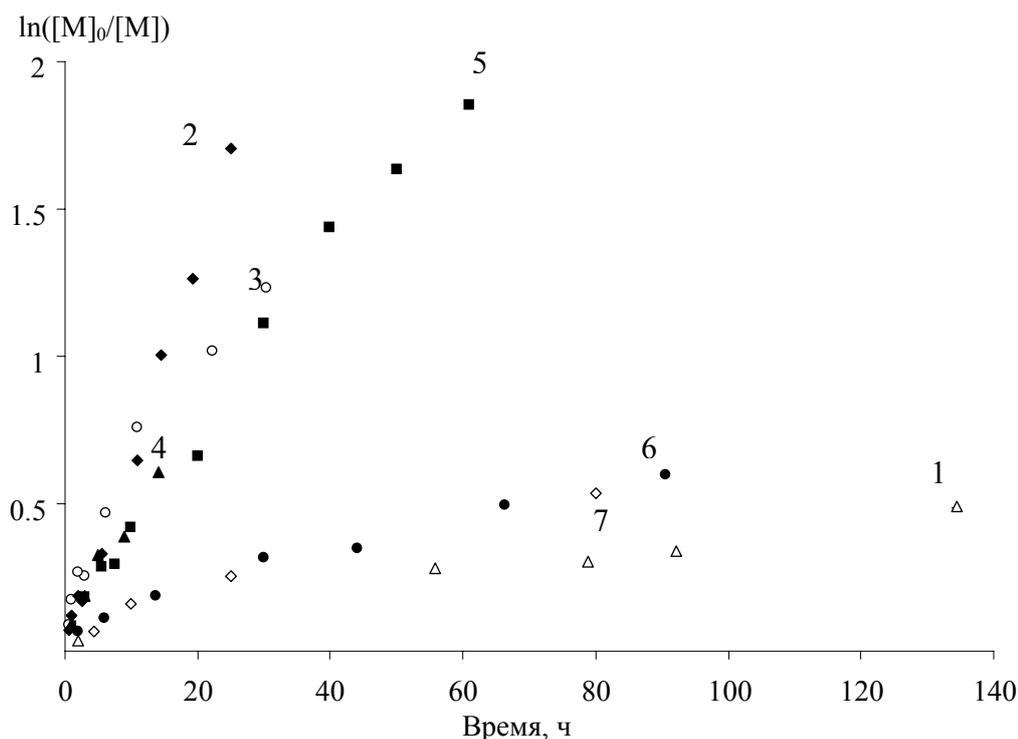


Рисунок 59. Кинетические зависимости полимеризации ММА под действием комплекса **6** без амина (1) и в присутствии различных аминов. Концентрации компонентов: $[CCl_4]_0 = 0.25$ мол.%, $[амин]_0 = 0,04$ мол.%; $[6]_0 = 0,01$ мол.%. $T = 80^\circ C$. Амины: $i\text{-PrNH}_2$ (2), Et_2NH (3), Et_3N (4), Bu_3N (5), Ph_2NH (6), CH_3NPh_2 (7)

Важной характеристикой контролируемой радикальной полимеризации, протекающей по механизму с переносом атома, является линейное увеличение молекулярной массы образцов по мере роста степени превращения мономера. На рисунке 60 приведены подобные зависимости для рассмотренных систем на основе комплекса **6** и различных аминов. Полимеризация ММА в присутствии изучаемых систем протекает в контролируемом режиме и сопровождается линейным увеличением молекулярной массы полимера с возрастанием конверсии мономера. При этом значения среднечисленной молекулярной массы хорошо согласуются со значениями, теоретически рассчитанными из предположения, что одна молекула инициатора генерирует одну полимерную цепь. Коэффициенты полидисперсности образцов находятся на уровне 1.3-1.5 и несколько снижаются с конверсией, что подтверждает контролируемый характер полимеризации в случае всех исследуемых систем.

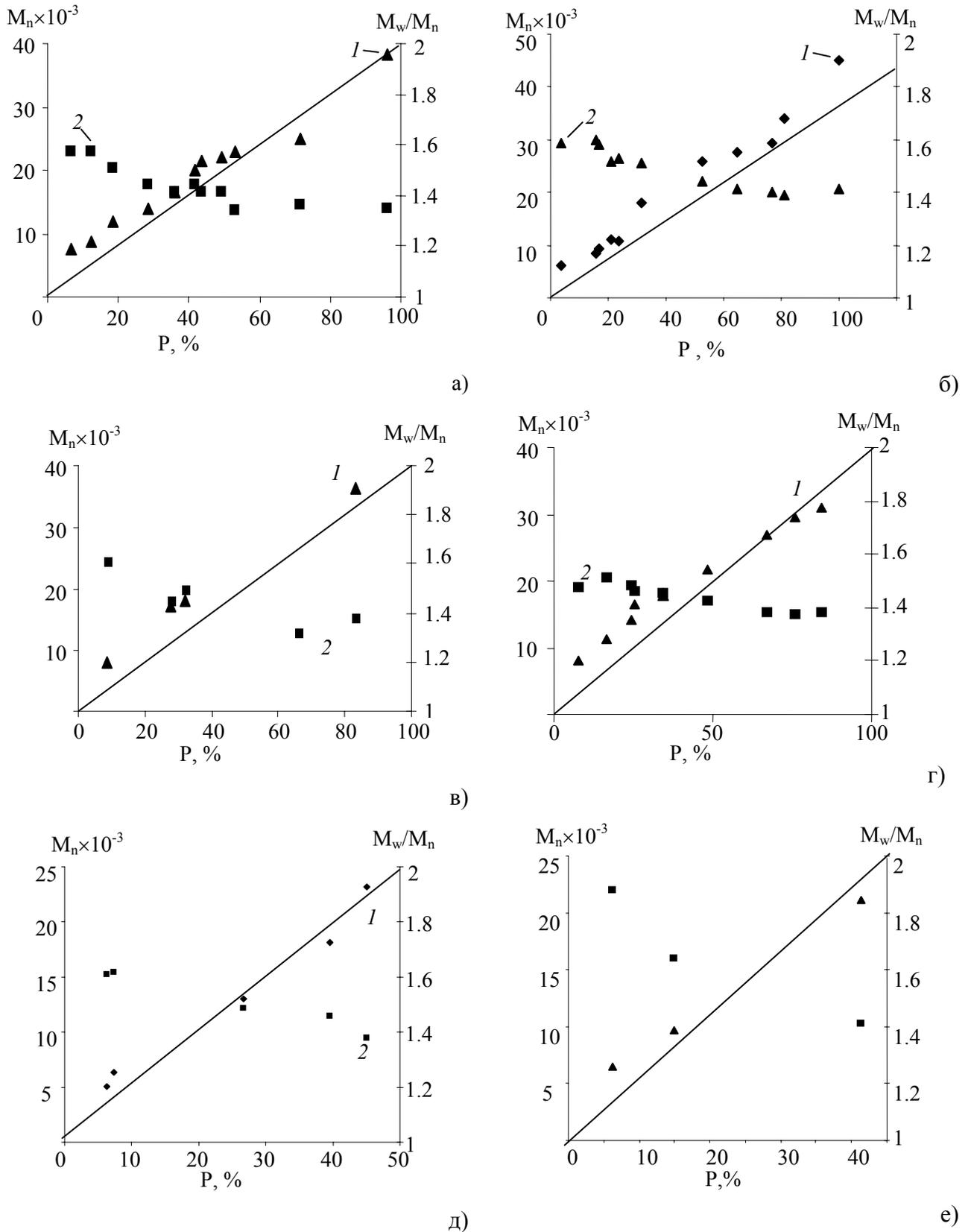


Рисунок 60. Зависимости молекулярной массы полиММА (M_n , 1) и молекулярно-массового распределения (M_w/M_n , 2) от конверсии мономера. Условия полимеризации: $[CCl_4]_0 = 0.25$ мол.%; $[6]_0 = 0.01$ мол.%. $T=80^\circ C$. Концентрации аминов - 0.04 мол.%, Амины: а) - изопропиламин, б) - диэтиламин, в) - триэтиламин, г) – трибутиламин, д) – дифениламин, е) - метилдифениламин. Прямая линия – теоретическое значение ММ

«Живой» характер полимеризации ММА под действием рутенакарборанов и аминов однозначно подтвержден проведенными нами экспериментами по пост-полимеризации ММА. На рисунке 61 приведены кривые молекулярно-массового распределения исходного макроинициатора, полученного с участием рутенакарборана **6** и изопропиламина, а также пост-полимера, полученного на его основе с использованием комплекса **6** и того же амина. Проведение пост-полимеризации привело к возрастанию молекулярной массы полимера с 27 до 60 кДа, а также к сужению молекулярно-массового распределения, отраженному в снижении коэффициента полидисперсности с 1.42 до 1.38. Приведенные кривые исходного макроинициатора, а также полученного пост-полимера являются унимодальными. При этом четкий сдвиг кривой, соответствующей пост-полимеру, однозначно подтверждает тот факт, что синтезированный образец фактически не содержит «мертвых» цепей.

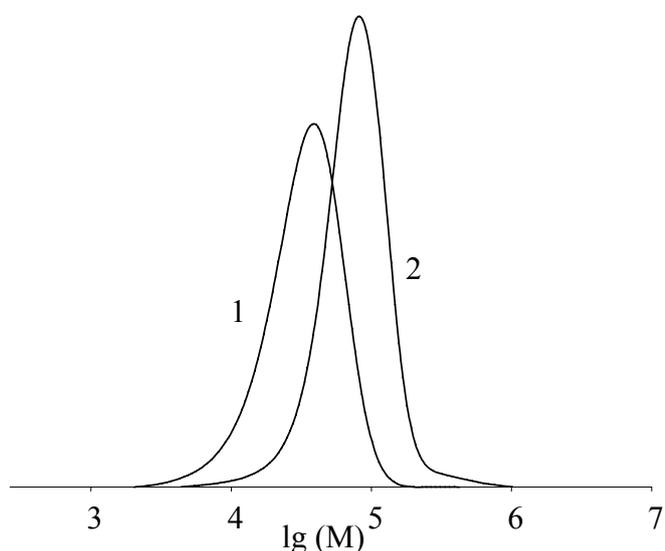


Рисунок 61. Кривые ММР исходного макроинициатора (1) и пост-полимера (2) ПММА, синтезированного в присутствии комплекса **6**. Концентрации компонентов: $[\text{изопропиламин}]_0 = 0.04$ мол.%; $[\mathbf{6}]_0 = 0.01$ мол.%; $m(\text{ММА})/m(\text{ПММА}) = 10:1$. $T = 80^\circ\text{C}$

Отсутствие "мертвого" полимера в полученных образцах полиММА подтверждается и данными, полученными методом времяпролетной масс-спектрометрии с источником МАЛДИ. В приведенном на рисунке 62 масс-спектре, наблюдается только одна серия сигналов, отстоящих друг от друга на 100 единиц, соответствующих массе звена ММА. При этом абсолютные значения масс молекулярных ионов соответствуют теоретически рассчитанным величинам, исходя из предположения, что зафиксированный макрокатион содержит трихлорметильную группу в голове, атом хлора на конце и координированный катион натрия, использовавшийся при ионизации. Так, пик соответствующий макромолекуле из 30 звеньев,

теоретически должен иметь массу в $35,5 \cdot 3 + 12 + 100,1 \cdot 30 + 35,5 + 23 = 3180$ Да. В спектре есть линия со значением 3183 Да, что находится в хорошем соответствии с теоретически рассчитанным значением. Таким образом, проведенный анализ подтверждает структуру синтезированного полимера и свидетельствует о протекании полимеризации ММА в присутствии *клозо*-рутенакарборана **6** и амина по механизму с переносом атома.

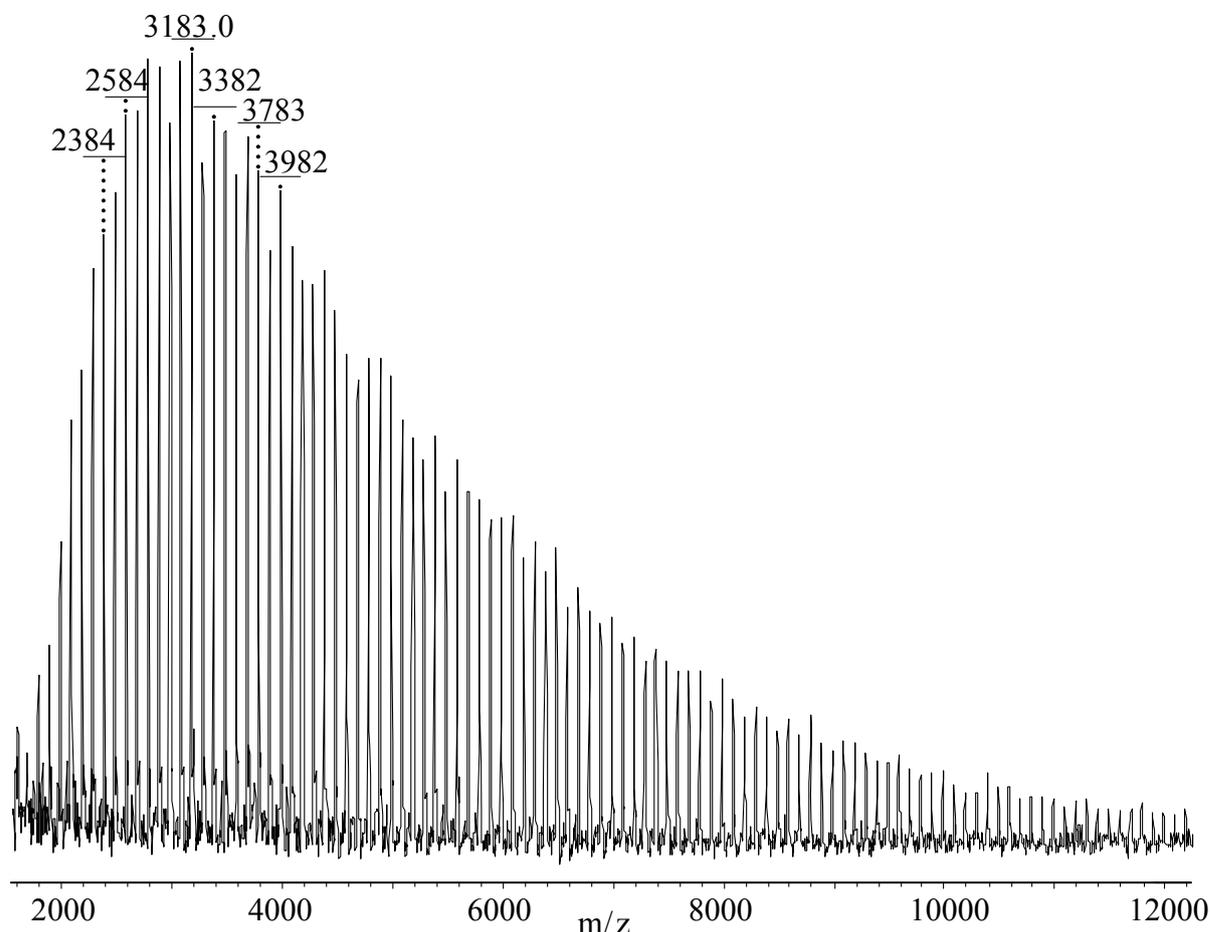


Рисунок 62. Масс-спектр ПММА, синтезированного при 80°C в присутствии комплекса **6**. Концентрации: $[6]_0 = 0.01$ мол.%; $[CCl_4]_0 = 0.25$ мол.%; $[изопропиламин]_0 = 0.04$ мол. %

Дальнейшая оптимизация разрабатываемых систем на основе рутенакарборанов и аминов, направленная на повышение скорости полимеризации при сохранении низкой концентрации используемого металлокомплекса, позволила установить, что увеличение концентрации активатора позволяет повысить скорость полимеризации.

На рисунке 63 приведены зависимости конверсии мономера от времени полимеризации ММА с использованием системы на основе комплекса **6** и изопропиламина, наблюдаемые при введении последнего в концентрации от 0,04 до 4,0 мол. %. Из представленных данных видно, что полимеризация протекает равномерно без автоускорения при любой из выбранных концентраций амина. Увеличение концентрации амина ведет к росту скорости полимеризации.

Однако при увеличении концентрации $i\text{-PrNH}_2$ выше 0.4 мол.% дальнейшее существенное увеличение скорости процесса не наблюдается.

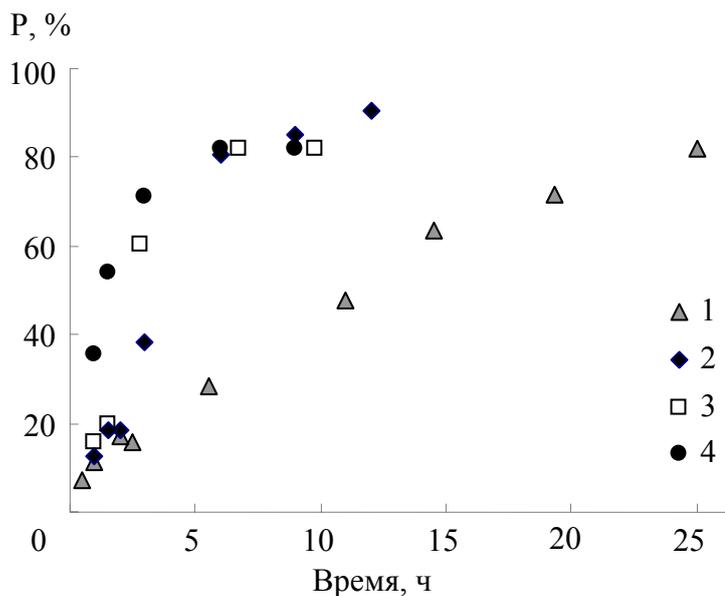


Рисунок 63. Зависимость конверсии мономера от времени при полимеризации ММА, инициированной системой $i\text{-PrNH}_2$ /комплекс **6**/ CCl_4 при $T=80^\circ\text{C}$. $[\mathbf{6}]_0 = 0,01$ мол. %, $[\text{CCl}_4]_0 = 0,25$ мол. %, $[i\text{-PrNH}_2]_0$, мол. %: 1 – 0,04, 2 – 0,4, 3 – 0,8, 4 – 4,0

Кривые молекулярно-массового распределения, зарегистрированные для синтезированных полимеров, являются унимодальными, при этом мода последовательно сдвигается в высокомолекулярную область с ростом степени превращения мономера. Приведенные на рисунке 64 зависимости отражают линейное увеличение молекулярной массы с ростом конверсии мономера в присутствии амина в любой из исследованных концентраций. При использовании амина в низких концентрациях имеет место хорошая корреляция между экспериментально определенными и теоретически рассчитанными значениями молекулярной массы. В то же время, при увеличении концентрации $i\text{-PrNH}_2$ до 4,0 мол.% наблюдается превышение теоретического значения ММ в 1,5 раза. По-видимому, высокая концентрация активатора способствует образованию большого числа активных цепей в начальный момент полимеризации, что ведет к росту скорости и доли необратимого обрыва. В свою очередь, это приводит к снижению числа цепей, ведущих полимеризацию, и, как следствие, к увеличению длины образующихся цепей, то есть росту ММ.

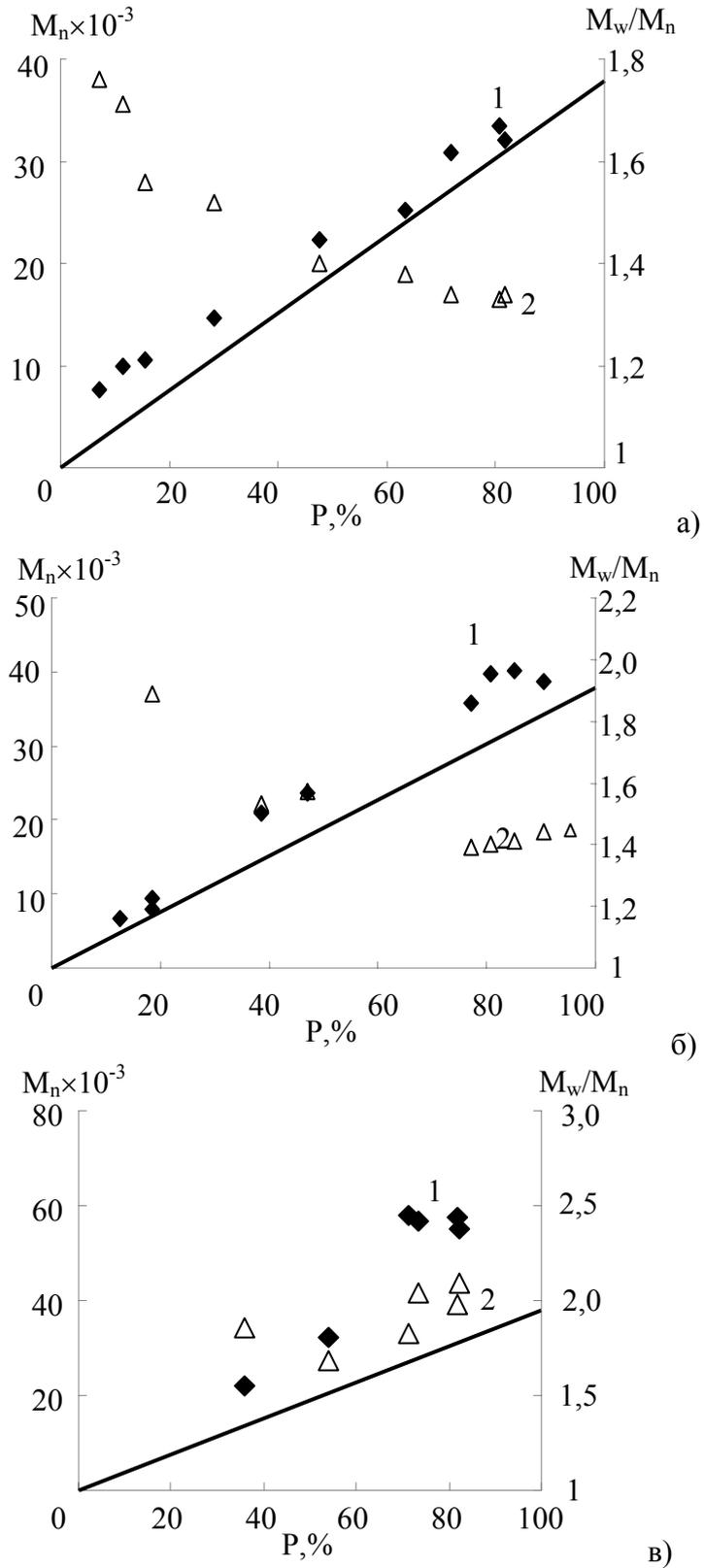


Рисунок 64. Зависимости **ММ** (M_n , 1) и коэффициентов полидисперсности (M_w/M_n , 2) образцов ПММА полученных в присутствии разных концентраций амина, от конверсии мономера. $T=80^\circ\text{C}$. $[6]_0 = 0,01$ мол. %; $[\text{CCl}_4]_0 = 0,25$ мол. %; $[i\text{-PrNH}_2]_0 = \text{а} - 0,04, \text{б} - 0,4, \text{в} - 4,0$ мол. %. Прямая линия – теоретическое значение ММ

Эти данные хорошо коррелируют с более высокими значениями коэффициентов полидисперсности ($M_w/M_n > 2$) образцов, полученных при использовании активатора в концентрации 4.0 мол. %. Проведение процесса при более низких концентрациях $i\text{-PrNH}_2$ сопровождается снижением коэффициентов полидисперсности с ростом конверсии, что характерно для процессов контролируемой полимеризации.

Таким образом, проведенные нами эксперименты свидетельствуют о том, что системы на основе парамагнитного *o*-фениленциклоборированного рутенакарборана **6** и аминов способны проводить полимеризацию метилметакрилата в контролируемом режиме при использовании очень малых концентраций металлокомплекса. При этом природа активирующей азотсодержащей добавки оказывает непосредственное влияние на кинетические параметры протекания процесса и полидисперсность синтезированных полимерных образцов.

С целью изучения влияния строения металлокарборанов на рассматриваемый процесс и поиск других катализаторов были проведены сравнительные эксперименты по использованию в полимеризации других 17-электронных парамагнитных рутенакарборанов, аналогичных по строению комплексу **6**. В частности, была детально исследована полимеризация ММА в присутствии системы на основе комплекса **8**. На рисунке 65 приведены кинетические кривые полимеризации в полупологарифмических координатах, а на рисунке 66 – зависимости молекулярной массы и параметра полидисперсности синтезированных с участием комплекса **8** полимерных образцов от конверсии.

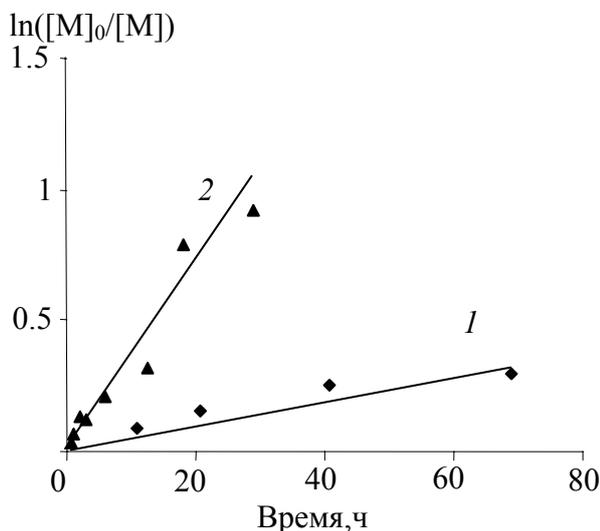


Рисунок 65. Кинетические зависимости полимеризации ММА под действием комплекса **8** и диэтиламина: $[\text{CCl}_4]_0 = 0,25$ мол.%, $[\text{амин}]_0 = 0,04$ мол.%; $[\mathbf{8}]_0 = 0,01$ мол.%. $T = 80^\circ\text{C}$. 1 - без амина, 2 - в присутствии диэтиламина

Из представленных данных видно, что, как и в ранее рассмотренном случае с соединением **6**, система на основе комплекса **8** и CCl_4 способна инициировать полимеризацию ММА. При

этом введение в реакционную среду алифатического амина увеличивает скорость процесса более чем в два раза. Доказательством наличия постоянного числа активных центров, свидетельствующем о контролируемом характере процесса, является линейность кинетических зависимостей отношения текущей концентрации мономера к начальной $\ln([M]_0/[M])$ от времени. Изменение молекулярной массы синтезируемого ПММА и снижение коэффициента полидисперсности с ростом конверсии также характерны для процесса, протекающего в режиме «живых» цепей.

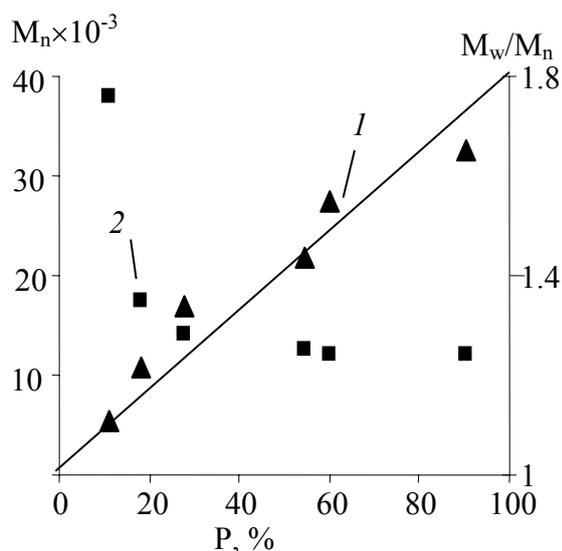


Рисунок 66. Зависимость молекулярной массы (M_n , 1) и молекулярно-массового распределения (M_w/M_n , 2) синтезированного полимера от конверсии мономера. Условия синтеза: $[CCl_4]_0 = 0,25$ мол.%; $[диэтиламин]_0 = 0,04$ мол.%, $[8]_0 = 0,01$ мол.%. $T = 80^\circ C$

Масс-спектр полученного полимера, приведенный на рисунке 67, представлен лишь одной серией сигналов, отстоящих друг от друга на 100 Да, соответствующих молекулярной массе звена ММА. При этом абсолютные значения молекулярных масс хорошо соответствует теоретически рассчитанным величинам для макромолекул, содержащих трихлорметильную группу на одном конце полимерной цепи и атом хлора на втором. Таким образом, применение рассматриваемого металлокомплекса в качестве катализатора полимеризации в целом приводит к результатам, аналогичным рассмотренным выше при исследовании активности соединения 6. Введение второго *орто*-фениленциклоборированного фрагмента в молекулу не приводит к существенному изменению характера полимеризации.

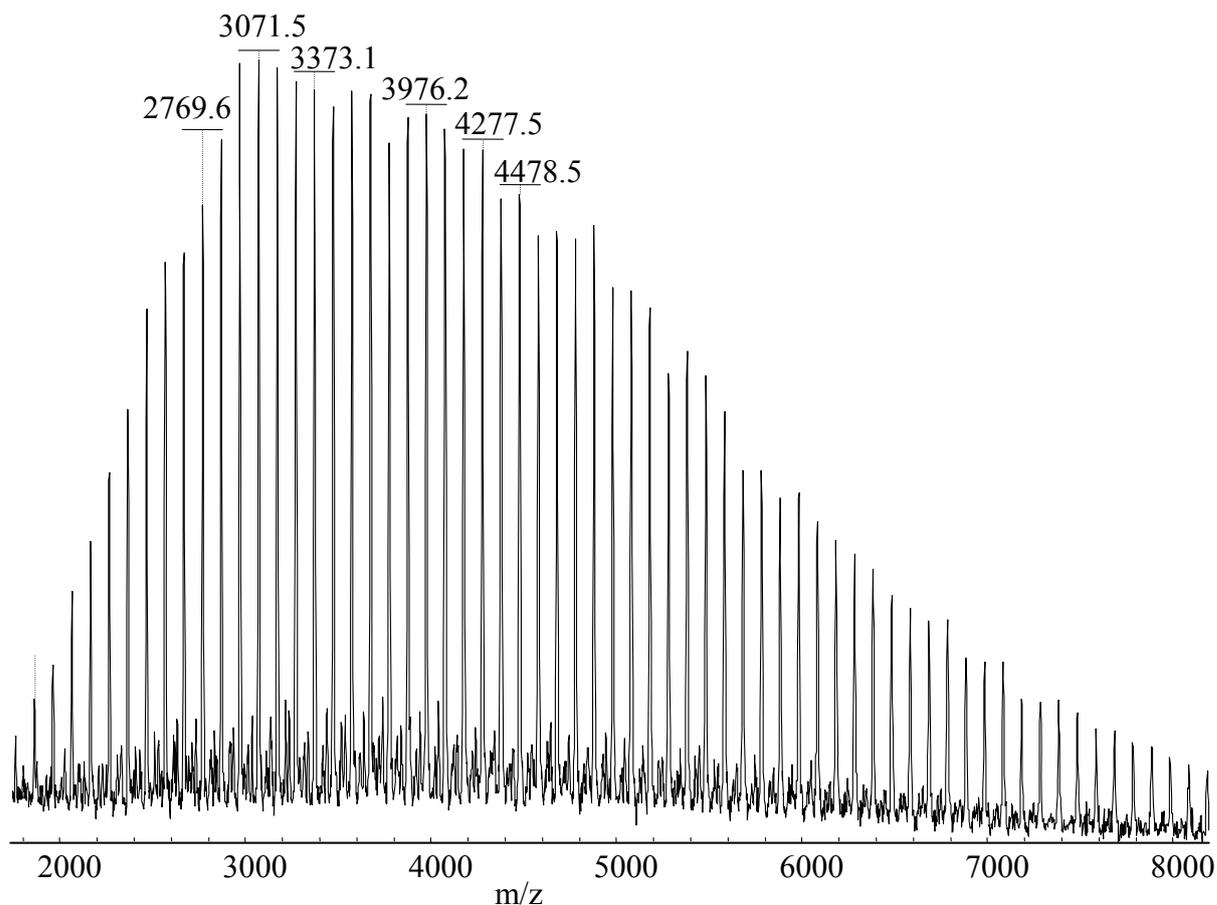


Рисунок 67. Масс-спектр ПММА, синтезированного при 80°C в присутствии комплекса **8**. Концентрации компонентов иницирующей системы: $[8]_0 = 0,01$ мол.%; $[CCl_4]_0 = 0,25$ мол.%; $[диэтиламин]_0 = 0,04$ мол.%

Изучение полимеризации ММА под действием систем на основе производного от 1,2-диметилкарборана комплекса **10**, привело к несколько отличным результатам. Данная система на основе комплекса **10** и CCl_4 способна иницировать полимеризацию ММА, однако процесс носит неконтролируемый характер. Не происходит роста молекулярных масс, а также снижения коэффициента полидисперсности полимерных образцов с ростом конверсии, то есть не наблюдаются два основных признака, характерных для радикальной полимеризации в режиме «живых» цепей [37-39].

Введение аминов в качестве активирующих добавок к комплексу **10** позволяет существенно увеличить скорость протекания процесса, как и в ранее рассмотренных случаях, однако не способствует переходу процесса в контролируемый режим, несмотря на сохранение линейного характера кинетических зависимостей, построенных в логарифмических координатах на рисунке 68. Использование систем на основе комплекса **10** и аминов приводит к образованию полимера с высокими значениями молекулярной массы и широким молекулярно-

массовым распределением. При этом не наблюдается рост молекулярной массы с конверсией, характерный для контролируемых процессов (рисунок 69). Напротив, на высоких степенях превращения молекулярная масса образующегося продукта несколько снижается, что сопровождается увеличением коэффициента полидисперсности. По-видимому, в системе протекают побочные процессы, приводящие к образованию низкомолекулярных продуктов.

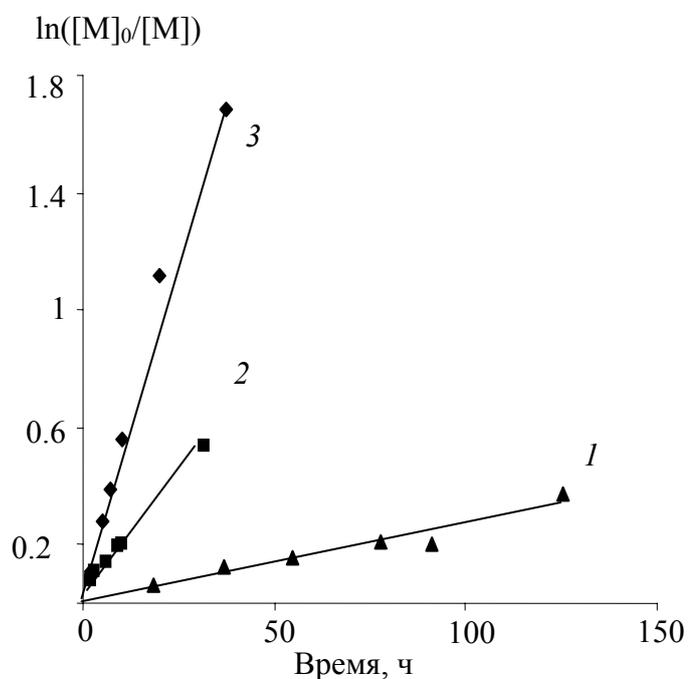


Рисунок 68. Зависимость конверсии от времени при полимеризации MMA с участием иницирующих систем на основе комплекса **10**. Условия полимеризации: $[\text{CCl}_4]_0 = 0,25$ мол.%; $[\text{амин}]_0 = 0,04$ мол.%, $[\mathbf{10}]_0 = 0,01$ мол.%. $T = 80^\circ\text{C}$. 1 - в отсутствии амина, 2 - в присутствии Bu_3N , 3 - в присутствии $i\text{-PrNH}_2$

Таким образом, системы на основе рутенакарборана **10** и аминов оказались менее эффективными в плане проведения контролируемой радикальной полимеризации, чем каталитические композиции на базе металлокомплексов **6** и **8**. По-видимому, наличие объемных метильных заместителей в карборановом лиганде комплекса **10** мешает взаимодействию макрорадикала с металлокомплексом, необходимого для обратимого переноса атома галогена и реализации контролируемой радикальной полимеризации по механизму ATRP.

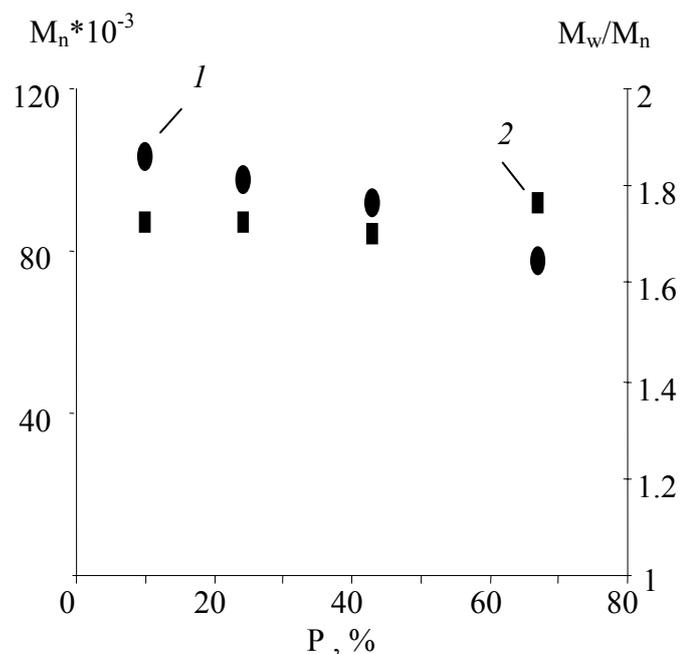


Рисунок 69. Зависимость молекулярной массы (M_n , 1) и молекулярно-массового распределения синтезированного полимера (M_w/M_n , 2) от конверсии мономера. Условия полимеризации: $[CCl_4]_0 = 0,25$ мол.%; $[\text{изопропиламин}]_0 = 0,04$ мол.%, $[10]_0 = 0,01$ мол.%. $T = 80^\circ\text{C}$

С целью изучения влияния длины метиленового фрагмента в металлакарборане на эффективность его применения в качестве катализатора была проведена полимеризация ММА под действием систем на основе соединений **13** и **14**, содержащих в своем составе 1,5-бис(дифенилфосфино)пентановый фрагмент [223]. Полученные данные свидетельствуют о том, что полимеризация метилметакрилата в присутствии каталитической системы на основе комплекса **14**, CCl_4 и аминов протекает аналогично рассмотренной выше полимеризации с использованием комплекса **6**, отличающегося от **14** отсутствием одного метиленового фрагмента в дифосфиновом лиганде. Процесс до относительно глубоких конверсий мономера, причем без автоускорения. Как следует из приведенных на рисунке 70 кинетических зависимостей в отсутствие алифатического амина в реакционной среде полимеризация ММА проходит очень медленно, тогда как введение алифатических аминов позволяет существенно увеличить скорость протекания процесса.

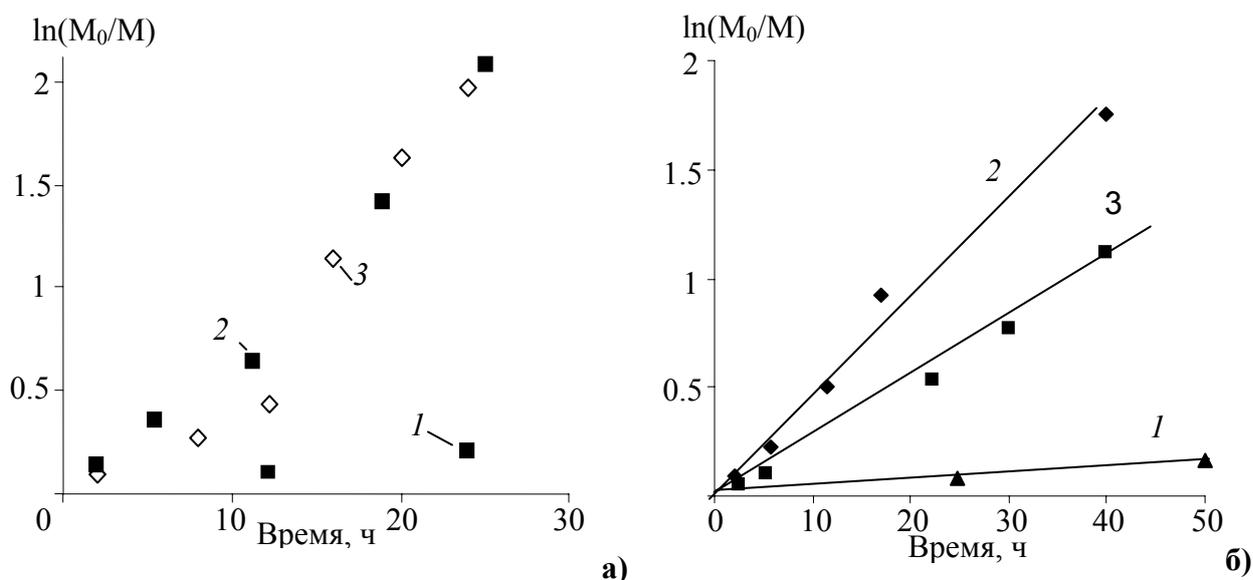


Рисунок 70. Зависимости отношения начальной концентрации мономера к текущей от времени для полимеризации ММА в присутствии комплексов **13** (а) и **14** (б), CCl_4 и алифатических аминов при 80°C . Концентрации реагентов: $[\text{Ru}]_0 = 0,01$ мол.%, $[\text{амин}]_0 = 0,04$ мол.%, $[\text{CCl}_4]_0 = 0,25$ мол.%. Амин: 1 – без амина, 2 – изопропиламин, 3 – диэтиламин

Полимеризация ММА под действием соединения **13**, не содержащего в своей структуре *орто*-фениленциклоборированный лиганд в целом протекает аналогично, однако наблюдаются небольшие отличия, в частности в характере кинетических зависимостей. В рассмотренном случае применения в качестве катализатора комплекса **14** с *орто*-фениленциклоборированным фрагментом имеют место линейные зависимости логарифма отношения начальной концентрации мономера к текущей $\ln([M]_0/[M])$ от времени, типичные для контролируемой полимеризации и свидетельствующие о постоянном числе активных центров в процессе синтеза полимеров. В то же время, для соединения **13** наблюдается отклонение зависимости между указанными выше параметрами от линейной. По-видимому, данный факт обусловлен протеканием побочных процессов с участием металлокомплекса **13**, например, его превращением в соединение **14**, обсужденное выше в соответствующем разделе диссертации. Протекание подобных побочных реакций объясняет более высокие значения коэффициентов полидисперсности полимерных образцов, полученных при использовании комплекса **13** в качестве катализатора.

Влияние строения амина на полимеризацию, катализируемую комплексами с *dprrt* лигандами аналогично рассмотренному выше для производных *dprrb*. Как следует из данных, приведенных на рисунке 70, изопропиламин оказывается более эффективным активатором полимеризации, чем диэтиламин. Как указывалось выше, это связано с влиянием стерических факторов, а именно с тем, что менее объемный первичный амин (*i*-PrNH₂) легче

взаимодействует с металлокарбораном, чем более объемный вторичный амин (диэтиламин). Наблюдаемые закономерности влияния природы амина на активацию полимеризации в присутствии комплексов **13** и **14** хорошо коррелируют с описанными выше особенностями полимеризации ММА под действием каталитических систем на основе комплекса **6**.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полученных полимерных образцов показал, что протекание полимеризации ММА сопровождается линейным увеличением молекулярной массы с ростом конверсии мономера, отраженным на рисунке 71. Полученные значения M_n хорошо согласуются с теоретически рассчитанными величинами, исходя из предположения, что одна молекула инициатора генерирует одну полимерную цепь. Коэффициенты полидисперсности имеют значения 1.3–1.5 и снижаются с ростом превращения мономера. При этом значения ММ полимера, полученного в присутствии аминов различного строения, практически одинаковы. Данная тенденция наблюдается как при использовании в качестве катализатора парамагнитного комплекса **13**, так и его *орто*-фениленциклоборированного аналога **14**.

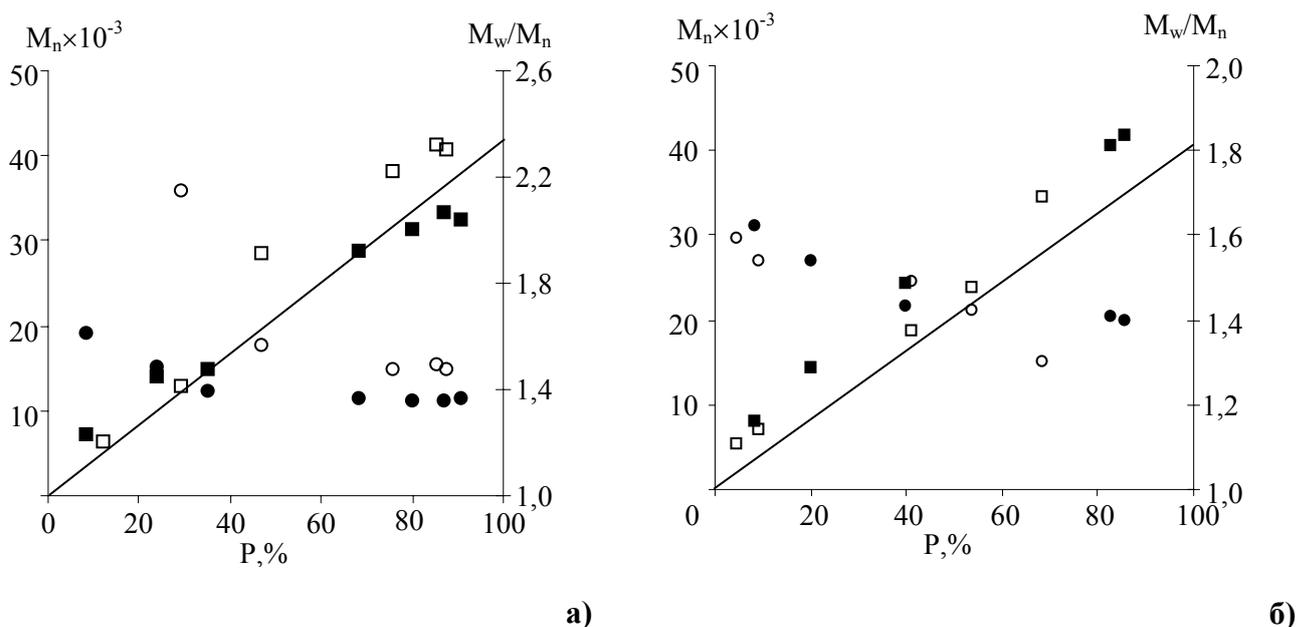


Рисунок 71. Зависимости молекулярной массы (\square , \blacksquare) и коэффициента полидисперсности (\bullet , \circ) образцов ПММА, синтезированных в присутствии комплексов **13** (а) и **14** (б), CCl_4 и диэтиламина (\blacksquare , \bullet) или *изо*-пропиламина (\square , \circ) при 80°C от конверсии. Прямая линия – теоретически рассчитанное значение ММ

Проведенный анализ синтезированного полимера методом времяпролетной масс-спектрометрии с источником МАЛДИ также свидетельствует о протекании процесса по механизму с переносом атома. На спектре, представленном на рисунке 72, видна одна серия сигналов, отстающих друг от друга на 100 Да, что соответствует молекулярной массе одного

звена ММА. При этом экспериментально полученные значения масс молекулярных ионов соответствуют теоретически рассчитанным величинам, исходя из предположения, что макрокатион содержит трихлорметильную группу в голове цепи, атом хлора на ее конце и атом натрия, выступающий в роли ионизирующего агента. Сигнал, отвечающий макромолекуле из 23 звеньев, теоретически должен иметь следующее значение: $M=35.5 \times 3 + 12 + 100.1 \times 23 + 35.5 + 23 = 2479.5$. В спектре наблюдается линия с $M=2479.3$, которая хорошо соответствует теоретически рассчитанному значению. Таким образом, анализ полимера методом МАЛДИ МС указывает на то, что процесс полимеризации ММА в присутствии комплекса **13** и диэтиламина также протекает по механизму с переносом атома.

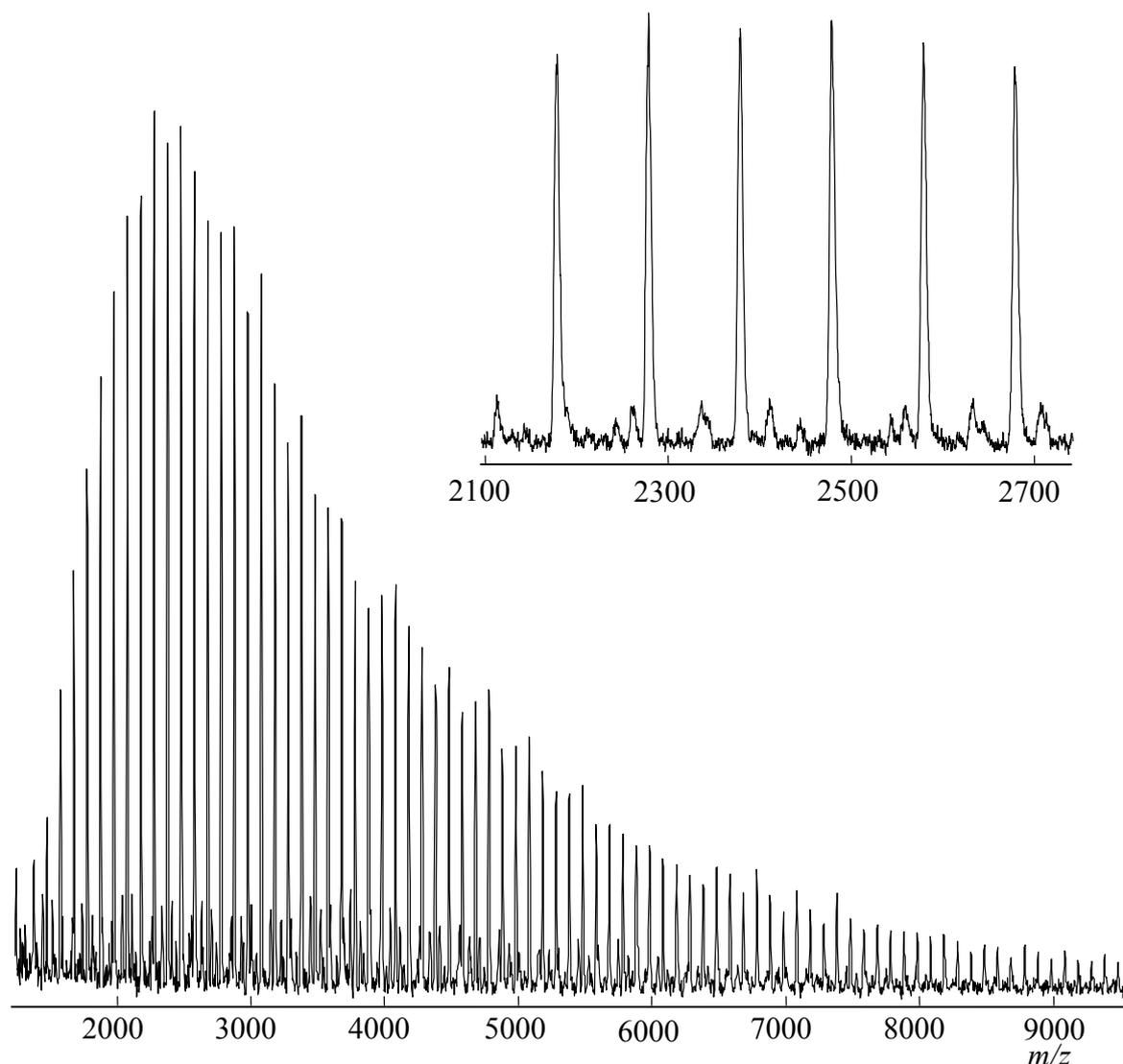


Рисунок 72. Масс-спектр ПММА, синтезированного при 80°C в присутствии комплекса **13**. Концентрации реагентов: $[\mathbf{13}]_0 = 0,01$ мол.%, $[\text{CCl}_4]_0 = 0,25$ мол.%, $[\text{диэтиламин}]_0 = 0,04$ мол.%

Таким образом, установлено, что системы на основе парамагнитных рутенакарборанов с дифосфиновыми лигандами и алифатическими аминами способны эффективно инициировать полимеризацию ММА, протекающую по механизму с переносом атома. При этом структура

фосфинового лиганда и карборанового лиганда определяет способность рутенакарборановых катализаторов регулировать процесс полимеризации при получении узкодисперсных полимеров. Эффективность применения рассматриваемых систем зависит от природы используемого амина, а также его концентрации. В процессе проведения исследований удалось выявить наиболее эффективные активаторы полимеризации, а также оптимальные соотношения между компонентами каталитической системы для успешного проведения полимеризации.

2.7.3. Исследование механизма активирующего влияния аминов на полимеризацию виниловых мономеров в присутствии рутенакарборанов

Вопрос о роли амина в рассматриваемых каталитических системах на основе рутенакарборанов является ключевым для их дальнейшей оптимизации, а также практического применения в синтезе функциональных гомо- и сополимеров. Результаты модельных экспериментов по изучению реакции рутенакарборановых кластеров с аминами, рассмотренные в главе, посвященной синтезу металлокарборанов, позволили однозначно установить механизм активации.

Роль амина в рассматриваемых системах сводится к переводу рутенакарборанового катализатора в активную форму, содержащую атом металла в степени окисления +2. Это предположение основывается на известных данных о способности аминов окисляться под действием оксида хлора, перманганат-аниона и ряда других, более мягких окислителей [182-185]. В указанных реакциях начальной стадией процесса является одноэлектронное окисление амина, приводящее к азотсодержащему катион-радикалу. По-видимому, и в рассматриваемой нами системе при полимеризации метакриловых мономеров в присутствии аминов происходит одноэлектронное восстановление исходного комплекса Ru(III), приводящее к образованию активного анион-радикала и далее к 16-электронному комплексу Ru(II) (соединение **32**), катализирующему процесс полимеризации по механизму ATRP в соответствии с приведенной ниже схемой 36.

Необходимо отметить, что в литературе имеются немногочисленные примеры восстановления соединений рутения (III) алифатическими аминами, в том числе в ходе каталитических циклов [224, 225], однако в случае карборановых комплексов рутения и металлокарборанов в целом такой вариант рассматривается впервые.

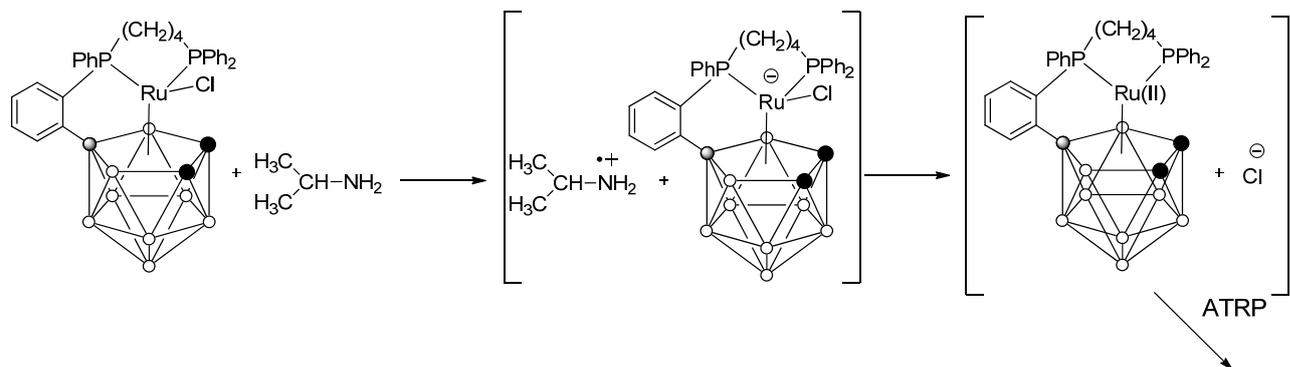


Схема 36

Для экспериментального подтверждения предложенного механизма нами были применены методы ЭПР и ЦВА. На рисунке 73 приведены анизотропные ЭПР-спектры парамагнитного комплекса **6**, зарегистрированные в твердой матрице (толуол - хлористый метилен). В ЭПР-спектре образца, который был получен после нагревания комплекса **6** с изопропиламином, сигнал отсутствует, что указывало на образовании в системе комплекса диамагнитной природы. К сожалению, чрезвычайно низкая стабильность не позволила выделить продукт данной реакции в индивидуальном виде (предположительно комплекс **32**) и идентифицировать его в твердом состоянии. Как было отмечено выше (Глава 2.1.), введение в систему трифенилфосфина в качестве стабилизирующего лиганда привело к получению комплекса **31** в виде мелкодисперсного, порошка, который из-за плохой растворимости и склонности к диссоциации, к сожалению, не удастся исследовать методом ЯМР.

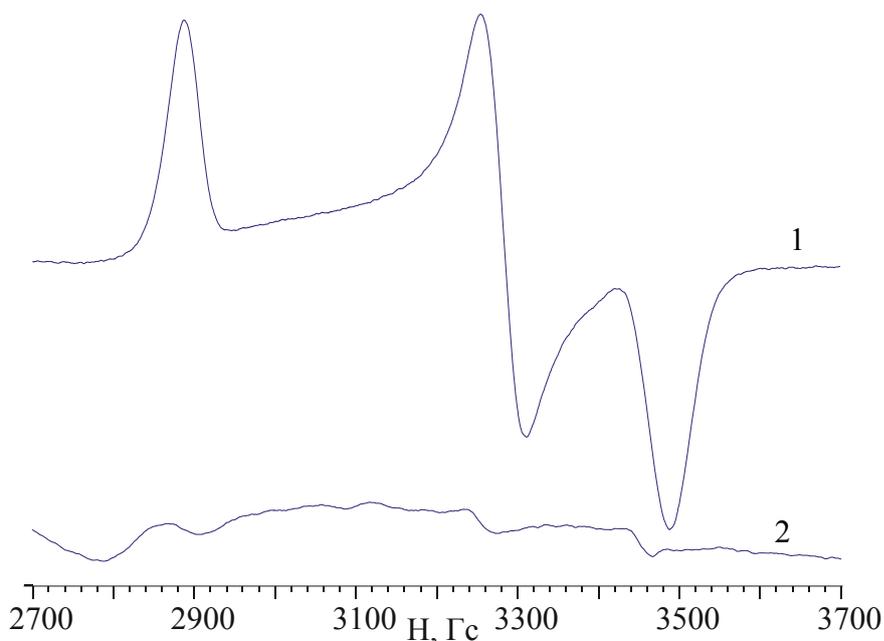


Рисунок 73. Анизотропные ЭПР-спектры, зарегистрированные при 150 К в толуоле: 1 - чистый комплекс **6**; 2 - образец комплекса **6** и *i*-PrNH₂ после нагревания

Электрохимическое исследование реакции комплекса **6** с изопропиламином также свидетельствует об образовании в ходе ее протекания диамагнитных продуктов. На рисунке 74 приведены циклические вольтамперограммы, зарегистрированные для комплекса **6** в растворе 1,2-дихлорэтана до и после введения в систему изопропиламина. Из полученных ранее данных следует, что для исходного комплекса **6** наблюдается обратимый переход, соответствующий восстановлению комплекса Ru(III) до Ru(II) [194]. Введение амина в систему приводит к уменьшению интенсивности сигнала, соответствующего восстановительному переходу **6**, что указывает на его восстановление амином. При добавлении в систему эквивалентного количества CCl₄ на кривой ЦВА вновь появляется пик восстановления, что может быть обусловлено регенерацией исходного комплекса.

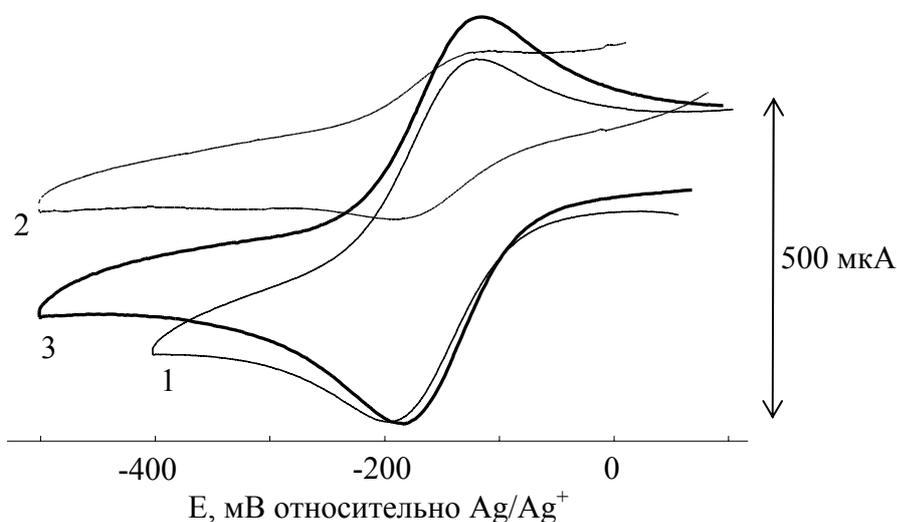


Рисунок 74. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные для комплекса **6** в 1,2-дихлорэтано. 1 – исходный комплекс, 2 – после добавления амина, 3 – после добавления четыреххлористого углерода

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что полимеризация в рассматриваемых системах на основе рутенакарборанов и аминов протекает за счет реализации механизма AGET ATRP. При этом в ходе процесса реализуется восстановление металлакарборана до Ru(II), а перенос атома галогена со «спящей» полимерной цепи на комплекс металла сопровождается переходом Ru(II) - Ru(III).

2.8. Полимеризация метилметакрилата в присутствии рутенакарборанов по механизму с обратным переносом атома

Исследование полимеризации MMA под действием систем на основе рутенакарборанов и аминов показало, что основной стадией, отвечающей за контролируемое протекание

процесса, является перенос атома галогена, сопровождающийся изменением степени окисления атома металла от +2 до +3 и обратно. Рассматриваемые в данной работе карборановые комплексы рутения имеют в своем составе атом хлора, связанный с металлом, а следовательно, могут потенциально выступать в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации по механизму с обратным переносом атома (Reverse ATRP) [102-105]. Кроме того, парамагнитные рутенакарбораны имеют неспаренный электрон на атоме металла, что позволяет предположить возможность регулирования полимеризации по механизму обратимого ингибирования (OMRP) [33].

С целью выяснения возможности реализации данных механизмов нами было проведено изучение полимеризации MMA в присутствии карборановых комплексов рутения и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), который традиционно используется в качестве радикального инициатора в процессах синтеза высокомолекулярных соединений.

Как следует из представленных в таблице 25 результатов эффективность проведения синтеза полимеров в условиях Reverse ATRP с использованием исследуемых комплексов и ДАК в значительной степени зависит от природы использованного рутенакарборана. Применение в качестве катализаторов комплексов рутения **11** и **36**, имеющих *экзо-нидо*-строение, приводит к получению полимеров, характеризующихся широким молекулярно-массовым распределением. Выше было отмечено, что аналогичная картина наблюдалась и при использовании данных металлокомплексов при полимеризации, инициированной четыреххлористым углеродом, что в совокупности свидетельствует о том, что *экзо-нидо*-рутенакарбораны неспособны выступать в роли катализаторов контролируемой радикальной полимеризации.

Парамагнитные металлакарбораны с «длинноцепочечными» дифосфиновыми лигандами **6**, **8**, **13–15** напротив показали высокую эффективность при полимеризации MMA в рассматриваемых условиях. Использование их в качестве катализаторов полимеризации позволяет получать узкодисперсные полимеры и в условиях реализации механизма обратного переноса атома. Однако следует отметить, что экспериментально определенные значения ММ получаемого полимера выше теоретических значений, рассчитанных из предположения, что молекула инициатора генерирует две полимерные цепи. В то же время, наблюдаемое отличие (в пределах 20–40%) обусловлено эффектом клетки [12]. С учетом эффективности инициирования 0.6–0.7 теоретические значения ММ практически совпадают с экспериментальными. Так, в случае соединения **6** теоретическая молекулярная масса при эффективности инициирования 0.6 будет составлять величину $56 \times 10^3 / 0.6 = 93.3 \times 10^3$, что близко к экспериментально полученному нами значению 99.4×10^3 .

Таблица 25. Влияние строения металлокарборанового катализатора на полимеризацию ММА, инициированную ДАК при 80°C. Концентрации реагентов: [ДАК]₀=0,063 мол.%, [Ru]₀=0,125 мол.%, T=80°C

№ комплекса	Время, ч	Конверсия, %	M _n ×10 ⁻³	M _{n,теор} ×10 ⁻³	M _w /M _n
1	46	65	103	52,0	2,08
2	46	56	129	44,8	1,60
3	200	34	45,9	27,2	1,43
4	26	78	142	62,4	2,21
6	30	70	99,4	56,0	1,16
8	30	67	92,6	54,0	1,21
11	46	77	118	61,6	3,22
13	30	91	84,1	72,6	1,19
14	30	64	71,3	51,0	1,21
15	30	38	51,1	30,7	1,14
36	26	98	331	78,4	5,13

Как видно из данных, приведенных в таблице 25, полученные полимеры характеризуются достаточно высокой ММ. Тем не менее, мы предприняли попытку проанализировать синтезированный в условиях обратного переноса галогена полимер методом времяпролетной масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ МС). На рисунке 75 приведен фрагмент зарегистрированного масс-спектра, отвечающий олигомерной части продукта, образовавшегося под действием катализатора **6**. Высокая ММ полимера ($M_n = 99.4 \times 10^3$) не позволяет получить весь спектр, однако анализ даже низкомолекулярной ветви спектра в области $(10-15) \times 10^3$ дает возможность выделить отдельные линии и оценить природу концевых групп макромолекул. На спектре, приведенном на рисунке 75, можно выделить основные линии, отстоящие друг от друга на величину в 100 Да, что соответствует величине молекулярной массы мономерного звена ММА. Присутствуют также сателлитные пики, однако их интенсивность существенно ниже. Проведенные расчеты значений молекулярной массы для макрокатионов $n = 120$, которые могут образовываться в результате обрыва полимеризации путем диспропорционирования, рекомбинации или отрыва атома галогена от рутенакарборана, приведены в таблице 26. При этом экспериментальные значения полученных величин хорошо согласуются с массами, рассчитанными теоретически для макрокатионов общей формулы $[(CH_3)_2CCNH^+](MMA)_nCl$, то

есть содержащих фрагмент (осколок) ДАК в «голове» цепи, а атом хлора на ее конце и протон в качестве ионизирующего агента. Таким образом, проведенный методом масс-спектрометрии МАЛДИ анализ концевых групп синтезированных макромолекул подтверждает возможность осуществления полимеризации метакриловых мономеров по механизму с обратным переносом атома (**Reverse ATRP**) под действием систем на основе рутенакарборанов и классических радикальных инициаторов.

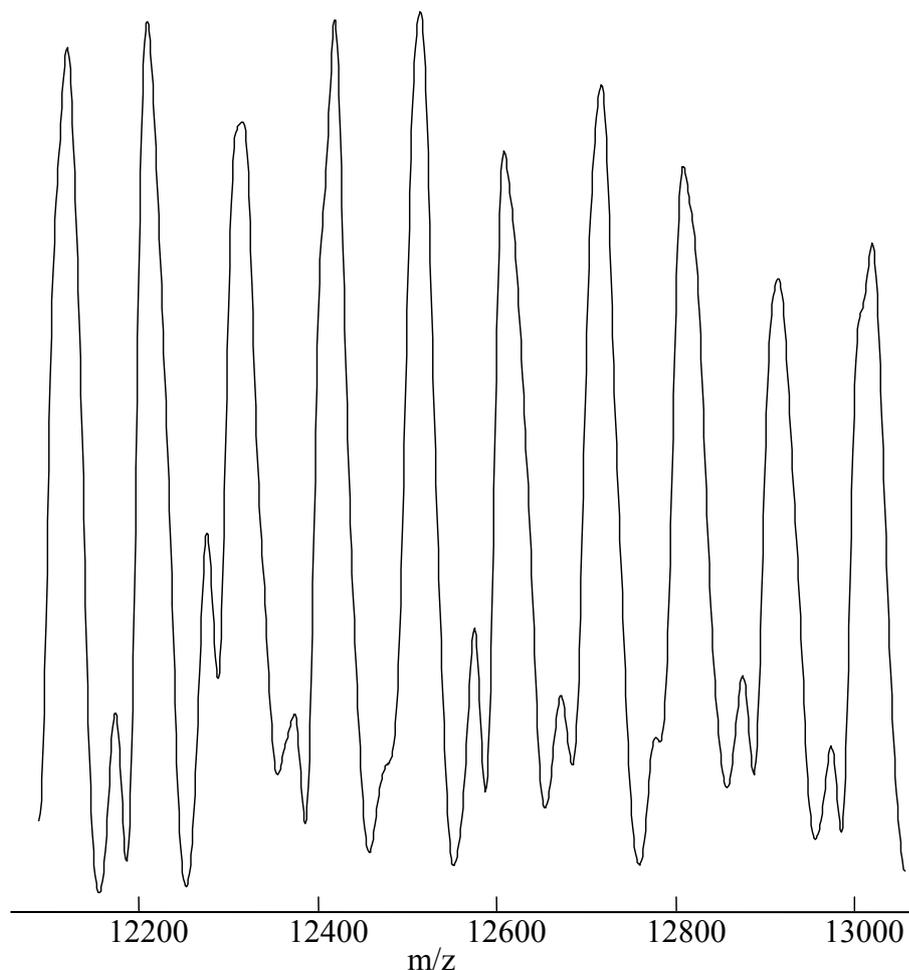


Рисунок 75. Фрагмент масс-спектра ПММА, синтезированного при 80°C в присутствии комплекса **6** и ДАК. $[6]_0 = 0,125$ мол.%, $[ДАК]_0 = 0,063$ мол.%

Таблица 26. Рассчитанные значения m/z для макрокатионов полиММА, присутствие которых наиболее вероятно в полимерном образце

Макрокасион	m/z (теор)	m/z (эксп)
$((\text{CH}_3)_2\text{CCNH}^+)(\text{MMA})_{120}\text{Cl}$	12118	12118
$((\text{CH}_3)_2\text{CCN})(\text{MMA})_{120}\text{ClNa}^+$	12140	—
$((\text{CH}_3)_2\text{CCNH}^+)(\text{MMA})_{119}(\text{MMA}_{-H})$	12082	—
$((\text{CH}_3)_2\text{CCN})(\text{MMA})_{119}(\text{MMA}_{-H})\text{Na}^+$	12104	—
$((\text{CH}_3)_2\text{CCNH}^+)(\text{MMA})_{120}\text{H}$	12080	—
$((\text{CH}_3)_2\text{CCN}^+)_2(\text{MMA})_{120}$	12151	—
$((\text{CH}_3)_2\text{CCN})_2(\text{MMA})_{120}\text{Na}^+$	12173	—

Установленные нами закономерности полимеризации виниловых мономеров в присутствии рутенакарборанов достаточно хорошо коррелируют с известными литературными данными по полимеризации олефиновых мономеров в режиме Reverse ATRP [102-105], в случае которых в качестве эффективных регуляторов полимеризации используют соединения переходных металлов в высших степенях окисления.

На основании полученных экспериментальных данных и анализа известного литературного материала [35-37, 102-105] логично предположить, что в присутствии ДАК реализуется следующая схема протекания полимеризации ММА. Первоначально имеет место генерирование радикалов за счет термического распада инициатора:



Далее происходит реакция радикала инициатора ($\text{R}\bullet$) с мономером с образованием растущего макрорадикала и его обратимое взаимодействие с рутенакарбораном. Таким образом, процесс радикальной полимеризации протекает в режиме «живых» цепей в соответствии со схемой 37:

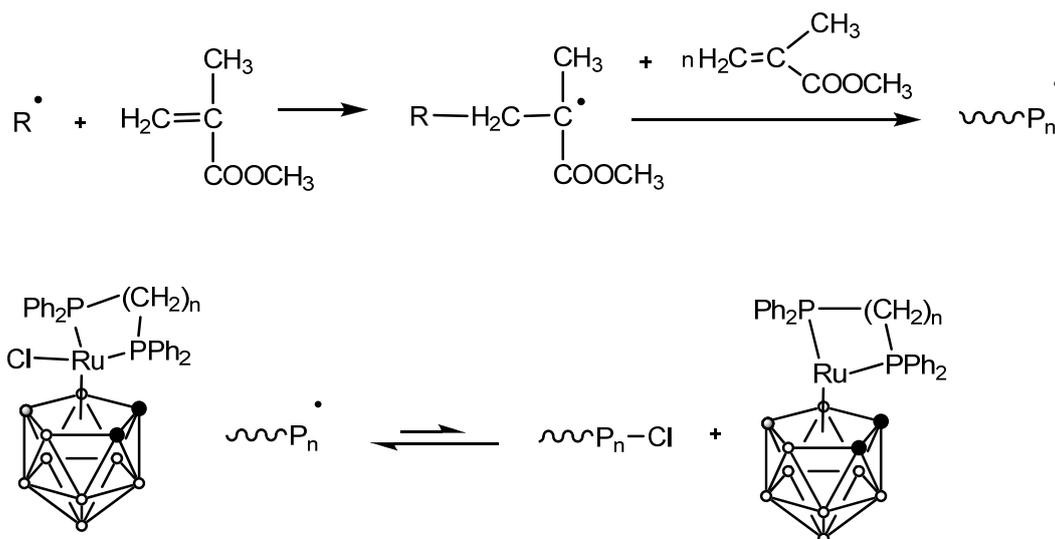


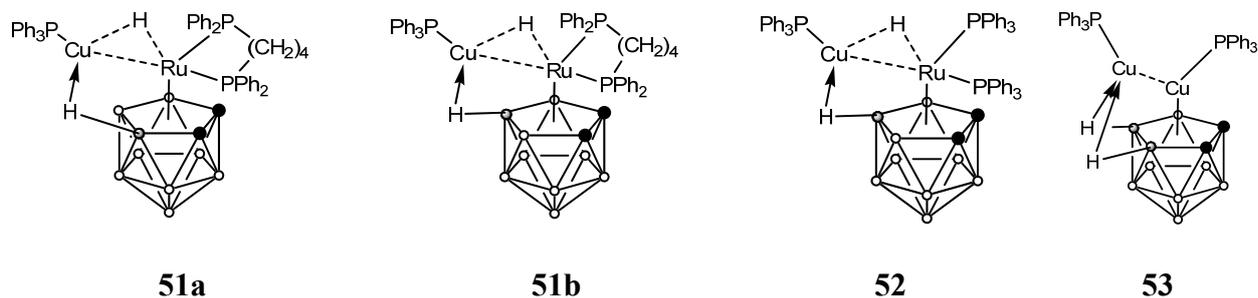
Схема 37

2.9. Влияние металлсодержащего фрагмента в карборановом комплексе на процесс контролируемого синтеза полимеров по механизму с переносом атома

Как было показано в предыдущих разделах диссертации, лигандное окружение атома рутения в металлокомплексе оказывает существенное влияние на эффективность использования указанных систем в катализе полимеризационных процессов по механизму с переносом атома. В этой связи представлялось необходимым изучить характер влияния атома металла в металлкарборане на особенности синтеза полимеров в режиме «живых» систем. С этой целью нами была исследована каталитическая активность моно- и биядерных карборановых кластеров, содержащих в своем составе атомы, отличные от рутения, в частности, меди и железа. Как было показано в литературном введении, комплексы указанных металлов, наряду с производными рутения, наиболее часто и эффективно применяются в процессах контролируемого синтеза макромолекул.

Биметаллические рутенакарборановые кластеры **51-53** представляют собой интересный пример координационных соединений, содержащих в своем составе два реакционных центра, каждый из которых потенциально способен участвовать в процессе контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. В частности, соединения **51** и **52** содержат в своей структуре два разных металла (меди и рутения), комплексы которых обладают высокой эффективностью в процессах ATRP. Комплекс **53** является чисто медным кластером с двумя атомами металла и исследование его каталитической активности в процессах контролируемой радикальной полимеризации представляло интерес в плане изучения

возможности использования карборановых лигандов для разработки новых медьсодержащих катализаторов полимеризации.



Отличительной особенностью рассматриваемых катализаторов является отсутствие в их структуре атомов галогена и изначальное нахождение атома металла в комплексе в низшей степени окисления. Это делает возможным изучение на их примерах полимеризации мономеров с использованием в качестве инициаторов соединений, содержащих в своем составе различные атомы галогена, например, четыреххлористый углерод, этил-2-бromoизобутират и другие.

Соединение **51** всегда получается в виде смеси изомеров **51a,b**, отличающихся положением группы В-Н, участвующей в двухэлектронных трехцентровых связях с экзополлиэдрическим PPh_3Cu -фрагментом, относительно кластерных атомов углерода. Поскольку разделение изомеров оказалось невозможным, то в эксперименте по полимеризации они использовались в виде смеси.

Проведенные эксперименты по полимеризации ММА с использованием в качестве инициатора четыреххлористого углерода показали, что система на основе **51a,b** и CCl_4 , способна инициировать полимеризацию ММА [226]. При $80^\circ C$ процесс протекает до глубоких степеней превращения без гель-эффекта, что отражено на рисунке 76. Полученные полимеры характеризуются невысокими значениями молекулярных масс и сравнительно узким молекулярно-массовым распределением, что наглядно продемонстрировано в зависимостях, приведенных на рисунке 77. Примечательно, что значения молекулярных масс образующихся полимеров линейно возрастают с конверсией, при этом молекулярно-массовое распределение образцов несколько сужается, что характерно для процессов радикальной полимеризации, протекающих в контролируемом режиме [37-39].

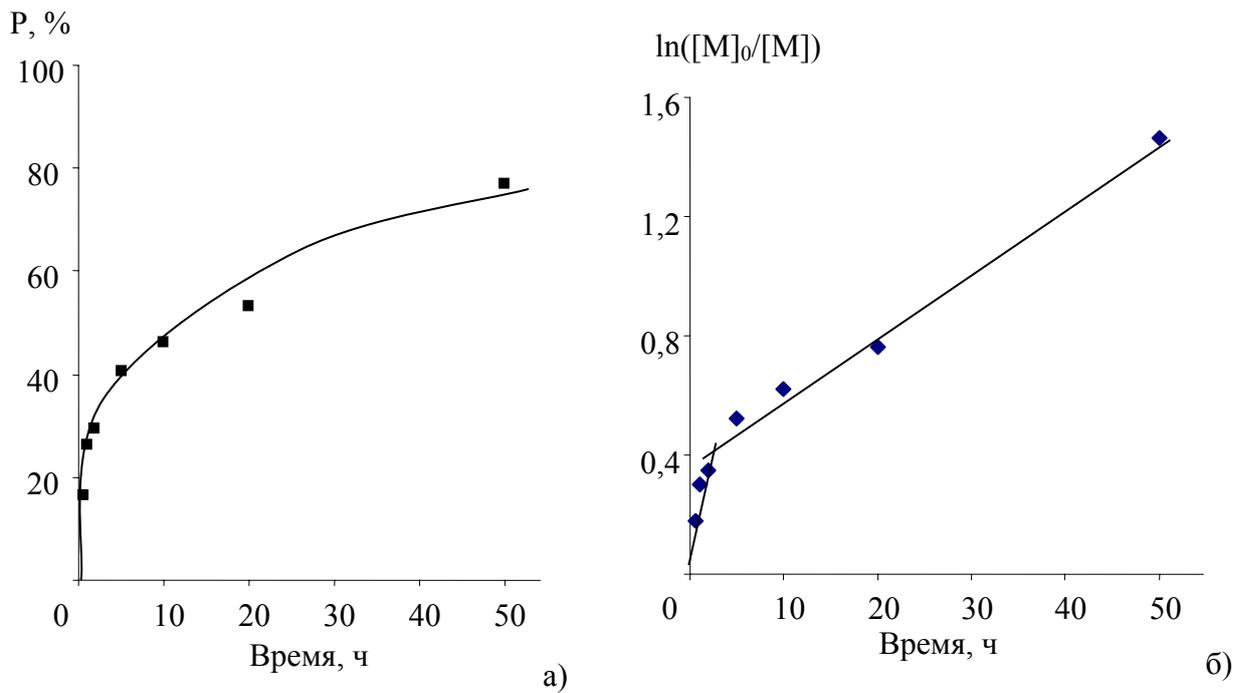


Рисунок 76. Полимеризация ММА под действием системы на основе металлокомплекса **51** (0,125 мол. %) и CCl_4 (0,25 мол.%) при 80°C : а) зависимость конверсии от времени; б) зависимость $\ln([M]_0/[M])$ от времени

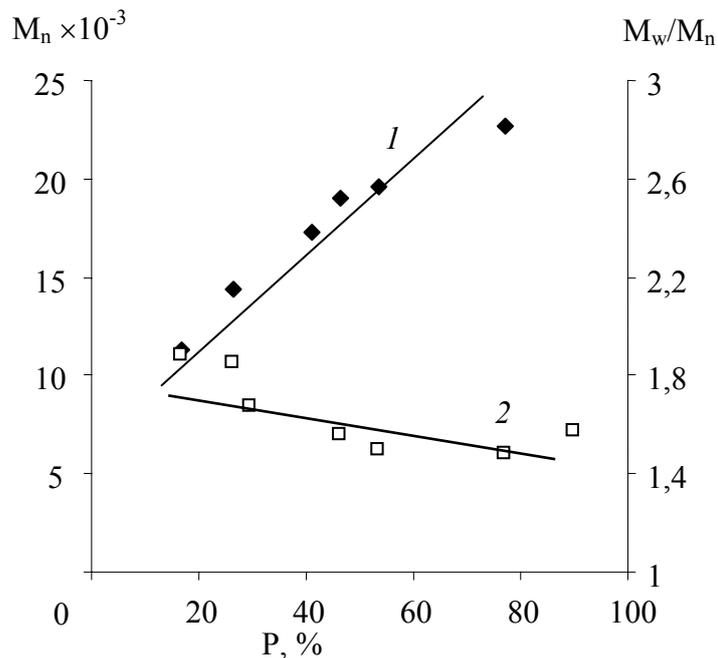


Рисунок 77. Зависимость среднечисленной молекулярной массы (M_n , 1) и коэффициента полидисперсности (M_w/M_n , 2) от конверсии для образцов полиММА, синтезированных в присутствии системы на основе **51** (0,125 мол. %) и CCl_4 (0,25 мол.%) при 80°C

В то же время следует отметить, что линейная зависимость молекулярной массы полиММА с конверсией исходит из отличного от нулевого значения (рисунок 77), что косвенно свидетельствует о протекании на начальном этапе реакции побочных процессов, связанных с

формированием *in situ* катализатора, непосредственно ответственного за рост цепи. О протекании побочных процессов можно судить и по зависимости логарифма отношения начальной концентрации мономера к текущей от времени, которая отличается от линейной и характеризуется изломом на начальном участке. Анализ приведенной на рисунке 76 зависимости $\ln(M_0/M)$ от времени позволяет сделать вывод о том, что максимальное число активных цепей наблюдается именно на начальном этапе полимеризации и уменьшается по мере ее протекания. Можно предположить, что на начальной стадии полимеризации происходит необратимое взаимодействие соединения **51** с четыреххлористым углеродом, приводящее к образованию трихлорметильных радикалов, инициирующих полимеризацию, а также соединения **5**, способного проводить полимеризацию в контролируемом режиме по схеме 38:

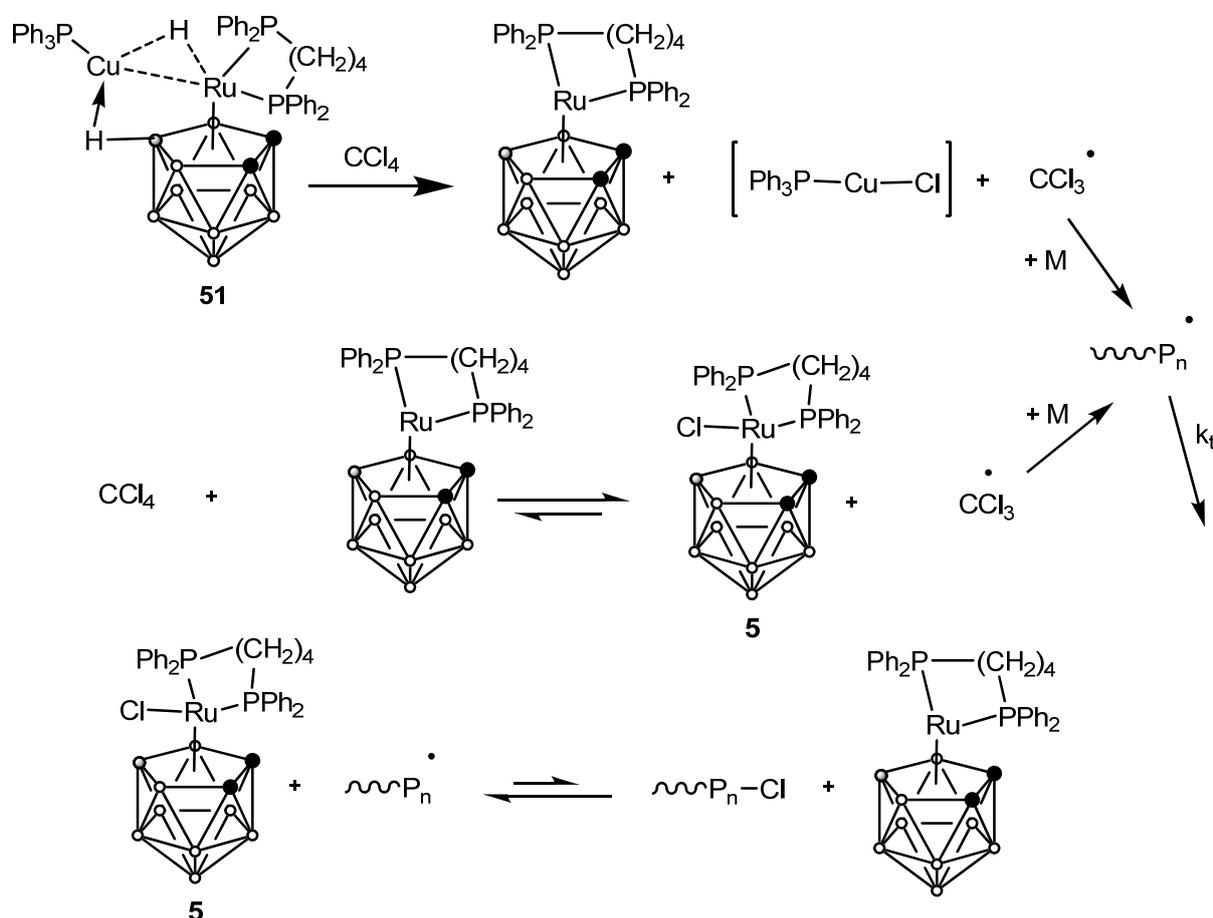


Схема 38

Образование большого числа инициирующих радикалов на первой стадии реакции обуславливает большую начальную скорость реакции, а также высокие коэффициенты полидисперсности для образцов, получаемых на первом этапе процесса. Дальнейшее

протекание полимеризации осуществляется в соответствии с механизмом ATRP с участием комплекса **5** в качестве катализатора.

Учитывая особенности радикальной полимеризации MMA в присутствии синтезированного хелатного биядерного комплекса **51**, представилось интересным исследовать синтез полиMMA с участием близкого по строению биметаллакарборана, *экзо-κлозо*-(Ph₃P)Cu(μ-H)Ru(PPh₃)₂(η⁵-C₂B₉H₁₁) (**52**) [227], содержащего трифенилфосфиновые лиганды у атомов Cu и Ru. Из полученных данных, приведенных в таблице 27, следует, что в целом для полимеризации с участием комплексов с dp_{pb} и PPh₃ лигандами наблюдаются аналогичные закономерности. Молекулярная масса полимеров возрастает, а полидисперсность, напротив, уменьшается с увеличением конверсии. При этом значения коэффициентов полидисперсности образцов, полученных в присутствии хелатных комплексов **51a,b**, несколько ниже, чем при использовании нехелатного **52**. Как было отмечено выше, аналогичная закономерность наблюдается и для полимеризации виниловых мономеров в присутствии моноядерных карборановых комплексов рутения с моно- и дифосфиновыми лигандами. На примере сравнения особенностей полимеризации MMA в присутствии трифенилфосфинового производного **52** и комплексов с хелатными дифосфинами показано, что последние позволяют осуществлять более эффективный контроль над молекулярно-массовым распределением синтезируемых полимеров.

Таблица 27. Полимеризация MMA в присутствии **52** (0,125 мол. %) и CCl₄ (0,25 мол. %) при 80°C

Время, ч	Конверсия, %	M _n	M _w	M _w /M _n
0,5	30,2	9 900	22 200	2,2
5	54,6	25 000	43 100	1,7
50	99	40 700	77 900	1,9

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что биядерные смешенные медь-рутенийсодержащие карборановые комплексы являются менее эффективными катализаторами полимеризации MMA, протекающей по механизму ATRP, чем моноядерные *κлозо*-рутенакарбораны. В то же время, существенным отличием и достоинством рассматриваемых систем является более высокая скорость полимеризации MMA по сравнению с моноядерными *κлозо*-рутенакарборанами [163, 164, 169], что, вероятно, связано с их большей реакционной способностью по отношению к CCl₄ как инициатору.

Экспериментально установлено, что использование в качестве инициатора вместо четыреххлористого углерода бромсодержащего соединения – этил-2-бромизобутирата (ЭБИБ) приводит к увеличению скорости полимеризации. Данные, представленные в таблице 28, свидетельствуют о том, что уже за 5 часов наблюдается практически полное исчерпание мономера. В то же время увеличение скорости сопровождается потерей контроля над процессом. Коэффициенты полидисперсности полученных образцов превышают 2, что делает данную систему непригодной для получения полимеров с узким молекулярно-массовым распределением в контролируемом режиме.

Таблица 28. Полимеризация ММА в присутствии металлокарборанов (0,125 мол.%) и ЭБИБ (0,25 мол. %) при 80°C

Комплекс	Время, ч	Конверсия	M_n	M_w	M_w/M_n
51	5	68	29200	663400	2,28
52	5	94	55900	133700	2,39

Исследование полимеризации ММА, инициированной системами на основе комплекса **53** и галогенорганических инициаторов показало, что рассматриваемый металлкарборан не может быть использован в качестве регулятора радикальной полимеризации. Как следует из данных, представленных в таблице 29, указанная каталитическая система способна инициировать полимеризацию и проводить ее с высокой скоростью. Полное превращение мономера в полимер протекает примерно за 3 часа при использовании в качестве инициатора как четыреххлористого углерода, так и в случае применения ЭБИБ.

Таблица 29. Полимеризация ММА в присутствии комплекса **53** (0,125 мол.%) и различных инициаторов (0,25 мол. %) при 80 °C

Инициатор	Время, ч	Конверсия, %	M_n	M_w	M_w/M_n
CCl ₄	1	11,4	146200	327000	2,24
	3	100	198000	562000	2,8
ЭБИБ	1	7,6	218700	455200	2,08
	3	92,7	193200	500000	2,7

Полученные в рассматриваемых условиях образцы полиММА характеризуются высокими значениями молекулярной массы и широким молекулярно-массовым распределением, что свидетельствует о протекании полимеризации в неконтролируемом режиме. По-видимому, взаимодействие рассматриваемого комплекса с галогенорганическими инициаторами приводит к образованию в системе трихлорметильных радикалов,

инициирующих полимеризацию. В то же время обратимого обрыва цепи за счет обратного переноса атома галогена с металлокомплекса на полимерную цепь не происходит, что и обуславливает протекание полимеризации ММА в неконтролируемом режиме по обычному свободно радикальному механизму.

Аналогичная картина наблюдается и при исследовании полимеризации ММА, инициированной системами на основе парамагнитного железакарборанового комплекса **38** с 1,2-бис(дифенилфосфино)этановым лигандом. Проведенные пробные эксперименты по полимеризации ММА и стирола под действием систем на основе комплекса **38**, четыреххлористого углерода и различных добавок показали, что предложенные системы способны инициировать полимеризацию рассматриваемых мономеров в широком температурном интервале. В то же время, как и в случае медьсодержащего биметаллакарборана **53**, полимеризация протекает в неконтролируемом режиме, что отражается в высоких значениях молекулярной массы полученных полимеров, которые значительно превышают теоретически рассчитанные величины, и широком молекулярно-массовом распределении. Необходимо отметить, что полимеризация стирола с использованием предложенной системы привела к чуть лучшим результатам в плане контроля полимеризации. Так, приведенные в таблице 30 данные свидетельствует о том, что использование комплекса **38** в сочетании с CCl_4 при 90°C позволяет синтезировать полимеры с молекулярными массами, близкими к теоретически рассчитанным, однако молекулярно-массовое распределение полученных образцов остается достаточно высоким.

Таблица 30. Полимеризация ММА и стирола с использованием железакарборанового комплекса **38** (0,01 мол. %), CCl_4 (0,25 мол. %), $i\text{-PrNH}_2$ (0,04 мол. %) и ДАК (0,025 мол. %)

Иницирующая система	T, °C	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_{n, теор} \times 10^{-3}$
Полимеризация ММА						
38 + CCl_4	60	20	16	927	2,7	6,4
38 + CCl_4 + $i\text{-PrNH}_2$	80	6	44	917	1,9	17,6
38 + CCl_4 + ДАК	60	5	25	567	2,0	10,0
Полимеризация стирола						
38 + CCl_4	90	55	58	19	1,83	23,2
38 + CCl_4 + $i\text{-PrNH}_2$	80	51	34	38	3,9	13,6

Проведенные эксперименты показали, что предложенные металлокарборановые системы на основе меди или железа в отличие от их рутенийсодержащих аналогов не обладают способностью контролировать протекание полимеризации по механизму с переносом атома. Как и многие системы на основе металлоорганических соединений они способны лишь инициировать процесс полимеризации виниловых мономеров по радикальному механизму, не обеспечивая необходимую степень контроля молекулярно-массовых характеристик, присущую контролируемым радикальным процессам, протекающим в режиме «живых» цепей.

Таким образом, среди всех исследованных в данной работе систем на основе карборановых комплексов наибольшую эффективность в полимеризации показали системы на основе парамагнитных рутенакарборанов с «длинноцепочечными» дифосфиновыми лигандами. При этом с учетом относительной простоты синтеза и высокой устойчивости наиболее перспективным для использования в катализе полимеризационных процессов является комплекс **6**, система на основе которого была нами выбрана для проведения исследований в области получения функциональных гомо- и сополимеров.

2.10. Синтез функциональных гомо- и сополимеров с использованием систем на основе рутенакарборанов и аминов

Контролируемая радикальная полимеризация открывает новые возможности и широкие перспективы для осуществления макромолекулярного дизайна и получения полимеров с заданным составом, строением и молекулярно-массовыми характеристиками, что в конечном итоге определяет их основные свойства и возможности в плане последующего практического применения. Неслучайно, в последнее время ряд ведущих нефтехимических концернов уделяет особое внимание применению методов контролируемой радикальной полимеризации для синтеза функциональных полимеров и материалов на их основе в промышленных условиях. Детально аспекты практического применения контролируемого синтеза макромолекул в индустрии материалов опубликованы в ряде обзоров и монографий [17-19, 228, 229], в том числе нами [20, 230, 231].

Информация, содержащаяся в обзорах, ссылки на которые приведены выше, свидетельствует о том, что актуальным направлением практического применения полимеризации в режиме «живых» цепей является синтез функциональных сополимеров и в частности ди- и мульти-блок-сополимеров на основе широкого круга мономеров [37-39, 232-236]. Именно сополимеризация различных по строению мономеров, содержащих функциональные группы в своем составе, открывает широкие перспективы в плане создания новых востребованных современной промышленностью высокотехнологичных материалов с заданными свойствами и характеристиками. В этой связи изучение особенностей синтеза гомополимеров на основе различных по строению (мет)акриловых мономеров с функциональными группами, а также синтез сополимеров с их участием в присутствии разработанных нами катализаторов на основе металакарборанов являлись важной составной частью проводимых исследований.

2.10.1. Гомополимеризация (мет)акриловых мономеров с участием каталитических систем на основе рутенакарборанов

Залогом успешного синтеза блок-сополимеров является способность каждого из входящих в его состав мономеров к контролируемой радикальной полимеризации с использованием выбранной системы. По этой причине нами было проведено изучение возможности применения каталитической композиции, содержащий карборановый комплекс рутения **6** и изопропиламин как активатор, для контролируемого синтеза полимеров на основе (мет)акриловых мономеров различного строения: этилметакрилата (**ЭМА**), *трет*-бутилметакрилата (**ТБМА**), изоборнилметакрилата (**ИБМА**) и изоборнилакрилата (**ИБА**). Именно эти мономеры являются одними из основных компонентов при разработке новых

фоторезистов с химическим усилением, острая потребность в разработке которых в настоящее время ощущается отечественной промышленностью [237-238].

Как было показано в предыдущих разделах диссертации, комплекс **6** в сочетании с галогенсодержащим инициатором и изопропиламином наиболее активен в процессах контролируемой радикальной полимеризации ММА. Проведенные эксперименты показали, что предложенная каталитическая система оказалась весьма эффективной при проведении синтеза гомополимеров на основе других указанных выше (мет)акриловых мономеров (ИБА, ИБМА и ТБМА) [239].

Полученные результаты наглядно представлены на рисунке 78, где приведены кривые ММР синтезированных в присутствии комплекса **6** образцов ПИБМА, ПТБМА и ПИБА. Как видно из приведенных данных, синтезированные полимеры характеризуются унимодальным молекулярно-массовым распределением. При этом наблюдается возрастание молекулярной массы образующегося полимера с ростом конверсии, о чем свидетельствует смещение кривых ММР в высокомолекулярную область. Отсутствие на кривых молекулярно-массового распределения плеча в высокомолекулярной области и хорошая растворимость полимеров в ТГФ позволяет утверждать, что межмолекулярное сшивание не характерно для полимеров, синтезированных в ходе исследуемых процессов.

Зависимости молекулярно-массовых характеристик синтезированных образцов от конверсии (приведены на рисунке 79) являются типичными для радикальной полимеризации, протекающей в контролируемом режиме. В частности наблюдается линейное возрастание среднечисленной молекулярной массы с ростом степени превращения мономера. Необходимо отметить, что экспериментальные значения M_n несколько отличаются от теоретически рассчитанных величин на основании предположения, что одна молекула инициатора генерирует одну полимерную цепь. В то же время отмеченное отклонение является несущественным и свидетельствует лишь о незначительном образовании в системе «мертвого» полимера, что хорошо согласуется с величинами коэффициента полидисперсности синтезированных образцов ($M_w/M_n = 1.3-1.5$). При этом необходимо отметить понижение коэффициента полидисперсности с ростом конверсии, что также является одним из признаков контролируемого синтеза макромолекул [37-39] и косвенно подтверждает «живой» характер полимеризации указанных мономеров в присутствии рутенакарборана **6**.

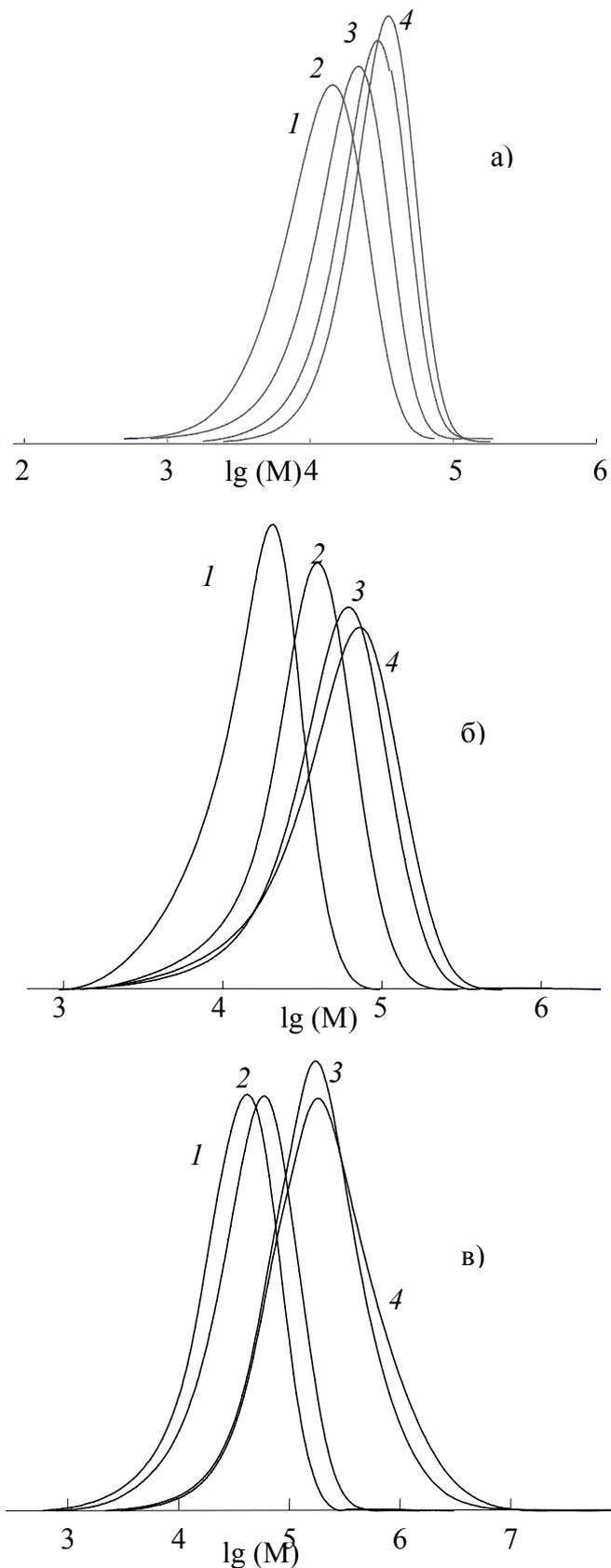


Рисунок 78. Кривые ММР образцов ПТБМА (а), ПИБМА (б) и ПИБА (в), синтезированных в присутствии комплекса **6**. $[i\text{-PrNH}_2]_0 = 0,04$ мол.%, $[6]_0 = 0,01$ мол.%, $[\text{CCl}_4]_0 = 0,25$ мол.%, $T=80^\circ\text{C}$. Время полимеризации, ч: а) 1 - 2,5; 2 - 6, 3 - 10, 4 - 20, б) 1 - 0,16, 2 - 0,75, 3 - 4, 4 - 25, в) 1 - 2, 2 - 25, 3 - 35, 4 - 45; конверсия, %: а) 1 - 8; 2 - 20, 3 - 45, 4 - 52, б) 1 - 4, 2 - 26, 3 - 46, 4 - 70, в) 1 - 6, 2 - 27, 3 - 46, 4 - 58

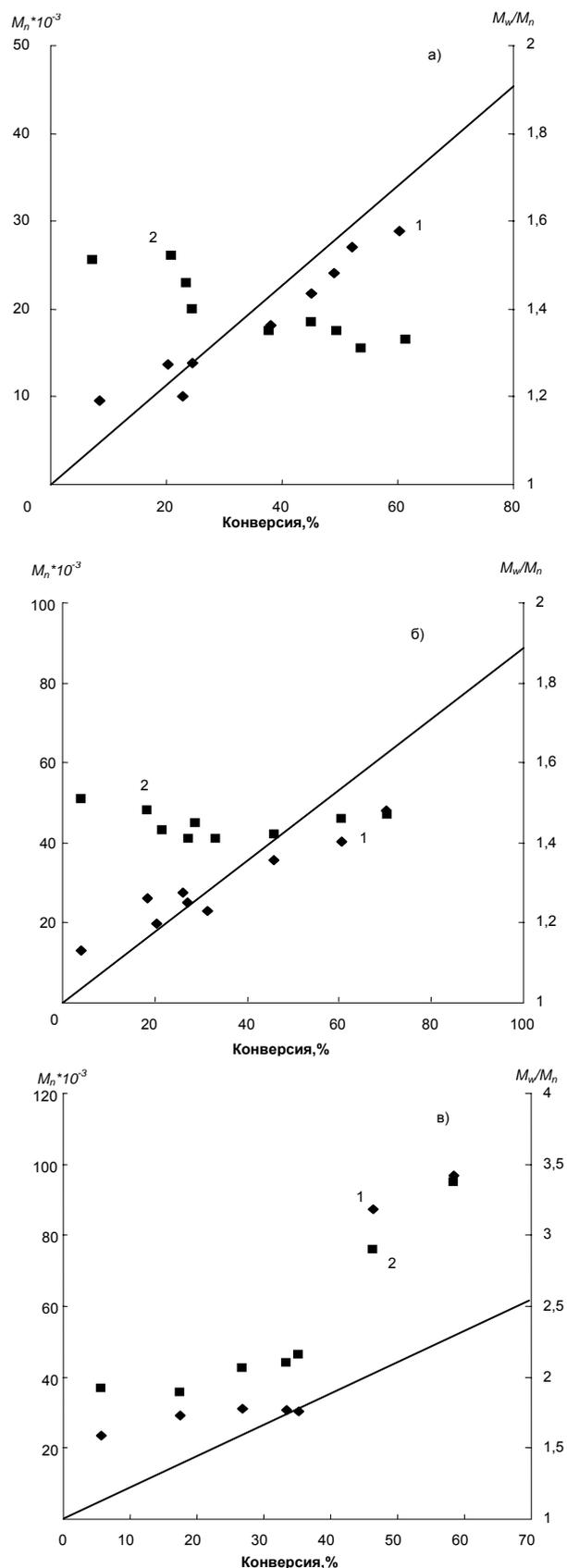


Рисунок 79. Зависимости M_n (1) и M_w/M_n (2) образцов ПТБМА (а), ПИБМА (б) и ПИБА (в), синтезированных в присутствии рутенакарборана **6** от конверсии мономера. Условия полимеризации: $[CCl_4]_0 = 0,25$ мол.%, $[6]_0 = 0,01$ мол.%, $[i-PrNH_2]_0 = 0,04$ мол.%, $T=80^\circ C$. Прямая линия – теоретическое значение ММ

Результаты проведенных нами экспериментов показали, что полимеризация ИБМА под действием предложенной каталитической системы, протекает с более высокой скоростью по сравнению с аналогичным процессом для ТБМА, однако приводит к образованию полимера с более широким ММР ($M_w/M_n \sim 1.5$, рис. 79, б). В то же время, полученные значения коэффициента полидисперсности оказываются существенно ниже, чем для полимера, полученного при полимеризации указанного мономера под действием системы на основе биметаллического комплекса рутения [240]. Молекулярная масса полученных образцов линейно возрастает с ростом степени превращения, однако, как и в рассмотренном выше случае полимеризации ТБМА, экспериментально определенные значения M_n ниже теоретически рассчитанных. Изоборнилметакрилат содержит в своей структуре объемный фрагмент в сложноэфирной группе. Вероятно, большой объем указанной группы создает существенные пространственные затруднения для координации с рутениевым катализатором, что в определенной степени препятствует обратимому переносу атома галогена и в конечном итоге замедляет реакцию обратимого обрыва цепи. Это приводит к росту скорости процесса, с одной стороны, и замедлению обмена между спящими и активными цепями, с другой, и, как следствие, проявляется в снижении степени контроля над процессом.

Подтверждением протекания полимеризации ИБМА по механизму контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома в присутствии комплекса рутения служат данные, полученные методом времяпролетной масс-спектропии с источником МАЛДИ. Зарегистрированный масс-спектр синтезированного полимера (приведен на рисунке 80) представлен одной серией сигналов, отстоящих друг от друга на величину 222 Да, что соответствует звену ИБМА. На основании анализа абсолютных значений m/z для зарегистрированных макрокатионов можно сделать вывод о том, что образующиеся макромолекулы содержат на концах полимерной цепи трихлорметильную группу и атом хлора. Этот факт находится в полном соответствии с предполагаемым механизмом полимеризации. Так, рассчитанное значение m/z для макрокатиона полимера, содержащего 27 звеньев ИБМА состава $CCl_3(C_{14}H_{22}O_2)_{27}ClNa$, равно 6180 Да. При этом в спектре наблюдается сигнал с величиной $m/z = 6181$ Да, что в пределах ошибки эксперимента вполне согласуется с приведенным выше расчетным значением. Следовательно, можно утверждать, что полученный полиИБМА является “живым” полимером и может выступать в качестве макроинициатора при проведении пост-полимеризации указанного мономера или синтезе блок-сополимеров на его основе.

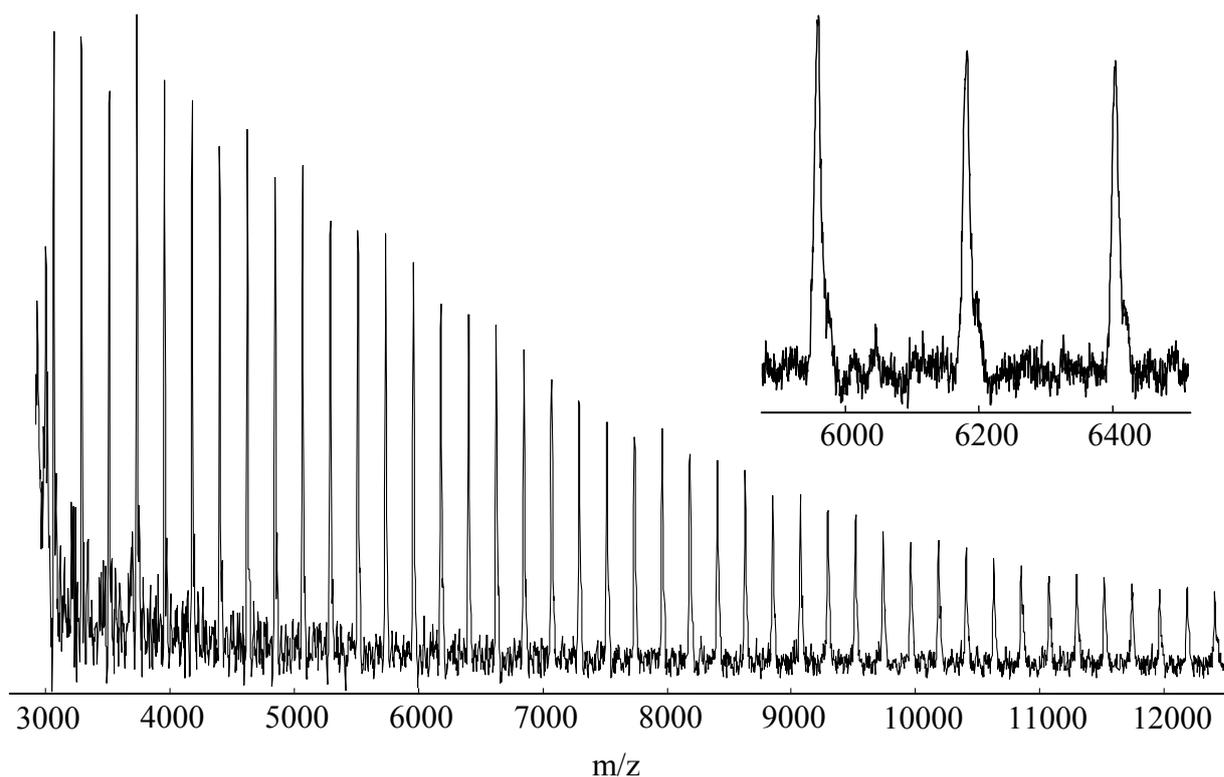


Рисунок 80. Масс-спектр ПИБМА, синтезированного при 80°C в присутствии комплекса **6**. Концентрации компонентов иницирующей системы: $[6]_0 = 0,01$ мол.%, $[CCl_4]_0 = 0,25$ мол.%, $[i\text{-PrNH}_2]_0 = 0,04$ мол.%

Полимеризация ИБА, проведенная в тех же условиях, приводит к образованию полимеров с еще более широким ММР (см. рисунок 79 в), что свидетельствует о низкой степени контроля над процессом, инициированным предложенной каталитической системой. В то же время с практической точки зрения важно, что, несмотря на достаточно высокую молекулярную массу, синтезированные образцы полиакрилата (полиИБА) легко растворяются в хлористом метиле и ТГФ. Этот факт указывает на отсутствие межмолекулярных сшивок, характерных для полиакрилатов, синтезированных в условиях классической радикальной полимеризации [12]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что *клозо*-карборановые комплексы рутения менее эффективны в качестве катализаторов полимеризации акриловых мономеров по сравнению с их метакриловыми аналогами. По-видимому, это объясняется различиями в реакционной способности соответствующих растущих макрорадикалов по отношению к рутенакарборану, в котором атом рутения находится в высшей степени окисления.

Исследование полимеризации этилметакрилата в рассматриваемых условиях показало, что разработанная система на основе комплекса **6** и изопропиламина способна катализировать протекание синтеза макромолекул в контролируемом режиме. Следует отметить более низкую

скорость процесса полимеризации ЭМА по сравнению с рассмотренной выше полимеризацией ММА, что логично соотносится со значениями констант роста цепи для данных мономеров [241, 242].

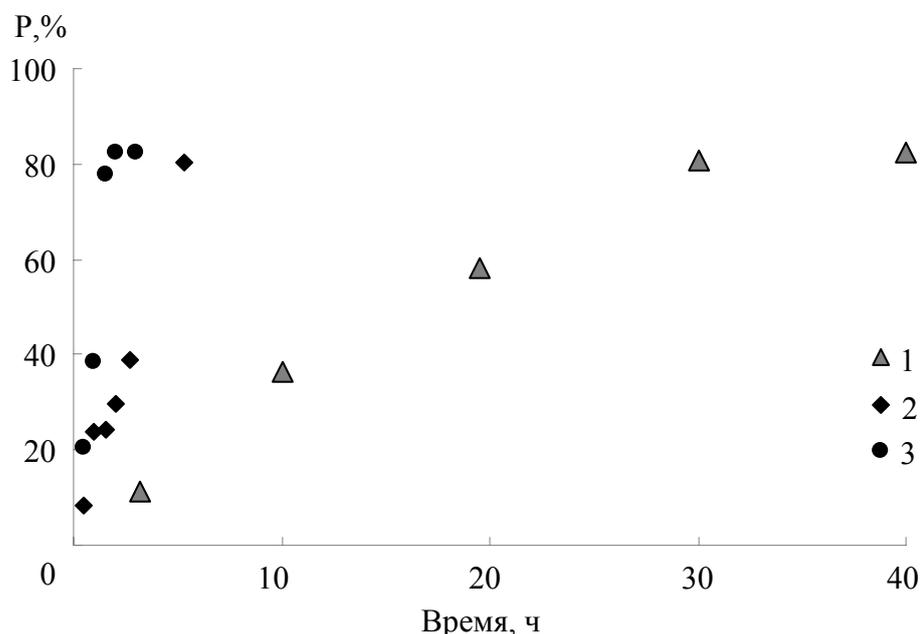


Рисунок 81. Зависимость конверсии от времени при полимеризации ЭМА, инициированной каталитической системой $i\text{-PrNH}_2$ /комплекс $\mathbf{6}/\text{CCl}_4$ при $T=80^\circ\text{C}$. $[\mathbf{6}]_0 = 0.01$ мол. %, $[\text{CCl}_4]_0 = 0.25$ мол. %, $[i\text{-PrNH}_2]_0$, мол. %: 1 – 0,04, 2 – 0,4, 3 – 4,0

Приведенные на рисунке 81 кинетические кривые полимеризации ЭМА, полученные при введении в систему амина в различных концентрациях, свидетельствуют о том, что, как и в случае полимеризации ММА с участием рутенакарборанов и аминов в качестве активаторов, последовательное увеличение концентрации амина до уровня 0.4 и 4.0 мол. % по отношению к мономеру приводит к возрастанию конверсии за заданные промежутки времени. В свою очередь это влечет за собой уширение молекулярно-массового распределения полимерных образцов. Особенно ярко это проявляется при наиболее высокой концентрации амина, когда коэффициенты полидисперсности синтезированных образцов превышают значение 1.7, а молекулярные массы полученных полимеров становятся выше, чем их теоретически рассчитанные значения, что, как и в описанном выше случае полимеризации ММА, объясняется вкладом необратимого обрыва цепей на начальной стадии полимеризации (рисунок 82).

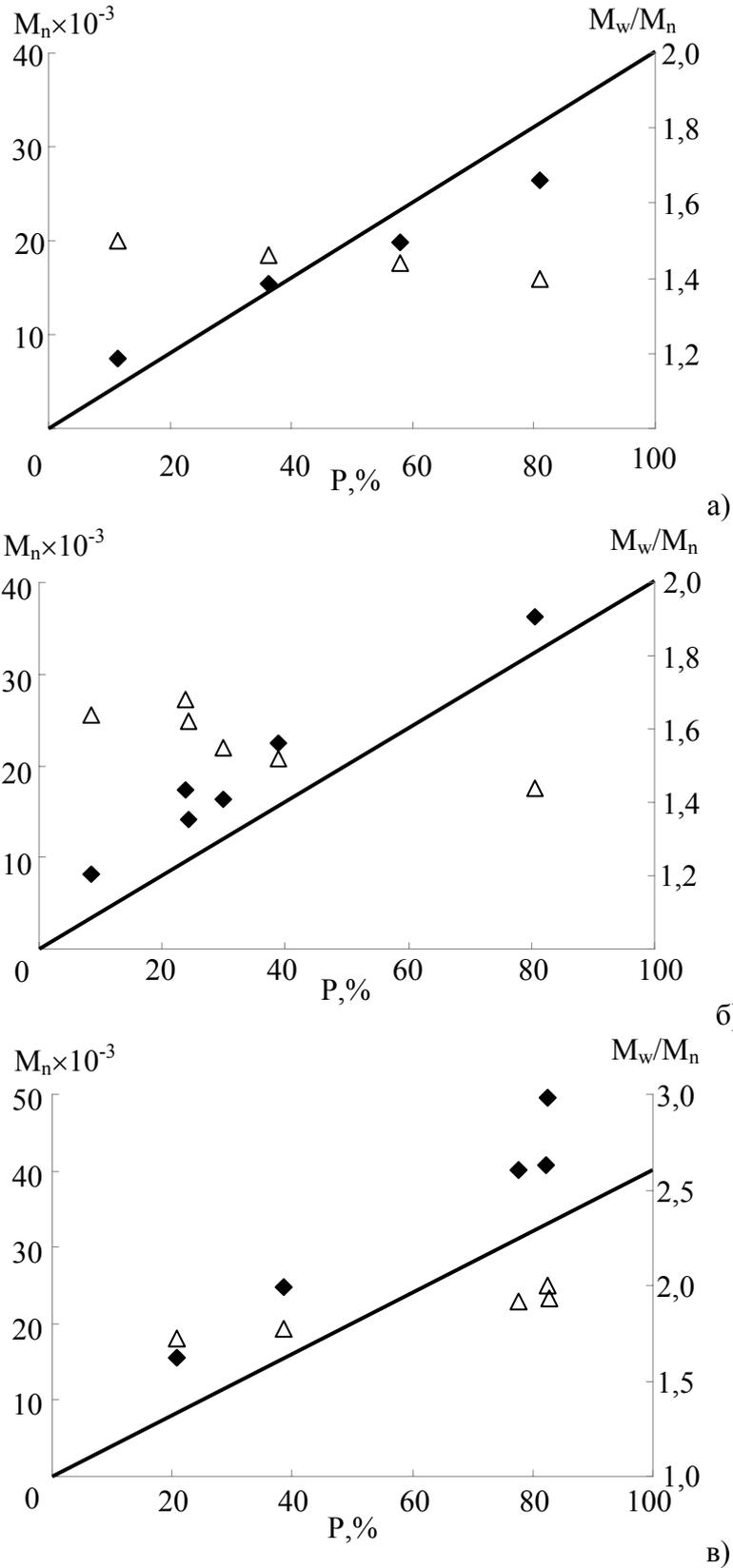


Рисунок 82. Зависимость среднечисленной молекулярной массы (M_n , 1), коэффициентов полидисперсности (M_w/M_n , 2) образцов ПЭМА, полученных в присутствии разных концентраций амина от конверсии при $T=80^\circ\text{C}$. $[6]_0 = 0,01$ мол. %, $[\text{CCl}_4]_0 = 0,25$ мол. % $[i\text{-PrNH}_2]_0 =$ а – 0,04, б – 0,4, в – 4,0 мол. %: Прямая линия – теоретическое значение ММ

Таким образом, разработанная каталитическая система на основе *клозо*-рутенакарборана **6** и изопропиламина способна эффективно инициировать контролируемую радикальную полимеризацию (мет)акриловых мономеров различного строения, в частности ММА, ЭМА, ИБМА и ТБМА. При этом природа заместителя в сложноэфирной группе мономера оказывает незначительное влияние на протекание процесса, в частности его скорость и контроль над молекулярно-массовым распределением, однако принципиально не изменяет характера полимеризации. Изменение условий протекания процесса и варьирование концентрацией активатора дает возможность целенаправленно управлять скоростью процесса и «подстраивать» систему под мономер. Успешная гомополимеризация рассмотренных мономеров позволяет предположить, что разработанные системы окажутся перспективными и при получении блок-сополимеров на их основе.

Необходимо отметить, что низкая степень контроля над процессом полимеризации акриловых мономеров не позволяет успешно использовать полученные полиакрилаты в качестве макроинициаторов для проведения блок-сополимеризации. В то же время установленная возможность инициирования полимеризации акриловых мономеров предложенной системой на основе рутенакарборана **6** и четыреххлористого углерода делает возможной прививку полиакрилатных блоков к макроинициаторам, полученным на основе других (в частности метакриловых) мономеров, на заключительной стадии синтеза сополимеров.

2.10.2. Синтез блок-сополимеров на основе полиметилметакрилатных макроинициаторов с участием рутенакарборановых катализаторов

В настоящее время блок-сополимеры на основе метакриловых мономеров (ММА, ИБМА, ТБМА и др.) представляют несомненный интерес в качестве исходного материала для создания высокоэффективных фоторезистивных композиций [237-240].

В процессе проведения исследований нами был разработан эффективный способ получения указанных сополимеров с использованием каталитической системы на основе рутенакарборана **6** и изопропиламина. Для проведения сополимеризации использовался полиММА-макроинициатор, который был получен по разработанной нами методике [223] с применением каталитической системы на основе комплекса **6** и изопропиламина. Перед использованием макроинициатор был очищен от следов металлокомплексного катализатора и исходного мономера трехкратным переосаждением и охарактеризован методом ГПХ ($M_n = 19\,700$, $M_w/M_n = 1.45$). Проведенный масс-спектрометрический анализ синтезированных полимеров подтвердил наличие на концах цепи молекул макроинициатора атомов галогена, способных к реинициированию радикальной полимеризации по механизму ATRP.

В таблице 31 приведены результаты полимеризации ИБМА и ТБМА с использованием синтезированного макроинициатора, свидетельствующие о высокой эффективности инициирования полимеризации исследованных мономеров и успешном синтезе блок-сополимеров с использованием рутенакарборана **6**. В частности, в случае синтеза блок-сополимера на основе ММА и ПТБМА за 3 часа конверсия мономера превышает 72%, при этом коэффициент полидисперсности синтезированных образцов существенно меньше 2.

Таблица 31. Результаты экспериментов по синтезу блок-сополимеров на основе полиметилметакрилатного макроинициатора в присутствии каталитической системы на основе комплекса **6**. $T = 80^{\circ}\text{C}$, $[i\text{-PrNH}_2]_0 = 0,04$ мол.%, $[6]_0 = 0,01$ мол.%, $[\text{ПММА}]_0/[\text{мономер}]_0 = 1/300$

Полимер	Конверсия, %	Время, мин	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
ПММА- <i>b</i> -ПИБМА	7,2	20	33,1	1,33
	15,2	40	35,5	1,33
	16,8	50	38,9	1,49
ПММА- <i>b</i> - ПТБМА	8	60	29,3	1,40
	19,7	120	37,1	1,41
	72,6	180	89,3	1,69

Приведенные на рисунке 83 кривые молекулярно-массового распределения полученных блок-сополимеров унимодальны, а их сдвиг в высокомолекулярную область относительно кривой, соответствующей макроинициатору, наглядно отражает прирост молекулярной массы в процессе сополимеризации. Отсутствие на кривых ММР блок-сополимеров низкомолекулярного плеча подтверждает полученные методом МАЛДИ МС данные о том, что в исходном макроинициаторе практически не содержатся “мертвые” цепи, неспособные к реинициированию полимеризации. Важно отметить, что при прививке второго мономера (ИБМА или ТБМА) наблюдается увеличение молекулярной массы синтезируемого полимера с возрастанием конверсии (см. таблицу 31), что однозначно подтверждает факт протекания сополимеризации и «живой» характер процесса.

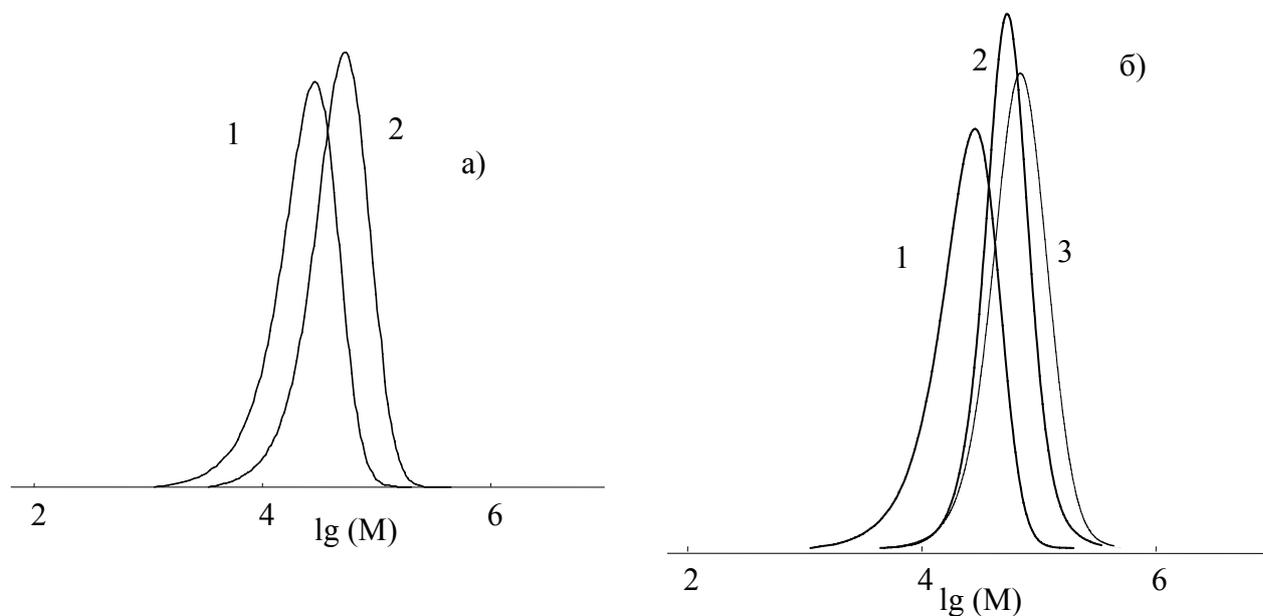


Рисунок 83. Кривые ММР исходного макроинициатора (1) и полученных на его основе блок-сополимеров: (а) ПММА-*б*-ПТБМА (2), (б) ПММА-*б*-ПИБМА (2) и ПММА-*б*-ПИБМА-*б*-ПТБМА (3). $T = 80^{\circ}\text{C}$, $[i\text{-PrNH}_2]_0 = 0,04$ мол.%, $[\mathbf{6}]_0 = 0,01$ мол.%

Изменение соотношения между концентрациями макроинициатора и второго мономера позволяет целенаправленно изменять длину блоков и, как следствие, свойства синтезированных сополимеров. С целью получения полимера, содержащего большее количество ТБМА в своем составе, нами была проведена радикальная полимеризация при соотношении между компонентами системы, равном $[\text{ТБМА}]_0 : [\text{ПММА-Cl}] : [\mathbf{6}] : [i\text{PrNH}_2] = 1100 : 1 : 0,25 : 1,25$ [243]. На рисунке 84а приведена зависимость конверсии мономера от времени полимеризации. Увеличение степени превращения мономера со временем свидетельствует об успешном иницировании процесса выбранным в качестве макроинициатора полимером, а представленная на рисунке 84б зависимость молекулярной массы полученных сополимеров от конверсии характерна для контролируемой радикальной полимеризации. В частности, четко прослеживается линейный рост молекулярной массы (со)полимера с увеличением степени превращения мономера. Полученные экспериментально значения молекулярной массы синтезированных образцов хорошо соотносятся с теоретически рассчитанными значениями. Рост молекулярной массы блок-сополимеров начинается со значения порядка 20 000, что соответствует молекулярной массе исходного полиметилметакрилата, взятого в качестве макроинициатора.

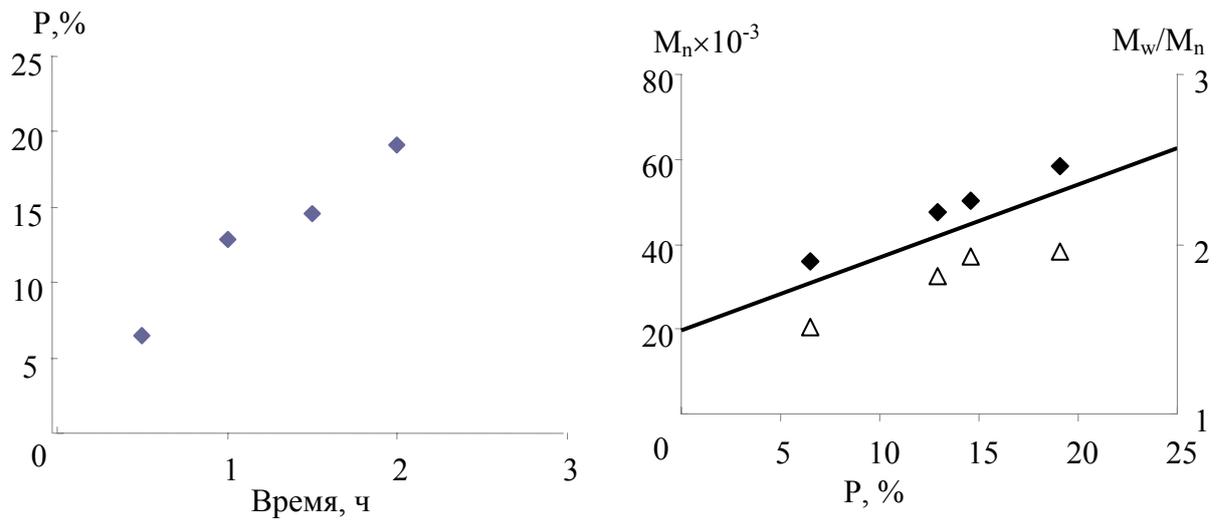


Рисунок 84. Зависимости конверсии от времени (а) и молекулярно-массовых характеристик от конверсии (б) при протекании полимеризации ТБМА. $T = 80^\circ\text{C}$, $[i\text{-PrNH}_2]_0 = 0,04$ мол.%, $[6]_0 = 0,01$ мол.%

Проведение полимеризации ИБМА в аналогичных условиях также приводит к образованию сополимеров со значениями молекулярной массы, хорошо согласующимися с теоретически рассчитанными величинами (рисунок 85). Особенностью полимеризации ИБМА в указанных условиях является наличие на кинетической кривой небольшого индукционного периода, что, вероятно, связано, с медленным растворением ПММА - макроинициатора в ИБМА - менее полярном по сравнению с ММА и ТБМА мономере. Несмотря на эту особенность, наблюдаемая зависимость ММ полимера от конверсии является линейной и хорошо согласуется с теоретически рассчитанной зависимостью.

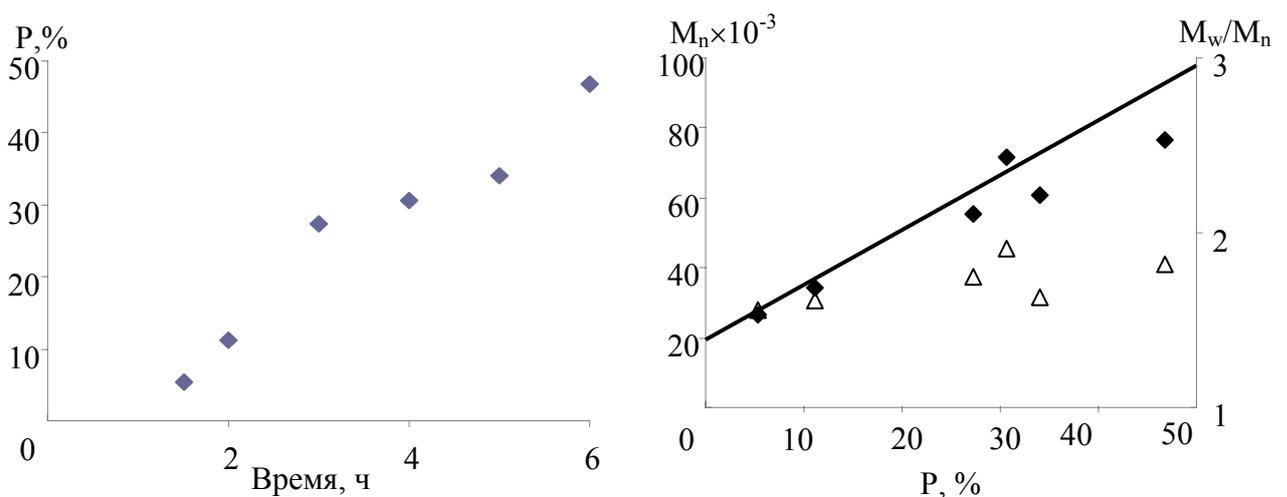


Рисунок 85. Зависимости конверсии от времени (а) и молекулярно-массовых характеристик от конверсии (б) при протекании полимеризации ИБМА. $T = 80^\circ\text{C}$, $[i\text{-PrNH}_2]_0 = 0,04$ мол.%, $[6]_0 = 0,01$ мол.%

Полимеризация ЭМА, инициированная ПММА – макроинициатором, в целом протекает в том же ключе, однако приводит к образованию более узкодисперсных полимеров. Приведенные на рисунке 86 кривые ММР отражают последовательный сдвиг моды в высокомолекулярную область с ростом степени превращения мономера. Отсутствие на кривых, соответствующих блок-сополимерам, плеч свидетельствует о высокой доле активных концевых групп в полимере, что отражает высокую эффективность предложенной нами каталитической системы для проведения контролируемой радикальной полимеризации.

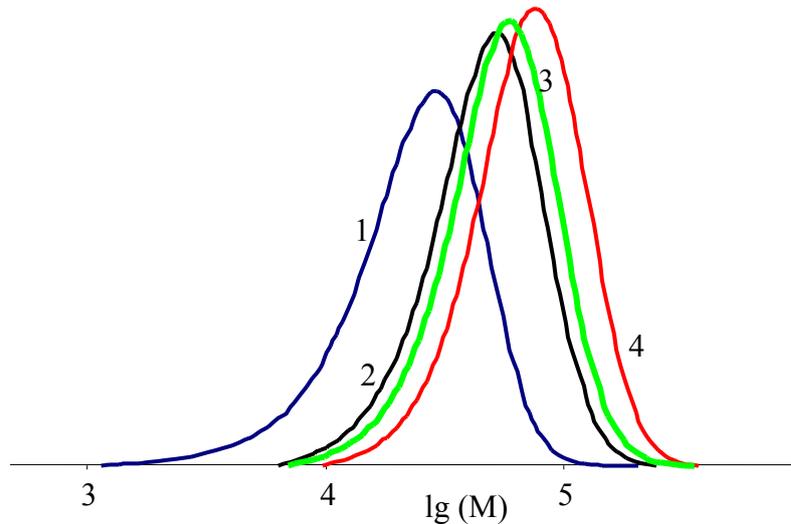


Рисунок 86. Кривые молекулярно-массового распределения исходного макроинициатора ПММА-Cl, а также блок-сополимеров ПММА-б-ПЭМА, полученных на его основе. 1 – ПММА-Cl $M_n=19,7 \times 10^{-3}$, $M_w/M_n=1,4$; ПММА-б-ПЭМА: 2 – время реакции = 1ч, Конверсия = 19%, $M_n=38,6 \times 10^{-3}$, $M_w/M_n=1,32$; 3 - время = 2 ч, Конверсия = 31%, $M_n=44,5 \times 10^{-3}$, $M_w/M_n=1,33$; 4 – время = 3 ч, Конверсия = 48 %, $M_n=57,3 \times 10^{-3}$, $M_w/M_n=1,32$

Несмотря на отмеченную выше низкую эффективность системы на основе комплекса **6** и изопропиламина в гомополимеризации ИБА, предложенная каталитическая композиция может быть использована для получения блок-сополимеров ПММА-б-ПИБА. На рисунке 87 приведены кривые ММР исходного макроинициатора и блок-сополимера, полученного на его основе. Сдвиг кривой ММР блок-сополимера в высокомолекулярную область относительно макроинициатора свидетельствует об успешном проведении сополимеризации. В то же время полученный ди-блок-сополимер имеет более широкое ММР по сравнению с исходным макроинициатором.

Таким образом, для синтеза ди-блок-сополимеров на основе ИБА в присутствии рутенийсодержащего катализатора **6** характерны те же закономерности, что и в случае гомополимеризации ИБА в аналогичных условиях.

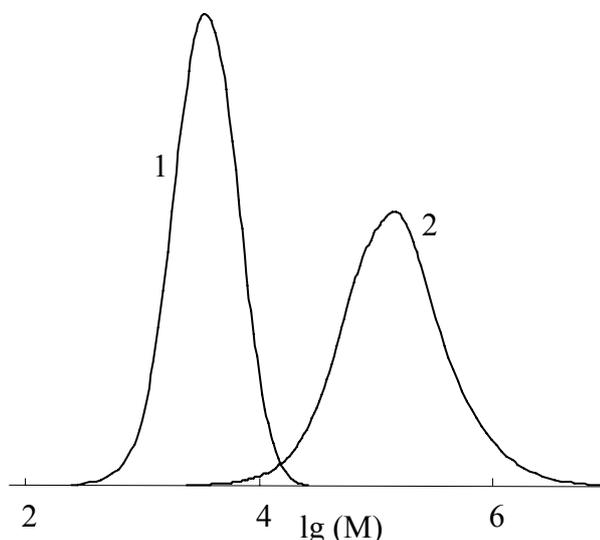


Рисунок 87. Кривые молекулярно-массового распределения блок-сополимера ИБА и ММА и (ПММА-Cl)-макроинициатор, синтезированных с использованием системы на основе комплекса **6** и изопропиламина. 1 – макроинициатор, 2 - ПММА-б-ПИБА

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что разработанная каталитическая система на основе рутенакарборана **6** и изопропиламина может быть успешно использована для получения блок-сополимеров с требуемым составом и молекулярно-массовыми характеристиками. Варьирование соотношением между макроинициатором и мономером, а также изменение времени полимеризации позволяют получать сополимеры с нужным составом и молекулярно-массовыми характеристиками.

Синтезированные ди-блок-сополимеры после очистки от остатков катализатора и мономера в дальнейшем были успешно использованы нами в качестве макроинициаторов для синтеза три-блок-сополимеров. Прививка третьего блока проводилась с использованием той же каталитической системы на основе комплекса рутения **6** и изопропиламина при 80°C. Результаты экспериментов приведены в таблицах 32 и 33. Как видно из представленных данных, прививка третьего мономерного блока проходит достаточно легко в указанных выше условиях. В частности, о протекании полимеризации свидетельствует возрастание молекулярной массы полимера и сужение молекулярно-массового распределения полученного продукта по сравнению с исходным макроинициатором. Приведенные на рисунках кривые молекулярно-массового распределения исходного макроинициатора и полученных на его основе ди- и три-блок-сополимеров однозначно свидетельствуют о большой доли "живых"

цепей в образующихся полимерах. На основании анализа данных, приведенных в таблицах, можно сделать вывод о том, что прививка ТБМА на третьей стадии синтеза *блок*-сополимеров приводит к образованию полимеров с более узким молекулярно-массовым распределением, чем в случае прививки ИБМА к *ди-блок*-сополимеру на третьей стадии.

Таблица 32. Результаты экспериментов по прививке блока ТБМА к ПММА-*б*-ИБМА *блок*-сополимерам

Молекулярно-массовые характеристики макроинициатора		Время, ч	Конверсия, %	Молекулярно-массовые характеристики три- <i>блок</i> -сополимера	
M_n	M_w/M_n			M_n	M_w/M_n
35 800	1,51	2	13,3	47 900	1,35
47 400	1,81	4	30,5	76 200	1,47
58 300	1,96	6,6	40,7	104 300	1,48

Таблица 33. Результаты экспериментов по прививке блока ИБМА к ПММА-*б*-ТБМА *блок*-сополимерам

Молекулярно-массовые характеристики макроинициатора		Время, ч	Конверсия, %	Молекулярно-массовые характеристики три- <i>блок</i> -сополимера	
M_n	M_w/M_n			M_n	M_w/M_n
55 300	1,75	0,5	12,5	79 100	1,53
60 700	1,63	1,5	26,5	92 600	1,60
76 400	1,82	3	27,1	91 100	1,74

Разработанная каталитическая система позволяет получать сополимеры с различными значениями молекулярной массы и составом за счет варьирования соотношения между мономером и макроинициатором, а также изменения времени полимеризации. Увеличение количества макроинициатора способствует возрастанию вязкости полимеризационной системы и снижению растворимости полимера в мономере, что приводит к снижению степени контроля над процессом. Для устранения этого недостатка нами была проведена растворная сополимеризация указанных мономеров в толуоле. На рисунке 88 приведены кривые молекулярно-массового распределения полимеров, полученных при полимеризации исследуемых (мет)акриловых мономеров в растворе толуола. Как следует из полученных данных, проведение полимеризации в растворителе позволяет достигнуть более высокой конверсии мономера за тот же промежуток времени и получить полимеры с более узким

молекулярно-массовым распределением, чем в случае протекания процесса синтеза макромолекул в массе.

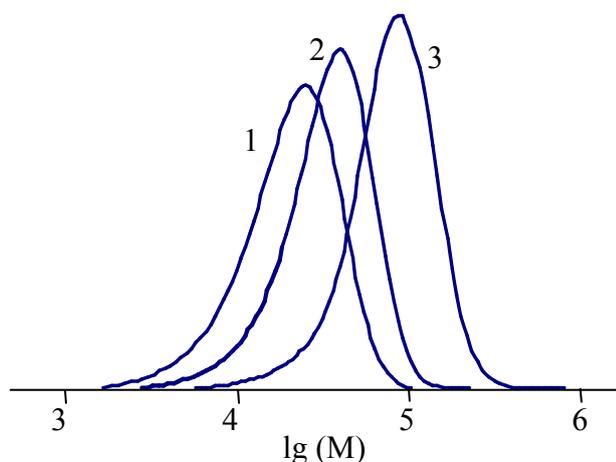


Рисунок 88. Кривые молекулярно-массового распределения ПММА – макроинициатора и полученных на его основе ди- и три-блок-сополимеров при 80°C. 1 – ПММА: $M_n=17,0 \times 10^{-3}$, $M_w/M_n=1,4$; 2 - ПММА-б-ТБМА, время = 25 ч, Конверсия = 40%, $M_n=27 \times 10^{-3}$, $M_w/M_n=1,39$; 3 - ПММА-б-ТБМА-б-ИБМА, время = 20 ч, Конверсия = 62%, $M_n=62 \times 10^{-3}$, $M_w/M_n=1,38$;

2.10.3. Особенности статистической сополимеризации метакриловых мономеров в присутствии рутенакарборанов

С целью изучения влияния строения сополимера на его свойства и характеристики нами была проведена тройная статистическая сополимеризация метакриловых мономеров (ММА, ТБМА и ИБМА), которые ранее были подробно исследованы в процессах синтеза ди- и три-блок-сополимеров с участием рутенакарборанов. Соотношение между мономерами было выбрано исходя из состава сополимеров, используемых при изготовлении фоторезистивных композиций [237]. Полимеризацию проводили в тех же условиях, что и описанный выше синтез гомополимеров на основе указанных мономеров. На рисунке 89 приведены зависимости конверсии мономера от времени при проведении сополимеризации, а также результаты исследования молекулярно-массовых характеристик полученных сополимеров. Установлено, что сополимеризация протекает равномерно без гель-эффекта, характерного для полимеризации указанных мономеров в условиях обычного радикального инициирования, вплоть до глубоких конверсий мономерной смеси. При этом увеличение доли ИБМА в мономерной смеси способствует небольшому увеличению скорости полимеризации, что логично соотносится с более высокой скоростью гомополимеризации ИБМА в рассматриваемых условиях.

Приведенные на рисунке 89, б зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных сополимеров от степени превращения мономеров типичны для процессов

контролируемой радикальной полимеризации. В частности, характерно линейное возрастание молекулярной массы сополимера с увеличением степени превращения мономера. При этом не наблюдается существенного различия в значениях ММ полимерных образцов в зависимости от состава исходной мономерной смеси. Молекулярно-массовое распределение полученных образцов является достаточно узким - значения коэффициентов полидисперсности составляют порядка 1,3.

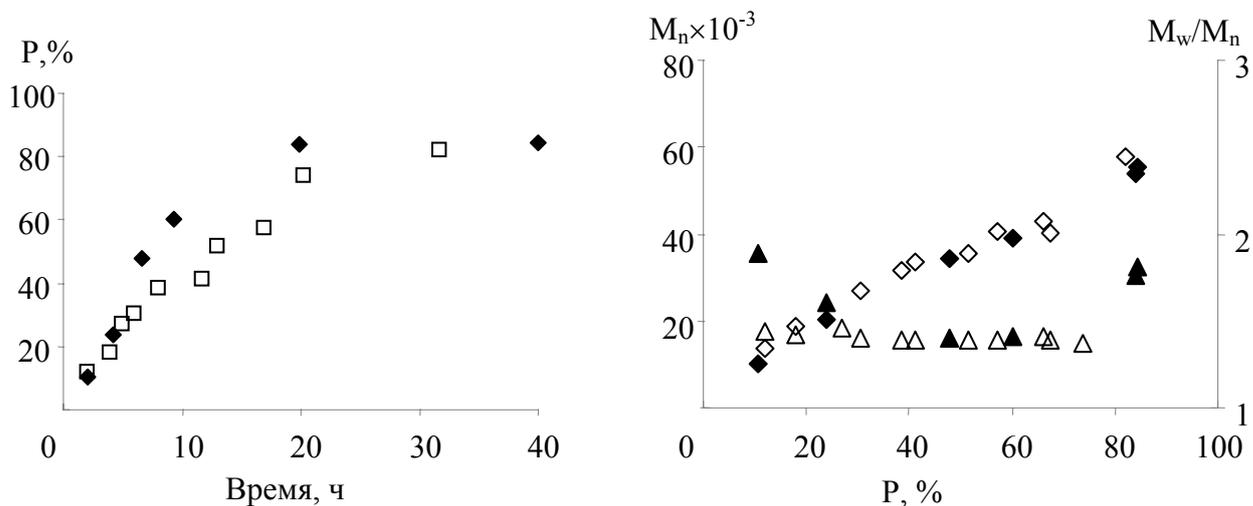


Рисунок 89. Результаты экспериментов по тройной сополимеризации ММА, ТБМА и ИБМА: а – зависимости конверсии от времени при разном составе мономерной смеси: ◆: ММА:ИБМА:ТБМА=27:63:10; □: ММА:ИБМА:ТБМА =37:53:10; б – зависимости молекулярной массы (◆, ◇) и коэффициентов полидисперсности (▲, △) от конверсии. Состав мономерной смеси: (◆, ▲): ММА:ИБМА:ТВМА = 27:63:10; (◇, △): ММА:ИБМА:ТВМА = 37:53:10

2.10.4. Исследование полученных блок-сополимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Свойства сополимеров, полученных из одних и тех же мономеров, определяются не только природой этих мономеров, но и соотношением между ними в полимерной цепочке, а также строением (компоновкой мономерных звеньев) макромолекул. Важным физико-химическим свойством (со)полимеров, определяющим сферу их применения и режимы переработки в готовые изделия, является температура стеклования (T_g). В частности, температура стеклования является существенной характеристикой (со)полимеров, используемых в микролитографии, поскольку оказывает значительное влияние на достигаемое разрешение и шероховатость границ изображения [244-246].

С целью установления влияния состава сополимеров и их структуры на температуру стеклования нами были проведены калориметрические исследования синтезированных образцов методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Полученные значения температур стеклования для некоторых синтезированных нами в присутствии рутенакарборанов образцов приведены в таблице 34, а на рисунке 90 приведены зарегистрированные кривые ДСК.

Таблица 34. Температуры стеклования (T_g) полученных ди- и три-блок-сополимеров, зарегистрированные при различных скоростях сканирования

Полимер	$M_n \times 10^{-3}$	T_g при 5 К / мин (°C)	T_g при 10К / мин (°C)
Статистический ПММА/ПИБМА/ПТБМА ^a	20	105	110
	34	133	139
	39	139	142
	56	159	162
Статистический ПММА/ПИБМА/ПТБМА ^b	14	96	108
	27	122	129
	40	137	143
	52	144	146
ПММА-б-ПЭМА	12	113	- ^c
	23	97	- ^c
	30	90	- ^c
	65	85	- ^c
	64	82	84
ПММА-б-ПТБМА	26	118	122
	34	119	125
	72	127	- ^c
ПММА-б-ПТБМА-б-ПИБМА	36	108, 197	120, 205
ПММА-б-ПИБМА	58	114, 143	- ^c
	93	117, 193	125, 199
ПММА-б-ПИБМА-б-ПТБМА	48	130	131
	104	122	- ^c

^aММА:ИБМА:ТБМА = 27:63:10, ^bММА:ИБМА:ТБМА = 37:53:10, ^c – не исследовали

Как и следовало ожидать, полученные статистические сополимеры характеризуются лишь одной температурой стеклования. При этом наблюдается увеличение T_g по мере увеличения молекулярной массы сополимера. Интересным наблюдением является очень низкая температура стеклования низкомолекулярных образцов тройных сополимеров. Она оказывается даже ниже, чем температура стеклования исходного ПММА, на базе которого был получен блок-сополимер. Увеличение молекулярной массы сополимеров с ростом конверсии приводит к возрастанию температуры стеклования до 160 °С. Увеличение доли ИБМА в сополимере способствует образованию образцов с несколько большим значением T_g в соответствии с более высокой температурой стеклования, наблюдаемой для образца чистого ПИБМА.

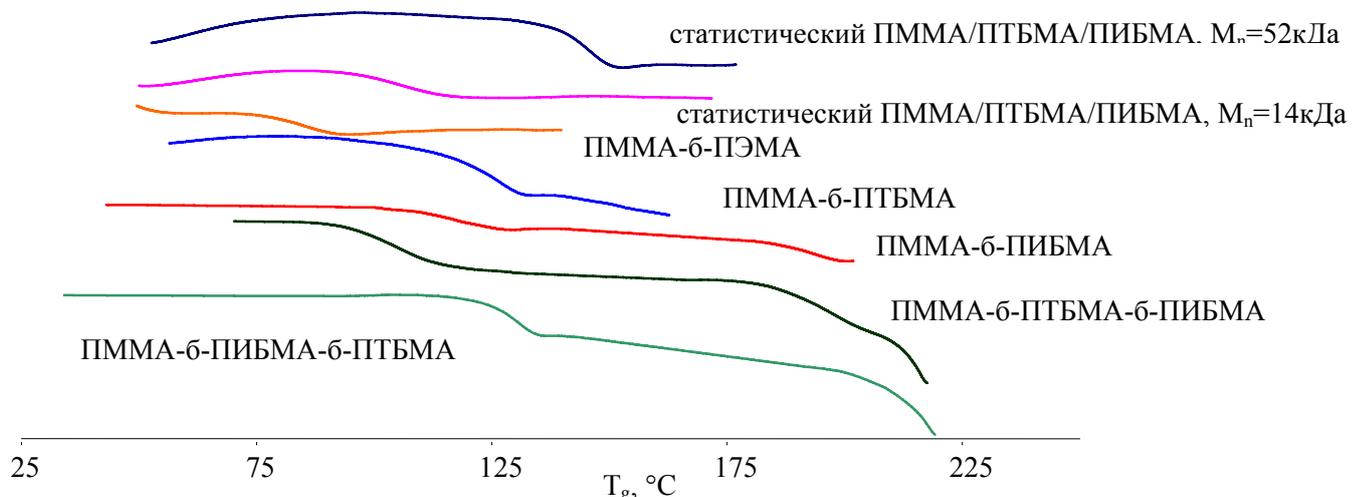


Рисунок 90. ДСК-кривые, зарегистрированные для сополимеров, синтезированных в присутствии соединения 6. Скорость сканирования: 10 К/мин

Ди-блок-сополимеры ПММА-б-ПЭМА, полученные на основе полиметилметакрилатного макроинициатора с $M_n = 11\,400$, характеризуются лишь одним значением температуры стеклования в диапазоне от 113 до 85 °С (в зависимости от степени превращения и значения молекулярной массы образца). Известно, что образец гомополимера ПЭМА характеризуется более низкой температурой стеклования, чем ПММА [247]. Увеличение длины блока и содержания ПЭМА в его составе приводит к последовательному снижению температуры стеклования блок-сополимера. Снижение температуры стеклования обусловлено пластифицирующим эффектом ПЭМА за счет более «мягкого» этильного заместителя в сложноэфирной группе. Необходимо отметить, что, несмотря на наличие в составе сополимера двух блоков, экспериментально наблюдается лишь одна температура стеклования, что объясняется близким значением T_g для гомополимеров, синтезированных на основе рассматриваемых мономеров.

Использование ТБМА в качестве второго мономера при получении блок-сополимеров также приводит к образованию сополимеров, характеризующихся одной температурой стеклования. По-видимому, это также обусловлено близостью значений T_g для ПММА и ПТБМА [247]. В то же время для сополимеров ПММА-б-ПИБМА на ДСК-кривой четко наблюдаются два перехода, соответствующие фазовым превращениям каждого из блоков. Как следует из полученных результатов, увеличение длины второго блока приводит к росту интенсивности второго перехода, а также способствует увеличению значения соответствующей ему T_g .

Проведенный ДСК-анализ синтезированных три-блок-сополимеров показал, что сополимеры ПММА-б-ТБМА-б-ИБМА в зависимости от состава и молекулярной массы характеризуются двумя фазовыми переходами в интервале температур 100-120 и 160-190 °С, соответственно. Установлено, что дальнейшее нагревание сополимера выше 210 °С приводит к его необратимому распаду, обусловленному разложением звеньев ТБМА. В то же время определить вторую температуру стеклования для сополимеров ПММА-б-ПИБМА-б-ПТБМА, содержащих блок *трет*-бутилметакрилата на конце полимерной цепи, не удалось. Указанные образцы претерпевали фазовый переход при 120-130 °С, что соответствует температурам стеклования блоков ТБМА и ПММА. Дальнейшее нагревание образцов выше 180 °С привело к началу разложения находящегося на конце блока ТБМА. Данный эндотермический процесс фактически скрывает фазовый переход блока ИБМА, который должен наблюдаться в этом же диапазоне температур.

Проведенные калориметрические исследования позволили выявить характерные зависимости между строением сополимеров, их составом и свойствами. Полученные результаты иллюстрируют возможности разработанных нами каталитических систем на основе карборановых комплексов рутения для создания полимеров с заданным составом, строением и определенными свойствами.

Следует отметить, что полученные блок-сополимеры были подвергнуты гидролизу и в дальнейшем испытаны в качестве исходного материала для получения химически усиленных фоторезистов. Установлено, что фоторезистивные композиции, приготовленные на основе полученных образцов, характеризуются высокой чувствительностью к УФ-излучению с длиной волны 185 нм, что позволяет использовать их в качестве перспективной основы для создания новых фоторезистивных композиций, используемых в микролитографии.

2.10.5. Некоторые особенности гомо- и сополимеризации винилацетата, винилхлорида и ряда других мономеров в присутствии рутенакарборановых комплексов

Как отмечалось выше, каталитические композиции на основе рутенакарборанов достаточно активны в контролируемом синтезе гомо- и сополимеров на основе метакриловых мономеров и значительно менее эффективны в плане регулирования молекулярно-массовых характеристик полимеров в случае стирола и эфиров акриловой кислоты. В этой связи и в плане расширения перспектив практического применения предложенных нами металлокомплексных катализаторов представлялось интересным исследовать особенности полимеризации в присутствии рутенакарборанов ряда других виниловых мономеров, в частности винилхлорида (ВХ), акрилонитрила (АН) и винилацетата (ВА).

Проведенные эксперименты показали, что разработанные системы на основе карборановых комплексов рутения неспособны эффективно инициировать полимеризацию данных мономеров. В случае их полимеризации конверсия мономера не превышает 1-2 процентов за времена порядка 100 часов. По-видимому, это обусловлено более высокой энергией связи углерод-галоген, образующейся на конце полимерной цепи, по сравнению с аналогичной характеристикой в случае полимеризации метакриловых мономеров. Более высокая энергия связи делает невозможным ее разрыв и перенос атома галогена с конца полимерной цепи на комплекс переходного металла, то есть делает реинициирование полимеризации невозможным.

Акрилонитрил, который, как эфиры (мет)акриловых кислот, относится к акрилатам, также не удалось эффективно заподимеризовать в присутствии рутенакарборановых комплексов, рассмотренных выше. Как установлено нами, это связано с нестабильностью карборановых комплексов рутения в среде акрилонитрила, который, благодаря нитрильной группе, способен активно взаимодействовать с исследуемыми металлокомплексными, снижая их каталитическую активность и/или выводя их из строя.

Как известно [37-39], мономеры, неспособные к эффективной полимеризации на ряде инициирующих систем, тем не менее, могут быть достаточно успешно вовлечены в сополимеризацию. В частности, с участием ВА, который, как было показано выше, сравнительно плохо полимеризуется на каталитических системах с участием рутенакарборанов, нами был успешно использован в синтезе сополимеров указанного мономера со стеарилметакрилатом (СМА) [248]. Следует отметить, что сополимеры ВА с высшими акрилатами и метакрилатами (C₈-C₁₈) имеют важное практическое значение в плане использования в качестве присадок к гидрочищенному дизельному топливу с низким и ультранизким содержанием серы [249, 250].

Сополимеры на основе стеарилметакрилата и винилацетата (СМА-ВА) были синтезированы нами с использованием методов контролируемой радикальной полимеризации. В качестве катализатора (со)полимеризации использовали карборановый комплекс рутения с длинноцепочными дифосфиновыми лигандами - 3,3-{[1,1-дифенил-6-фенил-6-[6,8-(*орто*-фенилен)]-1,6-дифосфагексан}-3,1,2-дикарболлилрутений (комплекс 6).

Следует отметить, что в зависимости от состава мономерной смеси СМА-ВА конверсия в ходе процесса составляет от 64 до 90%, увеличиваясь с содержанием метакрилового мономера в смеси. Методом гель проникающей хроматографии показано, что кривые молекулярно-массового распределения синтезированных сополимеров на основе стеарилметакрилата с винилацетатом унимодальны, что может свидетельствовать об отсутствии побочных продуктов в процессе синтеза. При этом коэффициенты полидисперсности синтезированных образцов находятся в диапазоне от 1.25 до 1.41 в зависимости от состава и плавно снижаются с ростом содержания СМА. Значения среднечисленных молекулярных масс синтезированных сополимеров не превышают 30 000.

Как следует из полученных данных, применение рутениевого катализатора позволяет значительно снизить молекулярные массы синтезированных сополимеров по сравнению с аналогичными образцами сополимеров ВА со СМА, полученными на ДАК как инициаторе [248]. Снижение молекулярной массы сополимеров имеет важное с практической точки зрения значение, поскольку приводит к улучшению растворимости соответствующих присадок в дизельном топливе. Кроме того, как следует из полученных данных, синтезированные сополимеры обладают более узким молекулярно-массовым распределением, чем их аналоги, полученные в условиях классической радикальной полимеризации, что также положительно сказывается на их свойствах и перспективах применения в качестве присадок к топливам.

Экспериментально установлено, что введение синтезированных сополимеров на основе стеарилметакрилата с винилацетатом в состав летнего и зимнего гидроочищенного дизельного топлива в количестве до 200 ppm приводит к снижению температуры застывания как летнего, так и зимнего дизельного топлива на 6 и 13 градусов, соответственно. При этом эффект влияния на низкотемпературные свойства зимнего дизельного топлива значительно выше, чем в случае широкого используемой в настоящее время импортной товарной присадки Dodiflow [249].

Кроме того, показано, что присадка на основе сополимера СМА-ВА, синтезированного с участием рутениевого катализатора, значительно замедляет процесс окисления летнего и зимнего гидроочищенного дизельного топлива относительно дизельного топлива, с введенной в него товарной присадкой Dodiflow. Причем, наиболее эффективное влияние разработанная присадка оказывает на гидроочищенное летнее дизельное топливо.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что предложенная нами присадка на основе сополимеров винилацетата со стеарилметакрилатом по эффективности влияния на температуру застывания гидроочищенного дизельного топлива не только не уступает широко применяемой в настоящее время товарной присадке Dodiflow, но и превосходит ее. При этом она позволяет одновременно улучшать как низкотемпературные, так и термоокислительные свойства дизельного топлива. В этой связи данная присадка является комплексной и в перспективе может быть рекомендована в качестве достойной альтернативы современным импортным депрессорным присадкам к гидроочищенному дизельному топливу.

Таким образом, благодаря высокой каталитической эффективности, возможности применения металлокомплексного катализатора в низких концентрациях и его последующей регенерации с целью повторного применения, предложенные нами каталитические системы на основе карборановых комплексов рутения могут быть успешно использованы для получения новых полимерных материалов с заданным комплексом свойств и характеристик, в том числе перспективных в плане практического применения.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Подготовка исходных веществ

3.1.1. Растворители и осадители

Растворители и осадители, использованные при получении полимеров (хлороформ, гексан, толуол и четыреххлористый углерод), сушили прокаленным хлоридом кальция, разгоняли при атмосферном давлении и хранили в сосудах из темного стекла.

Углеводороды, применяемые в синтезе металлоорганических соединений (гексан, бензол и толуол), сушили и перегоняли над металлическим натрием в атмосфере аргона. Хлористый метилен подвергали осушке над гидридом кальция, после чего отгоняли в токе аргона. Перегнанные растворители хранили в атмосфере аргона. Температуры кипения всех растворителей соответствовали литературным данным [251, 252].

3.1.2. Мономеры

Мономеры (метилметакрилат и стирол) отмывали от ингибитора 10%-ным водным раствором гидроксида натрия, а затем водой до нейтральной реакции. Сушили над прокаленным хлоридом кальция, затем над гидридом кальция. Очищали вакуумной перегонкой, собирая фракцию со строго определенной температурой кипения (для метилметакрилата - 38°C/15 мм рт. ст., для стирола - 48°C/20 мм рт. ст. [247, 253]). Изоборнилметакрилат, изоборнилакрилат и трет.-бутилметакрилат (Sigma Aldrich) сушили над гидридом кальция. Непосредственно перед использованием в синтезе полимеров перегоняли при пониженном давлении в условиях, соответствующих литературным данным.

3.1.3. Синтез исходных соединений

Трис(трифенилфосфин)рутенийдихлорид получали по известной методике, взаимодействием трихлорида рутения с трифенилфосфином в кипящем метаноле [254]. Исходный *o*-карборан очищали путем перекристаллизации из гексана. Синтез калиевой соли 1,2-дикарбадодекагидраундекабората осуществляли по методике [255, 256]. Трифенилфосфин, дифосфины и производные ферроцена марки «х.ч.», произведенные фирмой «ДалХим», использовали без дополнительной очистки.

Выделение продуктов исследуемых реакций методом колоночной хроматографии и их последующую очистку кристаллизацией осуществляли на воздухе, используя силикагель марки Merck (230-400 mesh).

3.2. Синтез карборановых комплексов рутения и исследование их превращений

Синтез экзо-нидо-5,6,10-[RuCl(PPh₃)₂]-5,6,10-(μ-H)₃-10-H-7,8-C₂B₉H₈ (11). 0,50 г (0,52 ммоль) RuCl₂(PPh₃)₃ и 0,11 г K[C₂B₉H₁₂] (0,63 ммоль) растворили в 20 мл бензола и перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа. После этого растворитель упарили при пониженном давлении до объема ~5 мл. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя бензолом красную полосу, соответствующую комплексу **11**. После перекристаллизации из смеси бензол/гексан выделили 390 мг (94%) чистого продукта.

Синтез экзо-нидо-5,6,10-[RuCl(PPh₃)₂]-5,6,10-(μ-H)₃-10-H-7,8-CH₃,CH₃-7,8-C₂B₉H₆ (36). 100 мг (0,1 ммоль) RuCl₂(PPh₃)₃ и 25 мг (0,12 ммоль) K[(CH₃)₂C₂B₉H₁₀] растворили в 10 мл бензола и перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа. После этого растворитель упарили при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя продукт бензолом. После перекристаллизации из смеси бензол/гексан выделили 0,08 г (93%) чистого продукта.

Синтез хлор-(1',4'-бис(дифенилфосфино)бутан)-экзо-нидо-[7,8-диметил-10-гидро-7,8-дикарбаундекаборан-5,6,10-трис(гидридо)]-рутения (9). К твердой смеси 0,02 г (0,05 ммоль) 1,4-бис(дифенилфосфино)бутана и 0,035 г (0,04 ммоль) комплекса **36** прибавили 5 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали 24 часа при 22°C до исчезновения исходного комплекса **36**, осуществляя контроль методом **ТСХ**. Растворитель упарили в вакууме, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя смесью CH₂Cl₂/n-гексан (1:1) комплекс **9**, который затем перекристаллизовали из смеси растворителей того же состава и получили 0,025 г (86%) аналитически чистого продукта.

Синтез 3,3-бис(трифенилфосфин)-3-гидридо-3-хлор-3,1,2-клозо-дикарболлилрутения (1) Смесь 0,5 г (0,52 ммоль) комплекса $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuCl}_2$ и 0,11 г (0,63 ммоль) калиевой соли *нидо*-7,8-дикарбаундекабората $\text{K}[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$ в 120 мл бензола нагревали при 75-78 °С (не доводя до кипения) в течение 3 ч, перемешивая на магнитной мешалке и пропуская аргон непосредственно в раствор. Не прекращая перемешивания, температуру реакции повысили до температуры кипения растворителя, основную часть которого отогнали в токе аргона, оставив в колбе примерно 8-10 мл. После охлаждения остаток нанесли на колонку с силикагелем и элюировали продукт под давлением аргона смесью бензол/*n*-гексан (2:1). Продукт собирали в приемник, продуваемый аргоном, в который предварительно налили 50 мл *n*-гексана. Продукт кристаллизовали из полученного раствора при 0 ÷ +2 °С в течение 15 ч. Выход комплекса **1** составил 0,21 г (51%). Элюируя хроматографическую колонку бензолом после снятия комплекса **1**, получили 0,02 г *экзо-нидо* комплекса **11**.

Синтез 3,3-(1,2-дифенилфосфиноэтан)-3-хлор-3,1,2-клозо-дикарболлилрутения (3). Раствор 0,17 г (0,214 ммоль) комплекса **1** и 0,085 г (0,214 ммоль) 1,2-бис(дифенилфосфино)этана в 20 мл бензола кипятили в течение 2 часов при перемешивании. Растворитель упарили в вакууме, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя оранжевую полосу комплекса **3** смесью бензол/*n*-гексан (2:1). Выход комплекса **3** после перекристаллизации из смеси CH_2Cl_2 /*n*-гексан составил 0,05 г (35 %).

Синтез 3,3-(1,4-дифенилфосфинобутан)-3-гидридо-3-хлор-3,1,2-клозо-дикарболлилрутения (2). К раствору 0,02 г (0,05 ммоль) 1,4-бис(дифенилфосфино)бутана в 12 мл бензола добавили 0,03 г (0,04 ммоль) комплекса **12** и реакционную смесь перемешивали 48 ч при 22 °С. Растворитель упарили в вакууме, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя комплекс **2** смесью бензол/*n*-гексан (1:1). Твердый кристаллический продукт оранжевого цвета перекристаллизовали из смеси *n*-гексан/ CH_2Cl_2 . Получили 0,02 г (77%) аналитически чистого комплекса **6**.

Синтез 1,2-диметил-3,3-{{1',1'-дифенил-5'-фенил-5'-(5',8-μ-(*o*-фенилен)}}-1',5'-дифосфепентан}-3-хлор-клозо-3,1,2-дикарболлилрутения (4). К раствору 0,2 г (0,48 ммоль) 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана в 20 мл толуола добавили 0,36 г (0,44 ммоль) *экзо-нидо*-рутенакарборана **36**, после чего реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2,5 часов, перемешивая на магнитной мешалке. Растворитель упарили в вакууме, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя темно-красную полосу комплекса **4** смесью CH_2Cl_2 /*n*-гексан (1:1). Выход соединения **4** составил 0,20 г (64 %).

Синтез 3,3-[[1',1'-дифенил-6'-фенил-6'-(6',8-μ-(о-фенилен))]-1',6'-дифосфагексан}-3-хлор-κлозо-3,1,2-дикарболлилрутения (6) и 3,3-[[1',1'-дифенил-6'-(6',7-μ-(о-фенилен))-6'-(6',8-μ-(о-фенилен))]-1',6'-дифосфагексан}-3-хлор-κлозо-3,1,2-дикарболлилрутения (8). Раствор 100 мг (0,14 ммоль) 3,3-(1',4'-бис(дифенилфосфино)бутан)-3-гидридо-3-хлор-3,1,2-κлозо-дикарболлилрутения (2) в 15 мл толуола кипятили при 110°C в инертной атмосфере в течение 7 часов. Растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток хроматографировали на колонке с СГ, элюируя комплекс 6 (полосу темно-красного цвета) смесью бензол/*n*-гексан (2:1), который затем после удаления растворителя перекристаллизовали из смеси CH₂Cl₂/*n*-гексан. Получили 0.03 г (31 %) аналитически чистого комплекса 6. Темно-красную полосу комплекса 8 смыли с колонки бензолом, растворитель упарили и после перекристаллизации получили 0.02 г комплекса 8 (20 %).

Синтез 3,3-[[1',1'-дифенил-6'-фенил-6'-(6',8-μ-(о-фенилен))]-1',6'-дифосфагексан}-3-хлор-κлозо-3,1,2-дикарболлилрутения (6). Раствор 50 мг (0,07 моль) 3,3-(1',4'-бис(дифенилфосфино)бутан)-3-гидридо-3-хлор-3,1,2-κлозо-дикарболлилрутения (2) в 15 мл толуола выдерживали при 95°C в инертной атмосфере в течение 7 часов. Растворитель упарили в вакууме, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя комплекс 6 (полосу темно-красного цвета) смесью бензол/*n*-гексан (2:1), который затем после удаления растворителя перекристаллизовали из смеси CH₂Cl₂/*n*-гексан. Получили 32 мг (64%) аналитически чистого продукта 6. Найдено (%): С, 52.74; Н, 5.89; Р, 8.24; В, 8,24. С₃₀Н₃₇В₉СlР₂Ru. Вычислено(%): С, 51.97; Н, 5.34; Р, 8.95; В, 8,95.

Синтез 3,3-(1',4'-бис(дифенилфосфино)бутан)-3-хлор-3,1,2-κлозо-дикарболлилрутения (5). К раствору 0,1 г (0,14 ммоль) 3,3-(1',4'-бис(дифенилфосфино)бутан)-3-гидридо-3-хлор-3,1,2-κлозо-дикарболлилрутения (2) в 20 мл бензола прибавили 0,1 мл четыреххлористого углерода, после чего перемешивали при 80°C в течение 4 ч. По окончании реакции растворитель упарили в вакууме, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя комплекс 5 смесью бензол/*n*-гексан (2:1). После упаривания и перекристаллизации из смеси CH₂Cl₂/*n*-гексан получили 0.8 г (80%) комплекса 5. Найдено (%): С, 52.50; Н, 6.26; Р, 7.99; В, 13,09. С₃₀Н₃₉В₉СlР₂Ru. Вычислено(%): С, 51.82; Н, 5.64; Р, 8.92; В, 8,92.

Термолиз 3,3-(1',4'-бис(дифенилфосфино)бутан)-3-хлор-3,1,2-κлозо-дикарболлилрутения (11) в толуоле. Раствор 30 мг (0,04 ммоль) 3,3-(1',4'-бис(дифенилфосфино)бутан)-3-хлор-3,1,2-κлозо-дикарболлилрутения (5) в 15 мл толуола выдерживали при 95°C в инертной атмосфере в течение 5 часов. Растворитель упарили в

вакууме, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя комплекс **6** (полосу темно-красного цвета) смесью бензол/*n*-гексан (2:1), который затем после удаления растворителя перекристаллизовали из смеси CH_2Cl_2 /*n*-гексан. Получили 21 мг (68 %) аналитически чистого комплекса **6**.

Термолиз 3,3-{[1',1'-дифенил-6'-фенил-6'-(6',8- μ -(*o*-фенилен))]-1',6'-дифосфагексан}-3-хлор-клозо-3,1,2-дикарболлилрутения (9) в толуоле. Раствор 60 мг (0,09 ммоль) 3,3-{[1',1'-дифенил-6'-фенил-6'-(6',8- μ -(*o*-фенилен))]-1',6'-дифосфагексан}-3-хлор-клозо-3,1,2-дикарболлилрутения (**6**) в 15 мл толуола перемешивали при 110°C в инертной атмосфере в течение 14 часов. Растворитель упарили при пониженном давлении, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя непрореагировавший комплекс **6** (полосу темно-красного цвета) смесью бензол/*n*-гексан (2:1), масса которого после удаления растворителя перекристаллизации из смеси CH_2Cl_2 /*n*-гексан составила 0,19 г (32%). Темно-красную полосу комплекса **8** смыли с колонки бензолом, растворитель упарили и после перекристаллизации получили 22 мг комплекса **8** (37%).

Синтез 3,3- $\{\kappa^2\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2\}\}$ -3-Cl-3-H-клозо-3,1,2-Ru $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$] (12). Твердую смесь 318 мг (0,723 ммоль) 1,5-бис(дифенилфосфино)пентана и 522 мг (0,658 ммоль) *экзо-нидо*-5,6,10-[RuCl(PPh₃)₂]-5,6,10-(μ -H)₃-10-H-7,8-C₂B₉H₈ поместили в колбу Шленка и вакуумировали в течение 1 часа с целью полного освобождения от следов кислорода. К смеси в атмосфере аргона прилили 50 мл бензола и осторожно нагревали с обратным холодильником при нагревании в течение 30 минут. После охлаждения до комнатной температуры растворитель упарили, остаток хроматографировали на колонке с СГ, элюируя желто-оранжевую фракцию смесью бензол/*n*-гексан (2:1), который затем после удаления растворителя перекристаллизовали из смеси CH_2Cl_2 /*n*-гексан. Получили 420 мг (90%) аналитически чистого комплекса (12). Найдено: С, 50.23, Н, 5.06. Рассчитано для $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{B}_9\text{ClP}_2\text{Ru}\cdot\frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$: С, 50.31, Н, 5.59.

Синтез [3,3- $\{\kappa^2\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2\}\}$ -3-Cl-клозо-3,1,2-Ru $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$] (13). Свежеприготовленный комплекс **12** (62,5 мг, 0,088 ммоль) поместили в колбу Шленка и вакуумировали с целью полного освобождения от следов кислорода, после чего заполнили аргоном. Добавили в колбу свежеперегранные в инертной атмосфере толуол (15 мл) и CCl_4 (0.85 мл, 8,8 ммоль). Реакционную смесь нагревали при постоянном перемешивании при 90°C в течение 2 часов при. После охлаждения до комнатной температуры растворитель упарили, остаток хроматографировали на колонке с СГ, элюируя темно-красную фракцию смесью бензол/*n*-гексан (2:1). К полученному раствору, сконцентрированному до 5 мл путем удаления растворителя при пониженном давлении, добавили 50 мл *n*-гексана. После кристаллизации при

-20 °С было выделено 51,2 мг (82%) аналитически чистого комплекса **13**. Рассчитано для $C_{31}H_{41}B_9Cl_2Ru \cdot C_6H_{14}$: С, 55.87; Н, 6.92;. Найдено: С 55.16, Н, 6.52. МС (МАЛДИ, М⁺, max): 709,2 (Изотопное распределение для 1Ru, 1Cl, 9В атомов); Расчет.: 709, 23. ЭПР (CH_2Cl_2 /толуол, 150К): $g_1 = 2.54$, $g_2 = 2.06$, $g_3 = 1.93$. Последующая перекристаллизация маточного раствора из смеси хлористый метилен/н-гексан позволила дополнительно выделить небольшое количество аналитически чистого комплекса **14** (3 мг, 5 %). Рассчитано для $C_{31}H_{39}B_9Cl_2Ru$: С, 52.64, Н, 5.52. Найдено: С, 52.63, Н, 5.79. МС (МАЛДИ, М⁺, max): 707,1 (Изотопное распределение для 1Ru, 1Cl, 9В атомов); Расчет.: 707, 22. ЭПР (CH_2Cl_2 /толуол, 150К): $g_1 = 2.42$, $g_2 = 2.09$, $g_3 = 1.96$.

Синтез [3-Cl-3,3,8- $\{\kappa^2\text{-}\{Ph_2P(CH_2)_5PPh-\mu\text{-}(ortho-C_6H_4)\}\}$ -closo-3,1,2-Ru₂B₉H₁₀] (14).

Свежеприготовленный комплекс **13** (80 мг, 0,113 ммоль) был помещен в сосуд Шленка. Сосуд дегазировали, заполнили аргоном и добавили 40 мл толуола, предварительно перегнанного в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали в течение 8 часов с обратным холодильником. После охлаждения до комнатной температуры растворитель упарили, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя темно-красную фракцию смесью бензол/н-гексан (2:1). После удаления растворителя перекристаллизовали из смеси CH_2Cl_2 /н-гексан. Получили 48,4 мг (60,5%) аналитически чистого комплекса **14**.

Альтернативный путь получения комплекса **14** заключается в термоллизе исходного диамагнитного комплекса **12** в толуоле по аналогичной методике. Комплекс **12** (24 мг, 0.034 ммоль) нагревали в растворе толуола в течение 2.5 часов, реакционную смесь разделили на колонке с силикагелем и получили после кристаллизации из смеси CH_2Cl_2 / н-гексан 11.3 мг (47.3%) комплекса **14** в виде кристаллов красного цвета, совпадающих по данным ВЭЖХ и спектров ЭПР и МАЛДИ МС с ранее полученными образцами.

Получение комплексов [3-Cl-3,3,7,8- $\{\kappa^2\text{-}\{Ph_2P(CH_2)_5PPh-\mu\text{-}(ortho-C_6H_4)_2\}\}$ -closo-3,1,2-Ru₂B₉H₉] (15) и [3-Cl-3,3,8- $\{\kappa^2\text{-}\{Ph_2P(CH_2)_5PPh-\mu\text{-}(ortho-C_6H_4)\}\}$ -closo-3,1,2-Ru₂B₉H₉Cl] (16) по реакции комплекса **14 с четыреххлористым углеродом в толуоле. В сосуд Шленка поместили 43.5 мг (0.06 ммоль) комплекса **14**. Сосуд дегазировали, заполнили аргоном, после чего добавили 40 мл толуола и 0.6 мл CCl_4 , предварительно перегнанных в атмосфере аргона. Реакционную смесь нагревали в течение 4 часов при кипении растворителя. После охлаждения до комнатной температуры растворитель был упарен примерно до 5 мл при пониженном давлении. Полученный раствор нанесли на колонку с силикагелем и хроматографировали, используя смесь бензола с н-гексаном в качестве элюента. Комплекс **16** элюировали в виде первой полосы оранжевого цвета. После кристаллизации продукта получили 4.6 мг (10 %) комплекса **16**. МС (МАЛДИ, М⁺, макс): 742,10 (изотопное распределение 1Ru, 2Cl, 9В атомов);**

рассчитано.: 742, 18. ЭПР ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{toluene}$, 150K): $g_1 = 2.42$, $g_2 = 2.09$, $g_3 = 1.95$. Вторую полосу темно-красного цвета элюировали бензолом. Поле кристаллизации из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -гексан было выделено 19,5 мг (45%) чистого комплекса **15**. Рассчитано для $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{B}_9\text{ClP}_2\text{Ru}\cdot\text{C}_6\text{H}_{12}$: C, 56.15, H, 6.45. Найдено: C, 56.79, H, 6.12. (МАЛДИ, М⁺, макс): 705,1 (изотопное распределение для 1Ru, 1Cl, 9В атомов); calcd.: 705, 20. ЭПР ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{толуол}$, 150K): $g_1 = 2.38$, $g_2 = 2.09$, $g_3 = 1.97$.

Синтез 3,3-{{1',1'-дифенил-5'-фенил-5'-(5',8-μ-(o-фенилен))}-1',5'-дифосфепентан}-3-хлор-клозо-3,1,2-дикарболлилрутения (19). В сосуд Шленка поместили 0.1 г (0.13 ммоль) комплекса **11** и 0,06 г (0,14 ммоль) dpprr , содержимое сосуда трижды дегазировали и заполнили аргоном, после чего добавили 20 мл толуола, предварительно перегнанного в атмосфере аргона. Реакционную смесь, перемешивая на магнитной мешалке, кипятили с обратным холодильником в течение 3,5 часов, после чего ввели в систему 100 мкл CCl_4 и проводили реакцию еще в течение 30 минут. Растворитель упарили в вакууме, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем. Первую фракцию красного цвета элюировали смесью n - C_6H_{12} -бензол (1:2). После упаривания растворителя и перекристаллизации было выделено 59,1 мг (69%) комплекса **19**. MALDI MS, М⁺ : $m/z = 680,0$ (конверт.) ЭПР (Толуол/ CH_2Cl_2 , 150K, $g_1=2,342$, $g_2=2,092$, $g_3=1,980$). Вторую фракцию темно-красного цвета элюировали бензолом и получили после перекристаллизации 2 мг (2%) комплекса **20**. MALDI MS, М⁺ : $m/z = 678,1$ (конверт.) ЭПР (Толуол/ CH_2Cl_2 , 150 K, $g_1=2,27$, $g_2=2,09$, $g_3=1,99$).

Синтез 3-бром-3,3-[κ²-1',2'-бис(дифенилфосфино)этан]-клозо-3,1,2-дикарболлилрутений (21). Раствор 56 мг (0,084 ммоль) комплекса **3** и 279 мг (0.84 ммоль) CBr_4 в 20 мл бензола перемешивали при 80°C в течение 4 часов. По завершении, реакционную смесь упарили в вакууме до ~5 мл и перенесли на колонку с СГ. Элюируя продукты смесью бензол/ n -гексан 2:1, красную фракцию комплекса **21**. Собранный раствор упарили до ~3 мл и добавили ~20 мл n -гексана. Получали 52 мг (87%) продукта в виде игольчатых кристаллов красно-коричневого цвета. MALDI MS, М⁺ : $m/z = 712,2$ (конверт.) ЭПР (Толуол, 150K, $g_1 = 2.398$, $g_2 = 2.128$, $g_3 = 1.981$).

Синтез 3-бром-3,3-[κ²-1',3'-бис(дифенилфосфино)пропан]-клозо-3,1,2- дикарболлилрутений (22). Раствор 29 мг (0,042 ммоль) комплекса **18** и 140 мг (0.42 ммоль) CBr_4 в 15 мл бензола перемешивали при 80°C в течение 4 часов. По завершении, реакционную смесь упарили в вакууме до ~5 мл и перенесли на колонку с СГ. Элюируя продукты смесью бензол/ n -гексан 2:1, темно-красную фракцию. После упаривания растворителя получили 19 мг (61%)

комплекса **22** в виде темно-красных кристаллов. В аналогичных условиях из 31 мг (0,045 ммоль) комплекса **17** и 153 мг (0,45 ммоль) CBr_4 было получено 18 мг (53%) комплекса **22**.

Синтез 3-бром-3,3-[κ^2 -1',4'-бис(дифенилфосфино)бутан]-клозо-3,1,2-дикарболлилрутений (23). Раствор 25 мг (0,036 ммоль) комплекса **5** и 120 мг (0,36 ммоль) CBr_4 в 15 мл бензола перемешивали при 70°C в течение 5 часов. По завершении, реакционную смесь упарили в вакууме до ~5 мл и перенесли на колонку с СГ. Элюируя продукты смесью бензол/н-гексан 2:1, темно-красную фракцию. После упаривания растворителя получили 16 мг (68%) комплекса **23** в виде темно-красных кристаллов. MALDI MS, M^+ : $m/z = 740,2$ (конверт.) ЭПР (Толуол, 150К, $g_1 = 2.516$, $g_2 = 2.108$, $g_3 = 1.936$). В аналогичных условиях из 90 мг (0,129 ммоль) комплекса **2** и 432 мг (1,29 ммоль) CBr_4 было получено 71 мг (74%) комплекса **23**.

Синтез 3-бром-3,3-{ κ^2 -[1',1',7'-трис(фенил)-7'-(7',8- μ -(*o*-фенилен))]-1',7'-дифосфагептан}-клозо-3,1,2-дикарболлилрутений (24). Раствор 29 мг (0,041 ммоль) комплекса **14** и 135 мг (0,41 ммоль) CBr_4 в 15 мл бензола и перемешивали при 70°C в течение 5 часов. По завершении, реакционную смесь упарили в вакууме до ~5 мл и перенесли на колонку с СГ, элюируя темно-красную фракцию смесью бензол/н-гексан 2:1. После упаривания растворителя получили 5 мг (16%) комплекса **24** в виде темно-красных кристаллов. MALDI MS, M^+ : $m/z = 752,2$ (конверт.) ЭПР (Толуол, 150К, $g_1 = 2.453$, $g_2 = 2.126$, $g_3 = 1.944$). В аналогичных условиях из 30 мг (0,042 ммоль) комплекса **12** и 140 мг (0,42 ммоль) CBr_4 в 15 мл бензола получено 5 мг (15%) комплекса **24**.

Синтез 3-бром-3,3-{ κ^2 -[1',1',5'-трис(фенил)-5'-(5',8- μ -(*o*-фенилен))]-1',5'-дифосфапентан}-клозо-3,1,2-дикарболлилрутений (25) и 3-бром-3,3-{ κ^2 -[1',1'-дифенил-5'-(5',7- μ -(*o*-фенилен))-5'-(5',8- μ -(*o*-фенилен))]-1',5'-дифосфапентан}-клозо-3,1,2-дикарболлилрутений (26). Раствор 46 мг (0,067 ммоль) комплекса **17** и 226 мг (0,67 ммоль) CBr_4 в 30 мл толуола перемешивали при 110°C в течение 5 часов. По завершении, реакционную смесь упарили в вакууме до ~5 мл и перенесли на колонку с СГ и элюировали смесью бензол/н-гексан 2:1. Первой собрали красную фракцию соединения **25**. После упаривания растворителя получили 19 мг (38%) комплекса **25** в виде темно-красных кристаллов. MALDI MS, M^+ : $m/z = 724,1$ (конверт.) ЭПР (Толуол, 150К, $g_1 = 2.387$, $g_2 = 2.121$, $g_3 = 1.969$). Вторую, красно-коричневую фракцию элюировали бензолом, получив после упаривания растворителя 5 мг (10%) комплекса **26** в виде черных кристаллов. MALDI MS, M^+ : $m/z = 722,1$ (конверт.) ЭПР (Толуол, 150К, $g_1 = 2.298$, $g_2 = 2.117$, $g_3 = 1.996$).

Синтез 3-бром-3,3- $\{\kappa^2$ -[1',1',6'-трис(фенил)-6'-(6',8- μ -(*o*-фенилен))]-1',6'-дифосфагексан}-клозо-3,1,2-дикарболлилрутений (27), 3-бром-3,3- $\{\kappa^2$ -[1',1'-дифенил-6'-(6',7- μ -(*o*-фенилен))-6'-(6',8- μ -(*o*-фенилен))]-1',6'-дифосфагексан}-клозо-3,1,2-дикарболлилрутений (28) и 3,7-дибром-3,3- $\{\kappa^2$ -[1',1',6'-трис(фенил)-6'-(6',8- μ -(*o*-фенилен))]-1',6'-дифосфагексан}-клозо-3,1,2-дикарболлилрутений (29). Раствор 42 мг (0,060 ммоль) комплекса **2** и 199 мг (0,60 ммоль) CBr_4 в 30 мл толуола перемешивали при 110°C в течение 5 часов. По завершении, реакционную смесь упарили в вакууме до ~5 мл и перенесли на колонку с СГ и элюировали смесью бензол/н-гексан 2:1, последовательно собрав две темно-красные полосы. Из первой фракции после упаривания растворителя получили 14 мг (30%) комплекса **27** в виде темно-красных кристаллов. MALDI MS, $M : m/z = 738,1$ (конверт.) ЭПР (Толуол, 150К, $g_1 = 2.420$, $g_2 = 2.123$, $g_3 = 1.964$). Из второй фракции после упаривания 5 мг (10%) комплекса **28** в виде темно-красных кристаллов. MALDI MS, $M : m/z = 817,2$ (конверт.). Третью, красно-коричневую полосу элюировали бензолом. После упаривания выделили 12 мг (28%) комплекса **29** в виде черных кристаллов. MALDI MS, $M : m/z = 736,2$ (конверт.) ЭПР (Толуол, 150К, $g_1 = 2.319$, $g_2 = 2.110$, $g_3 = 1.976$).

Синтез 3,3- $\{[1',1'$ -дифенил-5'-фенил-5'-(5',8- μ -(*o*-фенилен))]-1',5'-дифосфапентан}-3-трифенилфосфин-клозо-3,1,2-дикарболлилрутения (30). В стеклянную ампулу поместили 27 мг (0,040 ммоль) комплекса **19**, 84 мг (0,320 ммоль) трифенилфосфина, добавили 5 мл хлористого метилена и 135 мкл (1,6 ммоль) изопропиламина. Содержимое ампулы трижды дегазировали, замораживая в жидком азоте и скачивая воздух, после чего запаяли и поставили в термостат, нагретый до 40°C на 4 часа. По окончании реакции ампулу вскрыли, содержимое ампулы нанесли на колонку и элюировали желтую полосу комплекса **30** смесью н-гексан/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2=1/1$. Выход продукта **30** после перекристаллизации составил 26,5 мг (73%). Найдено (%): С, 63.48; Н, 5.76; В, 10.13. $\text{C}_{47}\text{H}_{50}\text{B}_9\text{P}_3\text{Ru}\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$. Вычислено (%): С, 63.53; Н, 5.65; В, 10.29. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , 20 °С, δ , м.д.): 7.7–6.5 (м, 32H, Ph); 5.68 (т, 2H, Ph, $J = 8.3$ Гц); 3.03, 2.88, 2.06, 1.32 (все м, 1H, dppp); 2.37 (уш. с., 1H, CH_{carb}); 1.96 (т., 1H, dppp, $J = 13.2$ Гц); 1.71(т.д., 1H, dppp, $J_{\text{д}} = 5.6$ Гц, $J_{\text{т}} = 14.4$ Гц); 1.08 (уш. с., 1H, CH_{carb}). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 20 °С, δ , м.д.): 42.3 (дд, 1H, $J_1 = 30.4$ Гц., $J_2 = 49.9$ Гц.); 38.3 (т-обр., 1H), 19.5 (дд, 1H, $J_1 = 28.6$ Гц., $J_2 = 49.9$ Гц.). Спектр ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 20 °С, δ , м.д.): 25.9 (1H), 20.8 (1H), 16.9 (1H), 12.0 (1H), 8.3 (1H), 5.7 (2H), 3.5 (1H), -7.3 (1H).

Синтез комплексов 19 и 30. В сосуд Шленка поместили 0.1 г (0.13 ммоль) комплекса **11** и 0,06 г (0,14 ммоль) dppp, содержимое сосуда трижды дегазировали и заполнили аргоном, после чего добавили 20 мл толуола, предварительно перегнанного в атмосфере аргона.

Реакционную смесь, перемешивая на магнитной мешалке, кипятили с обратным холодильником в течение 4 часов. Растворитель упарили в вакууме, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем. Первую фракцию желтого цвета элюировали смесью *n*-C₆H₁₂-CH₂Cl₂ (1 : 1). После упаривания растворителя и перекристаллизации было выделено 67,4 мг (59%) комплекса **30**. Вторую фракцию темно-красного цвета элюировали бензолом и получили после перекристаллизации 11 мг (11%) комплекса **19**.

Синтез 3,3-[[1',1'-дифенил-6'-фенил-6'-(6',8-μ-(*o*-фенилен))]-1',6'-дифосфагексан]-3-трифенилфосфин-клозо-3,1,2-дикарболлилрутения (31). В стеклянную ампулу поместили 52 мг (0,075 ммоль) комплекса **6**, 157 мг (0,6 ммоль) трифенилфосфина, добавили 8 мл хлористого метилена и 255 мкл (3 ммоль) изопропиламина. Содержимое ампулы трижды дегазировали, замораживая в жидком азоте и скачивая воздух, после чего запаяли и поставили в термостат, нагретый до 40°C на 4 часа. По окончании реакции ампулу вскрыли, содержимое ампулы нанесли на колонку и элюировали желтую полосу комплекса **31** смесью *n*-гексан/CH₂Cl₂=1/1. Выход продукта **31** после перекристаллизации составил 43,1 мг (63%). Вторую фракцию в виде тонкой полосы розового цвета элюировали хлористым метиленом. После упаривания выделили 5 мг (10%) комплекса **33**.

3.3. Методика проведения синтеза и анализа полимеров

Исследования в области синтеза гомо- и сополимеров проводили в отсутствие кислорода воздуха по описанным ниже хорошо апробированным методикам.

3.3.1. Приготовление образцов для полимеризации

Для точного дозирования инициатора (четырехлористого углерода) был приготовлен его 0,1 М раствор в толуоле. При подготовке образца на аналитических весах взвешивали заранее определенные количества комплекса рутения и помещали в стеклянную ампулу. Туда же приливали рассчитанное количество раствора четыреххлористого углерода в толуоле и мономер. Содержимое ампулы, замороженное в жидком азоте, трижды дегазировали до остаточного давления порядка 1,3 Па, после чего ампулы запаивали и проводили полимеризацию при строго фиксированной температуре.

При проведении полимеризации в присутствии аминов различного строения азотсодержащее соединение (амин), очищенное по стандартной методике, предварительно растворяли в мономере, создавая раствор с заданной концентрацией, и затем проводили процесс полимеризации по описанной выше методике.

3.3.2. Исследование кинетики полимеризации весовым методом

Ампулу с приготовленной композицией помещали в термостат на строго определенное время. По истечении заданного времени ампулу вынимали из термостата и замораживали в жидком азоте для прерывания полимеризации. Полученный полимер высаживали в гексан (полиметилметакрилат) или изопропиловый спирт (полистирол). С целью очистки полимера от остатков мономера и инициатора образцы дважды пересаждали из раствора в хлороформе. Затем образцы полимеров сушили до постоянного веса при пониженном давлении.

Конверсию мономера рассчитывали по формуле:

$$P = \text{Масса(полимера)} * 100\% / \text{Масса(мономера)}$$

3.3.3. Определение молекулярно-массовых характеристик полимеров методом гель-проникающей хроматографии

Молекулярную массу и коэффициенты полидисперсности полиметилметакрилата, полистирола и блок-сополимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии на установке (Knauer) с линейной колонкой с пределом разделения $2 \cdot 10^6$ Да (Phenomenex, Nucleogel GPCM-10, США) или каскада из двух колонок (Phenomenex Phenogel с размером пор 10^3 - 10^5 Å). В качестве детекторов использовали дифференциальный рефрактометр RI K – 2301 и УФ-детектор UV K – 2501. Элюентом служили хлороформ или тетрагидрофуран. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола и полиметилметакрилата [257]. Интерпретацию хроматографических данных проводили с помощью программы ChomGate.

3.3.4. Проведение пост-полимеризации и блок-сополимеризации

При проведении пост-полимеризации MMA и блок-сополимеризации MMA со стиролом в качестве макроинициаторов использовались полимеры, полученные по методике, описанной выше. Определенное количество макроинициатора помещали в стеклянную ампулу, добавляли к ней рассчитанное количество катализатора и мономера.

После этого содержимое ампулы вакуумировали и проводили синтез, выделение и очистку полимера в соответствии с методикой, приведенной выше.

3.3.5. Анализ полимеров методом MALDI-TOF спектроскопии

Анализ полимеров методом MALDI-TOF спектроскопии проводили на приборе Bruker Microflex в линейном режиме. В качестве матрицы использовался транс-2-[3-(4-*трет.*-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден] малонитрил (DCTB). Приготовление образцов проводили путем смешения одинаковых объемов растворов полимера в тетрагидрофуране (с

концентрацией 10 г/л) и DCTB в ацетоне (с концентрацией 20 г/л). К полученному раствору добавляли тетрафторацетат лития или натрия. При проведении исследования 1 мкл полученного раствора наносили на соответствующую подложку для облучения и проводили регистрацию спектра.

3.3.6. Анализ полимеров методом ЯМР-спектроскопии

Анализ микроструктуры полимеров проведен совместно с к.х.н., с.н.с. Курским Ю.Н. (зав. лабораторией физико-химических методов исследования Института металлоорганической химии им.Г.А.Разуваева РАН). Регистрацию спектров ЯМР образцов полиММА, синтезированных в присутствии рутенакарборанов, проводили в растворе $CDCl_3$ на Фурье ЯМР-спектрометре Bruker Avance 200 МГц. Калибровку спектра проводили относительно сигналов ядер дейтерия растворителя.

3.4. Характеристика металлокомплексных соединений физико-химическими методами анализа

3.4.1. Регистрация спектров электронного парамагнитного резонанса

Анизотропные спектры карборановых комплексов рутения исследовали в замороженной матрице толуола или смеси хлористый метилен-толуол при пониженной температуре (~ 150К). Регистрацию спектров ЭПР¹ проводили на радиоспектрометре Bruker-EMX (рабочая частота ~ 9.75 ГГц). В качестве стандарта при определении g-фактора использовали дифенилпикрилгидразил ($g = 2.0037$).

3.4.2. Анализ продуктов реакции методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Хроматографическое разделение комплексов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии и регистрация электронных спектров поглощения проводилось с использованием прибора Knauer SmartLine, снабженного диодно-матричным детектором S 2600 на колонке Kromasil 60-5CN [L=250 мм, Ø=4.6мм,]. В качестве элюента использовали смесь н-гексан/хлористый метилен 3:1.

¹ Автор выражает благодарность в.н.с., д.х.н. Пискунову А.В. (Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН) за непосредственное участие в проведении экспериментов методом ЭПР и обсуждении полученных с использованием этого метода результатов.

3.4.3. Проведение рентгеноструктурного анализа комплексов рутения¹

Рентгеноструктурный анализ синтезированных карборановых комплексов рутения проводился по хорошо апробированным методикам в Центре рентгеноструктурных исследований Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук.

3.5. Квантово-химическое моделирование

Квантово-химическое моделирование исследуемых металлокомплексов и реакций с их участием выполнено с использованием программы Gaussian 03 [258]. Расчеты осуществлялись в рамках теории функционала плотности [162, 163]. Для всех исследуемых соединений и радикалов найден минимум потенциальной энергии, стационарные точки охарактеризованы расчетом колебательных частот. Рассчитанные значения энергии были скорректированы с учетом величины энергии нулевого колебательного уровня. Для определения термодинамических параметров использовали приближения жесткого ротора и гармонического осциллятора, интегрированные в используемый программный пакет. Радикальные системы изучали в рамках формализма неограниченной волновой функции.

При расчетах использовали нелокальный обменный функционал Becke 1988 [259] совместно с корреляционным функционалом Ли-Янга-Пара (B3LYP) [260, 261] или Пердю-Ванга (B3PW91) [209]. Для изучения геометрий комплексов применяли нестандартный базисный набор, состоящий из 6-31G(d) для атомов легких элементов (H, B, C, P, Cl) и LanL2DZ, включающий в себя эффективный потенциал Los Alamos ECP [210], моделирующий поведение остовных электронов атома рутения.

¹ Автор выражает искреннюю благодарность научным сотрудникам ИНЭОС им.А.Н.Несмеянова РАН к.х.н. Долгушину Ф.М. и к.х.н. Смольякову А.С. за проведение рентгеноструктурного анализа и помощь в обсуждении результатов, полученных этим методом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование каталитической активности карборановых комплексов рутения и ряда других переходных металлов различного состава и строения в контролируемом синтезе полимеров по механизму с переносом атома. На их основе разработаны эффективные каталитические системы и композиции для целенаправленного получения гомо- и сополимеров с заданным строением, составом и молекулярно-массовыми характеристиками.

В процессе выполнения диссертационной работы получен ряд новых карборановых комплексов рутения *κ*-строения с дифосфиновыми лигандами, способных эффективно катализировать протекание КРП по механизму с переносом атома. Выявлены корреляции между строением рутенакарборановых комплексов, их устойчивостью и электрохимическими свойствами, а также каталитической активностью в полимеризационных процессах, протекающих в режиме «живых» цепей. Проанализирована зависимость между природой хелатного фосфинового лиганда в рутенакарборанах, стабильностью и активностью катализаторов в радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. На основании полученных результатов предложены новые эффективные каталитические системы для контролируемой гомо- и сополимеризации виниловых мономеров на основе рутенакарборанов и аминов, позволяющих проводить контролируемый синтез полимеров с высокими скоростями при использовании малых концентраций катализатора. Установлен механизм активирующего влияния аминов на процессы КРП, катализируемые рутенакарборанами. С использованием современных физических методов и квантово-химического моделирования изучено строение ряда промежуточных и конечных металлокарборановых продуктов модельных реакций, протекающих в условиях КРП, предложены схемы элементарных стадий процессов инициирования и синтеза макромолекул с их участием. Выявлена корреляционная зависимость между результатами исследования металлокарборановых соединений методами МАЛДИ масс-спектрометрии и циклической вольтамперометрии.

Совокупность полученных результатов позволяет сделать следующие **выводы**:

1. В результате проведенных исследований создано новое научное направление, связанное с направленным синтезом и использованием в металлокомплексном катализе полимеризационных процессов карборановых комплексов рутения и ряда других металлов;
2. Карборановые комплексы рутения *κ*-строения с хелатными дифосфиновыми лигандами успешно применены в качестве основы для создания высокоэффективных каталитических систем при проведении контролируемой радикальной гомо- и сополимеризации ряда (мет)акриловых мономеров и стирола по механизму с переносом атома;

3. С использованием экспериментальных методов и квантово-химического моделирования исследованы превращения металлокарборановых комплексов, протекающие в процессе полимеризации, выявлены истинные катализаторы процесса, а также выявлена взаимосвязь между строением катализатора и его эффективностью в контролируемом синтезе полимеров. Установлено, что в основе контроля полимеризации лежит обратимый перенос атома галогена между растущей полимерной цепью и комплексом переходного металла, сопровождающийся переходом Ru(II) - Ru (III);
4. Разработаны новые, эффективные методы получения карборановых комплексов рутения с хелатными дифосфиновыми лигандами с использованием реакций лигандного обмена, а также прямого замещения атома галогена, протекающего по радикальному механизму;
5. На основе впервые синтезированных металлокарборанов разработаны эффективные каталитические системы, позволяющие проводить контролируемую радикальную полимеризацию ряда мономеров с высокой скоростью даже при низких концентрациях катализатора;
6. Изучены зависимости между строением дифосфинового лиганда в рутенакарборановых кластерах, их устойчивостью и способностью катализировать процессы контролируемой радикальной полимеризации. На основании полученных данных проведен направленный синтез новых металлокарборановых комплексов, обладающих высокой каталитической активностью в процессах синтеза (со)полимеров на основе метакриловых мономеров;
7. Предложены комплексные методики исследования металлокарборановых соединений, основанные на совместном использовании методов времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии и циклической вольтамперометрии;
8. С использованием предложенных металлокомплексных каталитических систем разработаны методики получения функциональных гомо- и сополимеров, потенциально применимых в качестве основы фоторезистивных композиций и комплексных присадок к моторным топливам.

В целом полученные результаты позволяют утверждать, что каталитические системы на основе рутенакарборанов могут быть эффективно использованы для синтеза функциональных (со)полимеров с заранее заданной топологией и молекулярно-массовыми характеристиками для применения в высокотехнологичных областях современной промышленности. На основании проведенных исследований разработаны положения, совокупность которых можно квалифицировать как важное научное достижение в химии металлокарборанов и развитии металлокарборанового катализа полимеризационных процессов.

Дальнейшие исследования в этом направлении должны быть сфокусированы на создании новых металлокомплексных каталитических систем и композиций, способных эффективно

влиять не только на молекулярно-массовые характеристики полимеров, но и их стереорегулярность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhaduri, S. Homogeneous catalysis. Mechanisms and industrial applications / S. Bhaduri, D. Mukesh. - New York: John Wiley & Sons Inc., 2000. – 232 P.
2. Understanding organometallic reaction mechanisms and catalysis computational and experimental tools / ed. V. Ananikov. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2015. – 383 P.
3. Applied homogenous catalysis with organometallic compounds / Ed. B. Cornils, W.A. Herrmann. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2002. – 1450 P.
4. Grimes, R.N. Carboranes. Second Edition / R.N. Grimes. - Elsevier Inc. 2011. - 1139 P.
5. Тютюнов, А.А. Фосфорпроизводные карборанов как лиганды для Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания / А.А. Тютюнов, С.Е. Любимов, Е.Г. Рыс, Т.А. Вербицкая, П.В. Петровский, В.А. Даванков, В.Н. Калинин // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – № 11. – С. 2262–2265.
6. Paxson, T. E. Preparation of hydridometalloboranes and their use as homogeneous catalysts / T.E. Paxson, M.F. Hawthorne // J. Am. Chem. Soc. – 1974. – V. 96. – № 14. – P. 4674 – 4676.
7. Wang, H. Synthesis, structural characterization, and olefin polymerization behavior of group 4 metal complexes with constrained-geometry carborane ligands // H. Wang, Y. Wang, H.-W. Li, Z. Xie // Organometallics. – 2001. – V. 20. – № 24. – P. 5110 – 5118.
8. Wang, Y. Reactions of $L_2Zr(NMe_2)_2$ with Me_3Al and $PhCCH$: synthesis and structural characterization of new zirconium carborane complexes $[L_2=Me_2Si(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{10})]$ and $Me_2C(C_5H_4)(C_2B_{10}H_{10})$ / Y. Wang, H. Wang, H. Wang, H.-S. Chan, Z. Xie, // J. Organomet. Chem. – 2003. – V. 683. – № 1. – P. 39 – 43.
9. Wang, H. Multiple insertion of unsaturated molecules into the Zr–N bonds of $[\eta^5\text{-}Me_2A(C_9H_6)(C_2B_{10}H_{10})]Zr(NMe_2)_2$ (A = C, Si) / H.Wang, H.-W.Li, Z. Xie // Organometallics. – 2003. – V. 22. – № 22. – P. 4522 – 4531.
10. Hong, E. A neutral group 4 poly(methyl methacrylate) catalyst derived from o-carborane / E. Hong, E., Y. Kim, Y. Do // Organometallics. – 1998. – V. 17. – № 14. – P. 2933 – 2935.
11. Oudian, G. Principles of Polymerization / G. Oudian. – New York: John Wiley & Sons Inc., 2004. – 812 P.
12. Braun, D. Polymer Synthesis: Theory and Practice Fundamentals, Methods, Experiments. 5th ed. / D. Braun, H. Cherdrón, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit. – Springer., 2013. – 404 p.
13. Moad, G. The chemistry of radical polymerization. 2nd ed. / G. Moad, D.H. Solomon. – Oxford UK: Elsevier, 2006. – 639 P.
14. Szwarc, M. «Living» polymers / M. Szwarc // Nature. – 1956. – V.176. – P. 1168.

15. Szwarc, M. Polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block polymers / M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich // *J. Am. Chem. Soc.* – 1956. – V.78. – № 11. – P.2656–2657.
16. Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization / K. Matyjaszewski, J. Spanswick // *Mater. Today.* – 2005. – V. 8. – № 3. – P. 26–33.
17. Jakubowski, W. Adapting Atom Transfer Radical Polymerization to industrial scale production: the ultimate ATRPSM technology / W. Jakubowski – *Progress in controlled radical polymerization: mechanisms and techniques.* ACS Symposium Series Washington, DC: American Chemical Society, 2012. – P. 203–216.
18. Matyjaszewski, K. Macromolecular engineering by Atom Transfer Radical Polymerization / K. Matyjaszewski, N.V. Tsarevsky // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – № 18. – P. 6513–6533.
19. Destarac, M. Controlled Radical Polymerization: Industrial Stakes, Obstacles and Achievements / M. Destarac // *Macromol. React. Eng.* – 2010. – V. 4. – № 3–4. – P. 165–179.
20. Гришин, Д.Ф. Контролируемая радикальная полимеризация: перспективы применения в условиях промышленного синтеза полимеров / Д.Ф. Гришин, И.Д. Гришин // *Журнал прикладной химии.* – 2011. – Т. 84. – № 12. – С. 1937–1945.
21. Moad, G. RAFT Polymerization and some of its applications / G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang // *Chem. Asian J.* – 2013. – V. 8 – № 8. – P. 1634–1644.
22. Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives / K. Matyjaszewski // *Macromolecules.* – 2012. – V. 45. – № 10. – P. 4015–4039.
23. Goto, A. Kinetics of living radical polymerization / A. Goto, T. Fukuda // *Prog. Polym. Sci.* – 2004. – V. 29. – № 2. – P. 329–385.
24. Королев, Г.В. Радикальная полимеризация в режиме «живых» цепей / Г.В. Королев, А.П. Марченко // *Успехи химии.* – 2000. – Т. 69. – № 5. – С. 447–475.
25. Nicolas, J. Nitroxide-mediated polymerization / J. Nicolas, Y. Guillauneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux. – *Progr. Polym. Sci.* – 2013. – V. 38. – № 1. – P. 63–235.
26. Controlled/Living Radical Polymerization. ACS Symposium Series. V.768 / K. Matyjaszewski. – Washington, DC: American Chemical Society, 2000. – 484 P.
27. Заремский, М.Ю. Обратимое ингибирование в радикальной полимеризации / М.Ю. Заремский, В.Б. Голубев // *Высокомолекулярное соединение. Сер. С.* – 2001. – Т.43 – № 9. – С.1689–1728.
28. Otsu, T. Controlled synthesis of polymers using the iniferter technique: developments in living radical polymerization / T. Otsu, A. Matsumoto // *Adv. Polym. Sci.* – 1998. – V.136. – P. 75–137.
29. Hawker, C.J. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations / C.J. Hawker, A.W. Bosman, E. Harth // *Chem. Rev.* – 2001. – V.101. – № 12. – P. 3661–3688.

30. Колякина, Е.В. Нитроксильные радикалы, образующиеся *in situ*, как регуляторы роста полимерной цепи / Е.В. Колякина, Д.Ф. Гришин // Успехи химии. – 2009. – Т.78. – №6. – С.579–514.
31. Edeleva, M.V. Controlled/living polymerization of methyl methacrylate using new sterically hindered imidazoline nitroxides prepared via intramolecular 1,3–dipolar cycloaddition reaction / M.V. Edeleva, D.A. Parkhomenko, D.A. Morozov, S.A. Dobrynin, D.G. Trofimov, B. Kanagatov, I.A. Kirilyuk, E.G. Bagryanskaya // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 2014. – V. 52. – N. 7. – P. 929–943.
32. Zubenko, D. 2,5–Dihydro–1H–imidazole–based nitroxides as prospective mediators in living radical polymerization / D. Zubenko, I. Kirilyuk, G. Roshchupkina, I. Zhurko, V. Reznikov, S.R.A. Marque, E. Bagryanskaya // Helv. Chim. Acta. – 2006. – V. 89. – № 10. – P. 2341–2353.
33. Poli, R. Relationship between one–electron transition–metal reactivity and radical polymerization processes / R. Poli // Angew. Chem., Int. Ed. – 2006. – V.45. – №31. – P.5058–5070.
34. Allan, L.E.N. Organometallic mediated radical polymerization / L.E.N. Allan, M.R. Perry, M.P. Shaver // Prog. Poly. Sci. – 2012. – V. 37. – № 1. – P. 127–156.
35. Wang, J.–S. Controlled/ «living» radical polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the presence of transition–metal complexes / J.–S. Wang, K. Matyjaszewski // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – V.117. – №.20. – P.5614–5615.
36. Kato, M. Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris–(triphenylphosphine)ruthenium(II) / methylaluminum bis(2,6–di–tert–butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization / M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura // Macromolecules. – 1995. – V.28. – №5. – P.1721–1723.
37. Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization / K. Matyjaszewski, J. Xia // Chem. Rev. – 2001. – V.101. – №9. – P.2921–2990.
38. Kamigaito, M. Metal–catalyzed living radical polymerization / M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto // Chem. Rev. – 2001. – V.101. – №12. – P.3689–3745.
39. Ouchi, M. Transition metal–catalyzed living radical polymerization: toward perfection in catalysis and precision polymer synthesis / M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto // Chem. Rev. – 2009. – V.109. – №11. – P.4963–5050.
40. Anastasaki, A. Cu(0)–mediated living radical polymerization: a versatile tool for materials synthesis / A. Anastasaki, V. Nikolaou, G. Nurumbetov, P. Wilson, K. Kempe, J. F. Quinn, T. P. Davis, M. R. Whittaker, D. M. Haddleton // Chem. Rev. – 2016. – V. 116. – № 3. – P 835–877.
41. Chiefari, J. Living free–radical polymerization by reversible addition–fragmentation chain transfer: the RAFT process / J. Chiefari, Y.K. Chong, F. Ercole, J. Kristina, J. Jeffery, T.P.T. Le,

- R.T.A. Mayadunne, G.F. Meijs, C.L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31. – № 16. – P.5559–5562.
42. Chong, Y.K. A more versatile route to block copolymers and other polymers of complex architecture by living radical polymerization: the RAFT process / Y.K. Chong, T.P.T. Le, G.Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang // *Macromolecules*. – 1999. – V. 32. – № 6. – P.2071–2074.
43. Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP & OMRP. ACS Symposium Series. V.1024 / K. Matyjaszewski. – Washington, DC: American Chemical Society, 2009. – 403 P.
44. Черникова, Е.В. О роли реакций обрыва радикальных интермедиатов в полимеризации с обратимой передачей цепи / Е.В. Черникова, В.Б. Голубев, А.Н.Филиппов, Е.С. Гарина // *Высокомолекул. соед. Сер. С*. – 2015. – Т. 57. – № 1. – С. 106–122.
45. Черникова, Е.В. Контролируемый синтез мультиблок–сополимеров методом псевдоживой радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи / Е.В. Черникова, Д.В. Вишневецкий, Е.С. Гарина, А.В. Плуталова, Е.А. Литманович, Б.А. Королев, А.В. Шляхтин, Ю.В. Костина, Г.Н. Бондаренко // *Высокомолекул. соед. Сер. А*. – 2012. – Т. 54. – № 3. – С. 455–470.
46. Черникова, Е.В. Контролируемый синтез сополимеров винилацетата и н–бутилакрилата в присутствии тритиокарбонатов в качестве агентов обратимой передачи цепи / Е.В. Черникова, В.В. Юлусов, К.О. Минеева, Е.С. Гарина, Е.В. Сивцов // *Высокомолекул. соед. Сер. А*. – 2012. – Т. 54. – № 7. – С. 1166–1177.
47. Debuigne, A., Overview of cobalt–mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects / A. Debuigne, R. Poli, C. Jérôme, R. Jérôme, C. Detrembleur // *Prog. Polym. Sci.* – 2009. – V. 34. – № 3. – P. 211 – 239.
48. Wayland, B.B. Degenerative transfer and reversible termination mechanisms for living radical polymerizations mediated by cobalt porphyrins / B.B. Wayland, C–H. Peng, X. Fu, Z. Lu, M. Fryd // *Macromolecules*. – 2006. – V. 39. – № 24. – P. 8219–8222.
49. Maria, S. Effect of electron donors on the radical polymerization of vinyl acetate mediated by [Co(acac)₂]: degenerative transfer versus reversible homolytic cleavage of an organocobalt(III) complex / S. Maria, H. Kaneyoshi, K. Matyjaszewski, R. Poli // *Chem. Eur. J.* – 2007. – V.13. – № 9. – P. 2480–2492.
50. Koumura, K. Iodine Transfer Radical Polymerization of vinyl acetate in fluoroalcohols for simultaneous control of molecular weight, stereospecificity, and regiospecificity / K. Koumura, K. Satoh, M. Kamigaito, Y. Okamoto // *Macromolecules*. – 2006. – V. 39. – № 12. – P. 4054–4061.

51. Lacroix–Desmazes, P. Reverse Iodine Transfer Polymerization of methyl acrylate and n–butyl acrylate / P. Lacroix–Desmazes, R. Severac, B. Boutevin // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38. – № 15. – P. 6299–6309.
52. Lopez, G. Synthesis of chlorotrifluoroethylene–based block copolymers by iodine transfer polymerization / G. Lopez, A. Thenappan, B. Améduri // *ACS Macro Lett.* – 2015. – V. 4. – № 1. – P. 16–20.
53. Jenkins, A.D. Terminology for reversible–deactivation radical polymerization previously called “controlled” radical or “living” radical polymerization (IUPAC Recommendations 2010) / A.D. Jenkins, R.G. Jones, G. Moad. // *Pure Appl. Chem.* – 2010. – V.82. – № 2. – P. 483–491.
54. Poli, R. New phenomena in Organometallic–Mediated Radical Polymerization (OMRP) and perspectives for control of less active monomers / R. Poli // *Chem. Eur. J.* – 2015. – V. 21. – № 19. – P. 6988–7001.
55. Kermagoret, A. *In situ* bidentate to tetradentate ligand exchange reaction in cobalt–mediated radical polymerization / A. Kermagoret, C. Jérôme, C. Detrembleur, A. Debuigne // *Eur. Polym. J.* – 2015. – V. 62. – P. 312–321.
56. Stoffelbach, F. How the interplay of different control mechanisms affects the initiator efficiency factor in controlled radical polymerization: An investigation using organometallic Mo^{III}–based catalysts / F. Stoffelbach, R. Poli, S. Maria, P. Richard // *J. Organomet. Chem.* – 2007. – V. 692. – № 15. – P. 3133–3143.
57. Stoffelbach, F. Controlled radical polymerization of alkyl acrylates and styrene using a half–sandwich molybdenum(III) complex containing diazadiene ligands / F. Stoffelbach, D.M. Haddleton, R. Poli // *Eur. Polym. J.* – V. 39. – № 11. – P. 2099–2105.
58. Stoffelbach, F. Half–sandwich molybdenum(III) compounds containing diazadiene ligands and their use in the controlled radical polymerization of styrene // F. Stoffelbach, R. Poli, P. Richard // *J. Organomet. Chem.* – V. 663. – № 1–2. – P. 269–276.
59. Щепалов, А.А. Хлориды дициклопентаденилтитана как регуляторы радикальной полимеризации виниловых мономеров / А.А. Щепалов, Д.Ф. Гришин // *Высокомогл. соед. Сер. А*. – 2008. – Т. 50. – № 4. – С. 599–606.
60. Schroeder, H. A synthetic and multispectroscopic speciation analysis of controlled radical polymerization mediated by amine–bis(phenolate)iron complexes / H. Schroeder, B.R.M. Lake, S. Demeshko, M.P. Shaver, M. Buback // *Macromolecules*. – 2015. – V. 48. – № 13. – P. 4329–4338.
61. Poli, R. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) and Organometallic Mediated Radical Polymerization (OMRP) of styrene mediated by diamino–bis(phenolato)iron(II) complexes: a DFT study / R. Poli, M.P. Shaver // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – № 14. – P. 7580–7590.

62. Xue, Z. Organometallic mediated radical polymerization of vinyl acetate with $\text{Fe}(\text{acac})_2$ / Z. Xue, R. Poli // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2013. – V. 51. – № 16. – P. 3494–3504.
63. Schroder, K. Formation and Possible Reactions of Organometallic Intermediates with Active Copper (I) Catalysts in ATRP / K. Schröder, D. Konkolewicz, R. Poli, K. Matyjaszewski // *Organometallics.* – 2012. – V. 31. – № 22. – P. 7994 – 7999.
64. Fukuda, T. Mechanisms and kinetics of nitroxide–controlled free radical polymerization / T. Fukuda, T. Terauchi, A. Goto, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Miyamoto, S. Kobatake, B. Yamada // *Macromolecules.* – 1996. – V. 29. – № 20. – P. 6393–6398.
65. Matyjaszewski, K. Mechanism of controlled/“living” radical polymerization of styrene in the presence of nitroxyl radicals. Kinetics and simulations / D. Greszta, K. Matyjaszewski // *Macromolecules.* – 1996. – V. 29. – № 24. – P. 7661–7670.
66. Burguière, C. Synthesis and characterization of ω –unsaturated poly(styrene–*b*–*n*–butyl methacrylate) block copolymers using TEMPO–mediated controlled radical polymerization / C. Burguière, M. Dourges, B. Charleux, J. Vairon // *Macromolecules.* – 1999. – V. 32. – № 12. – P. 3883–3890.
67. Harrisson, S. SG1 nitroxide–mediated polymerization of isoprene: alkoxyamine structure/control relationship and α,ω –chain–end functionalization / S. Harrisson, P. Couvreur, J. Nicolas // *Macromolecules.* – 2011. – V. 44. – № 23. – P. 9230–9238.
68. Vinas, J. SG1–based alkoxyamine bearing a *N*–succinimidyl ester: A versatile tool for advanced polymer synthesis / J. Vinas, N. Chagneux, D. Gigmes, T. Trimaille, A. Favier, D. Bertin // *Polymer.* – V. 49. – № 17. – P. 3639–3647.
69. Hoogenboom, R. Nitroxide–mediated copolymerization of 2–hydroxyethyl acrylate and 2–hydroxypropyl acrylate: copolymerization kinetics and thermoresponsive properties / R. Hoogenboom, D. Popescu, W. Steinhauer, H. Keul, M. Möller // *Macromo. Rapid. Commun.* – 2009. – V. 30. – № 23. – P. 2042–2048.
70. Гришин, Д.Ф. Контролируемая радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии *S*–фенил–*N*–трет.–бутилнитрона / Д.Ф. Гришин, Л.Л. Семеньчева, Е.В. Колякина // *Доклады Академии наук.* – 1998. – Т. 362. – № 5. – С. 634–638.
71. Гришин, Д.Ф. Нитроны – новый класс регуляторов роста полимерной цепи / Гришин Д.Ф., Семеньчева Л.Л., Колякина Е.В. // *Высокомолекулярное соединение. Сер. А.* – 1999. – Т. 41. – № 4. – С. 609–614.
72. Grishin, D.F. Features of Radical Polymerization of Vinyl Chloride in the Presence of Nitroxyl Radicals / Grishin D.F., Semenycheva L.L., Pavlovskaya M.V., Sokolov K.V. // *Russian Journal of Applied Chemistry.* – 2001. – V. 74. – № 9. – P. 1594–1599.

73. Grishin, D.F. 2-Methyl-2-nitrosopropane – a new type of regulators of the polymer chain growth / D.F. Grishin, L.L. Semyonycheva, E.V. Kolyakina // *Mendeleev communications*. – 1999. – № 6. – P. 250–252.
74. Гришин, Д.Ф. Радиальная гомо- и сополимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии нитрозодурола / Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В., Полянскова В.В. // *Высокомолекулярные соединения*. – 2003. – Т. 45А. – № 2. – С. 205–210.
75. Moad, G. RAFT polymerization and some of its applications / G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang // *Chem. Asian J.* – 2013. – V. 8. – № 8. – P. 1634–1644.
76. Kharasch, M. Addition of carbon tetrachloride and chloroform to olefins / M. Kharasch, E. Jensen, W. Urry // *Science*. – 1945. – V. 102. – № 1 – P. 128.
77. Matyjaszewski, K. From Atom Transfer Radical Addition to Atom Transfer Radical Polymerization / K. Matyjaszewski // *Curr. Org. Chem.* – 2002. – V. 6. – № 2. – P. 67–82.
78. Pintauer, T. Atom transfer radical addition and polymerization reactions catalyzed by ppm amounts of copper complexes / T. Pintauer, K. Matyjaszewski // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – V. 37. – № . 6. – P. 1087–1097.
79. Beers, K.L. Atom Transfer Radical Polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate / K.L. Beers, S. Boo, S.G. Gaynor, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 1999. – V. 32. – № 18. – P. 5772–5776.
80. Sarbu, T. ATRP of Methyl Methacrylate in the Presence of Ionic Liquids with Ferrous and Cuprous Anions / T. Sarbu, K. Matyjaszewski // *Macromol. Chem. Phys.* – 2001. – V 202. – № 17. – P. 3379–3391.
81. Tang, H. Highly active copper-based catalyst for atom transfer radical polymerization / H. Tang, N. Arulsamy, M. Radosz, Y. Shen, N.V. Tsarevsky, W.A. Braunecker, W. Tang, K. Matyjaszewski // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – № 50. – P. 16277–16285.
82. Ando, T. Amino alcohol additives for the fast living radical polymerization of methyl methacrylate with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ / T. Ando, C. Sawauchi, M. Ouchi, M. Kamigaito, M. Sawamoto // *J. Polym Sci.: Part A: Polym. Chem.* – 2003. – V. 41. – № 22. – P. 3597–3605.
83. Kamigaito, M. A new ruthenium complex with an electron-donating aminoindenyl ligand for fast metal-mediated living radical polymerizations / M. Kamigaito, Y. Watanabe, T. Ando, M. Sawamoto // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124 – № 34. – P. 9994–9995.
84. Nishizawa, K. Design of a hydrophilic ruthenium catalyst for metal-catalyzed living radical polymerization: highly active catalysis in water /K. Nishizawa, M. Ouchi, M. Sawamoto // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – № 8. – P. 6577–6582.

85. Fujimura, K. Ferrocene cocatalysis in metal-catalyzed living radical polymerization: concerted redox for highly active catalysis / K. Fujimura, M. Ouchi, M. Sawamoto // *ACS Macro Lett.* – 2012. – V. 1. – № 2. – P. 321–323.
86. Fukuzaki, Y. Bisphosphine monoxide-ligated ruthenium catalysts: active, versatile, removable, and cocatalyst-free in living radical polymerization // Y. Fukuzaki, Y. Tomita, T. Terashima, M. Ouchi, M. Sawamoto // *Macromolecules.* – 2010. – V. 43. – № 14. – P. 5989–5995.
87. Fujimura, K. Ferrocene cocatalysis for iron-catalyzed living radical polymerization: active, robust, and sustainable system under concerted catalysis by two iron complexes / K. Fujimura, M. Ouchi, M. Sawamoto // *Macromolecules.* – 2015. – V. 48. – № 13. – P. 4294–4300.
88. Poli, R. Iron-mediated reversible deactivation controlled radical polymerization R. Poli, L.E.N. Allan, M.P. Shaver // *Progr. Polym. Sci.* – 2014. – V. 39. – № 10. – P. 1827–1845.
89. Xue, Z. Iron-catalyzed atom transfer radical polymerization / Z. Xue, D. Heb, X. Xie // *Polym. Chem.* – 2015. – V. 6. – № 10. – P. 1660–1687.
90. Yang, D. Iron-mediated AGET ATRP of methyl methacrylate in the presence of polar solvents as ligands / D. Yang, D. He, Y. Liao, Z. Xue, X. Zhou, X. Xie // *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* – 2014. – V. 52. – № 7. – P. 1020–1027.
91. Moineau, C. Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)-*block*-poly(*n*-butyl acrylate)-*block*-poly(methyl methacrylate) copolymers by two-step controlled radical polymerization (ATRP) catalyzed by NiBr₂(PPh₃)₂ / C. Moineau, M. Minet, P. Teyssie, R. Jerome // *Macromolecules.* – 1999. – V. 32. – № 25. – P. 8277–8282.
92. Granel, C. Controlled radical polymerization of methacrylic monomers in the presence of a bis(ortho-chelated) arylnickel(II) complex and different activated alkyl halides / C. Granel, Ph. Dubois, R. Jerome, Ph. Teyssie // *Macromolecules.* – 1996. – V. 29. – № 27. – P. 8576–8582.
93. Shao, Q. A neutral Ni(II) acetylide-mediated radical polymerization of methyl methacrylate using the atom transfer radical polymerization method / Q. Shao, H. Sun, X. Pang, Q. Shen // *Eur. Polym. J.* – 2004. – V. 40. – № 1. – P. 97–102.
94. O'Reilly, R. K. Nickel(II) α -diimine catalysts for the atom transfer radical polymerization of styrene / R.K. O'Reilly, M.P. Shaver, V.C. Gibson // *Inorg. Chim. Acta.* – 2006. – V. 359. – № 13. – P. 4417–4420.
95. De Roma, A. Atom transfer radical polymerization of methylmethacrylate mediated by a naphthyl-nickel(II) phosphane complex / A. De Roma, H.-J. Yanga, S. Milione, C. Capacchione, G. Roviello, A. Grassi // *Inorg. Chem. Commun.* – 2011. – V. 14. – № 4. – P. 542–544.
96. Ciftci, M., Synthesis of Block Copolymers Based on Polyethylene by Thermally Induced Controlled Radical Polymerization Using Mn₂(CO)₁₀ / M.Ciftci, S. Norsic, C. Boisson, F. D'Agosto, Y. Yagci // *Macromol. Chem. Phys.* – 2015. – V. 216. – № 9. – P. 958–963.

97. Ciftci, M. Sunlight induced atom transfer radical polymerization by using dimanganese decacarbonyl / M. Ciftci, M. A. Tasdelen, Y. Yagci // *Polym. Chem.* – 2014. – V. 5. – № 2. – P. 600–606.
98. Ma, J. Use of Yb-based catalyst for AGET ATRP of acrylonitrile to simultaneously control molecular mass distribution and tacticity / J. Ma, H. Chen, M. Zhang, C. Wang, Y. Zhang, R. Qu // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2012. – V. 32. – № 6. – P. 1699–1703.
99. Lecomte, P. Controlled radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of palladium acetate, triphenylphosphine, and carbon tetrachloride. / P. Lecomte, I. Drapier, P. Dubois, P. Teyssie, R. Jerome // *Macromolecules.* – 1997. – V. 30. – № 24. – P. 7631–7633.
100. Braunecker, W.A., Osmium-mediated radical polymerization / W.A. Braunecker, Y. Itami, K. Matyjaszewski // *Macromolecules.* – 2005. – V. 38. – № 23. – P. 9402–9404.
101. Ferro, R. Iron(III) complexes of bidentate nitrogen ligands as catalysts in reverse Atom Transfer Radical Polymerization of styrene / R. Ferro, S. Milione, T. Caruso, A. Grassi // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2009. – V. 307. – P. 128–133.
102. Wang, G. Reverse atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate with FeCl₃/pyromellitic acid / G. Wang, X. Zhu, Z. Cheng, J. Zhu // *Eur. Polym. J.* – 2003. – V. 39. – № 11. – P. 2161–2165.
103. Xia, J. Homogeneous Reverse Atom Transfer Radical Polymerization of styrene initiated by peroxides / J. Xia, K. Matyjaszewski // *Macromolecules.* – 1999. – V. 32. – № 16. – P. 5199 – 5202.
104. Qiu, J. Mechanistic aspect of Reverse Atom Transfer Radical Polymerization of n-butyl methacrylate in aqueous dispersed system / J. Qiu, T. Pintauer, S.G. Gaynor, K. Matyjaszewski // *Macromolecules.* – 2000. – V. 33. – № 20. – P. 7310–7320.
105. Qin, D.-Q. Living/controlled radical polymerization of methyl methacrylate by reverse ATRP with DCDPS/FeCl₃/PPh₃ initiating system / D.-Q. Qin, S.-H. Qin, X.-P. Chen, K.-Y. Qiu // *Polymer.* – 2000. – V. 41. – № 20. – P. 7347–7353.
106. Canturk, F. Removal of the copper catalyst from atom transfer radical polymerization mixtures by chemical reduction with zinc powder / F. Canturk, B. Karagoz, N. Bicak // *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* – 2011. – V. 49. – № 16. – P. 3536–3542.
107. Shen, Y. Catalyst separation in atom transfer radical polymerization / Y. Shen, H. Tang, S. Ding // *Prog. Polym. Sci.* – 2004. – V. 29. – № 10. – P. 1053–1078.
108. Braunecker, W.A. Recent mechanistic developments in Atom Transfer radical polymerization / W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2006. – V. 254. – P. 155–164.

109. Gromada, J. Simultaneous reverse and normal initiation of Atom Transfer Radical Polymerization / J. Gromada, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2001. – V. 43. – № 22. – P. 7664–7671.
110. Plichta, A. ICAR ATRP of styrene and methyl methacrylate with Ru(Cp*)Cl(PPh₃)₂ / A. Plichta, W. Li, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2009. – V.42. – № 7. – P.2330–2332.
111. Mukumoto, K. Iron–Based ICAR ATRP of styrene with ppm amounts of Fe^{III}Br₃ and 1,1'–azobis(cyclohexanecarbonitrile) / K. Mukumoto, Y. Wang, K. Matyjaszewski // *ACS acro Lett.* – 2012. – V. 1. – № 5. – P. 599–602.
112. Konkolewicz, D. ICAR ATRP with ppm Cu catalyst in water / D. Konkolewicz, A.J.D. Magenau, S. E. Averick, A. Simakova, H. He, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2012. – V. 45. – № 11. – P. 4461–4468.
113. Zhu, G. Iron–mediated ICAR ATRP of methyl methacrylate /G. Zhu, L. Zhang, Z. Zhang, J. Zhu, Y. Tu, Z. Cheng, X. Zhu // *Macromolecules*. – 2011. – V. 44. – № 9. – P. 3233–3239.
114. Lamson, M. Synthesis of well–defined polyacrylonitrile by ICAR ATRP with low concentrations of catalyst / M. Lamson, M. Kopeć, H. Ding, M. Zhong, K. Matyjaszewski / *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2016. – V. 54. – № 13. – P. 1961–1968.
115. Liu, X. Copper–mediated initiators for continuous activator regeneration atom transfer radical polymerization of acrylonitrile / X. Liu, J. Wang, F. Zhang, S. An, Y. Ren, Y. Yu, P. Chen, S. Xie // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2012. – V. 50. – № 20. – P. 4358–4364.
116. Wang, Y. ATRP of MMA with ppm Levels of Iron Catalyst / Y. Zhang, B. Parker, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2011. – V. 44. – № 11. – P. 4022–4025.
117. Kwak, Y. ARGET ATRP of methyl acrylate with inexpensive ligands and ppm concentrations of catalyst / Y. Kwak, A.J.D. Magenau, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2011. – V. 44. – № 4. – P. 811–819.
118. Jakubowski, W. Activators regenerated by electron transfer for Atom–Transfer Radical Polymerization of (meth)acrylates and related block copolymers / W. Jakubowski, K. Matyjaszewski // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – № 27. – P.4482–4486.
119. Jakubowski, W. Activators regenerated by electron transfer for Atom Transfer Radical Polymerization of styrene / W. Jakubowski, K. Min, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2006. – V. 39. – № 1. – P. 39–45.
120. Dong, H. ARGET ATRP of 2–(Dimethylamino)ethyl methacrylate as an intrinsic reducing agent / H. Dong, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2008. – V. 41. – № 19. – P. 6868–6870.
121. Dong, H. Well–defined high–molecular–weight polyacrylonitrile via activators regenerated by electron transfer ATRP / H. Dong, W. Tang, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2007. – V. 40. – № 9. – P. 2974–2977.

122. Min, K. Use of ascorbic acid as reducing agent for synthesis of well-defined polymers by ARGET ATRP / K. Min, H. Gao, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2007. – V. 40. – № 6. – P. 1789–1791.
123. Jakubowski, W. Activator generated by electron transfer for Atom Transfer Radical Polymerization / W. Jakubowski, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38. – № 10. – P. 4139–4146.
124. Min, K. Preparation of homo- polymers and block copolymers in miniemulsion by ATRP using activators generated by electron transfer (AGET) / K. Min, H. Gao, K. Matyjaszewski // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – № 11. – P.3825–3830.
125. Tang, H. $\text{CuBr}_2/\text{N,N,N',N'}$ -tetra[(2-pyridyl)methyl]ethylenediamine/tertiary amine as a highly active and versatile catalyst for Atom-Transfer Radical Polymerization via activator generated by electron transfer / H. Tang, M., Y. Shen // *Macromol. Rapid Commun.* – 2006. – V. 27. – № . – P. 1127–1131.
126. Oh, J.K. Synthesis of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) in protic media through atom transfer radical polymerization using activators generated by electron transfer / J.K. Oh, K. Matyjaszewski // *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* – 2006. – V. 44. – № 12. – P. 3787–3796.
127. Li, W. Cationic surface-active monomers as reactive surfactants for AGET emulsion ATRP of n-butyl methacrylate / W. Li, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2011. – V. 44. – № 14. – P. 5578–5585.
128. Zhang, Y. ATRP of methyl acrylate with metallic zinc, magnesium, and iron as reducing agents and supplemental activators / Y. Zhang, Y. Wang, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2011. – V. 44. – № 4. – P. 683–685.
129. Magenau, A.J.D. ATRP of Methacrylates Utilizing $\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2/\text{L}$ and Copper Wire / A.J.D. Magenau, Y. Kwak, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2010. – V. 43. – № 23. – P. 9682–9689.
130. Harrisson, S. Comproportionation versus disproportionation in the initiation step of $\text{Cu}(0)$ -mediated living radical polymerization / S. Harrisson, P. Couvreur, J. Nicolas // *Macromolecules*. – 2012. – V. 45. – № 18. – P. 7388–7396.
131. Zhang, Y. Copper-mediated CRP of methyl acrylate in the presence of metallic copper: effect of ligand structure on reaction kinetics / Y. Zhang, Y. Wang, C. Peng, M. Zhong, W. Zhu, D. Konkolewicz, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2012. – V.45. – № 1. – P. 78–86.
132. Matyjaszewski, K. Role of Cu^0 in controlled/“living” radical polymerization / K. Matyjaszewski, N.V. Tsarevsky, W.A. Braunecker, H. Dong, J. Huang, W. Jakubowski, Y. Kwak, R. Nicolay, W. Tang, J.A. Yoon // *Macromolecules*. – 2007. – V. 40. – № 22. – P. 7795–7806.
133. Wang, Y. Reversible-deactivation radical polymerization in the presence of metallic copper. comproportionation-disproportionation equilibria and kinetics / Y. Wang, M. Zhong, W. Zhu, C.

- Peng, Y. Zhang, D. Konkolewicz, N. Bortolamei, A.A. Isse, A. Gennaro, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2013. – V. 46. – № 10. – P. 3793–3802.
134. Konkolewicz, D. Reversible–deactivation radical polymerization in the presence of metallic copper. a critical assessment of the SARA ATRP and SET–LRP mechanisms / D. Konkolewicz, Y. Wang, M. Zhong, P. Krys, A. A. Isse, A. Gennaro, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2013. – V. 46. – № 22. – P. 8749–8772.
135. Konkolewicz, D. SARA ATRP or SET–LRP. End of controversy? / D. Konkolewicz, Y. Wang, P. Krys, M. Zhong, A.A. Isse, A. Gennaro, K. Matyjaszewski // *Polym. Chem.* – 2014. – V. 5. – № 15. – P. 4396–4417.
136. Nguyen, N.H. Surface–dependent kinetics of Cu(0)–wire–catalyzed single–electron transfer living radical polymerization of methyl acrylate in DMSO at 25 °C / N.H. Nguyen, B.M. Rosen, G. Lligadas, V. Percec // *Macromolecules*. – 2009. – V. 42. – № 7. – P. 2379–2386.
137. Alsubaie, F. Investigating the mechanism of Copper(0)–mediated living radical polymerization in organic media / F. Alsubaie, A. Anastasaki, V. Nikolaou, A. Simula, G. Nurumbetov, P. Wilson, K. Kempe, D.M. Haddleton // *Macromolecules*. – 2015. – V. 48. – № 16. – P. 5517–5525.
138. Magenau, A.J.D. Electrochemically mediated Atom Transfer Radical Polymerization / A.J.D. Magenau, N.C. Strandwitz, A. Gennaro, K. Matyjaszewski // *Science*. – 2011. – V. 332. – P 81–84.
139. Magenau, A.J.D. Investigation of electrochemically mediated Atom Transfer Radical Polymerization A.J.D. Magenau, N. Bortolamei, E. Frick, S. Park, A. Gennaro, and K.Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2013. – V. 46. – № 11. – P. 4346–4353.
140. Park, S. Star synthesis using macroinitiators via electrochemically mediated Atom Transfer Radical Polymerization / S. Park, H.Y. Cho, K.B. Wegner, J. Burdynska, A.J.D. Magenau, H. Paik, S. Jurga, K. Matyjaszewski // *Macromolecules* – 2013. – V. 46. – № 15. – P. 5856–5860.
141. Naota, T. Ruthenium–catalyzed reactions for organic synthesis / T. Naota, H. Takaya, S.–I. Murahashi // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98. – № 7. – P. 2599–2660.
142. Trost, B.M. Non–metathesis ruthenium–catalyzed C–C bond formation / B.M. Trost, F.D. Toste, A.B. Pinkerton // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101. – № 7. – P. 2067–2096.
143. Drozdak, R. Ruthenium complexes bearing bidentate Schiff base ligands as efficient catalysts for organic and polymer syntheses / R. Drozdak, B. Allaert, N. Ledoux, I. Dragutan, V. Dragutan, F. Verpoort // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – V. 249. – P. 3055–3074.
144. Terashima, T. In situ hydrogenation of terminal halogen in poly(methyl methacrylate) by ruthenium–catalyzed living radical polymerization: direct transformation of “polymerization

- catalyst” into “hydrogenation catalyst” / T. Terashima, M. Ouchi, T. Ando, M. Sawamoto // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – № 34. – P. 11014–11015.
145. Di Lena, F. Transition metal catalysts for controlled radical polymerization / F. Di Lena, K. Matyjaszewski // *Progr. Polym. Sci.* – 2010. – V. 35. – № 8. – P. 959 – 1021.
146. Гришин, И.Д. Комплексы рутения в контролируемом синтезе макромолекул / И.Д. Гришин, Д.Ф. Гришин // *Успехи химии.* – 2008. – Т. 77. – № 7. – С.672–689.
147. Ando, T. Catalytic activities of ruthenium(II) complexes in transition–metal–mediated living radical polymerization: polymerization, model reaction, and cyclic voltammetry / T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto // *Macromolecules.* – 2000. – V. 33. – № 16. – P. 5825–5829.
148. Takahashi, H. Half–metallocene–type ruthenium complexes as active catalysts for living radical polymerization of methyl methacrylate and styrene / H. Takahashi, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto // *Macromolecules.* – 1999. – V. 32. – № 11. – P. 3820–3823.
149. Hamasaki, S. Ruthenium–catalyzed fast living radical polymerization of methyl methacrylate: The R–Cl/Ru(Ind)Cl(PPh₃)₂/n–Bu₂NH initiating system / S. Hamasaki, C. Sawauchi, M. Kamigaito, M. Sawamoto // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2002. – V. 40. – № 4. – P. 617–623.
150. Richel, A. Electrochemistry as a correlation tool with the catalytic activities in [RuCl₂(p–cymene)(PAr₃)]–catalysed Kharasch additions / A. Richel, A. Demonceau, A.F. Noels // *Tetrahedron Lett.* – 2006. – V. 47. – № 13. – P. 2077–2081.
151. Braunecker, W. Origin of activity in Cu–, Ru–, and Os–mediated radical polymerization / W. Braunecker, W. Brown, B. Morelli, W. Tang, R. Poli, K. Matyjaszewski // *Macromolecules.* – 2007. – V. 40. – № 24. – P. 8576–8585.
152. Corsini, M. Mononuclear metallocarboranes of groups 6–10 metals: Analogues of metallocenes: Electrochemical and X–ray structural aspects / M. Corsini, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello // *Coord. Chem. Rev.* – 2006. – V. 250. – № 11–12. – P. 1351–1372.
153. Brown, D.A. Molecular orbital theory of organometallic compounds. 12. A comparative study of ferrocene and π –cyclopentadienyl–(3)–1,2–dicarbollyliron / D.A. Brown // *Inorg. Chem.* – 1978. – V. 17. – № 6. – P. 1620–1623.
154. Chizhevsky, I.T. Large–cage (11–13–vertex) dicarbon metallocarboranes of platinum metals with mono– and polycyclic diolefin ligands / I.T. Chizhevsky // *Coord. Chem. Rev.* – 2007. – V. 251. – P. 1590–1619.
155. Saxena, A.K. Recent advances in the chemistry of carborane metal complexes incorporating d– and f–block elements / A.K. Saxena, N.S. Hosmane // *Chem. Rev.* – 1993. – V. 93. – № 3. – P. 1081–1124.

156. Grimes, R.N. Metallacarboranes in the new millennium / R.N. Grimes // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – V. 200–202. – P. 773–811.
157. Korbe, S. Chemistry of the carba-closo-dodecaborate(–) anion, $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ / S. Korbe, P.J. Schreiber, J. Michl // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 106. – № 12. – P. 5208–5249.
158. Siedle, A.R. Dicarbollide complexes of rhodium and ruthenium / A.R. Siedle // *J. Organomet. Chem.* – 1975. – V. 90. – № 3. – P. 249–256.
159. Wong, E.H.S. Synthesis and characterization of seven-coordinate hydrido-complexes of ruthenium with carbaborane: X-ray diffraction study of $2,1,7-[(\text{PPh}_3)_2\text{RuH}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ / E.H.S. Wong, M.F. Hawthorne // *J. Chem.Soc. Chem Commun.* – 1976. – № 10. – P.257–258.
160. Anderson, S. Carborane Complexes of ruthenium: a convenient synthesis of $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\eta^{5-7,8-}\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$ and a study of reactions of this complex / S. Anderson, D.F. Mullica, E.L. Sappenfield, F.G. A.Stone // *Organometallics.* – 1995. – V. 14. – № 7. – P. 3516–3526.
161. Behnken, P.E. Reactions at the metal vertex of a ruthenacarborane cluster. Activation of carbon monoxide by closo-3,3,3-(CO)₃-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ / P.E. Behnken, M.F. Hawthorne // *Inorg. Chem.* – 1984. – V. 23. – № 21. – P. 3420–3423.
162. Чередилин, Д.Н. Легкое образование продуктов *экзо-нидо* → *клозо* перегруппировки при замещении PPh₃-лигандов на бис(дифенилфосфино)алканы в «трехмостиковом» рутенакарборане 5,6,10-[RuCl(PPh₃)₂]-5,6,10-(μ-H)₃-10-H-экзо-нидо-C₂B₉H₈ / Д.Н. Чередилин, Е.В.Балагурова, И.А.Годовиков, С.П.Солодовников, И.Т.Чижевский // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2005. – № 11. – С. 2455–2459.
163. Чередилин, Д.Н. Удобный метод синтеза рутенакарборанов – диамагнитных 3,3-[Ph₂P(CH₂)_nPPh₂]-3-H-3-Cl-closo-3,1,2-RuCl₂B₉H₁₁ (n = 3, 4) и парамагнитных 3,3-[Ph₂P(CH₂)_nPPh₂]-3-Cl-closo-3,1,2-RuCl₂B₉H₁₁ (n = 2, 3) – эффективных инициаторов контролируемой радикальной полимеризации виниловых мономеров / Д.Н. Чередилин, Ф.М. Долгушин, И.Д. Гришин, Е.В. Колякина, М.М. Ильин, В.А. Даванков, И.Т. Чижевский // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2006. – № 7. – С. 1120–1127.
164. Колякина, Е.В. Карборановые комплексы рутения в контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата / Е.В. Колякина, И.Д. Гришин, Д.Н. Чередилин, Ф.М. Долгушин, И.Т. Чижевский, Д.Ф. Гришин // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2006. – № 1. – С. 85–89.
165. Grishin, I.D. Carborane complexes of ruthenium(III): studies on thermal reaction chemistry and the catalyst design for atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate / I.D. Grishin, D.I. D'iachihin, A.V. Piskunov, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, M.M. Il'in, V.A. Davankov, I.T. Chizhevsky, D.F. Grishin // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – № 16. – P. 7574–7585.

166. Bould, J. Ten-vertex metallaborane chemistry: facile, thermally induced, nido→isocloso cluster-closure oxidation reactions in iridadecaborane clusters / J. Bould, N.N. Greenwood, J.D. Kennedy // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1990. – № 4. – P. 1451–1458.
167. Bould, J. Metallaborane reaction chemistry. Part 1. Two interesting closed cluster compounds from the reaction of acetylene with an open *nido*-6-iridadecaborane / J. Bould, P. Brint, J.D. Kennedy, M. Thornton-Pett // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1993. – № 15. – P. 2335–2343.
168. McGrath, T.D. Synthesis of nickel-monocarbollide complexes by oxidative insertion / T.D. McGrath, A. Franken, J.A. Kautz, F.G.A. Stone // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – № 22. – P. 8135–8144.
169. Гришин, И.Д. Эффективные каталитические системы на основе парамагнитных клозо-рутенакарборанов для контролируемого синтеза полимеров / И.Д. Гришин, Е.С. Тюрина, Д.И. Дьячихин, Д.С. Виноградов, А.В. Пискунов, А.Ф. Смоляков, Ф.М. Долгушин, И.Т. Чижевский, Д.Ф. Гришин. // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2011. – № 11. – С. 2328–2336.
170. Cheredilin, D.N. Chiral paramagnetic closo-ruthenacarboranes via phosphine-diphosphine displacement reaction of “three-bridge” *exo*-nido-ruthenacarboranes: molecular structure of $(-)[closo-3-Cl-3,3-(Ph_2PCHCH_3)_2CH_2]-3,1,2-RuC_2B_9H_{11}]$ and its ortho-cycloboronated derivative / D.N. Cheredilin, R. Kadyrov, F.M. Dolgushin, E.V. Balagurova, I.A. Godovikov, S.P. Solodovnikov, I.T. Chizhevsky // *Inorg. Chem. Commun.* – 2005. – V. 8. – № 7. – P. 614–618.
171. Chizhevsky, I.T. Synthesis of mixed-metal (Ru-Rh) bimetallacarboranes via *exo*-nido- and *closo*-ruthenacarboranes. Molecular structures of $(\eta^4-C_8H_{12})Rh(\mu-H)Ru(PPh_3)_2(\eta^5-C_2B_9H_{11})$ and $(CO)(PPh_3)Rh(\mu-H)Ru(PPh_3)_2(\eta^5-C_2B_9H_{11})$ and their anionic *closo*-ruthenacarborane precursors / I.T. Chizhevsky, I.A. Lobanova, P.V. Petrovskii, V.I. Bregadze, F.M. Dolgushin, A.I. Yanovsky, Y.T. Struchkov, A.L. Chistyakov, I.V. Stankevich // *Organometallics.* – 1999. – V. 18. – № 4. – P. 726–735.
172. Anderson, S. Carborane complexes of ruthenium: a convenient synthesis of $[Ru(CO)_3(\eta^5-7,8-C_2B_9H_{11})]$ and a study of reactions of this complex. / S. Anderson, D.F. Mullica, E.L. Sappenfield, F.G.A. Stone // *Organometallics.* – 1995. – V. 14. – № 7. – P. 3516–3526.
173. K. Baše, A. Petřina, B. Štíbr, G.A. Kukina, I.A. Zakharova // *Proceedings of the 8th Conference on Coordination Chemistry.* – 1980. – P.17.
174. Crook, J.E. A Novel *exo*-bicyclic *closo*-six-vertex dimetalla-hexaborane: $[1,1,2-(CO)_3-1-(PPh_3)-2,2-(Ph_2PC_6H_4)_2-closo-(1,2-Ir_2B_4H_2-3,5-)].CH_2Cl_2.$ / J.E. Crook, N.N. Greenwood, J.D. Kennedy, W.S. McDonald // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1982. – № 7. – P. 383–384.

175. Ingleson, M.J. [(t-Bu₂PCH₂SiMe₂)₂N]RuMe₂: Synthesis and reactivity of an unsaturated ruthenium dialkyl radical species / M.J. Ingleson, M. Pink, J.C. Huffman, H. Fan, K.G. Caulton // *Organometallics*. – 2006. – V. 25. – № 5. – P. 1112–1119.
176. Shin, R.Y.C. S-alkylation-induced redox reactions leading to reversible sulfur-sulfur coupling in a pentamethylcyclopentadienyl Ruthenium(III) thiolate-thioether system / R.Y.C. Shin, M.E. Teo, W.K. Leong, J.J. Vittal, J.H.K. Yip, L.Y. Goh, R.D. Webster // *Organometallics*. – 2005. – V. 24. – № 7. – P. 1483–1494.
177. Raveendran, R. Ortho-metallated ruthenium(III) complexes with some acid hydrazide based Schiff bases / R. Raveendran, S. Pal // *J. Organomet. Chem.* – 2007. – V. 692. – P. 824–830.
178. Grishin, I.D. Mononuclear closo-ruthenacarborane complexes containing a rare eight-membered metal-diphosphine ring / I.D. Grishin, D.I. D'yachihin, E.S. Turmina, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, A.V. Piskunov, I.T. Chizhevsky, D.F. Grishin // *J. Organomet. Chem.* – 2012. – V. 721–722. – P. 113–118.
179. Matyjaszewski, K. Utilizing halide exchange to improve control of Atom Transfer Radical Polymerization / K. Matyjaszewski, D.A. Shipp, J. Wang, T. Grimaud, T.E. Patten // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31. – № 20. – P. 6836–6840.
180. Дьячихин, Д.И. Эффективные методы получения бромсодержащих экзо-нидо- и клозо-рутенакарборановых кластеров / Д.И. Дьячихин, И.Д. Гришин, А.В. Пискунов, И.А. Годовиков, А.Ю. Костюкович, А.Ф. Смольяков, Ф.М. Долгушин, И.Т. Чижевский, Д.Ф. Гришин // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2014. – № 10. – С. 2325–2333.
181. Эмсли, Дж. Элементы / Дж. Эмсли. – М.: Мир, 1993. – 256 С.
182. Cordero, B. Covalent radii revisited / B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez // *Dalton Trans.* – 2008. – № 21. – P. 2832–2838.
183. Rosenblatt, D.H. Oxidations of amines. II. Substituent effects in chlorine dioxide oxidations / D.H. Rosenblatt, L.A. Hull, D.C. Luca, G.T. Davis, R.C. Weglein, H.K.R. Williams // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – V. 89. – № 5. – P. 1158–1163.
184. Rosenblatt, D.H. Oxidations of amines. V. Duality of mechanism in the reactions of aliphatic amines with permanganate / D.H. Rosenblatt, G.T. Davis, L.A. Hull, G.D. Forberg // *J. Org. Chem.* – 1968. – V. 33. – № 4. – P. 1649–1650.
185. Hull, L.A. Oxidations of amines. VIII. Role of the cation radical in the oxidation of triethylenediamine by chlorine dioxide and hypochlorous acid / L.A. Hull, W.P. Giordano, D.H. Rosenblatt, G.T. Davis, C.K. Mann, S.B. Milliken // *J. Phys. Chem.* – 1969. – V. 73. – № 7. – P. 2147–2152.

186. Kostukovich, A.Y. An Unusual Conversion of Paramagnetic [3-Cl-3,3,8-{Ph₂P(CH₂)_nPPh-μ-(C₆H₄-ortho)}-1,2-(CH₃)-closo-3,1,2-Ru^{III}C₂B₉H₈] (n = 3 and 4) to Form the First 18-Electron P-Phenylene ortho-Cycloboronated closo-Ruthenacarboranes with a Dioxygen Ligand / A.Y. Kostukovich, D.I. D'yachihin, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, I.A. Godovikov, I.T. Chizhevsky // *Molecules*. – 2014. – V. 19. – P. 7094–7103.
187. Ando, T. Metal alkoxides as additives for ruthenium(II)-catalyzed living radical polymerization. // T.Ando, M.Kamigaito, M.Sawamoto // *Macromolecules*. – 2000. – V. 33. – № 18. – P. 6732–6737.
188. Qiu, J. Cyclic voltammetric studies of copper complexes catalyzing atom transfer radical polymerization / J. Qiu, K. Matyjaszewski, L. Thouin, C. Amatore // *Macromol.Chem. Phys.* – 2000. – V. 201. – № 14. – P. 1625–1631.
189. Matyjaszewski, K. Tridentate nitrogen-based ligands in Cu-based ATRP: A structure-activity study / K. Matyjaszewski, B. Göbelt, H. Paik, C. P. Horwitz // *Macromolecules*. – 2001. – V. 34. – № 3. – P. 430–440.
190. Tang, W. Understanding Atom Transfer Radical Polymerization: effect of ligand and initiator structures on the equilibrium constants / W. Tang, Y. Kwak, W. Braunecker, N.V. Tsarevsky, M. L. Coote, K. Matyjaszewski // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – № 32. – P. 10702–10713.
191. Vorotyntsev, M.A. Redox properties of titanocene-pyrrole derivative and its electropolymerization / M.A. Vorotyntsev, M. Casalta, E. Pousson, L. Roullier, G. Boni, C. Moise // *Electrochimica Acta*. – 2001. – V. 46. – № 26–27. – P. 4017–4033.
192. Gosser, D.K. *Cyclic Voltammetry. Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms* / D.K. Gosser. – New York. VCH, 1993. – 154 P.
193. Zoski, C.G. *Handbook of Electrochemistry* / C.G. Zoski / – Elsevier, 2007. – 935 P.
194. Гришин, И.Д. Карборановые комплексы рутения: взаимосвязь строения, электрохимических свойств и реакционной способности в катализе полимеризационных процессов / И.Д. Гришин, Е.С. Тюрмина, Д.И. Дьячихин, С.М. Перегудова, И.Т. Чижевский, Д.Ф. Гришин // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2013. – № 3. – С.691–698.
195. Tutusaus, O. The modulating possibilities of dicarbollide clusters: optimizing the Kharasch catalysts / O. Tutusaus, C. Vinas, R. Nunez, F. Teixidor, A. Demonceau, S. Delfosse, A.F. Noels, I. Mata, E. Molins // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – № 39. – P. 11830–11831.
196. Grishin, I.D. The influence of the phosphine/diphosphine ligand nature on the structure and reactivity of exo-nido- and closo-ruthenacarboranes: A quantum chemical study / I.D. Grishin, I.T. Chizhevsky // *J. Organomet. Chem.* – 2014. – V. 760. – P. 24–29.

197. Дьячихин, Д.И. Рутенакарборановые комплексы с фосфор, азот и углеродсодержащими σ - и π -донорными лигандами. Синтез, строение, использования в катализе: автореферат дисс... канд. хим. наук / Д.И. Дьячихин. – М.: НИЭОС РАН, 2011. – 24с.
198. Tyurin, A.P. Synthesis and characterization of mixed-ligand ferracarboranes. Direct metalation of the nido-carborane [nido-7,8-C₂B₉H₁₂]⁻ mono-anion with 14-e [Ph₂P(CH₂)_nPPh₂]₂FeCl₂ (n = 2, 3) / A.P. Tyurin, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, I.D. Grishin, D.I. D'yachihin, E.S. Turmina, D.F. Grishin, I.T. Chizhevsky // *J. Organomet. Chem.* – 2013. – V. 747. – P. 148–154.
199. Гришин, И.Д. Времяпролетная масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией для изучения карборановых кластеров рутения / И.Д. Гришин // *Масс-спектрометрия.* – 2012. – Т. 9. – № 3. – С. 189–196.
200. Cataldi, R. I. Mass spectrometric evidence for collisionally induced removal of H(2) from monoanions of (10)B nido-carborane derivatives investigated by electrospray ionization quadrupole linear ion trap and Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry / T. G. Ricciardi, G. Bianco, D. Pietrangeli, S. Abate // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2009. – V. 23. – № 13. – P. 1927–1933.
201. Scholes, F.H. Ion/molecule reactions of o-carborane(12) and a method for identifying overlapped isotopic distributions in complex mass spectra / F.H. Scholes, R.J.S. Morrison, C.L. Raston, G.H. Kruppa // *Int. J. Mass. Spectrom.* – 2000. – V. 202. – № 1–3. – P. 37–45.
202. Macha, S.F. Influence of ionization energy on charge-transfer ionization in matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry / S.F. Macha, T.D. McCarley, P.A. Limbach // *Analyt. Chim. Acta.* – 1999. – V. 397. – № 1–3. – P. 235–245.
203. Cao, X. Single electron redox via an ion-neutral complex in the fragmentation of protonated benzoylferrocenes / X. Cao, N. Jiang, X. Ye, L. Zheng, F. Zhang, L. Shen, J. Chen, W. Mo // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2013. – V. 27. – № 8. – P. 859 – 864.
204. Некрасов, Ю.С. О механизме окисления ферроцена в условиях ионизации электрораспылением / Ю.С. Некрасов, Ю.А. Борисов, Р.С. Сказов, А.Н. Родионов, А.А. Сименель, Ю.А. Белоусов. // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2009. – № 7. – С. 1476–1487.
205. Balashova, T.V. Heteroleptic 3-(2-benzothiazol-2-yl)-2-naphtholates of rare earth metals: Features of synthesis and structure / T.V. Balashova, A.P. Pushkarev, R.V. Rummyantsev, G.K. Fukin, I.D. Grishin, M.N. Bochkarev // *J. Organomet. Chem.* – 2015. – V. 777. – P. 42–49.
206. Maleev, A.A. Monophthalocyanine complexes of samarium and terbium with axial ligands: synthesis, structure and optoelectronic properties / A.A. Maleev, A.P. Pushkarev, V.A. Ilchev, M.A. Lopatin, M.A. Samsonov, G.K. Fukin, G.L. Pakhomov, V.V. Travkin, I.D. Grishin, M.N. Bochkarev // *J. Rare Earths.* – 2014. – V. 32. – № 12. – P. 1101–1108.

207. Balashova, T.V. Substituted naphtholates of rare earth metals as emissive materials / T.V. Balashova, N.A. Belova, M.E. Burin, D.M. Kuzyaev, R.V. Rumyantsev, G.K. Fukin, A.P. Pushkarev, V.A. Ilichev, A.F. Shestakov, I.D. Grishin, M.N. Bochkarev // RSC Advances. – 2014. – V. 4 – № 67. – P. 35505–35510.
208. Baranov, E.V. 8-Quinolinolate complexes of yttrium and ytterbium: molecular arrangement and fragmentation under laser impact / E.V. Baranov, G.K. Fukin, T.V. Balashova, A.P. Pushkarev, I.D. Grishin, M.N. Bochkarev // Dalton Trans. – 2013. – V. 42. – № 44. – P. 15699–15705.
209. Perdew, J.P. Accurate and simple analytic representation of the electron–gas correlation energy / J.P. Perdew, Y. Wang // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 45. – P.13244–13249.
210. Hay, P.J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg / P.J. Hay, W.R. Wadt // J. Chem. Phys. – 1985. – V. 82. – № 1. – P. 270–283.
211. Comas–Vives, A. Theoretical analysis of the hydrogen–transfer reaction to C=N, C=C, and C≡C bonds catalyzed by Shvo’s ruthenium complex / A. Comas–Vives, G. Ujaque, A. Lledos // Organometallics. – 2008. – V. 27. – № 19. – P. 4854–4863.
212. Mathew, J. C–H bond activation through σ –bond metathesis and agostic interactions: deactivation pathway of a Grubbs second–generation catalyst / J. Mathew, N. Koga, C.H. Suresh // Organometallics. – V. 27. – № 18. – P. 4666–4670.
213. Ayed, T. Structure and bonding in a disilazane ruthenium complex. Catalytic selective deuteration of disilazane / T. Ayed, J.–C. Barthelat, B. Tangour, C. Pradere, B. Donnadiou, M. Grellier, S. Sabo–Etienne // Organometallics. – 2005. – V. 24. – № 16. – P. 3824–3826.
214. Rose, M.J. Photosensitization of ruthenium nitrosyls to red light with an isoelectronic series of heavy–atom chromophores: Experimental and density functional theory studies on the effects of O–, S– and Se–substituted coordinated dyes / M. J. Rose, P. K. Mascharak // Inorg. Chem. – 2009. – V. 48. – № 14. – P. 6904–6917.
215. Tutusaus, O. Half–sandwich ruthenium complexes for the controlled radical polymerisation of vinyl monomers / O. Tutusaus, S. Delfosse, F. Simal, A. Demonceau, A.F. Noels, R. Núñez, C. Viñas, F. Teixidor // Inorg. Chem. Comm. – 2002. – V.5. – № 11. – P. 941–945.
216. Чижевский, И.Т. Первый пример «экзо–нидо → клозо» перегруппировки в ряду рутенакарборановых кластеров. Кристаллическая структура клозо–3,3–(PPh₃)₂–3H–3Cl–3,1,2–RuC₂B₉H₁₁/ И.Т. Чижевский, И.А. Лобанова, В.И. Брегадзе, П.В. Петровский, А.В. Поляков, А.И. Яновский, Ю.Т. Стручков // Металлоорганич. химия. – 1991. – Т.4. – № 4. – С. 957–958.

217. Nonaka, H. MALDI–TOF–MS analysis of Ruthenium(II) – mediated living radical polymerizations of methyl methacrylate, methyl acrylate and styrene. / H. Nonaka, M. Ouchi, M. Kamigaito, M. Sawamoto // *Macromolecules*. – 2001. – V. 34. – № 7. – P. 2083–2088.
218. Hamasaki, S. Amine additives for fast living radical polymerization of methyl methacrylate with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ / S. Hamasaki, M. Kamigaito, M. Sawamoto // *Macromolecules*. – 2002. – V. 35. – № 8. – P. 2934–2940.
219. Гришин, И.Д. Влияние аминов на процесс контролируемого синтеза полиметилметакрилата в присутствии рутенакарборанов / И.Д. Гришин, И.Т. Чижевский, Д.Ф. Гришин // *Докл. АН*. – 2008. – Т. 423. – № 3. – С. 340–344.
220. Гришин, И.Д. Влияние аминов на синтез поли–метилметакрилата, катализируемый рутенакарборанами // И.Д. Гришин, И.Т. Чижевский, Д.Ф. Гришин / *Кинетика и катализ*. – 2009. – Т. 50. – № 4. – С. 571–577.
221. Opstal, T. Controlled radical polymerization mediated by cationic arene ruthenium complexes / T. Opstal, F. Verpoort // *Polym. Bull*. – 2003. – V.50. – № 1–2. – P.17–23.
222. Гришин, И.Д. Контролируемый синтез полиметилметакрилата, катализируемый 17–электронными клозо–рутенакарборанами и алифатическими аминами / И.Д. Гришин, Е.С. Тюрина, И.Т. Чижевский, Д.Ф. Гришин // *Высокомолекулярное соединение. Сер. Б*. – 2012. – Т. 54. – № 8. – С. 1304–1313.
223. Гришин, И.Д. Карборановые комплексы рутения с длинноцепочечными дифосфиновыми лигандами как эффективные катализаторы контролируемой радикальной полимеризации / И.Д. Гришин, Е.С. Тюрина, Д.И. Дьячихин, И.Т. Чижевский, Д.Ф. Гришин // *Высокомолекулярное соединение. Сер. Б*. – 2014. – Т. 56. – № 1. – С. 3–12.
224. Diamond, S.E. Ruthenium promoted oxidation of amines / S.E. Diamond, G.M. Tom, H. Taube // *J. Am.Chem. Soc*. – 1975. – V. 97. – № 10. – P. 2661 – 2664.
225. Shivananda, K.N. Ru(III)–catalysed oxidation of some amines by chloramine–T in hydrochloric acid medium: Mechanistic aspects and kinetic modeling / K.N. Shivananda, R.V. Jagadeesh, Puttaswamy, K.N. Mahendra // *J. Mol. Catal. A: Chem*. – 2006. – V. 255. – № 1–2. – P. 159–170.
226. Дьячихин, Д.И. Синтез, изомерия и каталитические свойства хелатного рутений–медного биметаллакарборана $\text{exo-closo}-(\text{Ph}_3\text{P})\text{Cu}(\mu\text{-H})\text{Ru}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2](\eta^5\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})$ в радикальной полимеризации метилметакрилата / Д.И. Дьячихин, И.Д. Гришин, Ф.М. Долгушин, И.А. Годовиков, И.Т. Чижевский, Д.Ф. Гришин // *Изв. АН. Сер. Хим*. – 2010. – № 6. – С. 1122–1128.

227. Ellis, D.D. The reagent $[K(18\text{-crown-}6)][RuH(PPh_3)_2(\eta^5\text{-}7,8\text{-}C_2B_9H_{11})]$ as a precursor to new ruthenacarborane complexes / D.D. Ellis, S.M. Couchman, J.C. Jeffery, J.M. Malget, F.G.A. Stone // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 38. – № 12. – P. 2981–2988.
228. Lokhande, G.P. Modified poly(butyl methacrylate–b–glycidyl methacrylate)dispersant for solvent–based paint by Reverse Atom Transfer Radical Polymerization / G.P. Lokhande, R.N. Jagtap // *Progr. Org. Coat.* – 2016. – V. 90 – P. 359–368.
229. Król, P. Recent advances in ATRP methods in relation to the synthesis of copolymer coating materials / P. Król, P. Chmielarz // *Progr. Org. Coat.* – 2014. – V. 77. – P. 913–948.
230. Гришин, Д.Ф. Каталитические системы на основе железа в процессах контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома / Д.Ф. Гришин, И.Д. Гришин // *Высокомогл. соедин. Сер. С.* – 2015. – Т. 57. – № 1. – С. 38–74.
231. Гришин, Д.Ф. Контролируемый синтез гомо– и сополимеров на основе акрилонитрила в условиях радикального инициирования / Д.Ф. Гришин, И.Д. Гришин // *Успехи химии.* – 2015. – Т. 84. – № 7. – С. 712 – 736.
232. Yuan, L./ PEG–b–PtBA–b–PHEMA well–defined amphiphilic triblock copolymer: Synthesis, self–assembly, and application in drug delivery / L. Yuan, W. Chen, J. Li, J. Hu, J. Yan, D. Yang // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* – 2012. – V. 50. – № 21. – P. 4579–4588.
233. Harris, H.V. Octadecyl acrylate based block and random copolymers prepared by ATRP as comb–like stabilizers for colloidal micro–particle one–step synthesis in organic solvents / H.V. Harris, S.J. Holder // *Polymer.* – 2006. – V. 47. – № 16. – P. 5701–5706.
234. Markova, D. Phosphonic acid–containing homo–, AB and BAB block copolymers via ATRP designed for fuel cell applications / A. Kumar, M. Klapper, K. Müllen // *Polymer.* – 2009. – V. 50. – № 15. – P. 3411–3421.
235. Feng, C. PNIPAM–b–(PEA–g–PDMAEA) double–hydrophilic graft copolymer: Synthesis and its application for preparation of gold nanoparticles in aqueous media / C. Feng, Z. Shen, Y. Li, L. Gu, Y. Zhang, G. Lu, X. Huang // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* – 2009. – V. 47. – № 7. – P. 1811–1824.
236. Licciardi, M. Synthesis of novel folic acid–functionalized biocompatible block copolymers by atom transfer radical polymerization for gene delivery and encapsulation of hydrophobic drugs / M. Licciardi, Y. Tang, N.C. Billingham, S.P. Armes, A.L. Lewis // *Biomacromolecules.* – 2005. – V. 6. – № 2. – P. 1085–1096.
237. Булгакова, С.А. Влияние химического строения (со)полимеров–резистов на их чувствительность к радиационному излучению / С.А. Булгакова, М.М. Джонс, Е.А. Киселева, Е.В. Скороходов, А.Е. Пестов, А.Я. Лопатин, С.А. Гусев, В.И. Лучин, Н.И. Чхало, Н.Н. Салашенко // *Изв. РАН Сер. Физ.* – 2012. – Т. 76. – № 2. – С. 186–189.

238. Chen, W.C. Kinetics Study of An Acrylic Tetrapolymer: Poly(ИВМА–ММА–ММА–ТВМА) / W.C. Chen, Y. Chuang, W.Y. Chiu // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2001. – V. 79. – P. 853–863.
239. Гришин, И.Д. Контролируемый синтез функциональных полимеров на основе метакриловых мономеров с использованием карборановых комплексов рутения / И.Д. Гришин, Н.Е. Киселева, А.В. Маркин, И.Т. Чижевский, Д.Ф. Гришин // *Высокомолекулярное соединение. Сер. Б.* – 2015. – Т. 57. – № 1. – С. 3–10.
240. Haas, M. A bimetallic ruthenium complex as a catalyst precursor for the atom transfer radical polymerization of methacrylates at ambient temperature/ M. Haas, E. Solari, Q.T. Nguyen, S. Gautier, R. Scopelliti, K. Severin // *Adv. Synth. Catal.* – 2006. – V. 348. – № 4–5. – P. 439–442.
241. Yokota, K. Determination of propagation and termination rate constants for some methacrylates in their radical polymerizations / K.Yokota, M. Kani, Y. Ishii // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – 1968. – V. 6. – № 5. – P. 1325–1339.
242. Kamachi, M. Solvent Effect on Radical Polymerization of Methyl Methacrylate / M. Kamachi, D. J. Liaw, S. Nozakura // *Polym. J.* – 1981. – V. 13. – № 1. – P. 41–50.
243. Grishin, I.D. ATRP catalysed by ruthenacarboranes for successful synthesis of random and block–copolymers based on methacrylic monomers / I.D. Grishin, N.E. Kiseleva, D.F. Grishin // *J. Polym. Res.* – 2015. – V. 22. – № 11. – P. 209.
244. Tegou, E. Thermal analysis of photoresists in aid of lithographic process development / E. Tegou, E. Gogolides, M. Hatzakis // *Microelectron. Eng.* – 1997. – V. 35. – № 1–4. – P. 141–144.
245. Forest, J.A. Relaxation dynamics in ultrathin polymer films / J.A. Forest, C. Svanberg, K. Revesz, M. Rodahl, L.M. Torell, B. Kasemo // *Phys. Rev.* – 1998. – E58. – R1226.
246. Raptis, I. Resist process issues related to the glass transition changes in chemically amplified resist films / I. Raptis, D. Niakoula, E. Tegou, V. Bellas, E. Gogolides, P. Argitis, K.G. Papadokostaki, A. Ioannidis // *Microelectron. Eng.* – 2003. – V. 67–68. – P. 283–291.
247. Brandrup, J. *Polymer Handbook* 4 ed. / J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. – New York: Wiley, 1999. – 2396 P.
248. Зинина, Н.Д. Разработка комплексной депрессорной присадки для современного экологически чистого дизельного топлива / Н.Д. Зинина, К.Ю. Симанская, И.Д. Гришин, Д.Ф. Гришин // *Технологии нефти и газа.* – 2015. – № 6. – С. 16–21.
249. Bahadori, A. *Dictionary of oil, gas, and petrochemical processing* / A. Bahadori, C. Nwaoha, M. W. Clark. – London: Taylor & Francis Group. LLC, 2013. – 478 P.

250. Гришин, Д.Ф. Экологически чистые дизельные топлива с низким и ультранизким содержанием серы и присадки к ним / Гришин Д.Ф., Зинина Н.Д. // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – № 7. – С. 1013–1029.
251. Вайсбергер, А. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. – М.: Иностр. лит., 1958. – 520 С.
252. Гордон, А. Спутник химика. Физико–химические свойства, методики, библиография. / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 541 С.
253. Энциклопедия полимеров. – М.: Сов. Энциклопедия, 1972. – Т.1. – 1224 С.
254. Stephenson, T.A. New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands / T.A. Stephenson, G. Wilkinson // *Inorg. Nucl. Chem.* – 1966. – V. 28. – № 4 – P. 945–956.
255. Plešek, J. Potassium dodecahydro–7,8–dicarba–nido–undecaborate (1–), $K[7,8-C_2B_9H_{12}]$, intermediates, stock solution, and anhydrous salt / J. Plešek, S. Heřmanek, B. Štíbr // *Inorganic Synthesis.* – 1983. – V. 22. – P. 231.
256. Hawthorne, M.F. Preparation and characterization of the (3)–1,2– and (3)–1,7–dicarbadodecahydro–undecaborate(–1) ions / M.F. Hawthorne, D.C. Young, P.M. Garrett, D.A. Owen, S.G. Schwerin, F.N. Tebbe, P.A. Wegner // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – V. 90. – № 4. – P. 862–868.
257. Беленький, Б.Г. Хроматография полимеров / Б.Г. Беленький, Л.З. Виленчик – М.: Химия, 1978. – 344 С.
258. 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. Malick, 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.
259. Becke, A.D. Density–functional exchange–energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // *Phys. Rev. A.* – 1988. – V. 38. – № 6. – P. 3098–3100.

260. Lee, C. Development of the Colle–Salvetti correlation–energy formula into a functional of the electron density / C.Lee, W. Yang, R.G. Parr // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – № 2. – P. 785–789.
261. Miehlich, B. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr / B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss // *Chem. Phys. Lett.* – 1989. – V. 157. – № 2. – P. 200–206.