

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук

Москва, 2016

Работа выполнена на химическом факультете ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ).

Официальные оппоненты:

Кукушкин Вадим Юрьевич,
доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
заведующий кафедрой физической органической химии

Бочкарев Леонид Николаевич,
доктор химических наук, профессор,
ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук»,
заведующий лабораторией металлоорганических катализаторов

Нифантьев Илья Эдуардович,
доктор химических наук, профессор,
ФГБУН «Ордена Трудового Красного Знамени Институт
нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии
наук», заведующий лабораторией металлоорганического катализа

Ведущая организация:

ФГБУН «Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук»

Защита диссертации состоится « ___ » _____ 201_ г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), Москва, 119991, ГСП-1, В-334, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Отзывы на автореферат просим направлять в двух экземплярах по адресу: 119991, ГСП-1, В-334, ул. Вавилова, 28, ученому секретарю диссертационного совета Д 002.250.01, диссертационного совета Д 002.250.01. E-mail: larina@ineos.ac.ru

Автореферат разослан « ___ » _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Ольшевская В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 $(\text{CН}_2)_n$ -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 переосаждением 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 металлсодержащих 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 ме-

тоды 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 АTRP. 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 металлкарборановых 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 ре-

цензируемых 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.

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 анали-

за 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.

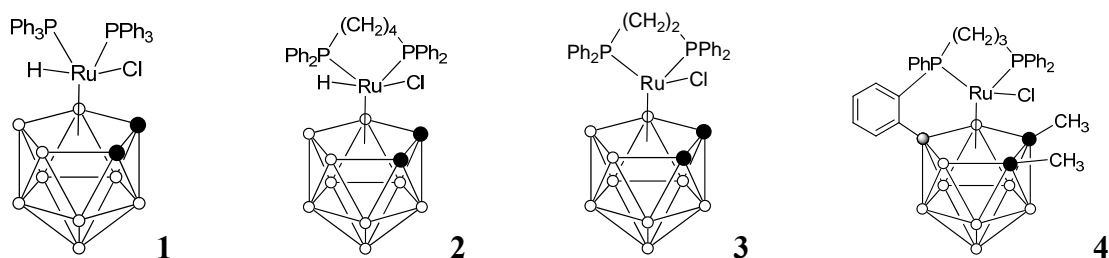
Особая благодарность и признательность д.х.н., профессору И.Т.Чижевскому, который ввел меня в химию рутенакарборанов и принимал непосредственное участие в обсуждении полученных результатов на всех стадиях работы, а также коллективу кафедры химии нефти и лаборатории органического синтеза ННГУ за помощь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

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.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, выбор объектов исследования, сформулирована цель работы и задачи, которые предстояло решить в процессе достижения цели. В литературном введении проанализировано современное состояние исследований в области контролируемого синтеза полимеров, при этом особый акцент сделан на полимеризацию по механизму с переносом атома и характеристику комплексов рутения, которые могут быть использованы в указанных процессах. В экспериментальной части приведены методики синтеза и анализа известных и впервые полученных металлокомплексов, которые были использованы при проведении полимеризации, а также подробно описаны методы синтеза гомо- и сополимеров в режиме «живых» цепей и их последующего анализа.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Анализ публикаций, посвященных применению металлокомплексов для проведения контролируемого синтеза полимеров по механизму с переносом атома, свидетельствует о том, что эффективность металлокомплексных катализаторов в рассматриваемых процессах, а также степень контроля над молекулярно-массовым распределением (ММР) синтезированных с их участием полимеров, непосредственно связаны с электронодонорной способностью лигандов, координированных на атоме металла. В этой связи очевидно, что разработку новых катализаторов данного процесса следует осуществлять, ориентируясь на комплексы переходных металлов, содержащие в своем составе лиганды, обладающие высокой электронной плотностью, примером которых могут служить рутенакарбораны.



Проведенные эксперименты показали, что системы, состоящие из *клозо*-рутенакарборанов **1-4** и CCl_4 , способны эффективно инициировать полимеризацию ММА, приводя к образованию полимеров с относительно низкими для процессов классической радикальной полимеризации значениями молекулярной массы (ММ) и узким ММР, что косвенно свидетельствует о протекании полимеризации в контролируемом режиме (табл.1). Наилучшие результаты в плане глубины протекания полимеризации и контроля над ММР полимеров получены при использовании в качестве катализатора соединения **2** с мостиковым 1,4-бис(дифенилфосино)бутановым (dppb) лигандом.

Таблица 1. Полимеризация ММА в присутствии комплексов рутения (0,125 мол. %) и четыреххлористого углерода (0,25 мол.%). $T=80^\circ\text{C}$.

№ 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

Классический вариант проведения полимеризации по механизму с переносом атома подразумевает использование галогенсодержащего инициатора в совокупности с комплексом переходного металла в низшей степени окисления. На этом фоне вызывают интерес приведенные в таблице 1 результаты успешной полимеризации ММА в присутствии комплекса **2**, являющегося координационно-насыщенным соединением рутения (IV). Наблюдаемое явление может быть объяснено протеканием побочных реакций, приводящих к образованию истинного катализатора полимеризации непосредственно в реакционной смеси. С целью детального исследования механизма полимеризации, выявления частиц, ответственных за стадию переноса атома галогена и разработки новых высокоэффективных каталитических систем для КРП по механизму с переносом атома нами были проведены исследования в области химии рутенакарборановых кластеров.

Синтез и исследование реакционной способности новых карборановых кластеров рутения

Проведенные эксперименты показали, что нагревание комплекса **2** в растворе бензола в инертной атмосфере при 80°C в течение 15-17 часов не вызывает каких-либо изменений. В то же время, присутствие небольшого количества CCl_4 , использованного нами в качестве инициатора полимеризации, приводит к образованию в системе новых продуктов - 17-электронных парамагнитных карборановых комплексов рутения (III) **5-7** с суммарным выходом 79% за 4 часа:

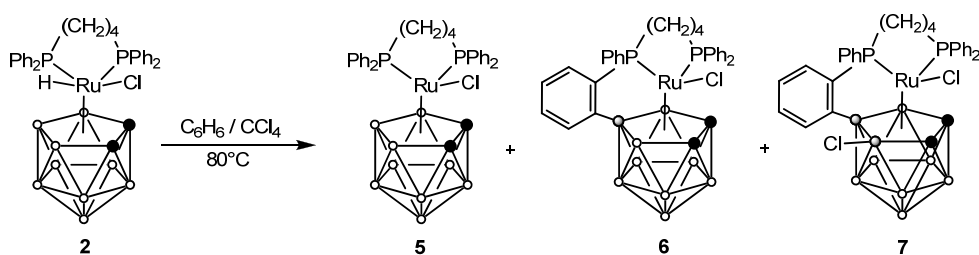


Схема 1

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) определено соотношение между образующимися продуктами **5-7**, равное 5,0:1,0:0,1. Проведение термолиза комплекса **2** в то-

луоле при 95°C в течение 7 часов приводит к образованию в качестве единственного продукта *орто*-фениленциклоборированного производного **6** с выходом 47%. Увеличение температуры до 110°C способствует образованию помимо продукта **6** соединения **8**, отличающегося наличием двух *орто*-фениленциклоборированных фрагментов в структуре (схема 2). На момент получения комплекс **8** являлся первым и единственным примером 12-вершинного металлокарборана, содержащего два *орто*-фениленциклоборированных фрагмента у одного атома фосфора дифосфинового лиганда.

Схема 2

АТРР. Впервые синтезированные соединения **5**, **6**, **8** были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы методами РСА, а также ЭПР, УФ- и ИК-спектроскопии.

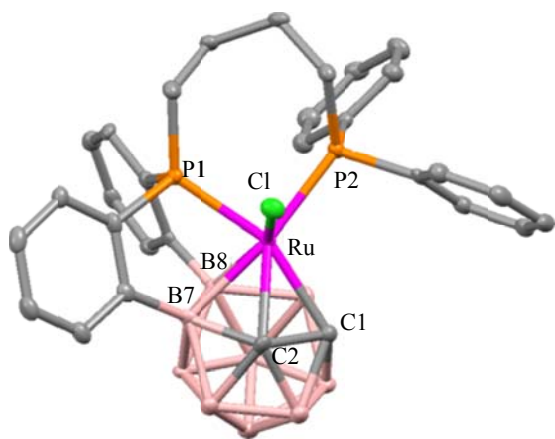


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **8**

Установлено, что термолит *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 позволяет получить парамагнитный комплекс **10** с выходом 34 % в соответствии со схемой 3.

Схема 3

относительно центра пентагональной C₂B₃-плоскости, что проявляется в увеличении длин связей Ru - C и уменьшения длин связей Ru - B с атомами бора верхнего пояса, а также отражается в изменении

Несмотря на наличие лишь 17-электронов у центрального атома металла, полученные вещества являются стабильными как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, что делает их привлекательными для использования в качестве катализаторов

Рентгеноструктурный анализ рутенакарборанов **5**, **6**, **8** подтвердил их *клозо*-строение и псевдо-октаэдрическую конфигурацию атома рутения. Центральный атом металла η⁵-координирован на открытую C₂B₃-грань *нидо*-карборанового лиганда и связан с атомом хлора и двумя атомами фосфора dppb лиганда. Интересно, что расстояние между атомом металла и карборановым лигандом является практически одинаковым как в комплексе **5**, так и в его аналогах **6** и **8**. На рис. 1 приведена молекулярная структура комплекса **8**, отражающая наличие двух *орто*-

Результаты РСА свидетельствуют о том, что наличие метильных заместителей при атомах углерода карборанового лиганда приводит к небольшому сдвигу атома металла

угла P2-Ru-Cl с 92,28 градусов в **6** до 85,74 в **10**. По-видимому, это обусловлено взаимным отталкиванием атома хлора и метильных заместителей. Величины остальных параметров, в том числе валентного угла P1-Ru-P2, остаются практически без изменений.

Зарегистрированные в замороженной матрице хлористый метилен-толуол 1:1 при 150 К анизотропные ЭПР-спектры (рис.2) синтезированных рутенакарборанов имеют схожий вид и характерны для комплексов рутения, содержащих атом в псевдооктаэдрической конфигурации. 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, тогда как позиция двух оставшихся компонентов сигнала практически не изменяется.

Для изучения влияния природы дифосфинового лиганда на устойчивость и свойства рутенакарборанов, а также возможности их использования в качестве катализаторов КРП нами были проведены эксперименты по получению комплексов с 1,5-бис(дифенилфосфино)пентаном (dpppt) и изучена их реакционная способность.

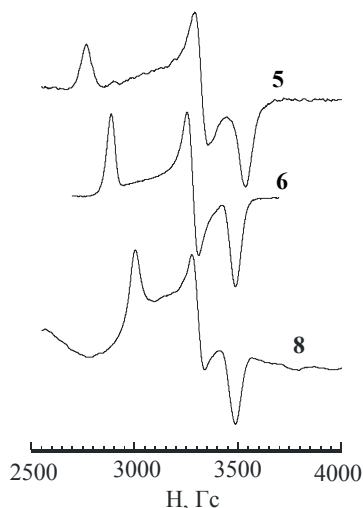


Рис. 2. Анизотропные спектры ЭПР рутенакарборанов **5,6** и **8**

Проведенные эксперименты показали, что реакция *экзо-нидо*-рутенакарборанового комплекса *экзо*-5,6,7-[RuCl(Ph₃P)₂]-5,6,10-(μ-H)₃-10-H-нидо-7,8-C₂B₉H₈ (**11**) с 1,5-бис(дифенилфосфино)пентаном в бензоле при 25 °С приводит к образованию ожидаемого *клозо*-продукта **12**. Выход целевого продукта **12** составил 38% при протекании 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%. В реакции комплекса **12** с четыреххлористым углеродом образуются парамагнитные комплексы **13** (основной продукт) и **14** (схема 4). Соединение **14** может быть получено в качестве единственного продукта термоллиза **12** или **13** в толуоле при 110 °С (выходы 47 и 61 %).

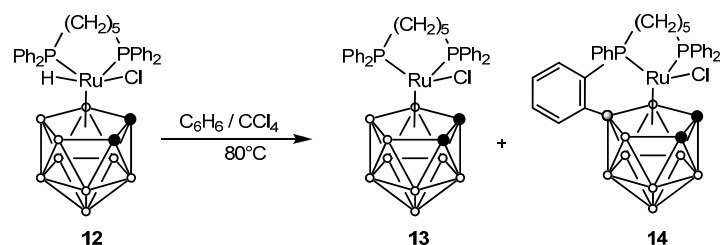


Схема 4

Термоллиз соединения **14** в толуоле при 110 °С в присутствии небольшого (10%) количества CCl₄ приводит к образованию комплекса **15** с выходом около 45%. В качестве побочного продукта образуется комплекс **16**, содержащий в положении 7 карборанового лиганда атом хлора. Строение синтезированных рутенакарборанов **13-15** подтверждено методом РСА и ЭПР.

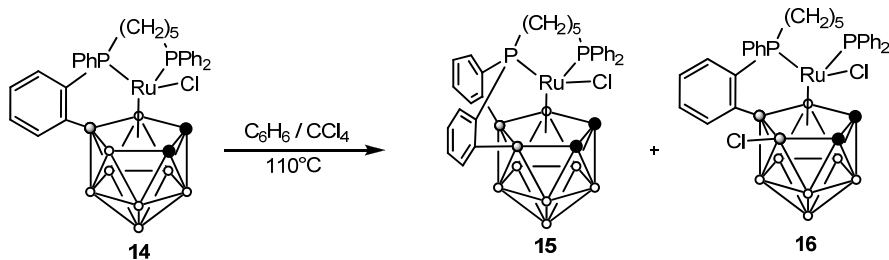


Схема 5

Показано, что по реакции между комплексом **11** и 1,3-бис(дифенилфосфино)пропаном (dppp) в толуоле в присутствии CCl_4 могут быть получены парамагнитные моно- и

бис(*орто*-фенилен)циклоборированные производные **19** и **20** с выходами 69 и 2 % соответственно:

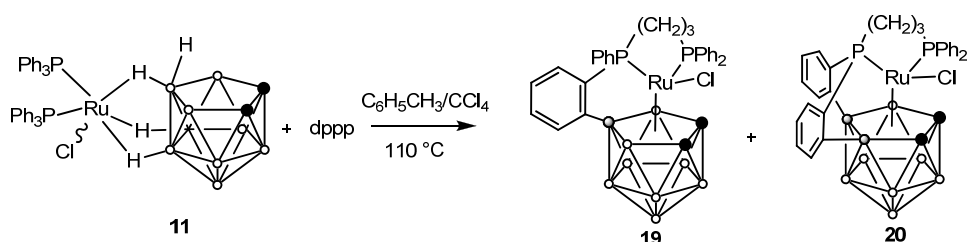


Схема 6

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

В плане разработки новых каталитических систем для проведения КРП нами был получен ряд новых бромсодержащих карборановых комплексов рутения, основанный на реакции прямого замещения атома галогена ($\text{Cl} \rightarrow \text{Br}$) в металакарборане. Установлено, что реакция 17-электронных парамагнитных Cl-содержащих комплексов 3,3- $[\kappa^2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2]\text{-3-Cl-клого-3,1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ ($n = 2-5$) в бензоле ($70-80^\circ\text{C}$) с избытком CBr_4 приводит к образованию новых бромсодержащих комплексов 3,3- $[\kappa^2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2]\text{-3-Br-клого-3,1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ (**21-23**). Следует отметить, что использование в качестве исходного комплекса **13** с dpprrt лигандом ведет к образованию продукта **24**, который содержит *орто*-фениленциклоборированный фрагмент, с выходом 16%.

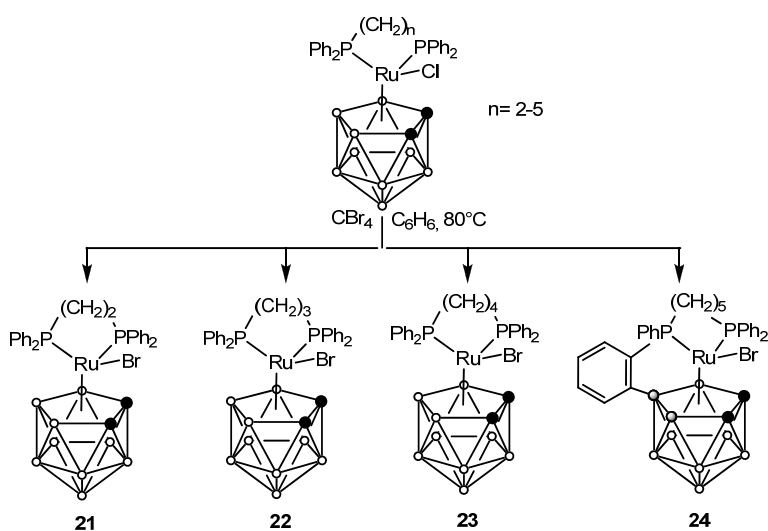


Схема 7

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 которых с CBr_4 в бензоле приводит к образованию тех же продуктов **22-24**.

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 **25** и **26** с выходами 38 и 10%, соответственно (схема 8). Комплексы **25** и **26** были успешно разделены с использованием колоночной хроматографии на силикагеле и выделены в индивидуальном состоянии.

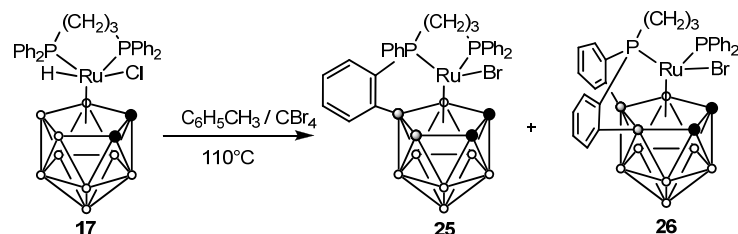


Схема 8

В аналогичных условиях из диамагнитного комплекса **2** получены дифенилфосфинобутановые аналоги: циклоборированные комплексы $3\text{-Br-}3,3,8\text{-}[\kappa^2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh} - \mu - (\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o)] - \text{клозо-}3,1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$ (**27**) и $3\text{-Br-}3,3,4,8\text{-}[\kappa^2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{P} - \mu - (\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o)_2] - \text{клозо-}3,1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_9$ (**28**) с выходом 30 и 28%. Строение полученных соединений **26** и **27** было подтверждено методом РСА. Сравнение геометрических параметров комплексов **6** и **27** свидетельствует о том, что замена хлора на бром практически не влияет на геометрию металлокомплекса.

Синтезированные бромсодержащие рутенакарборановые кластеры являются парамагнитными и дают характерный сигнал в ЭПР-спектре. Анизотропные спектры ЭПР всех Br -содержащих комплексов в замороженной матрице толуола демонстрируют *орто*-ромбическую 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 и ^{81}Br .

При изучении реакции соединения **11** с dppp в толуоле при 110°C наряду с описанным выше парамагнитным кластером **19** (выход 11%) был выделен диамагнитный комплекс **30** с выходом 59%.

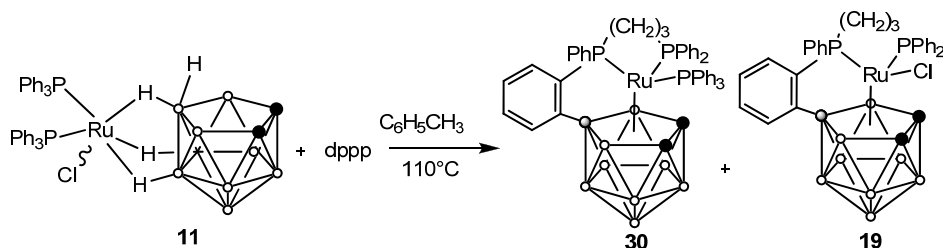


Схема 9

В спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ соединения **30**, 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. В свою очередь, спектр ЯМР ^1H , содержит сигналы от алифатического фрагмента dppp , фенильных колец фосфиновых лигандов и кластерных CH -атомов карборанового лиганда. В МАЛДИ масс-спектре полученного соединения **30** наблюдается сигнал в виде характерного для рутенакарборановых кластеров «конверта», с центром при $m/z=904$, отвечающий катиону $[\mathbf{30}\text{-H}]^+$. Рентгеноструктурный анализ подтвердил предположение о строении комплекса **30**. Атом рутения в комплексе **30** координирован с двумя атомами фосфора 1,3-бис(дифенилфосфинового) лиганда и трифенилфосфином. Наличие в структуре *орто*-

фениленциклоборированного фрагмента приводит к неэквивалентности атомов фосфора дифосфинового лиганда, проявляющейся в спектре ^{31}P ЯМР, а также к различию длин связей Ru-P.

Установлено, что при $40\text{ }^\circ\text{C}$ в растворе CH_2Cl_2 в присутствии свободного PPh_3 и 40-100-кратного мольного избытка *iso*- PrNH_2 возможно осуществление превращения парамагнитного комплекса **19** в диамагнитный **30**, который был выделен нами с выходом 73%. В данной реакции амин выполняет роль восстанавливающего агента, переводящего атом металла в степень окисления +2. По-видимому, в рассматриваемой нами системе действие изопропиламина на комплекс **19** приводит к его одноэлектронному восстановлению, приводящему к образованию 18-электронного аниона **19 $^-$** , 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.

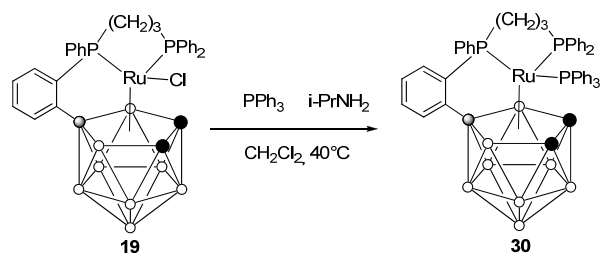


Схема 10

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 11). 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 соответствующий, вероятно, неустойчивый 16-электронный комплекс **32**, который в свою очередь способен реагировать с кислородом воздуха, давая кислородсодержащий комплекс **33**.

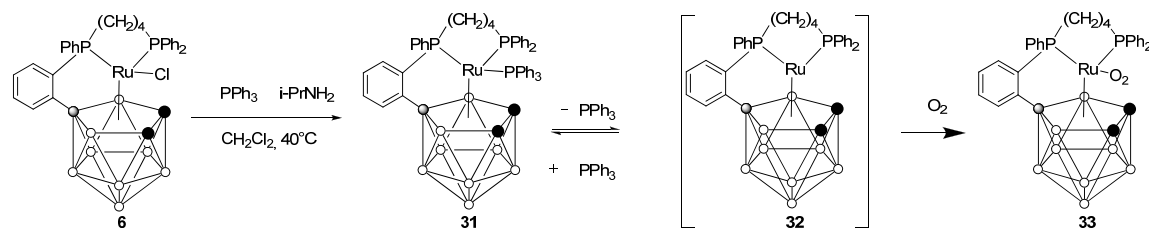


Схема 11

Существенное отличие в стабильности рассмотренных производных двухвалентного рутения с dprrr и dprvb 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. Попытка проведения реакции в соответствии со схемой 11 с использованием в качестве исходного вещества соединения **14**, содержащего в своем составе 5 метиленовых звеньев, не позволило выделить аналогичный *трис*-фосфорсодержащий комплекс.

Таким образом, проведенные нами исследования в области химии комплексов рутения с *нидо*- C_2V_9 -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 были выявлены зависимости между строением *клозо*-рутенакарборанов и их свойствами. В частности, установлено 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, что позволяет рассматривать синтезированные металлокомплексы в качестве основы перспективных систем для каталитических процессов, сопровождающихся окислительно-восстановительными переходами, в том числе КРП по механизму с переносом атома.

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, основанном на обратимом окислении, сопровождающимся переносом атома галогена между полимерной цепью и металлакарбораном. Для подобных процессов существуют корреляции между эффективностью металлокомплексного катализатора, с одной стороны, и его строением, а также значением окислительно-восстановительного потенциала, с другой. Для установления корреляций между строением, окислительным потенциалом и возможностью применения в катализе полимеризационных процессов рассмотренные выше, в том числе впервые синтезированные нами металлакарбораны, были исследованы методом циклической вольтамперометрии.

Установлено, что синтезированные соединения способны претерпевать обратимое восстановление. Представленные на рис. 3 вольтамперограммы, зарегистрированные для комплекса **19**, имеют форму, типичную для обратимых процессов. Следует отметить, что разность между потенциалами окисления и восстановления при скорости изменения потенциала равной 100 мВ/с составляет 82 мВ.

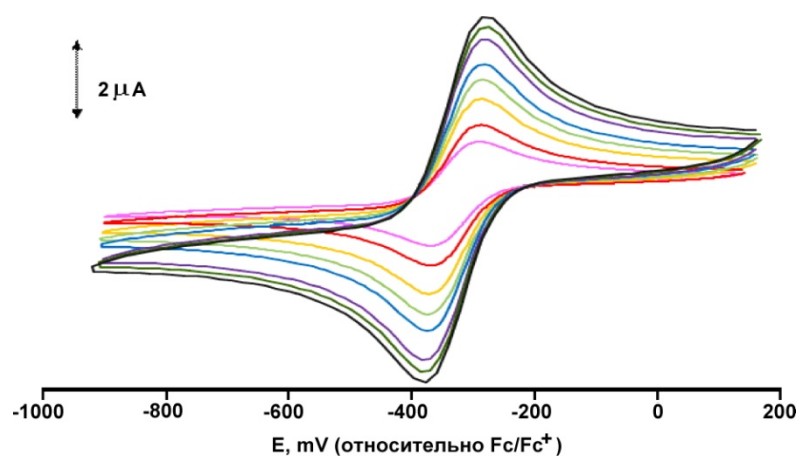


Рис. 3. Вольтамперограммы 5×10^{-3} М растворов комплекса **19**, зарегистрированные на дисковом Pt-электроде в 1,2-дихлорэтано. Фоновый электролит: Bu_4NBF_4 (0,5 М). Скорость развертки потенциала (от центра): 50, 100, 200, 300, 400, 500, 700, 800 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Проведенные электрохимические 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 окисле-

ние атома рутения до степени окисления +4, а строение металлокарборана оказывает влияние на характер ЦВА кривой, а также значения потенциалов восстановления и окисления (табл. 2).

Сравнение значений $E_{1/2}$ комплексов с незамещенным и замещенным по углеродным атомам карборановым лигандом, 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**). Наблюдаемый сдвиг экспериментально подтверждает, что метильные группы в карборановом лиганде обладают донорным эффектом, а их введение в металлокарборан повышает электронную плотность на атоме металла. 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. Проведенные измерения показали, что увеличение длины метиленового мостика в координированных дифосфинах хелатных комплексов способствует росту величины электродного потенциала. Данная тенденция наблюдается как в рядах хлоридных комплексов **3, 18, 5, 13; 19, 6, 14** и **20, 8, 15**, так и для их бромсодержащих аналогов (в рядах **21-23** и **25, 27, 24**).

Таблица 2. Значения потенциалов окисления и восстановления исследованных металлокарборанов*

Комплекс	Переход M(II)- M(III)				Переход M (III) – M(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	1,100	-	-	-
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	1,160	-	-	-
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	0,980	-	-	-
23	-0,039	-0,104	-0,072	1,0	0,950	-	-	-
24	-0,054	-0,119	-0,086	1,0	0,920	-	-	-
25	-0,116	-0,178	-0,147	1,0	0,790	-	-	-
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	-	-	-	-

* Относительно $Ag|Ag^+$ (0,01 М $AgNO_3$ + 0,2 М $n-Bu_4N PF_6$ в ацетонитриле); ** $E_{1/2}=(E_{pa}+E_{pc})/2$.

Результаты электрохимического исследования парамагнитных комплексов с $dprrb$ лигандом (**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 рис.4. Ана-

логичные закономерности наблюдаются для комплексов на основе $dppr$ (**18-20**) и $dpppt$ (**13-15**). Таким образом, наличие в молекуле рутенакарборана *орто*-фениленциклоборированного фрагмента ведет к снижению $E_{1/2}$. 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.

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). Таким образом, образование второй ковалентной связи между карборановым и дифосфиновым лигандами способствует стабилизации высшей степени окисления металла.

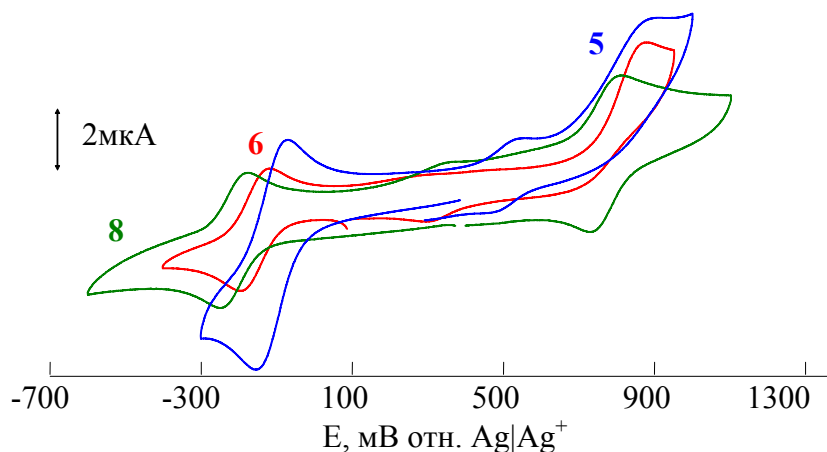


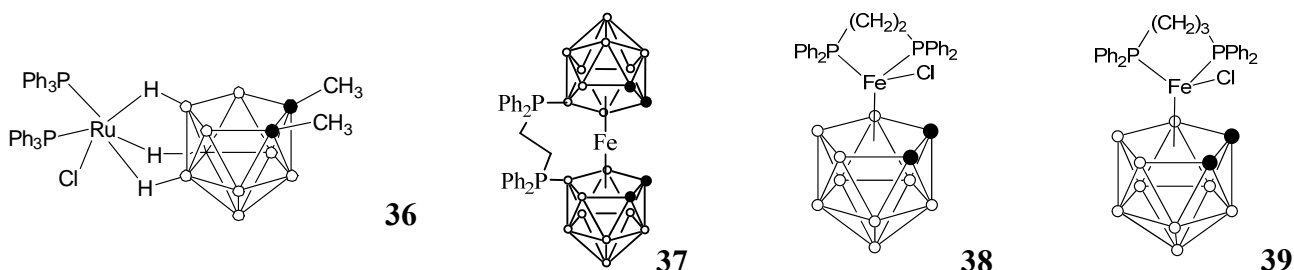
Рис. 4. Вольтамперограммы 5×10^{-3} М растворов комплексов **5**, **6** и **8**, зарегистрированные на дисковом Pt-электрод в 1,2-дихлорэтано. Фоновый электролит: *n*-Bu₄NBF₄ (0,5 М). Скорость развертки потенциала $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что различия 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 металлакарбораном. Следовательно, изменение лигандного окружения атома металла может рассматриваться как инструмент для «настройки» катализатора для его эффективного использования в процессах полимеризации по механизму ATRP.

Электрохимические исследования *экзо-нидо*- комплексов **11** и **36** показали, что в отличие от рассмотренных выше *клого*-комплексов, способных к обратимому окислению, данные соединения необратимо окисляются при потенциале более 0,4 В относительно Ag|Ag⁺ электрода сравнения.

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. 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. 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.



В отличие от *коммо*-кластера **37**, парамагнитные 17-электронные комплексы Fe(III) **38** и **39** характеризуются меньшей стабильностью. Окисление рассматриваемых комплексов до Fe(IV) протекает необратимо, о чем свидетельствует отсутствие катодного сигнала после окисления I_a. Как и в случае рассмотренных выше аналогичных по строению кластеров рутения, образующиеся 16-электронные частицы являются нестабильными и распадаются. Процесс восстановления рассматриваемых железакарборанов также протекает необратимо, однако приводит к образованию новых, относительно стабильных частиц, способных к обратимому восстановлению при 0,06 или 0,12 В относительно выбранного электрода сравнения, соответственно, для комплексов **38** и **39**.

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 металлокарборанов. В то же время следует отметить, что в ряду исследованных металлокарборанов 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.

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. ИК- и УФ-спектры полученных металлокарборановых кластеров малоинформативны и дают весьма посредственную информацию о структуре соединения. В этой связи, разработка новых, эффективных способов анализа металлокарборановых кластеров являлась важной и актуальной задачей. При выполнении исследований по теме диссертации метод время-пролетной масс-спектрометрии МАЛДИ был впервые применен для анализа карборановых комплексов рутения с дифосфиновыми лигандами. Специфика интерпретации масс-спектров карборановых

кластеров рутения связана со сложной структурой спектра, обусловленной наличием нескольких стабильных изотопов у атомов, входящих в состав соединения. Рассчитанное изотопное распределение представлено более чем 15-ю линиями, совокупность которых по форме напоминает «конверт». 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.

Анализ соединений на современных масс-спектрометрах с источником МАЛДИ позволяет регистрировать как положительные, так и отрицательные ионы. При этом выбор режима работы прибора осуществляется в зависимости от предполагаемой природы образующихся при ионизации частиц. Проведенные исследования показали, что наиболее эффективным для идентификации карборановых кластеров рутения является проведение анализа в режиме отрицательных ионов. В качестве примера на рисунке 5 приведены масс-спектры соединений с dprb лигандом.

Основными, наиболее интенсивными сигналами, наблюдаемыми в них, являются серии линий, соответствующие молекулярным анионам $[\text{M}]^-$, где М - молекула металакарборана. 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 (рис. 5). Так, наблюдается четкий последовательный сдвиг спектра на 2 Да при переходе от $[\text{5}]^-$ к $[\text{6}]^-$ и от $[\text{6}]^-$ к $[\text{8}]^-$. 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 металакарборана 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. Необходимо отметить, что масс-спектры металакарборанов, 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.

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.

Показано, что проведение масс-спектрометрического анализа *экзо-нидо*-рутенакарборанов методом МАЛДИ МС является малоинформативным для установления их строения. В камере масс-спектрометра происходит диссоциация рассматриваемых соединений с разрывом двухэлектронных

трехцентровых связей В-Н...Ru и образованием спектра продуктов распада и их аддуктов с молекулами матрицы.

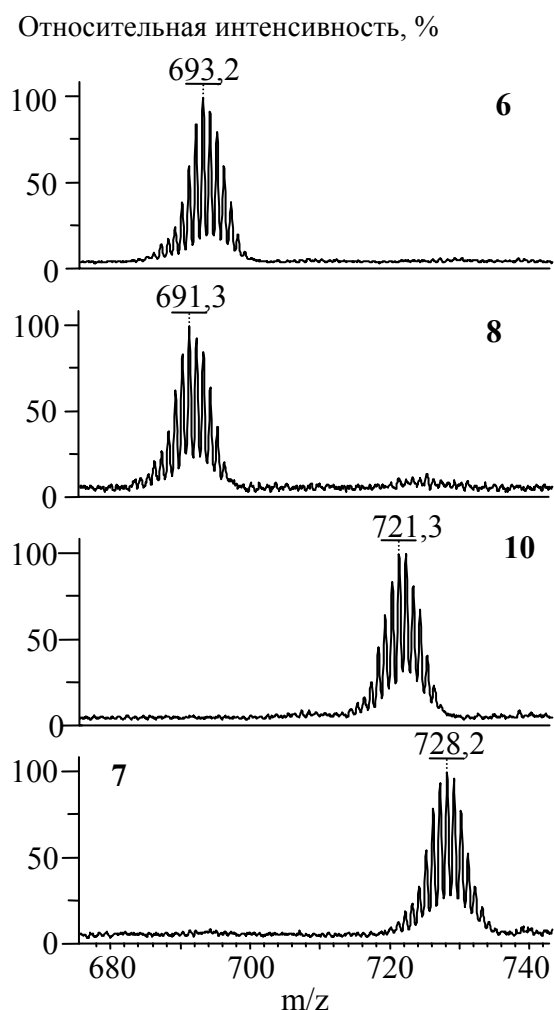


Рис. 5. Масс-спектры соединений парамагнитных рутенакарборанов **6**, **7**, **8** и **10**, зарегистрированные в отрицательном режиме при использовании DCTB в качестве матрицы.

Результаты проведенного анализа свидетельствуют о нестабильности молекулярных ионов парамагнитных комплексов железа и их легкой фрагментации в газовой фазе с выбросом лигандов, связанных с металлом, что хорошо коррелирует с наблюдаемой в электрохимических экспериментах нестабильностью окисленной и восстановленной форм комплексов **38** и **39**. Аналогичные закономерности, подтверждающие схожесть протекания процессов в жидкой и газовой фазах, были выявлены и при исследовании ферроцена и ряда его производных методами МАЛДИ МС и ЦВА. Для них характерно обратимое окисление и наличие сигналов молекулярных катионов в масс-спектрах положительных ионов.

Обобщенные результаты исследования металлокомплексных соединений в условиях МАЛДИ и ЦВА свидетельствуют о том, что комплексы, способные к обратимому электрохимическому окислению, дают в масс-спектрах, зарегистрированных в режиме положительных ионов, устойчивые фраг-

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. Например, 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. Напротив, в масс-спектрах *клозо*-железакарборановых комплексов **38** и **39** присутствуют лишь сигналы, отвечающие продуктам фрагментации их молекулярных ионов. Ре-

ментные ионы, тогда как для обратимо восстанавливаемых молекул в масс-спектрах можно наблюдать сигналы молекулярных анионов.

Разработанный подход, связанный с совместным применением двух инструментальных методов анализа, позволяет получить ценную информацию об одноэлектронных окислительно-восстановительных процессах, происходящих с участием металлокомплексов. Метод МАЛДИ МС позволяет получать информацию о природе частиц, образующиеся 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, приводящей к его распаду, 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 были в дальнейшем успешно применены нами при изучении других типов металлосодержащих соединений, в том числе комплексов редкоземельных элементов.

Проведенное экспериментальное исследование карборановых кластеров рутения с дифосфиновыми лигандами показало, что длина метиленовых мостиков в хелатирующем лиганде оказывает непосредственное влияние на реакционную способность металлокарборанов. Изменение числа звеньев в алкильном фрагменте дифосфина приводит к изменению стерической загруженности атома металла в комплексах и, как следствие, влияет на их устойчивость. Для выяснения причин наблюдаемых закономерностей нами было использовано квантово-химическое моделирование.

Расчеты, проведенные с использованием теории функционала плотности, показали, что стабильность *экзо-нидо* комплексов **C1** и вероятность их перегруппировки в соответствующие продукты **C2** в соответствии со схемой 12 зависит от природы фосфинового лиганда. В случае комплексов, содержащих в своем составе дифосфиновые лиганды, протекание рассматриваемого процесса более выгодно по сравнению с трифенилфосфиновым производным **11**. При этом наиболее выгодным протекание данной реакции будет в случае производного *dppe*, что хорошо объясняет неудачные попытки выделения *экзо-нидо* комплекса **C1** на его основе.

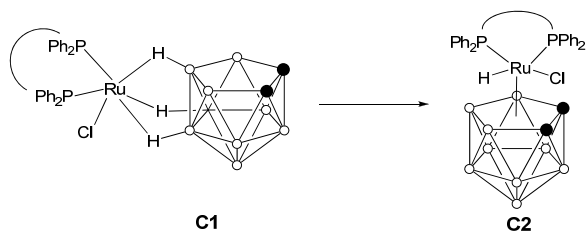


Схема 12

Проведенные расчеты позволили оценить влияние природы фосфинового лиганда на относительную стабильность 18-электронных карборановых комплексов рутения **C2**. Показано, что энергия связи Ru-H в данных металлокарборанах зависит от значения угла P-Ru-P и стерического напряжения в образующемся металлацикле. При этом наименьшее значение энергии отрыва гидридного атома водорода было получено для производного с 1,2-бис(дифенилфосфино)этана, что согласуется с наблюдаемой в

зующемся металлацикле. При этом наименьшее значение энергии отрыва гидридного атома водорода было получено для производного с 1,2-бис(дифенилфосфино)этана, что согласуется с наблюдаемой в

экспериментах нестабильностью данного комплекса.

Результаты расчетов позволили объяснить наблюдаемое экспериментально различие в стабильности диамагнитных *трис*-фосфиновых комплексов рутения **30** и **31**, а также их аналогов.

Применение карборановых комплексов рутения в контролируемом синтезе полимеров

Известные, а также впервые синтезированные нами в процессе выполнения исследований рутенакарборановые кластеры были исследованы в качестве катализаторов КПП. В таблице 3 приведены результаты проведенных исследований полимеризации ММА как модельного мономера.

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 ММР полученных образцов и хорошей корреляции значений молекулярной массы (**ММ**) полученных полимеров с теоретически рассчитанными величинами. Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о том, что структура карборановых комплексов рутения оказывает существенное влияние на протекание процесса и 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 *клого*.

Полимеры, синтезированные с участием *экзо-нидо*-комплексов рутения, характеризуются сравнительно высокими (для процессов КПП) значениями среднечисленной (M_n) и средневесовой (M_w) ММ и широким ММР. *Клого*-рутенакарбораны оказались более перспективными с точки зрения проведения полимеризации в контролируемом режиме. При использовании в качестве катализаторов ряда *клого*-рутенакарборанов параметр M_w/M_n не превышает 1,2.

Приведенные в таблице 3 результаты позволяют сделать вывод о существенном влиянии строения фосфинового лиганда на степень контроля над процессом. Наиболее узким ММР характеризуются образцы, полученные в присутствии комплексов рутения с "длинноцепочечными" дифосфиновыми лигандами: $dprb$ и $dpprt$. По-видимому, прежде всего, это связано с пространственными факторами и расположением лигандов в координационной сфере металла. Как следует из сравнения данных, полученных в результате РСА, 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 растущей полимерной цепью. Кроме того, большое число звеньев в метиленовой цепочке дифосфина способствует повышению лабильности лиганда, что облегчает взаимодействие комплекса с полимерной цепью при иницировании или реиницировании полимеризации.

Наличие в структуре металлакарборана *о*-фениленциклоборированного фрагмента также создает благоприятные условия для осуществления контроля над процессом. 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. Более стабильная структура обеспечивает больший срок жизни катализатора в течение процесса и препятствует образованию продуктов распада, оказывающих негативное влияние на полимеризацию.

Таблица 3. 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

Проведенные эксперименты по полимеризации другого винилового мономера – стирола, под действием каталитических систем на основе рутенакарборановых комплексов показали, что, как и при полимеризации ММА, наиболее высокие значения ММ наблюдаются в случае *экзо-нидо-рутенакарборанов* (табл. 4). Эти же комплексы наиболее перспективны и с точки зрения максимальной глубины превращения данного мономера. 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*.

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 имею-

щих *клозо*-строение, а сами значения ММ, напротив, существенно выше.

Таблица 4. Полимеризация стирола в присутствии карборановых комплексов рутения (0,125 мол.%) и четыреххлористого углерода (0,25 мол.%). T= 90°C

№ комплекса	Время, ч	конверсия, %	M _w	M _n	M _w /M _n
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

Клозо-комплекс **2** стал первым рутенакарборановым катализатором, позволившим осуществить контролируемый синтез полиММА. 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 рис.6 зависимость логарифма отношения начальной концентрации мономера к текущей $\ln([M]_0/[M])$ от времени носит линейный характер, что свидетельствует о постоянстве числа активных центров, на которых происходит рост полимерной цепи и характерно для полимеризации, протекающей в контролируемом режиме. Анализ молекулярно-массовых характеристик образцов полимеров показывает, что ММ полимера линейно нарастает с увеличением конверсии. При этом ММР образцов сужается, а мода последовательно смещается в высокомолекулярную область. Кривые ММР образцов полиММА, полученных в присутствии системы на основе комплекса **2** и CCl₄, унимодальны. Указанные факты, являющиеся необходимым следствием протекания полимеризации в режиме «живых» цепей, позволяют утверждать, что синтез полимеров в присутствии рутенакарборанов и CCl₄ протекает в контролируемом режиме.

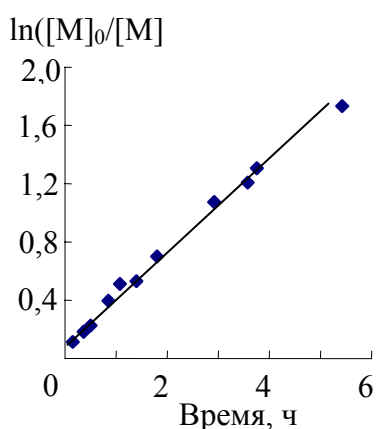


Рис. 6. Зависимость $\ln([M]_0/[M])$ от времени при полимеризации ММА в присутствии комплекса **2** и CCl₄ при 80°C. $[2]_0=0,125$ мол. %.; $[CCl_4]_0=0,25$ мол. %.

«Живой» характер полимеризации в присутствии комплекса **2** и четыреххлористого углерода был подтвержден в серии экспериментов по пост-полимеризации ММА, а также при получении блок-сополимеров со стиролом. 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. Четкий сдвиг кривых ММР в область более высоких ММ при проведении пост- и блок-

сополимеризации однозначно свидетельствует о том, что практически все полимерные цепи содержат на конце атом галогена и способны к реиницированию.

Приведенные в табл. 3 данные указывают на то, 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, приводящие к образованию комплексов **5** и **6** в соответствии с рассмотренной выше схемой. В результате проведения экспериментов было установлено, что полимеризация **ММА** в присутствии комплекса **6** протекает равномерно без автоускорения (рис.7), однако предложенная система позволяет довести процесс примерно лишь до 70% конверсии за 70 часов.

Полимеризация сопровождается возрастанием ММ полимеров с ростом конверсии, при этом коэффициенты полидисперсности синтезированных образцов находятся на уровне 1,2, что свидетельствует о протекании процесса в контролируемом режиме. Примечательно, что возрастание ММ образцов происходит из нулевого значения, как это характерно для КРП, отличительной чертой которой является одновременный ступенчатый рост всех полимерных цепей. Контролируемый характер процесса был подтвержден экспериментами по пост-полимеризации **ММА** в присутствии комплекса **6** с использованием макроинициатора, полученного с тем же катализатором. Пост-полимеризация приводит к возрастанию ММ синтезированных образцов поли**ММА**. Так, на основе макроинициатора со значениями $M_n = 14\ 900$ и $M_w/M_n = 1,17$ был получен пост-полимер со значением $M_n = 62\ 100$ и $M_w/M_n = 1,15$. Согласно результатам анализа полимеров, проведенного МАЛДИ МС, макромолекулы образовавшегося полимера имеют трихлорметильную группу в голове цепи и атом хлора на его конце, что подтверждает протекание процесса по механизму АТРП и согласуется с установленной возможностью использования полученных полимеров в качестве макроинициаторов.

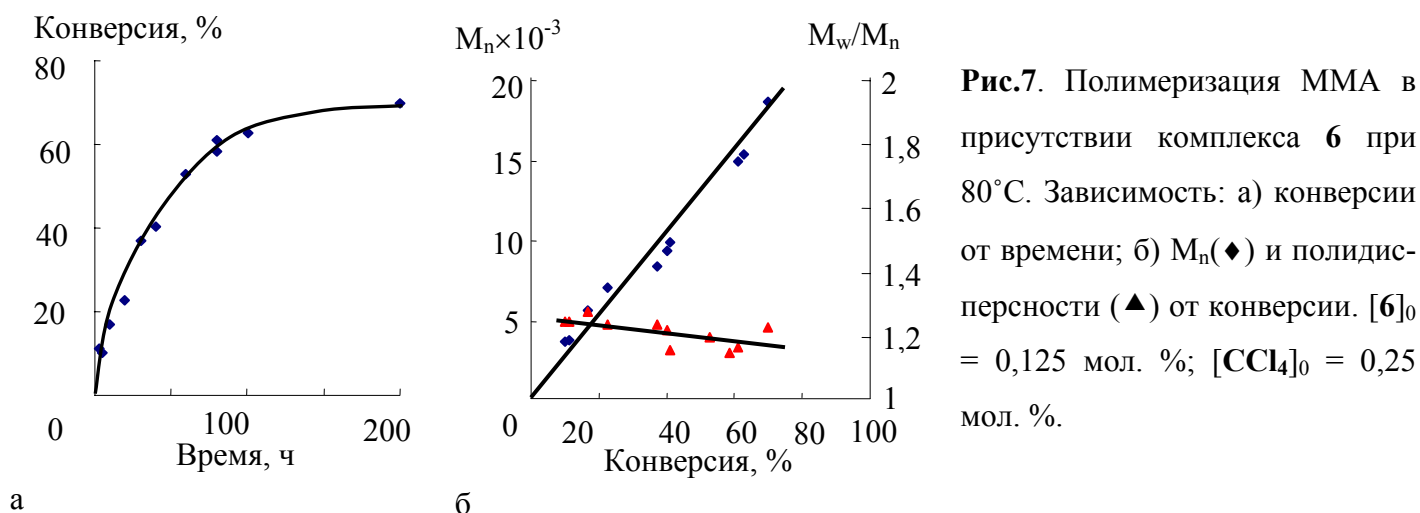


Рис.7. Полимеризация **ММА** в присутствии комплекса **6** при 80°C. Зависимость: а) конверсии от времени; б) M_n (♦) и полидисперсности (▲) от конверсии. $[6]_0 = 0,125$ мол. %; $[CCl_4]_0 = 0,25$ мол. %.

Показано, что рутениевый катализатор может быть выделен после реакции и регенерирован с целью дальнейшего использования. Так, комплекс **6** был выделен из маточного раствора, полученного после высаживания образцов поли**ММА**, путем его упаривания, препаративной колоночной хроматографии на силикагеле и последующей кристаллизации из смеси CH_2Cl_2 -*n*-гексан.

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 АТРР. 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.

Полимеризация ММА под действием соединения **8**, отличающегося от комплекса **6** наличием двух *орто*-фениленциклоборированных фрагментов в структуре, протекает аналогично рассмотренному выше примеру. Построенная в полулогарифмических координатах кинетическая зависимость, а также зависимости молекулярно-массовых характеристик от конверсии, являются линейными. 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 металлкарборана практически не сказывается на эффективности катализатора в процессе полимеризации ММА.

Детальное исследование полимеризации ММА под действием системы на основе соединения **4** показали, что, как и в случае рассмотренного выше соединения **6**, процесс полимеризации ММА протекает равномерно, однако также «запределивается» на уровне 60% конверсии. Наблюдается линейный рост ММ полимеров с конверсией однако 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 инициирования и обратимого обрыва цепи.

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

Одним из недостатков предложенных каталитических систем на основе рутенакарборанов, присущим всем катализаторам КРП является относительно низкая (по сравнению с классической радикальной полимеризацией) скорость процесса. В этой связи увеличение скорости полимеризации при сохранении высокой степени контроля над процессом является важной задачей, решение которой определяет возможность практического применения разработанных систем.

Установлено, 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 5). 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 5. Результаты экспериментов по полимеризации ММА в присутствии карборановых комплексов рутения, четыреххлористого углерода и аминов. Температура проведения полимеризации 80 °С; концентрация, мол.‰: рутенакарборана – 0,125, CCl₄ – 0,25, амина – 0,500.

Комплекс	Время, мин	Конверсия, %	M _n	M _w	M _w /M _n
Без добавки амина					
1	2700	88	36 200	58 900	1,62
2	6600	83	26 800	33 600	1,25
3	12000	39	17 600	21 700	1,23
4	6600	70	41 900	57 400	1,37
9	540	74	104 900	279 700	2,67
36	4800	98	51 900	100 200	1,93
В присутствии триэтиламина					
1	370	87	34 800	54 500	1,57
2	830	97	26 500	38 000	1,44
3	370	91	24 900	32 300	1,30
4	490	69	29 900	43 700	1,46
9	370	91	38 600	60 400	1,56
36	140	89	29 900	45 400	1,52
В присутствии <i>трет</i> -бутиламина					
1	140	97	40 500	68 900	1,70
2	140	97	19 200	25 900	1,35
3	140	95	18 300	23 600	1,29
4	490	99	35 800	53 500	1,50
9	140	99	37 600	56 800	1,51
36	140	99	36 800	57 000	1,55

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. 5). 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. Использование аминов в качестве активаторов существенно уменьшает время полимеризации и делает ММР значительно более узким (табл. 5). Одновременно уменьшаются абсолютные значения ММ полученных полимеров. Таким образом, использование аминов повышает эффективность *экзо-нидо*-рутенакарборанов в процессах КРП.

Совместное использование аминов и *клозо*-рутенакарборанов в каталитическом синтезе полиММА приводит к незначительному уширению кривых ММР относительно полимеров, синтезированных без добавок азотсодержащих соединений. Коэффициенты полидисперсности большинства образцов не превышают значение 1,5, что свидетельствует о высокой степени контроля над процессом.

На примере *клозо*-рутенакарборанов было показано, что возможность контроля ММР 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. При введении аминов степень превращения ММА приближается к 100%, причем этот показатель достигается за очень короткое время. Приведенные на рис.8 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. Наблюдается рост ММ образцов с конверсией и снижение коэффициента полидисперсности. Примечательно, что использование данной системы позволяет увеличить скорость полимеризации на порядок при сохранении весьма узкого ММР ($M_w/M_n < 1.2$).

Существенным недостатком КРП в присутствии металлокомплексов, сдерживающим ее практическое применение в промышленности, является загрязнение полученных образцов металлсодержащим катализатором и, как следствие, необходимость последующей очистки от него полимера. Одним из путей снижения этого отрицательного эффекта может служить разработка эффективных систем, способных контролировать процесс при использовании небольших количеств катализатора. Снижение концентрации катализатора помимо экологической составляющей имеет важный экономический аспект, поскольку позволяет экономить дорогостоящие металлокомплексные соединения.

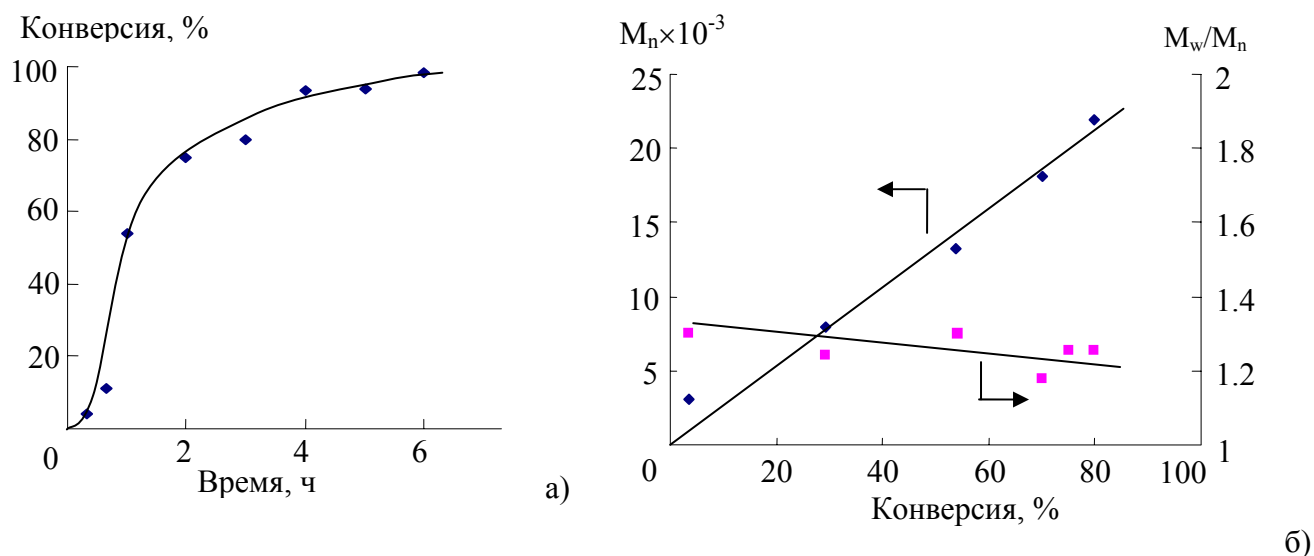


Рис. 8. Полимеризация ММА в присутствии комплекса **6** и *трет*-бутиламина: а) зависимость конверсии от времени; б) зависимость ММ и полидисперсности образцов от конверсии. Концентрация комплекса **6** – 0,125 мол.%, CCl_4 – 0,25 мол.%, амина – 0,05 мол.%.

Результаты проведенных нами исследований показали, что введение аминов в качестве активаторов к карборановым комплексам рутения позволяет проводить КРП 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 MMA за 100 часов не превышала 60%. В то же время коэффициенты полидисперсности образцов, полученных в этих условиях, находится на уровне 1.3-1.6. При этом наблюдается снижение коэффициента полидисперсности и рост молекулярной массы ПММА с конверсией, что характерно для процессов полимеризации, протекающих в режиме «живых» цепей. Таким образом, использование системы на основе 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 MMA под действием системы на основе комплекса **6** и различных аминов. Полученные результаты, сведенные в табл.6, свидетельствуют о том, что различные по своей природе амины способны активировать полимеризацию MMA, протекающую под действием систем на основе комплекса **6** при 80°C и позволяют проводить ее до глубоких конверсий мономера.

Анализ представленных данных указывает на то, что наиболее эффективными активаторами полимеризации, позволяющими получать полимеры с высокой скоростью и проводить процесс до глубоких конверсий, являются алифатические амины. 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 MMA является достаточно низкой, а процесс приводит к получению полимеров с более широким MPP. 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.

Таблица 6. Полимеризация MMA в присутствии рутенакарборана **6** и различных аминов. Концентрации: $[CCl_4]_0=0,25$ мол.%, $[комплекс\ 6]_0=0,01$ мол.%, $[амин]_0=0,04$ мол.%. $T=80^\circ C$.

Амин	Время, ч	Конверсия, %	M_n	M_w/M_n
—	135	24,1	73 100	1,80
t-BuNH ₂	90	52,8	22 400	1,35
i-PrNH ₂	25	81,8	32 100	1,34
Et ₂ NH	40	84,9	34 900	1,31
Et ₃ N	50	83,1	36 300	1,38
Bu ₃ N	60	84,3	31 100	1,38
(Ph) ₂ NH	80	43,0	23 800	1,50
C ₅ H ₅ N	80	53,0	32 300	1,50
CH ₃ NPh ₂	80	41,0	25 900	1,52

Кинетические зависимости полимеризации MMA в присутствии изучаемых систем, построен-

ные в координатах: логарифм отношения текущей концентрации мономера к начальной концентрации $\ln([M]_0/[M])$ – время, являются линейными, что свидетельствует о постоянстве числа активных центров, на которых протекает полимеризация, и характерно для процессов КРП. При этом наибольшая скорость полимеризации наблюдается при использовании в качестве активатора изопропиламина, тогда как в присутствии вторичных, третичных, а также ароматических аминов наблюдается более низкая скорость протекания процесса.

«Живой» характер полимеризации ММА под действием рутенакарборанов и аминов однозначно подтвержден проведенными нами экспериментами по пост-полимеризации ММА, в ходе которой имело место возрастание ММ полимера с 27 до 60 кДа, а также снижение коэффициента полидисперсности. При этом кривые ММР исходного макроинициатора, а также полученного пост-полимера были унимодальными. При этом четкий сдвиг кривой, соответствующей пост-полимеру, однозначно подтверждает тот факт, что синтезированный образец фактически не содержит «мертвых» цепей.

Отсутствие "мертвого" полимера в полученных образцах полиММА подтверждается и данными, полученными методом МАЛДИ МС. В 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 рутенакарборана **6** и амина по механизму ATRP.

Оптимизация разрабатываемых систем на основе рутенакарборанов и аминов, позволила установить, что увеличение концентрации активатора дает возможность повысить скорость полимеризации.

Следует отметить, что при использовании амина в низких концентрациях имеет место хорошая корреляция между экспериментально определенными и теоретически рассчитанными значениями ММ. В то же время, при увеличении концентрации *i*-PrNH₂ 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 увеличению длины образующихся цепей, то есть росту 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*-PrNH₂ сопровождается снижением коэффициентов полидис-

перности с ростом конверсии, что характерно для процессов контролируемой полимеризации.

Таким образом, проведенные нами эксперименты свидетельствуют о том, что системы на основе парамагнитного *o*-фениленциклоборированого 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 поиска эффективных катализаторов были проведены сравнительные эксперименты по использованию в полимеризации других 17-электронных парамагнитных рутенакарборанов, аналогичных по строению комплексу **6**, в частности, комплекса **8**.

Из представленных на рис. 9 данных видно, что 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 логарифма отношения текущей концентрации мономера к начальной $\ln([M]_0/[M])$ от времени. Изменение ММ синтезируемого ПММА и снижение коэффициента полидисперсности с ростом конверсии также характерны для процесса, протекающего в режиме «живых» цепей.

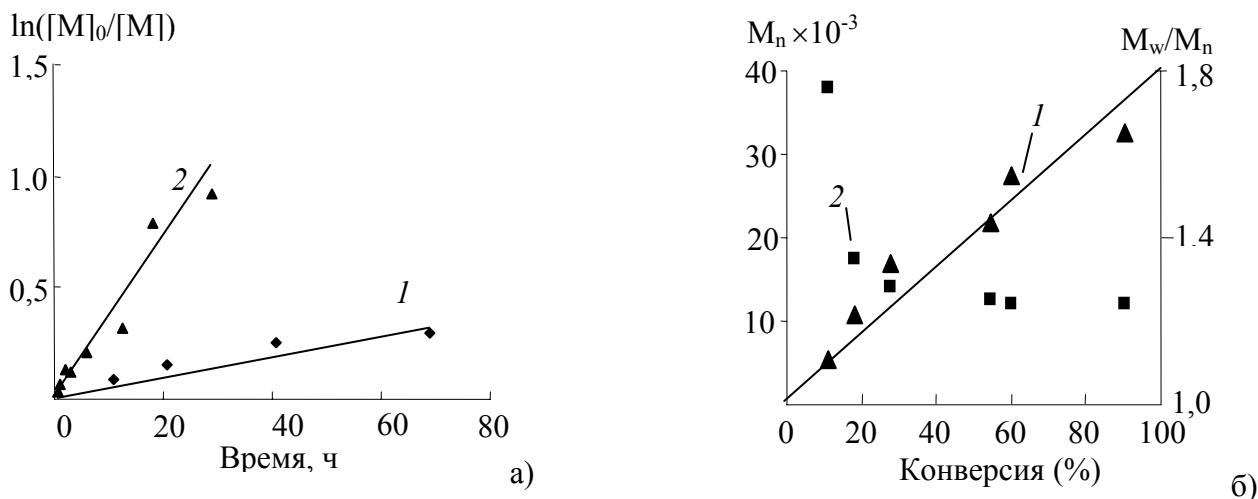


Рис. 9. Кинетические зависимости полимеризации ММА (а) и зависимость ММ (M_n , 1б) и коэффициента полидисперсности (M_w/M_n , 2б) синтезированного полимера от конверсии мономера. Условия синтеза: $[CCl_4]_0 = 0,25$ мол.%; $[Et_2NH]_0 = 0,04$ мол.%, $[8]_0 = 0,01$ мол.%. $T = 80^\circ C$. 1а - без амина

Масс-спектр полученного полимера представлен лишь одной серией сигналов, отстоящих друг от друга на 100 Да, соответствующих ММ звена ММА. При этом абсолютные значения ММ 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**.

Изучение полимеризации ММА под действием систем на основе производного от 1,2-диметилкарборана комплекса **10**, привело к несколько отличным результатам. Система на основе комплекса **10** и CCl_4 способна инициировать 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.

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 полимеризации в контролируемый режим. Использование систем на основе комплекса **10** и аминов приводит к образованию полимера с высокими значениями ММ и широким ММР. При этом не наблюдается рост ММ с конверсией, характерный для контролируемых процессов. Напротив, на высоких степенях превращения ММ образующегося продукта несколько снижается, что сопровождается увеличением коэффициента полидисперсности.

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 механизма КРП.

С целью изучения влияния длины метиленового фрагмента в метилакарборане 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. Полученные данные свидетельствуют о том, что полимеризация ММА 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 идет до относительно глубоких конверсий мономера без автоускорения. При этом введение алифатических аминов позволяет существенно увеличить скорость протекания процесса.

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 КРП 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.

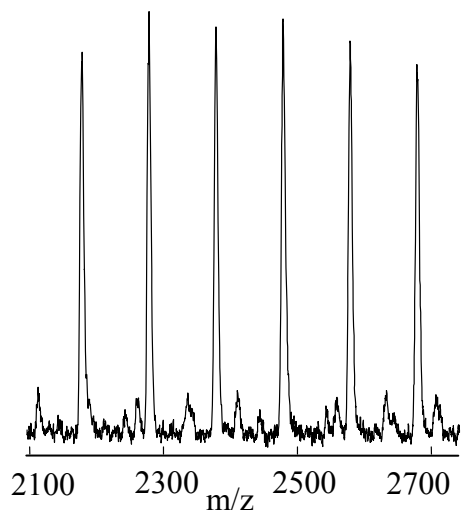


Рис.10. Фрагмент МАЛДИ масс-спектра ПММА, синтезированного при 80°C. $[13]_0 = 0,01$ мол.%, $[CCl_4]_0 = 0,25$ мол.%, $[Et_2NH]_0 = 0,04$ мол.%. плекса **13**, так и его *орто*-фениленциклоборированного аналога **14**.

Результаты анализа синтезированного полимера методом МАЛДИ МС также свидетельствуют о протекании процесса по механизму с переносом атома. Приведенный на рис. 10 масс-спектр представлен одной серией сигналов, отстающих друг от друга на 100 Да, что соответствует ММ 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 соответствует теоретически рассчитанному значению.

Таким образом, установлено, что системы на основе парамагнитных рутенакарборанов с дифосфиновыми лигандами и алифатических аминов 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.

Исследование механизма активирующего влияния аминов на процесс полимеризации 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.

Нами установлено, что роль амина в рассматриваемых системах сводится к переводу рутенакарборанового катализатора в активную форму, содержащую атом металла в степени окисления +2.

Мы полагаем, что в рассматриваемой системе 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.

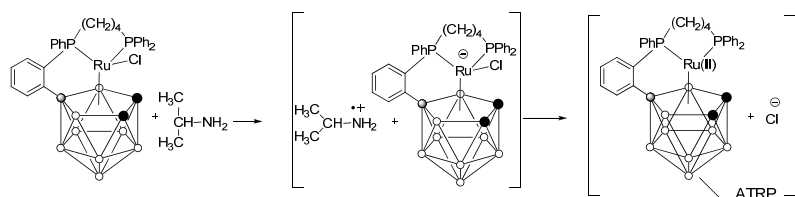


Схема 13

Для экспериментального подтверждения предложенного механизма нами были применены методы ЭПР и ЦВА. В ЭПР-спектре образца, который был получен после нагревания ком-

плекса **6** с изопропиламином, сигнал отсутствует, что указывало на образовании в системе комплекса диамагнитной природы. Электрохимическое исследование реакции комплекса **6** с изопропиламином также свидетельствует об образовании в ходе ее протекания диамагнитных продуктов. Для исходного комплекса **6** наблюдается обратимый переход, соответствующий восстановлению комплекса Ru(III) до Ru(II). 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.

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).

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 КРП по механизму с обратным переносом атома (**Reverse ATRP**).

Установлено, что эффективность синтеза полимеров в условиях Reverse ATRP с использованием исследуемых комплексов в значительной степени зависит от природы использованного рутенакарборана. Применение в качестве катализаторов комплексов рутения **11** и **36**, имеющих *экзо-нидо*-строение, в присутствии динитрила азоизомаляной кислоты (ДАК) как инициатора приводит к получению полимеров, характеризующихся широким ММР. Выше было отмечено, что аналогичная картина наблюдалась и при использовании данных металлокомплексов при полимеризации, иницииро-

ванной четыреххлористым углеродом, что в совокупности свидетельствует о том, что *экзо-нидо*-рутенакарбораны неспособны выступать катализаторами КРП.

Таблица 7. Влияние строения металакарборанового катализатора на полимеризацию ММА, инициированную ДАК при 80°C. Концентрации реагентов: [ДАК]₀=0,063 мол.%, [Ru]₀=0,125 мол.%.
 № комплекса Время, ч Конверсия, % M_n M_{n,теор} M_w/M_n

№ комплекса	Время, ч	Конверсия, %	M _n	M _{n,теор}	M _w /M _n
1	46	65	103 000	52 000	2,08
2	46	56	129 000	44 800	1,60
3	200	34	45 900	27 200	1,43
4	26	78	142 000	62 400	2,21
6	30	70	99 400	56 000	1,16
8	30	67	92 600	54 000	1,21
11	46	77	118 000	61 600	3,22
13	30	91	84 100	72 600	1,19
14	30	64	71 300	51 000	1,21
15	30	38	51 100	30 700	1,14
36	26	98	331 000	78 400	5,13

Парамагнитные 17-электронные металакарбораны с «длинноцепочечными» дифосфиновыми лигандами **6, 8, 13–15** напротив показали высокую эффективность при полимеризации ММА в рассматриваемых условиях (табл.7). 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. Наблюдаемое отличие (в пределах 20–40%) обусловлено эффектом клетки. С учетом эффективности инициирования 0.6–0.7 теоретические значения ММ практически совпадают с экспериментальными. Так, в случае соединения **6** теоретическая ММ 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 .

Анализ концевых групп макромолекул методом МАЛДИ МС подтверждает возможность осуществления полимеризации метакриловых мономеров по механизму с обратным переносом атома под действием систем на основе рутенакарборанов и классических радикальных инициаторов.

На основании полученных экспериментальных данных и анализа литературного материала следует, что в присутствии ДАК реализуется следующая схема протекания полимеризации:

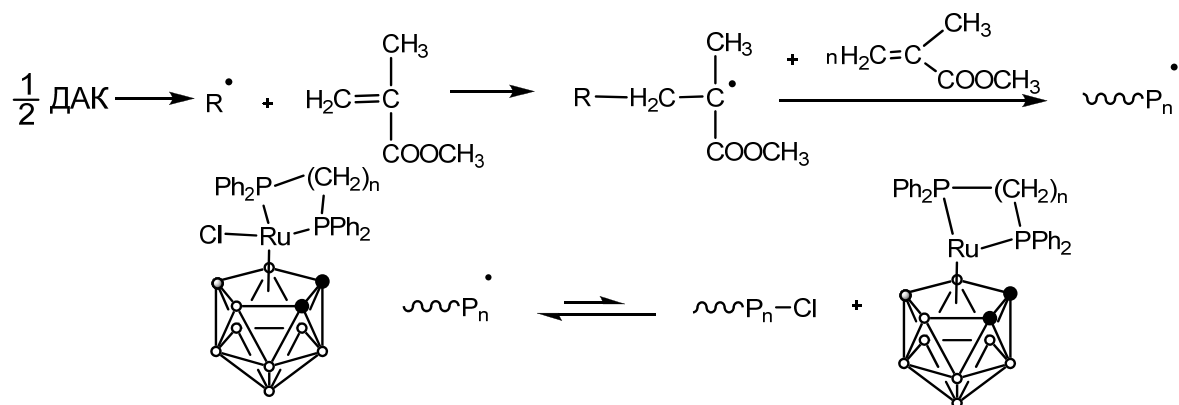
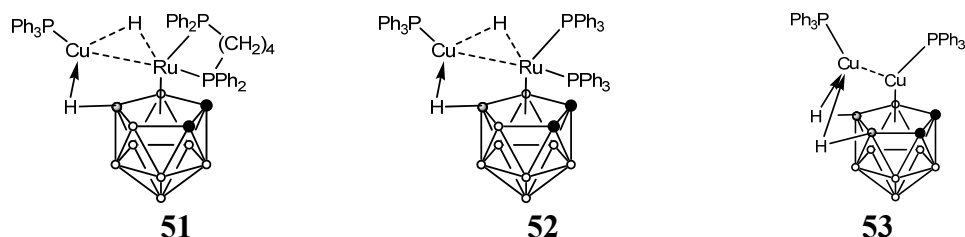


Схема 14

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.

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 КРП. 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-бромобутират и другие.

Проведенные эксперименты по полимеризации MMA показали, что система на основе **51** и CCl₄, способна инициировать полимеризацию MMA. При 80°C процесс протекает до глубоких степеней превращения без гель-эффекта. Полученные полимеры характеризуются невысокими значениями ММ и сравнительно узким ММР (табл.8). Примечательно, что значения ММ образующихся полимеров линейно возрастают с конверсией, при этом ММР образцов несколько сужается, что характерно для процессов радикальной полимеризации, протекающих в контролируемом режиме. В то же время следует отметить, что линейная зависимость ММ полиММА с конверсией исходит из отличного от нулевого значения, 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.

Таблица 8. Полимеризация ММА при 80°C в присутствии **51** (0,125 мол.%) и CCl₄ (0,25 мол.%)

Время, ч	Конверсия, %	M _n	M _w /M _n
0,3	16,3	11 400	1,9
5	40,6	17 400	2,0
50	76,9	22 800	1,5

Логично предположить, что на начальной стадии полимеризации происходит необратимое взаимодействие соединения **51** с CCl₄, приводящее к образованию трихлорметильных радикалов, инициирующих полимеризацию, а также соединения **5**, способного проводить полимеризацию в контролируемом режиме в соответствии со схемой 15. Образование большого числа инициирующих радикалов на первой стадии реакции обуславливает большую начальную скорость реакции, а также высокие коэффициенты полидисперсности образцов, получаемых на первом этапе процесса. Дальнейшее протекание полимеризации осуществляется в соответствии с механизмом ATRP с участием комплекса **5** в качестве катализатора.

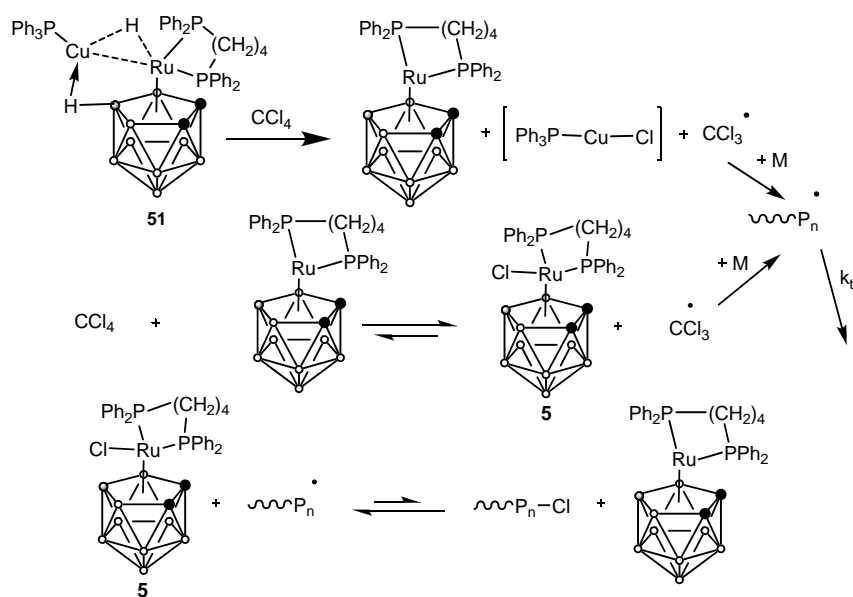


Схема 15

Учитывая особенности радикальной полимеризации ММА в присутствии синтезированного хелатного биядерного комплекса **51**, представилось интересным исследовать синтез полиММА с участием близкого по строению биметаллакарборана, *экзо-κлозо*-(Ph₃P)Cu(μ-H)Ru(PPh₃)₂(η⁵-C₂B₉H₁₁) (**52**), содержащего трифенилфосфиновые лиганды у атомов Cu и Ru. Из полученных данных следует, что в целом для полимеризации с участием комплексов с dpprb и PPh₃ лигандами наблюдаются аналогичные закономерности. ММ полимеров возрастает, а полидисперсность, напротив, уменьшается с увеличением конверсии. При этом значения коэффициентов полидисперсности образцов, полученных в присутствии хелатных комплексов **51**, несколько ниже, чем при использовании нехелатного **52**. Как отмечено выше, аналогичная закономерность наблюдается и для полимеризации виниловых мономеров в присутствии моноядерных карборановых комплексов рутения с моно- и дифосфиновыми лиган-

дами. На примере сравнения особенностей полимеризации ММА в присутствии трифенилфосфинового производного **52** и комплексов с хелатными дифосфинами показано, что последние позволяют осуществлять более эффективный контроль над ММР синтезируемых полимеров.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что биядерные смешенные медь-рутенийсодержащие карборановые комплексы являются менее эффективными катализаторами полимеризации ММА по механизму АТРР, чем моноядерные *клозо*-рутенакарбораны. В то же время, существенным отличием и достоинством рассматриваемых систем является более высокая скорость полимеризации по сравнению с моноядерными *клозо*-рутенакарборанами, что связано с их большей реакционной способностью по отношению к CCl_4 как инициатору.

Экспериментально установлено, что использование в качестве инициатора вместо четыреххлористого углерода бромсодержащего соединения – этил-2-бромизобутирата (ЭБИБ) приводит к увеличению скорости полимеризации. 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 в контролируемом режиме.

Исследование полимеризации ММА, инициированной системами на основе комплекса **53** и галогенорганических инициаторов показало, что рассматриваемый металлакарборан не может быть использован в качестве регулятора полимеризации.

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**, CCl_4 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 ММ полученных полимеров, которые значительно превышают теоретически рассчитанные величины, и широком ММР. Необходимо отметить, что полимеризация стирола с использованием предложенной системы привела к чуть лучшим результатам в плане контроля полимеризации. Так, использование комплекса **38** в сочетании с CCl_4 при 90°C позволяет синтезировать полимеры с ММ, близкими к теоретически рассчитанным, однако ММР полученных образцов остается достаточно высоким (>1.82)

Таким образом, металлакарборановые системы на основе меди или железа в отличие от их рутенийсодержащих аналогов не обладают способностью контролировать процесс полимеризации. Как и многие системы на основе металлоорганических соединений, они способны лишь инициировать процесс полимеризации по радикальному механизму, не обеспечивая необходимую степень контроля над процессом. 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 относитель-

ной 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.

Синтез функциональных полимеров с использованием 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 использования. Одним из направлений практического применения полимеризации в режиме «живых» цепей является синтез функциональных сополимеров и в частности ди- и мульти-блок-сополимеров. 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 катализаторов на основе металакарборанов являлись важной частью проводимых исследований.

Залогом успешного синтеза блок-сополимеров служит способность каждого из входящих в его состав мономеров к КРП с использованием выбранной системы. По этой причине нами была изучена возможность применения каталитической композиции, содержащий карборановый комплекс рутения **6** и изопропиламин, 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.

Предложенная каталитическая система на основе комплекса **6** и изопропиламина оказалась весьма эффективной при проведении полимеризации ИБА, ИБМА и ТБМА. Синтезированные полимеры характеризуются унимодальным ММР. При этом наблюдается возрастание ММ полимеров с ростом конверсии, смещение кривых ММР в высокомолекулярную область и относительно низкие значения полидисперсности синтезированных образцов ($M_w/M_n = 1,3-1,5$), что также является одним из признаков контролируемого синтеза макромолекул и косвенно подтверждает «живой» характер.

Установлено, 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 уширенным ММР ($M_w/M_n \sim 1,5$). 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 полимеризацией.

Подтверждением протекания полимеризации ИБМА по механизму КРП в присутствии комплекса рутения служат данные, полученные методом МАЛДИ МС. Масс-спектр синтезированного полимера представлен одной серией сигналов, отстоящих друг от друга на величину 222 Да, что соответствует звену ИБМА, а анализ абсолютных значений m/z для зарегистрированных макрокатионов свидетельствует о том, что образующиеся макромолекулы содержат на концах полимерной цепи трихлорметильную группу и атом хлора. Следовательно, можно утверждать, что полученный полиИБМА является “живым” полимером и может выступать в качестве макроинициатора при проведении постполимеризации указанного мономера или синтезе блок-сополимеров на его основе.

Полимеризация ИБА, проведенная в тех же условиях, приводит к образованию полимеров с еще более широким ММР, 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 ММ, 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. Полученные результаты свидетельствуют о том, что *клозо*-карборановые комплексы рутения менее эффективны в качестве катализаторов полимеризации акриловых мономеров по сравнению с их метакриловыми аналогами.

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.

Таким образом, каталитическая система на основе *клозо*-рутенакарборана **6** и изопропиламина способна эффективно инициировать КРП (мет)акриловых мономеров различного строения. При этом природа заместителя в сложноэфирной группе мономера оказывает незначительное влияние на протекание процесса, в частности его скорость и ММР, однако принципиально не изменяет характера полимеризации. Изменение условий протекания полимеризации и варьирование концентрацией активатора позволяет целенаправленно управлять ее скоростью и «подстраивать» систему под мономер.

С использованием комплекса **6** и изопропиламина как активатора нами был разработан способ синтеза блок-сополимеров на основе исследованных выше (мет)акриловых мономеров. Для проведения сополимеризации использовался полиММА-макроинициатор, полученный по разработанной нами методике 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 реиницирова-

нию радикальной полимеризации по механизму ATRP.

Результаты полимеризации ИБМА и ТБМА с использованием синтезированного макроинициатора (табл. 9) свидетельствуют о высокой эффективности инициирования полимеризации исследованных мономеров и успешном синтезе блок-сополимеров с использованием рутенакарборана **6**. Кривые ММР полученных блок-сополимеров унимодальны, а их сдвиг в высокомолекулярную область относительно кривой, соответствующей макроинициатору, наглядно отражает прирост ММ в ходе сополимеризации. Отсутствие на кривых ММР блок-сополимеров низкомолекулярного плеча подтверждает полученные методом МАЛДИ данные о том, что в исходном макроинициаторе практически не содержатся “мертвые” цепи, неспособные к реинициированию полимеризации. Важно отметить, что при прививке второго мономера наблюдается увеличение ММ полимера с возрастанием конверсии (табл.9), что подтверждает протекание сополимеризации в режиме «живых» цепей. Изменение соотношения между концентрациями макроинициатора и второго мономера позволяет целенаправленно изменять длину блоков и, как следствие, свойства синтезированных сополимеров. Полученные экспериментально значения ММ образцов полимеров хорошо соотносятся с теоретически рассчитанными значениями.

Таблица 9. Синтез блок-сополимеров на основе полиММА-макроинициатора, комплекса **6** и изопропиламина. $T=80^{\circ}\text{C}$, $[\text{амин}]_0=0,04$ мол.%, $[\mathbf{6}]_0=0,01$ мол.%, $[\text{ПММА}]_0/[\text{мономер}]_0=1/300$

Полимер	Конверсия, %	Время, мин	M_n	M_w/M_n
ПММА- <i>b</i> -ПИБМА	7,2	20	33 100	1,33
	15,2	40	35 500	1,33
	16,8	50	38 900	1,49
ПММА- <i>b</i> - ПТБМА	8,0	60	29 300	1,40
	19,7	120	37 100	1,41
	72,6	180	89 300	1,69

Проведение полимеризации ИБМА в аналогичных условиях также приводит к образованию сополимеров со значениями ММ, хорошо согласующимися с теоретически рассчитанными величинами. При этом наблюдается линейный рост ММ с конверсией. Полимеризация ЭМА, инициированная ПММА-макроинициатором, протекает в том же ключе, однако приводит к образованию более узкодисперсных полимеров.

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-*b*-ПИБА.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что разработанная каталитическая система на основе рутенакарборана **6** и изопропиламина может быть применена 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 заданной ММ.

Синтезированные ди-блок-сополимеры после очистки от остатков катализатора и мономера

были успешно использованы нами в качестве макроинициаторов для синтеза три-блок-сополимеров. Прививка третьего блока с использованием той же каталитической системы на основе комплекса рутения **6** и изопропиламина при 80°C проходит эффективно. Наблюдается возрастание ММ полимера и сужение ММР продукта по сравнению с исходным макроинициатором (табл. 10). Следует отметить, что прививка ТБМА на третьей стадии синтеза блок-сополимеров приводит к образованию продукта с более узким ММР, чем в случае прививки ИБМА к ди-блок-сополимеру на третьей стадии.

Таблица 10. Результаты экспериментов по синтезу три-блок-сополимеров

Молекулярно-массовые характеристики макроинициатора		Время, ч	Конверсия, %	Молекулярно-массовые характеристики три-блок-сополимера	
M_n	M_w/M_n			M_n	M_w/M_n
ПММА- <i>б</i> -ИБМА- <i>б</i> -ТБМА					
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
ПММА- <i>б</i> -ТБМА- <i>б</i> -ИБМА					
55 300	1,75	0,5	12,5	79 1000	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

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. Полимеризацию проводили в тех же условиях, что и описанный выше синтез гомополимеров на основе указанных мономеров. 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. Зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных сополимеров от степени превращения мономеров типичны для процессов КРП. В частности, характерно линейное возрастание ММ сополимера с увеличением степени превращения мономера. При этом не наблюдается существенного различия в значениях ММ полимерных образцов в зависимости от состава исходной мономерной смеси. ММР полученных образцов является достаточно узким - значения коэффициентов полидисперсности составляют порядка 1,3.

С целью установления влияния состава сополимеров и их структуры на температуру стеклования нами были проведены калориметрические исследования синтезированных образцов методом

ДСК. Как и следовало ожидать, полученные статистические сополимеры характеризуются лишь одной температурой стеклования (T_g). При этом наблюдается увеличение T_g по мере увеличения ММ 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 ММ сополимеров с ростом конверсии приводит к возрастанию температуры стеклования до 160°C . 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.

Ди-блок-сополимеры ПММА-б-ПЭМА, полученные на основе полиММА-макроинициатора с $M_n = 11\,400$, характеризуются лишь одним значением температуры стеклования в диапазоне от 113 до 85°C (в зависимости от степени превращения и значения молекулярной массы образца). 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, характеризуемых одной температурой стеклования. По-видимому, это также обусловлено близостью значений T_g для ПММА и ПТБМА. 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 .

ДСК-анализ синтезированных три-блок-сополимеров показал, что сополимеры ПММА-б-ТБМА-б-ИБМА в зависимости от состава и ММ характеризуются двумя фазовыми переходами в интервале температур 100 - 120 и 160 - 190°C , соответственно. Установлено, что дальнейшее нагревание сополимера выше 210°C 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°C , что соответствует T_g блоков ТБМА и ПММА. Дальнейшее нагревание образцов выше 180°C 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.

Полученные блок-сополимеры были подвергнуты гидролизу и в дальнейшем испытаны в каче-

стве 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.

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 затрудняет реиницирование полимеризации.

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

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 на основе рутенакарборанов, нами был успешно осуществлен синтез сополимеров указанного мономера со стеарилметакрилатом (СМА). 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.

Сополимеры на основе стеарилметакрилата и винилацетата (СМА-ВА) были синтезированы нами с использованием методов КРП. В качестве катализатора (со)полимеризации использовали си-

стему на основе карборанового комплекса **6** и изопропиламина. Следует отметить, что в зависимости от состава мономерной смеси СМА-ВА конверсия составляет от 64 до 90%, увеличиваясь с содержанием метакрилового мономера. Методом ГПХ показано, что кривые ММР синтезированных сополимеров унимодальны, при этом коэффициенты полидисперсности образцов находятся в диапазоне от 1.25 до 1.41 в зависимости от состава и плавно снижаются с ростом содержания СМА. Значения среднечисленных ММ полученных сополимеров не превышают 30 000.

Установлено, что применение рутениевого катализатора позволяет значительно снизить ММ синтезированных сополимеров по сравнению с аналогичными образцами сополимеров ВА со СМА, полученными при инициировании процесса ДАК. Снижение ММ сополимеров имеет важное с практической точки зрения значение, поскольку приводит к улучшению растворимости соответствующих присадок в дизельном топливе. Кроме того, синтезированные сополимеры обладают более узким ММР, 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 СМА с ВА 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. 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.

Полученные данные свидетельствуют о том, что предложенная нами присадка на основе сополимеров ВА и СМА 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 каталитические системы на основе карборановых комплексов рутения могут быть успешно использованы для получения новых полимерных материалов с заданным комплексом характеристик, в том числе перспективных в плане практического применения.

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*лозо-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*лозо-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 катали-

затора 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 (co)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 (co)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.

Статьи по теме диссертации в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ:

1. 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.

2. Чередилин, Д. Н. Удобный метод синтеза рутенакарборанов – диамагнитных 3,3-[Ph₂P(CH₂)_nPPh₂]-3-Н-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 поли-

- меризации 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.
3. **Гришин, И. Д.** Особенности радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии карборановых комплексов рутения / **И. Д. Гришин**, Е. В. Колякина, Д. Н. Чередилин, И. Т. Чижевский, Д. Ф. Гришин // Высокомолекул. Соед. Сер. А. - 2007. - Т.49. - №10. - С.1766-1773.
4. **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.
5. **Гришин, И. Д.** Комплексы рутения в контролируемом синтезе макромолекул / **И. Д. Гришин**, Д. Ф. Гришин // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. - № 7. – С.672-689.
6. **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.
7. Grishin, D. F. Ruthenium carborane complexes in Atom Transfer Radical Polymerization / Grishin D.F., Chizhevsky I.T., **Grishin I.D.** // American Chemical Society: Symposium Series. - 2009. - V. 1023. - Ch. 8. - P.115-125.
8. Дьячихин, Д. И. Синтез, изомерия и каталитические свойства хелатного рутений-медного биметаллакарборана $\text{exo-closo-(Ph}_3\text{P)Cu}(\mu\text{-H)Ru}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2](\eta^5\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})$ 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.
9. **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'yachihin, 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.
10. Гришин, Д. Ф. Контролируемая радикальная полимеризация: перспективы практического применения в условиях промышленного синтеза полимеров / Д. Ф. Гришин, **И. Д. Гришин** // Журнал прикладной химии. - 2011. - Т. 84. - № 12. - С.1937-1945.
11. **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.
12. **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 // Высокомолекул. Соед. Сер. Б. – 2012. - Т. 54. - № 8. - с. 1304–1313.
13. **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.
14. **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.
15. **Гришин, И. Д.** Карборановые комплексы рутения: взаимосвязь строения, электрохимических свойств и реакционной способности в катализе полимеризационных процессов / **И. Д. Гришин**, Е. С. Тюрина, Д. И. Дьячихин, С. М. Перегудова, И. Т. Чижевский, Д. Ф. Гришин // Изв. АН. Сер. хим. – 2013. – № 3. – С.691-698.
16. Tyurin, A. P. Synthesis and characterization of mixed-ligand ferracarboranes. Direct metalation of the nido-carborane $[\text{nido-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$ mono-anion with 14-e $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2]\text{FeCl}_2$ ($n = 2, 3$) / А. Р. 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.
17. **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 // Высокомолекул. соедин. – 2014. - Т. 56Б. - № 1. - С. 3-12.
18. **Grishin, I. D.** The influence of the phosphine/diphosphine ligand nature on the structure and reactivi-

ty 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.

19. **Гришин, И. Д.** Исследование парамагнитных металакарборанов железа и рутения методами циклической вольтамперометрии и времяпролетной масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией / **И. Д. Гришин**, К. С. Агафонова, А. П. Тюрин, Д. И. Дьячихин, И. Т. Чижевский, Д. Ф. Гришин // Изв. АН. Сер. хим. - 2014. - № 4. - С.945-952.

20. **Гришин И. Д.,** Агафонова К.С. Исследование производных ферроцена $Fe(C_5H_4X)(C_5H_5-nY_n)$ методами циклической вольтамперометрии и времяпролетной масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией) / **И. Д. Гришин**, К. С. Агафонова // Изв. АН. Сер. хим. - 2014. - № 4. - С.976-982.

21. 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.

22. **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 // Высокомолекул.соедин. – 2015. – Т. 57Б. - № 1. - С.3–10.

23. Тюрин, А.П. Синтез и структурная идентификация 10-вершинного *closo*-никелакарборана с необычным расположением кластерных углеродных атомов в полиэдре / А. П. Тюрин, А. Ю. Костюкович, И. В. Писарева, А. Ф. Смольяков, Ф. М. Долгушин, **И. Д. Гришин**, И. Т. Чижевский // Изв. АН. Сер. хим. - 2015. - № 7. - С. 1693-1695.

24. **Гришин, И. Д.,** Амины как активаторы контролируемого синтеза полимеров в присутствии рутенакарборанов / **И. Д. Гришин**, Н. Е. Киселева, Д. И. Дьячихин, И. Т. Чижевский, Д. Ф. Гришин // Изв. АН. Сер. хим. - 2015. - № 8. - С.1942-1948.

25. 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.

26. Гришин, Д. Ф. Каталитические системы на основе железа в процессах контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома / Д. Ф. Гришин, **И. Д. Гришин** // Высокомолекул. соедин. - 2015. - Т. 57С. - № 1. - С. 38-74.

27. **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. – 209.

28. 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.

29. **Гришин, И.Д.** Синтез металакарборановых комплексов рутения (II) и рутения (III) с хелатным 1,3-бис(дифенилфосфино)пропановым лигандом и их взаимные превращения в условиях одноэлектронных окислительно-восстановительных реакций / **И.Д. Гришин**, К.С. Агафонова, А.Ю. Костюкович, Д.И. Дьячихин, И.А. Годовиков, Ф.М. Долгушин, Д.Ф. Гришин, И.Т.Чижевский // Изв. АН. Сер. хим. - 2016. - № 6. - С.1574-1579..