

Комплексы рутения в контролируемом синтезе макромолекул

И.Д.Гришин, Д.Ф.Гришин

Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского

603950 Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп. 5, факс (831)465–8162

Обзор посвящен применению комплексных соединений рутения в катализе процессов контролируемой радикальной полимеризации. Рассмотрены основные классы рутениевых катализаторов и проанализирована взаимосвязь между электронным и пространственным строением металлокомплексов и их эффективностью в реакциях полимеризации. Особое внимание уделено способам повышения каталитической активности систем на основе соединений рутения в контролируемом синтезе макромолекул, а также анализу возможностей синтеза новых полимерных материалов с их участием.

Библиография — 110 ссылок.

Оглавление

I. Введение	672
II. Особенности контролируемой радикальной полимеризации	672
III. Соединения рутения как катализаторы радикальной полимеризации, сопровождающейся переносом атома	674
IV. Заключение	684

I. Введение

Современная синтетическая химия полимеров прежде всего ориентирована на получение новых материалов с заданным комплексом свойств и характеристик, а также на разработку высокоэффективных методов их синтеза. В настоящее время наиболее активные исследования ведутся в области так называемой контролируемой радикальной полимеризации, или полимеризации в режиме «живых» цепей.^{1–4} Главное преимущество контролируемой радикальной полимеризации перед обычной заключается в возможности получения узкодисперсных гомо- и сополимеров. Другими важными достоинствами данного метода являются вырождение нежелательного автоускорения процесса на высоких степенях превращения и возможность синтеза привитых и блок-сополимеров.

Указанные достоинства контролируемой радикальной полимеризации открывают широкие перспективы для осуществления макромолекулярного дизайна, в частности, позво-

ляют получать гибридные органо-неорганические материалы с наноразмерной структурой,⁵ что объясняет повышенный интерес исследователей всего мира к этому направлению химии полимеров. Достаточно сказать, что в этой исключительно актуальной и перспективной в практическом плане области синтетической химии полимеров за последние 14 лет опубликовано более 9000 статей и получено около 1300 патентов. Причем в настоящее время поток публикаций не только не ослабевает, а наоборот, постоянно увеличивается, активно смещаясь в сторону разработки новых перспективных регуляторов роста цепи на основе металлокомплексных соединений. Последние способны эффективно влиять как на молекулярно-массовые характеристики полимеров, так и на структуру синтезированных макромолекул, что открывает широкие перспективы для получения новых уникальных полимерных материалов и наноразмерных структур.

II. Особенности контролируемой радикальной полимеризации

Условия осуществления контролируемой радикальной полимеризации и основные механизмы ее протекания подробно изложены в ряде обзоров отечественных^{6–9} и зарубежных^{2–4, 10} исследователей, опубликованных в последние годы. Необходимо отметить, что термин «живая полимеризация» был впервые введен Шварцем^{11, 12} применительно к процессу анионной полимеризации, в ходе которого возможны лишь обратимые реакции обрыва растущей цепи при ее взаимодействии с противоионом.

Механизм «живой» радикальной полимеризации также предполагает наличие обратимого обрыва цепи, при котором цепь многократно обрывается («умирает») и «оживает» вновь. Однако здесь, в отличие от истинно безобрывной

Д.Ф.Гришин. Член-корреспондент РАН, директор НИИ химии ННГУ. Телефон: (831)465–8162, e-mail: grishin@ichem.unn.ru
Область научных интересов: радикальная полимеризация, контролируемый синтез макромолекул, нефтехимический синтез, металлоорганические соединения.

И.Д.Гришин. Младший научный сотрудник того же института. Телефон: (831)433–2700, e-mail: grishin_i@ichem.unn.ru
Область научных интересов: радикальная полимеризация, металлокомплексный катализ, контролируемый синтез макромолекул.

Дата поступления 14 марта 2008 г.

анионной полимеризации, наряду с обратимым возможен и необратимый обрыв, приводящий к постепенному затуханию реакции, поэтому указанный процесс не полностью попадает под определение «живого».

Для характеристики реакций данного типа в литературе используют термины «живая», «псевдоживая», «квазиживая», «живущая», контролируемая полимеризация и т.п. На наш взгляд, все эти термины в той или иной мере отражают суть процессов, происходящих в полимеризационной системе. Комиссией IUPAC рекомендован термин «живая»/контролируемая радикальная полимеризация,¹³ как наиболее полно описывающий закономерности синтеза макромолекул в указанных условиях.

Как уже отмечалось выше, контролируемая радикальная полимеризация отличается от обычной заменой реакции квадратичного обрыва цепи (взаимодействие между собой двух растущих макрорадикалов $\sim P_n^\bullet$ и $\sim P_m^\bullet$) обратимой реакцией обрыва или передачи цепи, в результате которой образуется макромолекула с лабильной концевой группой ($\sim P_n-X$), способная легко диссоциировать по образовавшейся связи под действием температуры, излучения или при взаимодействии с другой частицей. При этом происходит регенерация исходного макрорадикала, который продолжает рост цепи.

Механизм процесса можно представить схемой 1.

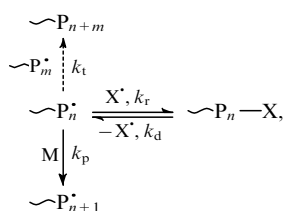


Схема 1

где М — молекула мономера; k_r , k_d , k_p , k_t — константы скоростей реакций рекомбинации, диссоциации, роста и обрыва цепи.

Синтез полимеров в контролируемом режиме может протекать только при условии, что обратимый обрыв цепей существенно преобладает над квадратичным. Это возможно лишь в том случае, когда содержание активных макрорадикалов в реакционной системе сравнительно мало. Увеличение числа растущих радикалов приводит к росту доли квадратичного обрыва, вероятность которого пропорциональна концентрации радикалов во второй степени.¹⁴ Таким образом, при контролируемой радикальной полимеризации в любой момент времени число активных цепей должно составлять лишь малую долю от их общего числа.

Контролируемая полимеризация сопровождается снижением коэффициента полидисперсности и линейным увеличением молекулярной массы полимера по мере увеличения степени превращения. Данный факт объясняется тем, что в условиях иницирования при отсутствии необратимого обрыва осуществляется быстрый обмен между активными и «спящими» радикальными центрами, что в конечном счете приводит к параллельному росту цепей в течение всего процесса полимеризации.

Все известные к настоящему времени процессы контролируемой радикальной полимеризации можно разделить в соответствии с природой обрывающего цепь агента X на три типа:

— процессы диссоциации–рекомбинации (Stable Free Radical Polymerization, SFRP);¹⁵

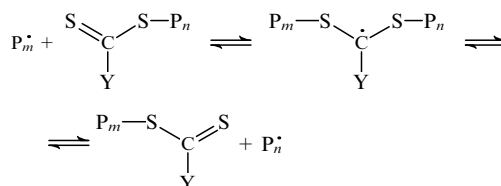
— процессы присоединения–фрагментации (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer, RAFT);¹⁶

— процессы, сопровождающиеся переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP).^{17, 18}

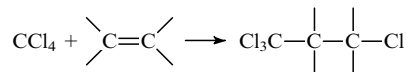
При проведении контролируемой радикальной полимеризации по механизму диссоциации–рекомбинации в качестве реагентов X (см. схему 1) используют стабильные радикалы: нитрокислые, углерод- или металлцентрированные и т.п. Особенностью указанных радикалов является их способность обратимо взаимодействовать с центрами роста, переводя их в «спящее» состояние. При этом исключительно важно, что сами стабильные радикалы не могут инициировать рост новых полимерных цепей. В последнее время процессы диссоциации–рекомбинации, в которых в роли регуляторов роста полимерной цепи выступают комплексы переходных металлов, принято называть Organometallic Mediated Radical Polymerization (OMRP).¹⁹ Такое название обусловлено тем, что подобные процессы могут регулироваться не только стабильными радикальными металлоорганическими частицами, но и диамагнитными комплексами металлов, которые не являются радикалами по своей природе.

Кинетические аспекты контролируемой полимеризации по механизму диссоциации–рекомбинации подробно изложены в обзорах^{6, 8–10}.

Полимеризация, протекающая по механизму обратимого присоединения–фрагментации (RAFT), была открыта Риззардо с сотр.^{16, 20, 21} В данном случае основной реакцией, обуславливающей «псевдоживую» полимеризацию, служит многократная передача цепи с участием дитиоэфиров.



Концепция контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) появилась благодаря независимым исследованиям Савамото^{18, 22} и Матиашевского,^{1, 4, 17, 23} которые в своих работах фактически отталкивались от открытой Харашем²⁴ реакции радикального присоединения четыреххлористого углерода к олефинам по двойной связи, катализируемой комплексными соединениями переходных металлов общей формулы $M^nY_nL_m$ (где М — переходный металл в низшей степени окисления $n+$, Y — атомы галогена, L — органические лиганды).

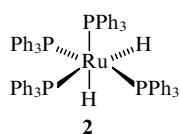


Савамото и Матиашевский распространили данную реакцию на синтез высокомолекулярных соединений. Они показали, что при обратимом взаимодействии комплексов металлов $M^nY_nL_m$ с алкилгалогенидами происходит перенос атома галогена от алкилгалогенида на комплекс металла, сопровождающийся окислением металла и появлением в системе алкильных радикалов. Если проводить эту реакцию в среде мономера, то можно осуществить пофрагментный рост цепи, т.е. провести радикальную полимеризацию в режиме «живых» цепей.

аддукта $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})\text{Cl}$, образующегося в результате присоединения CCl_4 к $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ($\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1-n}$, где $n = 4-7$), в процессах полимеризации мала. В условиях реакции (60°C) этот аддукт не вступает в реакцию с избытком ММА. При повышении температуры до 80°C полимеризация ММА становится возможной, однако процесс характеризуется низкой скоростью и относительно высокой полидисперсностью синтезируемых образцов (> 1.6).

Увеличить степень контроля над процессом контролируемой радикальной полимеризации ММА, иницируемой четыреххлористым углеродом и катализируемой трифенилфосфиновым комплексом рутения **1**, можно, если ввести в систему третий компонент (сокатализатор) — слабую кислоту Льюиса, в качестве которой могут выступать алколяты алюминия,^{18, 35–41} титана⁴¹ или олова.⁴¹ Предполагается, что взаимодействие указанных соединений с комплексом рутения способствует повышению стабильности окисленного состояния атома металла, т.е. облегчает переход $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Ru(III)}$ и делает возможным разрыв связи углерод–хлор в аддукте $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CCl}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Me}$. Таким образом, полимеризация ММА, иницируемая трехкомпонентной системой $\text{CCl}_4 - \text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3 - \text{M}(\text{OR})_x$, протекает гораздо быстрее, чем в отсутствие кислоты Льюиса, и приводит к образованию узкодисперсных полимеров ($M_w/M_n = 1.1-1.3$).

Применение в качестве катализатора ATRP другого соединения рутения — гидридного комплекса **2** (см.³⁹) —



позволяет проводить полимеризацию ММА уже при 30°C и в отсутствие кислоты Льюиса (например, алколята алюминия) как сокатализатора. Образующиеся при этом полимеры характеризуются достаточно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.17$). Отличительными особенностями комплекса **2** являются, с одной стороны, его высокая каталитическая активность, а с другой — низкая стабильность. Так, в процессе синтеза полимера наблюдается изменение цвета реакционной смеси, что косвенно свидетельствует о наличии побочных процессов, приводящих к изменению состава катализатора и его разрушению. По мере роста конверсии скорость полимеризации ММА с участием комплекса **2** уменьшается, о чем свидетельствует наличие излома на кривой зависимости $\ln([M_0]/[M])$ от времени.

Исторически первым галогенсодержащим соединением, примененным в качестве инициатора процесса ATRP, был четыреххлористый углерод. В более поздних работах было предложено использовать другие соединения, содержащие лабильную связь углерод–галоген, в том числе α -галогенкарбонильные соединения,³⁵ алкиларилгалогениды,³⁸ производные сульфилхлорида⁴² и прочие.^{22, 43} Ниже перечислены органические соединения, наиболее часто используемые в качестве инициаторов: Cl_3CX ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{Ac}$), $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$); $\text{MeCH}(\text{Ph})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); $\text{MeCH}(\text{CONMe}_2)\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$); $\text{Me}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2-\text{CMe}(\text{CO}_2\text{Me})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$); $\text{Me}_2\text{C}(\text{CONMe}_2)\text{Br}$; $\text{Me}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$); $\text{PhC}(\text{O})\text{CHClX}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$).

Следует отметить, что структура инициатора оказывает существенное влияние на начальную стадию полимеризации, поскольку она определяет скорость зарождения макроради-

калов и тем самым во многом определяет ширину молекулярно-массового распределения.

Наиболее узкодисперсные полимеры получают при использовании в качестве инициаторов соединений, строение которых идентично строению «спящих» полимерных цепей. В этом случае иницирование происходит быстро, что позволяет всем полимерным цепям расти одновременно. Отдельную группу составляют полифункциональные инициаторы, позволяющие получать звездообразные полимеры.^{44, 45}

Вторым важным фактором, оказывающим влияние на молекулярно-массовое распределение образцов, является природа атома галогена, обратимо переносимого на металлокомплексный катализатор. При использовании бромсодержащих инициаторов контроль над молекулярно-массовым распределением полимеров осуществляется лучше, чем при использовании их хлорсодержащих аналогов.^{43, 46} Вероятно, это связано с различием в энергиях связей углерод–галоген, что сказывается на эффективности протекания реакции ATRP (см. схему 3).

Введение в полимеризационную систему стабильных радикалов, таких как 1,1-дифенилпикригидразил, гальвин-оксил, 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксил (ТЕМПО),^{18, 37} приводит к полному ингибированию процесса полимеризации. В то же время присутствие в системе протонных соединений, например воды или метилового спирта, в количествах, соизмеримых с концентрацией катализатора, не влияет на характер протекания процесса.³⁷ Более того, комплекс **1** оказался весьма эффективным при проведении суспензионной полимеризации ММА в водных и спиртовых средах.⁴⁷ Приведенные факты свидетельствуют о радикальном механизме полимеризации.

Компоненты иницирующей системы алкилгалогенид–комплекс рутения–кислота Льюиса, как правило, не оказывают влияния на стереорегулярность образующихся макромолекул. В большинстве случаев полимер, полученный с использованием этой системы, характеризуется такой же вероятностью образования синдио-, изо- и атактических последовательностей звеньев, что и полимер, синтезированный в присутствии обычного радикального инициатора.¹⁸

Процесс полимеризации по механизму ATRP сопровождается ростом молекулярной массы полимера и снижением коэффициента полидисперсности с увеличением конверсии, что свидетельствует о контролируемом характере процесса. Введение в полимеризационную систему свежей порции мономера приводит к возобновлению полимеризации и дальнейшему росту молекулярной массы полимеров без дополнительного введения катализатора.^{18, 36, 38–41, 47–51}

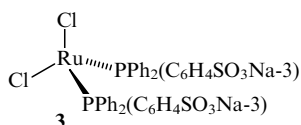
Отличительной особенностью контролируемой радикальной полимеризации ММА в присутствии соединений рутения является тот факт, что выделенные и очищенные от остатков катализатора полимеры не теряют своей активности и могут выступать в качестве макроинициаторов полимеризации ММА. Так, при добавлении ММА в раствор такого полимера наблюдаются дальнейший рост молекулярной массы последнего и снижение коэффициента полидисперсности.³⁷

Описанные выше иницирующие системы могут быть использованы и для синтеза ди- и три-блок-сополимеров ММА с бутилакрилатом (БА) (например, сополимеров ММА-БА, ММА-БА-ММА (см.³⁶)) и другими мономерами. Интересные результаты получены при иницировании сополимеризации ММА со стиролом системами на основе комплекса **1**.³⁸ Установлено, что комплекс рутения **1** не влияет на относительные активности этих мономеров. С увеличением

степени превращения наблюдается рост молекулярной массы сополимера, при этом молекулярно-массовое распределение образцов остается достаточно узким. Процесс полимеризации возобновляется после каждого введения новой порции мономеров,³⁸ что служит убедительным доказательством протекания процесса в режиме «живых» цепей.

Рассматриваемые иницирующие системы оказались эффективными не только в синтезе полиметилметакрилата и сополимеров на основе ММА (например, при проведении сополимеризации производных акриламида с ММА), но и в синтезе поли(*N,N*-диметилакриламида) — полимера, который ранее не удавалось получить по «псевдоживому» механизму в присутствии соединений переходных металлов.⁴⁰

Соединения рутения с фосфиновыми лигандами, в том числе комплекс **1**, были использованы и при синтезе водорастворимого поли(2-гидроксиэтилметакрилата) в метанольном растворе.⁴⁹ Однако вследствие малой растворимости комплекса **1** в метаноле полимеризация имела гетерогенный характер, что обусловило получение полимеров, характеризующихся относительно широким молекулярно-массовым распределением. В то же время использование в качестве катализатора водорастворимого аналога фосфинового комплекса **1** — соединения **3**, содержащего в составе фосфинового лиганда полярные сульфогруппы, позволило обеспечить необходимую гомогенность системы и тем самым дало возможность получить узкодисперсный поли(2-гидроксиэтилметакрилат), а также блок-сополимеры на его основе.⁵⁰

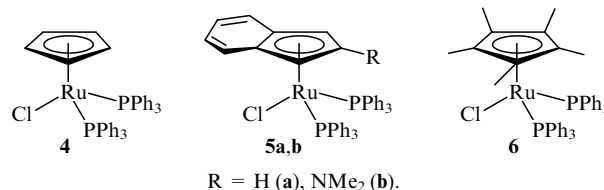


Сополимеризация метилметакрилата со стиролом в присутствии рассмотренных выше фосфиновых комплексов рутения протекает с низкой по сравнению с классической радикальной полимеризацией скоростью. Времена достижения 80–90%-ной степени превращения составляют 80–100 ч. В более поздних работах (см., например, работу⁵¹) установлено, что введение в полимеризат добавок аминов приводит к существенному увеличению скорости полимеризации, причем в ряде случаев амины (основания Льюиса) оказались более эффективными сокатализаторами, чем алкоколяты алюминия. Образовавшиеся в присутствии аминов полимеры характеризуются узким молекулярно-массовым распределением. При использовании гидроксилсодержащих аминов степень контроля процесса полимеризации определяется как числом заместителей у атома азота, так и длиной углеродной цепи, разделяющей гидроксильную и аминогруппы.⁵² «Живой» характер процесса полимеризации в присутствии аминов подтверждается его реиницированием при введении новой порции мономера. Конкретный механизм активирующего влияния аминов не установлен. Вероятно, в процессе полимеризации амины взаимодействуют с рутениевым комплексом, переводя его в более активную каталитическую форму.

2. Полусэндвичевые комплексы рутения

Среди широкого круга лигандов, способных образовывать координационные связи с атомами тяжелых металлов, особое место занимают ароматические системы, в частности бензол, цикlopentadiенильный анион и его производные, а

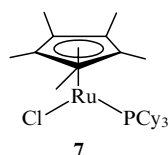
также их аналоги. Существенными особенностями указанных молекул, отличающими их от лигандов другого типа, являются достаточно прочная связь с центральным атомом металла, а также сильно выраженный донорный характер этой связи.⁵³ К настоящему времени известен целый ряд работ, посвященных исследованию каталитической активности полусэндвичевых комплексных соединений рутения в процессах полимеризации виниловых мономеров.^{50, 53–59} Наиболее изученными из них являются комплексы **4–6**, содержащие в своем составе цикlopentadiенильный (Cp), инденильный (Ind) и пентаметилциклопентадиенильный (Cp*) лиганды.



Из представленных выше комплексов особенно активным в полимеризационных процессах является комплекс **5a**, содержащий в координационной сфере атома металла инденильный лиганд. Полимеризация ММА в его присутствии протекает достаточно активно даже без введения добавок алкоколятов алюминия, приводя к узкодисперсным образцам ($M_w/M_n = 1.15$). Введение алкоколятов алюминия улучшает молекулярно-массовые характеристики образцов.⁵⁴ Соединение **5a** превосходит по своей активности трифенилфосфиновые комплексы рутения и при полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата.⁵⁰

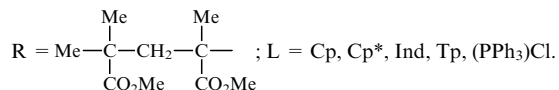
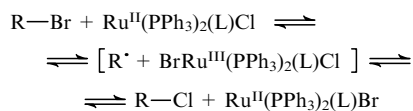
Сравнение результатов полимеризации ММА, стирола и метилакрилата (МА) с использованием в качестве инициатора димера $N(MMA)_2Cl$, а в качестве активатора $Al(OPr^i)_3$, проведенной в присутствии изoelekтронных комплексов **5a** и **6**, показало, что инденильные производные рутения обеспечивают более высокую скорость полимеризации, а пентаметилциклопентадиенильные — более узкое молекулярно-массовое распределение (ММР), особенно в случае стирола и МА. Коэффициенты полидисперсности (M_w/M_n) синтезированных в присутствии комплексов **5a** и **6** полимеров равны соответственно 2.28 и 1.23 для МА и 1.88 и 1.07 для стирола.^{55, 56}

Интересные результаты получены при полимеризации ММА в присутствии 16-электронного комплекса **7**, содержащего в качестве лиганда трициклогексилфосфин (PCy_3).⁵⁶



Соединение **7** обладает гораздо более высокой каталитической активностью, чем комплекс **5a**. В его присутствии процесс протекает значительно быстрее даже при более низкой температуре, а полученный при этом полиметилметакрилат характеризуется узким ММР ($M_w/M_n = 1.11$). Не исключено, что столь высокая активность металлокомплекса **7** может быть обусловлена наличием вакантного координационного места у атома рутения благодаря отсутствию одного из лигандов. Следует отметить, что полимеризация стирола и МА в присутствии этого комплекса имеет неконтролируемый характер.

Представляют интерес результаты сравнительного анализа каталитической активности комплексов рутения $\text{LRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ с цикlopentadiенильным (**4**), инденильным (**5a**), пентаметилциклопентадиенильным (**6**), гидридотрис(1-пиразолил)боратным (Trp) лигандами и $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (**1**) в реакции полимеризации MMA, а также в реакции обмена атомов галогена с инициатором $\text{Me}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})(\text{CO}_2\text{Me})\text{Br}$, протекающей по схеме 5.⁵⁵

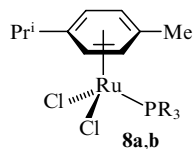


Установлено, что каталитическая активность соединений рутения **4–6** связана с окислительно-восстановительным потенциалом перехода $\text{Ru}(\text{II}) \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{III})$, вероятность которого, в свою очередь, зависит от электронодонорной способности лиганда L. При этом снижение окислительно-восстановительного потенциала ведет к увеличению скорости перехода между активным и спящим состояниями цепи и, как следствие, к росту молекулярной массы полимера и сужению молекулярно-массового распределения. Однако четкая зависимость между электрохимическими характеристиками катализаторов и их активностью наблюдается лишь для аналогичных по структуре комплексных соединений рутения, а именно, для комплексов **4–6**. Так, окислительно-восстановительные потенциалы этих комплексов уменьшаются в ряду **4** > **5a** > **6**, соответственно, активность комплексов в реакции обмена атомов галогена с инициатором увеличивается в ряду **4** < **5a** < **6**.

Высокая активность комплекса рутения с инденильным лигандом (**5a**) может быть объяснена сильно выраженным донорным характером этого лиганда и его способностью переходить из η^5 - в η^3 -координированное состояние, освобождая при этом координационное место у атома рутения.⁵⁴ Скорость контролируемого синтеза полиметилметакрилата в присутствии комплекса **5a** можно существенно увеличить, добавив в полимеризационную систему *n*-бутиламин.⁵⁷

Введение в инденильный лиганд донорной диметиламиногруппы также увеличивает каталитическую активность комплекса рутения и повышает его эффективность в процессе полимеризации с переносом атома. Так, в присутствии соединения **5b** удалось получить полиметилметакрилат с $M_w/M_n = 1.07$, что является одним из лучших результатов для контролируемой радикальной полимеризации указанного мономера.⁵³ Электрохимические исследования комплексов рутения с инденильными лигандами показали, что введение донорного заместителя в цикlopentadiенильное кольцо этого лиганда приводит к снижению окислительно-восстановительного потенциала комплекса, что подтверждает наличие корреляционной зависимости между окислительно-восстановительными потенциалами близких по строению соединений и их активностью в реакции ATRP.⁵⁸

В ряду полусэндвичевых комплексов рутения на основе *n*-кумола наиболее эффективными катализаторами контролируемого синтеза полиметилметакрилата и полистирола являются металлокомплексы **8**, содержащие в своем составе достаточно объемные фосфиновые группы (трициклогексилфосфин, триизопропилфосфин и т.п.).^{60, 61}



R = Cy (**a**), Prⁱ (**b**).

Замена трициклогексилфосфинового лиганда в соединении **8a** на близкий по строению трициклогексиларсиновый приводит к эффективному катализатору процесса ATRP, в то время как введение трициклогексилстибинового лиганда приводит к комплексу, не обладающему каталитической активностью в реакции полимеризации.⁶¹

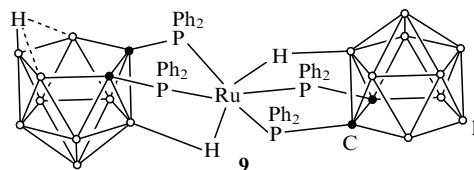
Авторы работы⁶² изучили активность соединения **8a** в контролируемой полимеризации с переносом атома, протекающей под действием микроволнового излучения. Результаты проведенного ими сравнительного анализа термического процесса и полимеризации в СВЧ-печи свидетельствуют об ускоряющем влиянии микроволнового излучения на процесс полимеризации.[†] Однако возрастание концентрации активных радикалов приводит к увеличению доли необратимого обрыва цепи в результате реакции диспропорционирования, а следовательно, к образованию полимеров с широким молекулярно-массовым распределением. Кроме того, воздействие микроволнового излучения на катализатор приводит к его деструкции в процессе полимеризации, что обуславливает остановку полимеризации на уровне 60%-ной конверсии.

Несмотря на то что полимеризацию по механизму ATRP можно формально рассматривать как распространение реакции Хараша на синтез высокомолекулярных соединений, тем не менее каталитическая активность одних и тех же соединений рутения в этих двух процессах может существенно различаться. Как было отмечено, среди соединений, имеющих строение, аналогичное комплексам **8a,b**, высокой эффективностью в процессе полимеризации виниловых мономеров обладают комплексы с основными объемными фосфинами. Интересно, что эти соединения практически неактивны в реакции Хараша. Напротив, соединения с менее основными и стерически незатрудненными лигандами неэффективны в процессе полимеризации, но весьма активно катализируют реакцию присоединения алкенов по Харашу.^{32, 60}

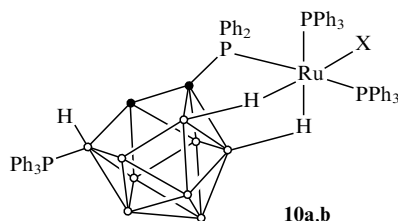
3. Карборановые комплексы рутения

Особую группу катализаторов реакции Хараша и процессов ATRP составляют комплексные соединения рутения, содержащие карборановые лиганды.

Впервые использовать соединения рутения, имеющие в своем составе карборановые лиганды, для контролируемого синтеза макромолекул предложили Демонсо и соавт.^{64–67}



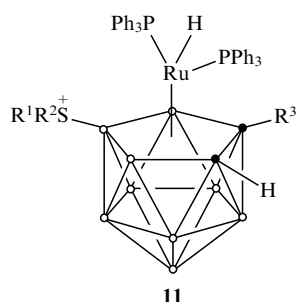
[†] Следует отметить, что микроволновое излучение также ускоряет и родственную ATRP реакцию Хараша, катализируемую соединениями рутения аналогичного строения.⁶³



X = H (a), Cl (b).

Они показали, что соединения **9** и **10**, содержащие в качестве лигандов однозарядные *нидо*-дифосфинокарборановые анионы, способны катализировать инициированную четыреххлористым углеродом полимеризацию ММА и стирола. Степень контроля полимеризации зависит от структуры комплекса и природы мономера: в одних и тех же условиях им удалось синтезировать относительно узкодисперсный полиметилметакрилат ($M_w/M_n = 1.25$), в то время как полученный ими полистирол отличался более широким молекулярно-массовым распределением.⁶⁴ Рутениевые катализаторы, содержащие карборановый лиганд, обладают высокой активностью. В ряде случаев с их использованием удается достаточно эффективно проводить контролируемый синтез макромолекул без дополнительного введения в систему кислот или оснований Льюиса.

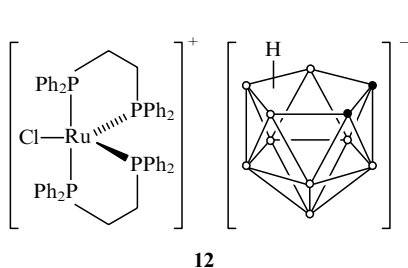
Другую группу рутенакарборановых катализаторов составляют соединения **11** с *клозо*-структурой, имеющие однозарядный серосодержащий заместитель. Карборановые фрагменты в таких соединениях изoeлектронны циклопентаденильному аниону.



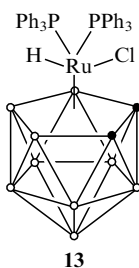
R ¹	R ²	R ³
Me	Me	H
Et	Et	H
Et	Ph	H
(CH ₂) ₄		H
Me	Me	Me
Et	Et	Me

Соединения **11** являются гораздо более активными катализаторами полимеризации стирола и БА, чем циклопентаденильные или инденильные производные рутения. В их присутствии полимеризация бутилакрилата протекает при относительно низких температурах (30°C). Недостатком рассматриваемых катализаторов является сравнительно слабый контроль молекулярно-массового распределения ($M_w/M_n > 1.5$).⁶⁵

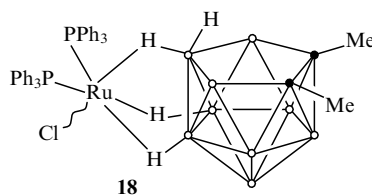
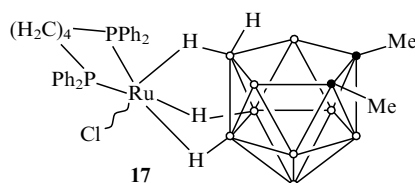
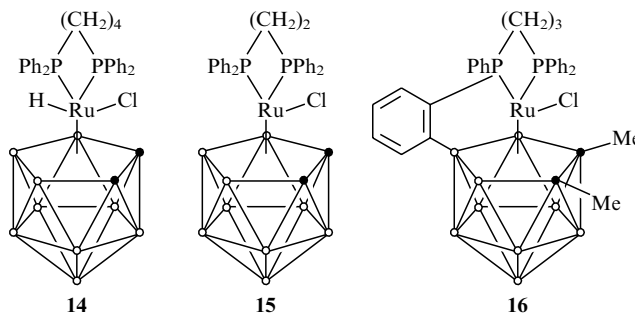
Эффективными катализаторами полимеризации ММА и стирола оказались классические карборановые комплексы рутения *клозо*- и *экзо-нидо*-строения (соединения **12**–**18**).^{68–72}



12



13



Показано, что рутенакарбораны **12**–**18** способны эффективно инициировать полимеризацию стирола и ММА. Структура карборановых комплексов рутения (*клозо*- или *экзо-нидо*-) оказывает существенное влияние на кинетические параметры полимеризации, а также на молекулярно-массовые характеристики синтезированных высокомолекулярных соединений. При полимеризации ММА в условиях ATRP наибольшая конверсия наблюдается при использовании диамагнитных *экзо-нидо*-комплексов **17** и **18**. Полимеры, синтезированные в их присутствии, характеризуются сравнительно высокими для процессов контролируемой полимеризации значениями среднечисленной (M_n) и средневесовой (M_w) молекулярных масс. Вместе с тем необходимо отметить, что полидисперсность образцов, синтезированных при участии указанных рутенакарборанов, достаточно высока ($M_w/M_n > 2$), что свидетельствует о невысокой степени контроля полимеризации метакриловых мономеров с использованием комплексов **17** и **18**.

При полимеризации стирола с участием комплексов **12**–**18** наиболее высокие значения молекулярной массы также наблюдались при использовании соединений **17** и **18**, но в этом случае синтезированные образцы характеризовались более низкими значениями коэффициентов полидисперсности ($M_w/M_n \ll 2$), чем образцы полиметилметакрилата.

Применение комплексов рутения **13**–**16**, имеющих *клозо*-строение, позволяет получать полимеры, обладающие гораздо более узким молекулярно-массовым распределением. Так, при использовании соединений **14** и **15** удалось синтезировать узкодисперсные полимеры как на основе ММА, так и на основе стирола (значения M_w/M_n лежат в интервале 1.23–1.25). Вместе с тем необходимо отметить, что молекулярные массы полимеров, синтезированных с использованием этих комплексов, были существенно ниже, чем у полимеров, полученных с использованием *экзо-нидо*-комплексов **17** и **18** или в присутствии обычных радикальных

инициаторов типа динитрила азобис(изомасляной) кислоты (ДАК) и пероксидов.[‡]

Установлено, что полимеризация MMA в присутствии комплекса **14** протекает равномерно вплоть до глубоких конверсий. Зависимость $\ln([M]_0/[M])$ от времени носит линейный характер. Это свидетельствует об отсутствии процессов необратимого обрыва цепи, что характерно для полимеризации, протекающей в режиме «живых» цепей.¹⁰ Молекулярная масса полимера также линейно растет с ростом конверсии. Кривые молекулярно-массового распределения унимодальны, а мода последовательно сдвигается в высокомолекулярную область с ростом конверсии.⁷⁰ Таким образом, процесс имеет все основные признаки полимеризации в режиме «живых» цепей.

На примере полимеризации стирола в присутствии указанных выше комплексов рутения **12–18** показано, что с повышением температуры скорость процесса увеличивается, время достижения предельной конверсии уменьшается, а молекулярная масса синтезируемого полимера снижается.⁷⁰

Полимеризация стирола в условиях Reverse ATRP с использованием исследуемых комплексов и ДАК в качестве инициатора менее эффективна, чем в условиях ATRP. Лучшие молекулярно-массовые характеристики наблюдались при проведении процесса Reverse ATRP с использованием карборановых комплексов рутения *клозо*-строения (соединений **14** и **15**), как и при получении полистирола по механизму ATRP.

Значения коэффициентов полидисперсности образцов полиметилметакрилата, синтезированных в условиях Reverse ATRP, несколько превышают аналогичные параметры полимеров, полученных по механизму ATRP. Вероятно, рост полидисперсности обусловлен протеканием в полимеризационной системе параллельно с «живым» процессом реакции неконтролируемого синтеза макромолекул за счет обычного радикального инициирования в результате термического распада ДАК.^{68–70}

Введение аминов приводит к существенному ускорению полимеризации MMA в присутствии рутенакарборанов, уменьшению времени достижения предельной конверсии и увеличению максимального выхода полимера. Это интересный и исключительно важный с практической точки зрения факт. Данная тенденция наблюдается при использовании как *клозо*-, так и *экзо-нидо*-рутенакарборанов. В частности, добавление *трет*-бутиламина — наиболее эффективной активизирующей азотсодержащей добавки — практически ко всем комплексам рутения привело к конверсии MMA, близкой к 100%, которая была достигнута менее чем за 2.5 ч.

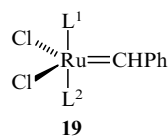
Следует особо отметить влияние аминов на полимеризацию MMA в присутствии 17-электронного комплекса рутения **15**. Так, в отсутствие аминов предельная конверсия MMA в присутствии комплекса **15** не превышала 40% даже через 200 ч после начала полимеризации, в то время как в присутствии аминов 100%-ная конверсия MMA достигалась за ~2 ч, при этом значение M_w/M_n не превышало 1.3.⁷²

Таким образом, карборановые комплексы рутения являются эффективными катализаторами контролируемого синтеза макромолекул как по механизму ATRP, так и по механизму Reverse ATRP. При этом лигандное окружение атома металла в комплексах оказывает более существенное

влияние на процесс полимеризации, чем его степень окисления и электронная конфигурация.

4. Комплексы рутения с карбеновыми лигандами

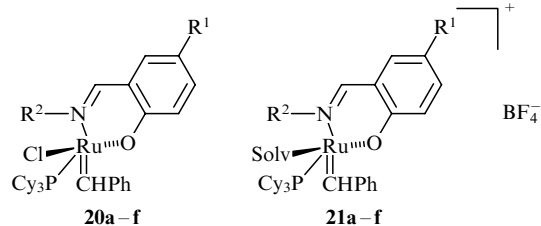
Соединения рутения зарекомендовали себя как эффективные катализаторы реакции метатезиса олефинов и полимеризации циклических олефинов по механизму раскрытия цикла.^{73–77} Катализаторами реакции метатезиса, как правило, являются комплексные соединения металлов с карбеновыми лигандами. Бельгийские исследователи показали, что карбеновые комплексы рутения типа **19** являются также эффективными катализаторами реакции Хараша и контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома.^{75–77}



$L^1 = L^2 = PPh_3, PCy_3, P(cyclo-C_5H_9)_3$ и др.

Такие катализаторы позволяют получать поли(мет)акрилаты с высоким выходом и узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n < 1.1$).

Карбеновые комплексы рутения **20** с салицилальдиминовыми лигандами были использованы в процессе контролируемой радикальной полимеризации МА, MMA и стирола.⁷⁸



Соединение	R ¹	R ²	Соединение	R ¹	R ²
a	H	Me	d	NO ₂	2,6-Me ₂ -4-BrC ₆ H ₂
b	NO ₂	Me	e	H	2,6-Pr ₂ C ₆ H ₃
c	H	2,6-Me ₂ -4-BrC ₆ H ₂	f	NO ₂	2,6-Pr ₂ C ₆ H ₃

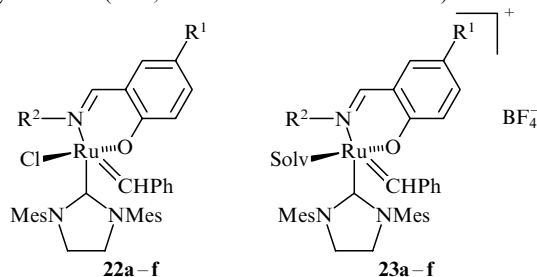
Установлено, что выход полимеров и их молекулярно-массовые характеристики зависят от строения катализатора, в частности от природы заместителей R¹ и R². Наиболее эффективным катализатором оказался комплекс **20d**. При проведении полимеризации МА, стирола и MMA в его присутствии в течение 17 ч удалось получить соответствующие полимеры с конверсиями 26, 88 и 28% и коэффициентами полидисперсности 1.28, 1.44 и 1.22 соответственно. По мере увеличения конверсии наблюдался линейный рост молекулярной массы полимеров и снижение коэффициентов полидисперсности. Необычным оказался тот факт, что возрастание активности катализатора приводило не только к увеличению скорости процесса, но и к росту степени контроля молекулярно-массового распределения.

Обработкой соединений **20a–f** тетрафторборатом серебра получены комплексы рутения ионного строения (соединения **21a–f**). Эти соединения оказались эффективными

[‡] Молекулярные массы полиакрилатов, полученных в обычных условиях, колеблются от нескольких сотен тысяч до миллионов, а их коэффициенты полидисперсности значительно больше 2.

катализаторами контролируемого синтеза полимеров в водно-толуольной эмульсии.⁷⁸ Проведение реакции в эмульсии с участием ионных соединений позволяет увеличить степень контроля над полимеризацией и повысить эффективность инициирования по сравнению с полимеризацией в растворе, однако скорость процесса при этом несколько снижается. Так, полимеризация МА, стирола и ММА в водно-толуольной эмульсии в течение 17 ч привела к соответствующим полимерам с коэффициентами полидисперсности 1.37, 1.48 и 1.34. Проведение процесса в толуоле способствует возрастанию конверсии и увеличению коэффициентов полидисперсности до 1.66, 1.71 и 1.46 соответственно.

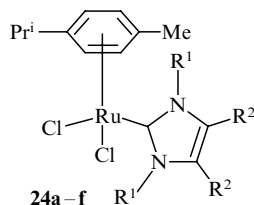
В результате дальнейших исследований в области разработки новых эффективных катализаторов контролируемой радикальной полимеризации на основе комплексов рутения было показано, что замена трициклогексилфосфинового лиганда в соединениях **20** и **21** на 1,3-димезитил-4,5-дигидроимидазол-2-илиденовый (N-гетероциклический карбеновый, NHC) лиганд (соединения **22**, **23**) способствует увеличению степени контроля над процессом полимеризации МА, стирола и ММА.⁷⁹ Так, при использовании комплекса **22d** вместо **20d** в процессе полимеризации этих мономеров выходы полиметакрилата, полистирола и полиметилметакрилата несколько уменьшались (24, 75 и 27% соответственно), однако коэффициенты полидисперсности улучшались (1.21, 1.25 и 1.18 соответственно).



Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂; R¹, R² — те же, что в соединениях **20** и **21**.

Синтезированные на основе соединений **22** ионные комплексы **23** также оказались более эффективными катализаторами при проведении полимеризации стирола, МА и ММА в водно-толуольной эмульсии, чем их трициклогексилфосфиновые аналоги.

К другой группе соединений рутения, способных эффективно катализировать реакции метатезиса и радикальную полимеризацию с переносом атома, относятся комплексы рутения **19** и **24a–f** с имидазол-2-илиденовыми карбеновыми лигандами.^{80–84}



Соединение	R ¹	R ²
a	Mes	Me
b	Mes	H
c	Mes	Cl
d	Cy	Me
e	Cy	H
f	Cy	Cl

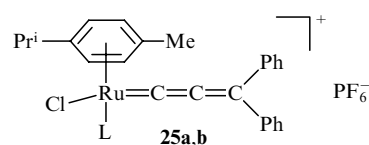
Наблюдаемый при полимеризации ММА и стирола с использованием этих металлокомплексов линейный рост молекулярной массы полимера с конверсией и прямолинейный ход зависимости $\ln([M_0]/[M])$ от времени служат косвен-

ными свидетельствами контролируемого § характера процесса. Однако протекающая параллельно реакция метатезиса, приводящая к образованию стилибена, является негативным фактором в плане контролируемого синтеза макромолекул. Кроме того, молекулярно-массовое распределение образцов, полученных с использованием комплексов **24**, является более широким ($M_w/M_n > 1.4$), чем ММР образцов, синтезированных в присутствии рассмотренных выше комплексов рутения с бензилиденовыми карбеновыми лигандами.

Стерические и электронные свойства катализаторов **24a–f**, обуславливающие их активность в процессе полимеризации с переносом атома, сильно зависят от строения и числа заместителей в гетероциклическом карбеновом лиганде, которые во многом определяют характер протекаемых реакций.⁸³ Наиболее эффективными катализаторами полимеризации ММА оказались соединения **24a–c**, содержащие мезитильные заместители при атомах азота, однако полимеризация стирола в присутствии этих комплексов сопровождается побочной реакцией метатезиса, приводящей к образованию стилибена, поэтому при полимеризации стирола более предпочтительными оказываются комплексы **24d–f** с циклогексильными заместителями при атомах азота. Интересно, что замена атомов хлора в комплексе **19** ($L^1 = L^2$ — 1,3-диизопропилимидазол-2-илиден) на атомы брома приводит к значительному снижению эффективности катализатора.⁸²

Выполненные методом циклической вольтамперометрии электрохимические исследования показали, что природа заместителей при атомах азота влияет не только на окислительно-восстановительный потенциал комплекса, но и на обратимость процесса присоединения атома галогена к атому рутения. Отсутствие обратимости приводит к обычной (неконтролируемой) радикальной полимеризации, инициированной окислительно-восстановительной реакцией, которая может происходить между компонентами исследуемой системы.

Среди других катализаторов, разработанных для осуществления реакции метатезиса и оказавшихся эффективными в катализе радикальной полимеризации с переносом атома, можно отметить катионные структуры **25** с алленовыми карбеновыми лигандами.⁸⁵



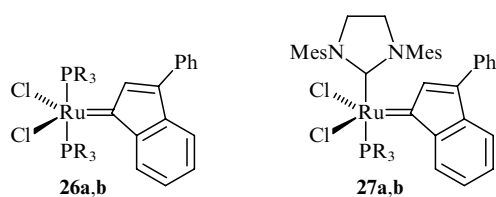
L — PCy₃ (**a**), 1,3-димезитил-4,5-дигидроимидазол-2-илиден (NHC) (**b**).

Соединения **25** показали высокую активность в синтезе широкого круга полимеров: полиметилметакрилата, полиметилакрилата, полистирола, полибутилакрилата и полиизобутилметакрилата. Катализируемая комплексами **25** полимеризация стирола в толуольном растворе приводит к полимерам с очень низкой полидисперсностью ($M_w/M_n = 1.14$). Благодаря ионному строению рассматри-

§ Следует отметить, что при полимеризации винилацетата и БА в присутствии катализаторов **19** с имидазол-2-илиденовыми лигандами процесс носит неконтролируемый характер и приводит к получению полимеров с относительно широким ММР ($M_w/M_n > 2$).⁸²

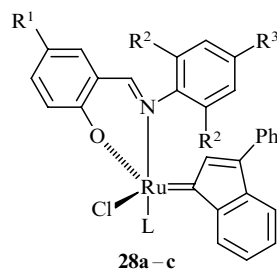
ваемые системы оказались эффективными и при проведении полимеризации в эмульсии. И хотя скорость эмульсионной полимеризации с участием комплексов **25** увеличивалась, однако молекулярно-массовое распределение образцов уширялось, а также снижалась эффективность инициирования. Контролируемый характер процесса полимеризации в присутствии соединений **25** подтверждается линейным характером зависимостей молекулярной массы и $\ln([M_0]/[M])$ от времени и возможностью осуществления пост-полимеризации. Однако при проведении пост-полимеризации наблюдается небольшое уширение кривых ММР синтезированных образцов.

Еще одним классом координационных соединений рутения с карбеновыми лигандами, используемых в качестве катализаторов реакции Хараша и контролируемой радикальной полимеризации по механизму ATRP, являются комплексы **26–28** с инденилиденовыми лигандами.^{86, 87}



R = Ph (a), Cy (b).

R = Ph (a), Cy (b).

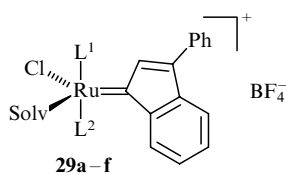


Соединение 28	L	R ¹	R ²	R ³
a	PCy ₃	NO ₂	Me	Br
b	NHC	NO ₂	Me	Br
c	PCy ₃	H	Pr ⁱ	H

Так, в присутствии катализатора **28a** удалось получить образцы полистирола и полиметилметакрилата с коэффициентами полидисперсности 1.12 и 1.19 соответственно. Перспективным в плане синтеза узкодисперсных полимеров оказался также комплекс **28b**, содержащий в своей структуре одновременно N,O-хелатный (салицилальдиминный) и N-гетероциклический карбеновый лиганды.

Для всех предложенных катализаторов кинетические зависимости процесса полимеризации подчиняются уравнениям для реакции первого порядка. При этом наблюдается линейный рост молекулярной массы полимеров с конверсией, что подтверждает контролируемый характер процесса.

Установлено, что активность каталитических систем **26–28** возрастает при их переводе в катионные комплексы **29** в результате обработки тетрафторборатом серебра.

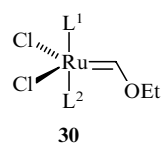


Соединение 29	L ¹	L ²
a	PPh ₃	PPh ₃
b	PCy ₃	PCy ₃
c	NHC	PPh ₃
d	NHC	PCy ₃
e	N,O-лиганд ^a	PCy ₃
f	N,O-лиганд ^a	NHC

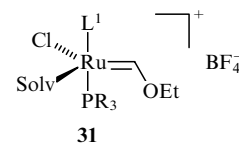
^a *o*-OC₆H₃O(R¹)CH=CH–C₆H₂R₂²R³.

Ионная природа позволяет использовать получающиеся *in situ* комплексы как при проведении полимеризации в толуольном растворе, так и в водно-толуольной эмульсии. Замена толуола на водно-толуольную эмульсию приводит к существенному увеличению скорости полимеризации, однако снижает степень контроля процесса.

Показано, что природа винилиденового фрагмента оказывает значительное воздействие на эффективность катализатора. Так, замена инденилиденового лиганда в комплексах **26–28** на этоксиметилиденовый (комплексы **30**) приводит к увеличению скорости процесса ATRP. Синтезированные на основе комплексов **30** ионные комплексы **31** позволяют проводить полимеризацию MMA в водно-органических средах с высокой скоростью и высокой степенью контроля.



30



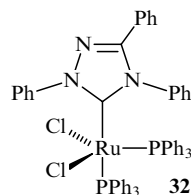
31

L¹ = PPh₃, PCy₃, NHC; L² = PPh₃, PCy₃, N,O-хелатный лиганд; R = Ph, Cy.

Примечательно, что в ряде случаев макромолекулы, полученные методом эмульсионной полимеризации, имеют более узкое молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n = 1.11$),⁸⁶ чем образцы, синтезированные при проведении полимеризации в растворе.

Выше отмечалось, что активность рутениевых катализаторов с карборановыми лигандами в процессах ATRP может быть существенно увеличена при введении добавок аминов в полимеризат. Аналогичная ситуация наблюдается и для катализаторов с винилиденовыми и алленовыми фрагментами.^{85–88} Проведение полимеризации MMA в присутствии комплексов **25–27** и ди(*n*-бутил)амин приводит к ускорению полимеризации, однако при этом происходит некоторое уширение молекулярно-массового распределения.^{85, 86}

В работе⁸⁹ исследовано влияние строения вводимых аминов на полимеризацию MMA, катализируемую комплексом **32** с триазольным карбеновым лигандом.



32

Следует отметить, что соединение **32** обладает низкой каталитической активностью, которая существенно возрастает при введении аминов. Наиболее эффективной добавкой, позволяющей получать узкодисперсные полимеры, оказался *n*-бутиламин. Отмечено, что увеличение концентрации последнего относительно концентрации рутениевого комплекса приводит к увеличению коэффициента полидисперсности синтезированных полимеров (от 1.08 до 1.40). Добавление ди(*n*-бутил)амин к комплексу **32** оказалось менее эффективным, а триэтиламин не оказывал ускоряющего действия на процесс полимеризации виниловых мономеров в присутствии указанных выше комплексов рутения.⁸⁹ Таким образом, первичные амины являются более эффективными активирующими добавками к металлокомплексам с карбеновыми лигандами, чем вторичные и третичные амины.

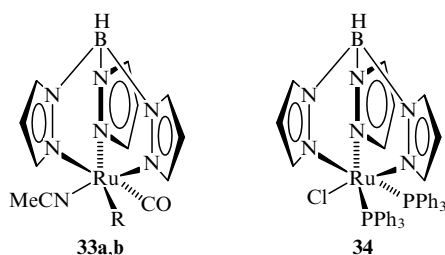
В целом природа наблюдаемого ускорения полимеризации MMA и стирола, катализируемой соединениями рутения в присутствии аминов, окончательно не установлена. Не

исключено, что ускорение связано с образованием новых, более активных катализаторов за счет внедрения амина в координационную сферу атома рутения непосредственно в реакционной системе. Кроме того, рост каталитической активности комплексов рутения в процессе полимеризации в присутствии аминов может быть обусловлен реакцией передачи цепи благодаря наличию подвижных атомов водорода у атома азота. Однако низкая концентрация аминов и уширение ММР образцов с ее увеличением⁸⁹ несколько не согласуются с этим предположением.

5. Другие соединения рутения в катализе полимеризационных процессов

а. Трис(пиразолил)боратные комплексы рутения

Как указывалось выше, лигандное окружение атома рутения является ключевым фактором, определяющим активность комплексов рутения в катализе полимеризационных процессов. В этой связи особый интерес представляют результаты, приведенные в работе⁹⁰, авторы которой осуществили синтез полистирола и полиметилметакрилата в присутствии комплексов рутения с гидридотрис(пиразолил)борат-анионом (соединения **33a,b**), являющимся изоэлектронным лигандом по отношению к циклопентадиенил-аниону. Полимеризация стирола и ММА в присутствии комплексов **33** протекала даже без введения алкилгалогенидов, что говорит о том, что данные комплексы сами выступают в качестве инициаторов процесса полимеризации. Однако полученные полимеры характеризовались относительно широким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n > 1.5$). При этом, как и следовало ожидать, не наблюдалось линейного роста среднечисленной молекулярной массы с конверсией, что свидетельствует о низкой степени контроля полимеризации. Авторы работы⁹⁰ предполагают, что при использовании комплексов рутения **33a,b** могут параллельно протекать сразу два процесса: радикальная и координационная полимеризации.

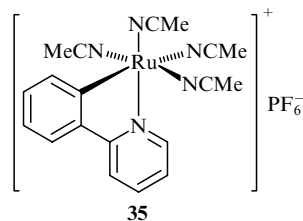


R = CO (a), Me (b).

В отличие от комплексов **33** комплекс **34** с тем же гидридотрис(пиразолил)боратным лигандом оказался эффективным катализатором полимеризации по механизму с переносом атома. В его присутствии удалось получить узкодисперсный полиметилметакрилат ($M_w/M_n = 1.13$). При этом скорость реакции была выше, чем при использовании циклопентадиенильных производных рутения **4–6**, описанных выше.⁵⁵

б. Комплексы рутения с ацетонитрильными лигандами

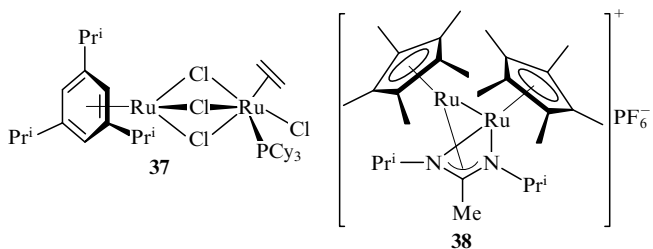
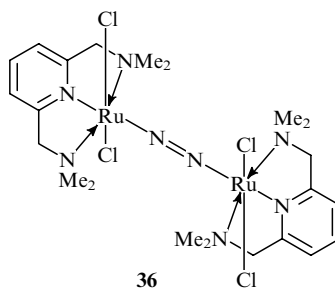
Группой мексиканских исследователей⁹¹ было предложено использовать в качестве катализатора полимеризации ММА, стирола и БА катионный комплекс рутения **35**, в котором атом Ru входит в состав пятичленного цикла.



Соединение **35** проявляло достаточно высокую каталитическую активность лишь в присутствии алкогелятов алюминия, при этом процесс, хотя и носил радикальный характер (наблюдалось ингибирование процесса при введении ТЕМПО), не являлся «живым», о чем свидетельствовало достаточно широкое ММР. Однако введение в систему третьего компонента — хлорида олова — позволило перевести процесс в ранг «живой» полимеризации с переносом атома. Следует отметить, что и в этом случае выход полимеров не превышал 70%, а относительно невысокие значения коэффициентов полидисперсности ($M_w/M_n < 2$) наблюдались лишь для образцов, выделенных на начальных степенях превращения.

в. Биядерные комплексы рутения

Интересными системами, способными катализировать полимеризацию виниловых мономеров по механизму АТРР, оказались биядерные комплексы рутения **36–38**.



В работе⁹² исследован процесс активации связи углерод–галоген в алкилгалогенидах под действием соединения **36**. Показано, что в условиях реакции комплекс **36** претерпевает распад с выбросом молекулы азота и образованием двух частиц, способных присоединять атом галогена за счет формирования вакантных координационных мест у атома металла. Введение в реакционную систему ММА привело к образованию полиметилметакрилата с $M_n/M_w \geq 1.5$.

Другим примером биядерного комплекса рутения, в присутствии которого можно осуществить контролируемый синтез полимеров, является соединение **37** (см.⁹³). Данный катализатор обладает более высокой каталитической активностью, чем комплекс **36**. В его присутствии полимеризация ММА, инициированная этил- α -бромизобутиратом, протекает уже при 35°C и приводит к полимерам с чрезвычайно узким ММР ($M_w/M_n < 1.15$). Следует отметить, что при про-

ведении полимеризации до высоких степеней превращения (с конверсией более 70%) на кривых ММР наблюдается появление второго пика в области высоких молекулярных масс. Комплекс **37** оказался эффективен и при полимеризации других эфиров метакриловой кислоты, в частности этил-, *трет*-бутил- и изоборнилметакрилатов.

Группой японских исследователей⁹⁴ для проведения радикальной полимеризации в режиме «живых» цепей было предложено использовать катионный биядерный комплекс рутения **38**. Авторы изучили каталитическую активность ряда моно- и биядерных рутениевых комплексов с пентаметилциклопентадиенильными лигандами в реакциях радикального присоединения и полимеризации с переносом атома, из которых в реакции полимеризации наиболее активным оказался катионный комплекс **38**. Комплекс **38** имеет вакантное координационное место для присоединения атома галогена инициатора, что делает его активным в процессе ATRP. В присутствии этого комплекса полимеризация MMA, инициированная этил- α -бромизобутиратом, протекает уже при 25°C и приводит к полимерам с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.2$). Контролируемый характер процесса подтверждается протеканием пост-полимеризации на полиметилметакрилатном макроинициаторе. Однако координационная ненасыщенность рассматриваемого комплекса, обуславливающая его высокую каталитическую активность, отрицательно сказывается на его устойчивости. В процессе работы катализатор **38** быстро распадается и теряет свою активность, что не позволяет получать образцы с конверсией более 50%.

6. Имобилизованные комплексы рутения

Одним из недостатков процессов ATRP, несколько ограничивающих их практическое применение, является необходимость отделения катализатора от полимера после окончания полимеризации. В этой связи перспективным направлением является использование рутениевых катализаторов, имобилизованных на твердом носителе. С одной стороны, это позволяет упростить процедуру выделения полимера, а с другой — открывает широкие возможности для регенерации катализатора. В работе⁹⁵ показана возможность использования рутениевого катализатора $[RuCl_2(p\text{-}Pr^iC_6H_4Me)_2]$, «пришитого» к поверхности силикагеля или к поверхности MCM-41, модифицированного $PPh_2[CH_2CH_2Si(OEt)_3]$, в процессе полимеризации различных акрилатов, метакрилатов и стирола. Показано, что в сравнимых условиях синтеза при применении гетерогенных катализаторов в ряде случаев наблюдаются более высокие степени превращения мономера. Однако полученные с использованием имобилизованных катализаторов полимеры характеризуются достаточно широким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.7$ (силикагель) и 2.8 (MCM-41) для полистирола и 1.8 (силикагель) и 2.3 (MCM-41) для полиметилметакрилата).

Другим интересным примером является проведенная британскими учеными полимеризация MMA, катализируемая соединением **1**, нанесенным на модифицированный аминами силикагель.⁹⁶ Примечательно, что в данном случае, как и при воздействии свободных аминов,⁵¹ наблюдается эффект ускорения полимеризации.

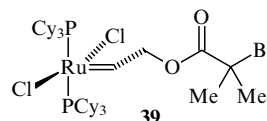
7. Синтез рутениевых катализаторов *in situ*

Существенным недостатком катализаторов реакции Хараши и процессов ATRP на основе соединений двухвалентного рутения является их низкая стабильность. Известно,⁹⁷ что при присоединении четыреххлористого углерода к стирулу вследствие протекания побочных реакций рекомбинации радикалов $\cdot CCl_3$ в системе происходит накопление каталитически неактивных аддуктов $Ru(III)-Cl$, что приводит к остановке процесса полимеризации. Установлено, что введение в реакционную смесь радикального инициатора (ДАК) позволяет существенно повысить эффективность рутениевых катализаторов. Радикальный инициатор является источником свободных радикалов, которые, взаимодействуя с комплексом рутения(III), восстанавливают его до двухвалентного состояния. Проведение реакции ATRP в присутствии радикального инициатора делает возможным использование в качестве предкатализаторов более доступных и устойчивых на воздухе соединений трехвалентного рутения, которые, взаимодействуя с радикалом, генерируют активные катализаторы $Ru(II)$ *in situ*.

8. Тандемный катализ

Возможность осуществления «тандемного катализа», т.е. возможность использования одного и того же катализатора для проведения двух и более реакций, выгодно отличает соединения рутения от известных систем на основе других переходных металлов. Так, Савамото с сотр.⁹⁸ показал возможность использования комплекса рутения $RuCl_2(PPh_3)_3$ (**1**) для получения полиметилметакрилата по механизму полимеризации с переносом атома и для последующей замены *in situ* терминального атома галогена на атом водорода. Существенным и важным с практической точки зрения достоинством тандемного катализа является тот факт, что он не требует очистки полимера от катализатора или введения новой его порции, а катализатор превращается из «полимеризационного» в «гидрирующий» непосредственно в реакционной среде (*in situ*).

Еще одним исключительно интересным рутениевым катализатором является соединение **39**, содержащее в своей структуре фрагмент радикального инициатора и способное одновременно катализировать как полимеризацию по механизму метатезиса с раскрытием цикла, так и радикальную полимеризацию с переносом атома.^{99, 100}



Использование катализатора **39** позволяет осуществить радикальную полимеризацию циклооктадиена по механизму метатезиса с раскрытием цикла, полимеризацию MMA по механизму ATRP и сополимеризацию MMA с циклооктадиеном в одном реакционном сосуде.⁹⁹ В дальнейшем можно провести гидрирование сополимера и получить его насыщенный аналог в присутствии того же рутениевого катализатора.⁹⁹ Подобным образом были получены блок-сополимеры на основе капролактона и полистирола.¹⁰¹

* * *

Японские исследователи^{102, 103} в присутствии комплекса рутения **6** осуществили синтез стереогradientных полимеров на основе гидроксизтилметакрилата. Особенностью строения таких полимеров является изменение стереореглярности вдоль длины полимерной цепи. Подобные водорастворимые полимерные материалы с контролируемой макромолекулярной архитектурой представляют особый интерес для медицины, например, они могут применяться при создании макромолекулярных биологически активных препаратов или для целенаправленной доставки лекарственных средств к пораженным тканям и органам.¹⁰⁴

В настоящее время известен ряд работ^{105–109}, в которых соединения рутения выступают не в качестве описанных выше катализаторов полимеризационных процессов, а выполняют несколько необычную для них функцию многофункциональных инициаторов полимеризации и применяются в сочетании с соединениями других металлов, например меди, никеля, цинка и т.п. Как правило, в таких комплексах атом рутения связан с несколькими хелатными азотсодержащими лигандами (например, с бипиридином и его производными) и образует хромофорную группу, которая входит в состав полимера и придает ему особые оптические свойства, в том числе вызывает люминесценцию.¹⁰⁶

IV. Заключение

Анализ литературных данных, обобщенных в табл. 1–3, свидетельствует о том, что в настоящее время соединения рутения являются одними из наиболее эффективных катализаторов процессов полимеризации широкого круга мономеров по механизму «живых» цепей. С их использованием удается получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением, а также новые материалы на основе gradientных и блок-сополимеров. Существенными достоинствами соединений рутения по сравнению с другими

катализаторами радикальной полимеризации с переносом атома являются их многофункциональность и способность выступать в качестве эффективных катализаторов сразу нескольких реакций (причем в ряде случаев протекающих одновременно). Это открывает широкие перспективы для их применения в синтезе новых классов полимерных материалов с уникальным комплексом свойств.

Несмотря на обилие экспериментального материала по использованию соединений рутения в катализе полимеризационных процессов, в настоящее время трудно провести четкую и однозначную корреляцию между их строением и каталитической активностью. Анализ экспериментального материала показывает, что эффективность металлокомплексного катализатора в реакции радикальной полимеризации с переносом атома и степень контроля над процессом полимеризации в его присутствии связаны с окислительно-восстановительным потенциалом комплекса: чем легче окисляется комплекс, тем выше его активность в синтезе макромолекул. Подтверждением этого является тот факт, что на сегодняшний день наиболее эффективными каталитическими системами являются полусэндвичевые комплексы с индольными и карборановыми лигандами, обладающие высокой электронодонорной способностью. В то же время эта зависимость не является однозначной и в ряде случаев справедлива только для сходных по строению соединений. Электронное окружение атома металла и его степень окисления оказывают меньшее влияние на эффективность комплекса рутения в полимеризационных процессах.

Интересным и важным с практической точки зрения эффектом, наблюдаемым при полимеризации в присутствии комплексов рутения, является существенное увеличение скорости процесса при введении в полимеризационную систему добавок аминов. Данная тенденция наблюдается фактически для всех типов комплексов рутения: циклопентадиенильных, карборановых, карбеновых и др. Механизм действия аминов до сих пор не установлен. Необходимо дальнейшее проведение исследований в данной области, в том числе с использо-

Таблица 1. Данные о полимеризации метилметакрилата, катализируемой комплексами рутения.

Катализатор (комплекс рутения) ^a	Инициатор	Активатор (сокатализатор)	Среда	T, °C	t, ч	Основные характеристики полимера			Ссыл- ки
						конверсия, %	M _n	M _w /M _n	
1	CCl ₃ Br	Без активатора	Вода	80	—	83	9600	1.42	47
	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	Al(OPr ⁱ) ₃	Толуол	80	23	> 90	9100	1.34	35
	CCl ₃ COMe	Al(OPr ⁱ) ₃	»	80	45	93	9400	1.17	35
	CCl ₄	MeAl(ODBP) ₂	»	60	4	88	5200	1.32	18
		Al(OPr ⁱ) ₃	»	80	60	> 90	6000	1.24	41
		Ti(OPr ⁱ) ₄	»	80	45	> 90	5200	1.19	41
		Sn(OPr ⁱ) ₄	»	80	10	> 90	5500	1.34	41
	CHCl ₂ COPh	Без активатора	Толуол – вода	80	48	89	112500	1.16	47
		Al(OPr ⁱ) ₃	Толуол	80	30	> 90	10400	1.15	35
	H(MMA) ₂ Cl	HO(CH ₂) ₂ NH ₂	»	60	23	91	15400	1.43	52
		HO(CH ₂) ₃ NH ₂	»	60	47	93	13100	1.35	52
		HO(CH ₂) ₄ NH ₂	»	60	34	96	10300	1.15	52
		HO(CH ₂) ₆ NH ₂	»	60	34	92	9400	1.16	52
		Et ₃ N	»	60	120	94	12900	1.14	52
		HO(CH ₂) ₂ NEt ₂	»	60	23	91	10800	1.23	52
		Bu ⁿ NH ₂	»	80	8	> 90	14300	1.75	51
		Bu ₂ ⁿ NH	»	80	20	> 90	13500	1.19	51
		Bu ₃ ⁿ N	»	80	50	> 90	10900	1.15	51
		Анилин	»	80	481	85	8800	1.34	51

Таблица 1 (окончание).

Катализатор (комплекс рутения) ^a	Инициатор	Активатор (сокатализатор)	Среда	T, °C	t, ч	Основные характеристики полимера			Ссыл- ки
						конверсия, %	M _n	M _w /M _n	
2	CHCl ₂ COPh	Без активатора	Толуол	30	306	95	14300	1.17	39
		»	»	60	54	90	14100	1.17	39
		»	»	80	47	80	11300	1.21	39
		Al(OPr ⁱ) ₃	»	60	40	90	14800	1.18	39
6	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	Al(OPr ⁱ) ₃	»	80	388	82	10300	1.45	56
	Me ₂ C(CO ₂ Et)I	Al(OPr ⁱ) ₃	»	80	290	51	8200	1.52	56
	H(MMA) ₂ Cl	Al(OPr ⁱ) ₃	»	80	365	94	10700	1.10	56
5a	CHCl ₂ COPh	Без активатора	»	100	35	92	10500	1.16	54
		Al(OPr ⁱ) ₃	»	100	18	90	10500	1.14	54
	H(MMA) ₂ Cl	Al(OPr ⁱ) ₃	»	80	51	90	9800	1.09	54
		Bu ₂ ⁿ NH	»	100	5	93	10800	1.17	57
		Bu ₃ ⁿ N	»	100	~ 10	> 90	10200	1.12	57
5b	H(MMA) ₂ Cl	Al(OPr ⁱ) ₃	»	80	16	91	11600	1.07	53
9	CCl ₄	Без активатора	»	85	16	8	4700	2.30	64
10a	CCl ₄	»	»	85	16	84	28000	1.25	64
12	CCl ₄	»	Мономер	80	110	71	29800	1.50	70
13	CCl ₄	»	»	80	45	88	36200	1.63	70
14	CCl ₄	»	»	80	110	83	26800	1.25	70
15	CCl ₄	»	»	80	200	39	17600	1.23	70
16	CCl ₄	»	»	80	114	70	41900	1.37	70
17	CCl ₄	»	»	80	9	74	104900	2.67	70
18	CCl ₄	»	»	80	80	98	51900	1.93	70
19	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	»	Толуол	85	16	95	66000	1.28	82
(L ¹ = L ² = PCy ₃)									
19 (L ¹ = PCy ₃ , L ² = NHC)	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	»	»	85	16	85	58000	1.35	82
20d	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	»	»	85	16	28	13000	1.22	78
22d	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	»	»	85	16	27	13300	1.18	79
23d	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	»	»	85	16	84	52000	1.52	79
			Толуол – вода	85	16	97	53000	1.33	79
24c	CCl ₄	»	Толуол	85	16	44	6000	1.40	80
25a	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	»	»	85	17	14	10000	1.35	85
		Bu ₂ ⁿ NH	»	85	17	90	51900	1.45	85
		H ₂ O	»	85	17	27	92700	1.78	85
26a	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	Без активатора	»	85	17	40	17000	1.23	86
27b	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	»	»	85	17	73	29400	1.21	86
28b	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	»	»	85	17	54	23500	1.19	86
29d	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	»	»	85	17	70	34300	1.21	86
			Толуол – вода	85	17	80	39300	1.45	86
30	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	»	Толуол	85	17	54	25900	1.20	86
(L ¹ = L ² = PPh ₃)									
31	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	»	»	85	17	46	29400	1.25	86
(L ¹ = L ² = PPh ₃)									
32	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	Pr ⁿ NH ₂	Толуол	85	5	27	28330	1.08	89
		Bu ₂ ⁿ NH	»	85	5	35	33700	1.46	89
34	H(MMA) ₂ Cl	Без активатора	»	80	100	> 90	10800	1.13	55
8	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	»	»	85	16	90	60500	1.10	77
35	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	Al(OPr ⁱ) ₃ – SnCl ₂	Мономер	80	4.5	23	58800	1.16	91
37	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	Без активатора	Толуол	35	96	95	38500	1.68	93
38	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	»	Мономер	40	10	32	29000	1.30	94
			1,2-Дихлорэтан	40	10	56	31000	2.20	94
			Толуол	40	10	26	47000	1.30	94
			Этилацетат	40	10	45	40000	1.80	94

^a Структуру комплексов рутения см. в тексте.

Таблица 2. Данные о полимеризации стирола, катализируемой комплексами рутения.

Катализатор (комплекс рутения) ^a	Инициатор	Активатор (сокатализатор)	Среда	T, °C	t, ч	Основные характеристики полимера			Ссыл- ки
						конверсия, %	M _n	M _w /M _n	
6	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	Al(OPr ⁱ) ₃	Толуол	100	163	90	10000	1.10	56
	Me ₂ C(CO ₂ Et)I	Al(OPr ⁱ) ₃	»	100	553	39	1400	1.56	56
	H(MMA) ₂ Cl	Al(OPr ⁱ) ₃	»	100	123	93	8900	1.09	56
5a	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	Al(OPr ⁱ) ₃	»	100	96	91	9800	1.15	54
	H(MMA) ₂ Cl	Al(OPr ⁱ) ₃	»	100	99	91	11000	1.88	53
5b	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	Al(OPr ⁱ) ₃	»	100	38	91	9000	1.22	53
	H(MMA) ₂ Cl	Al(OPr ⁱ) ₃	»	100	33	91	9600	1.26	53
9	CCl ₄	Без активатора	»	110	16	52	30000	1.75	64
10a	CCl ₄	»	»	110	16	61	28000	2.25	64
11	PhCH ₂ CH ₂ Br	»	»	110	16	40	3900	1.80	65
12	CCl ₄	»	Мономер	90	106	96	40000	1.39	70
13	CCl ₄	»	»	90	106	89	31900	1.52	70
14	CCl ₄	»	»	90	75	89	20700	1.62	70
15	CCl ₄	»	»	90	70	91	19600	1.57	70
16	CCl ₄	»	»	90	200	68	17100	1.37	70
17	CCl ₄	»	»	90	119	99	31400	1.44	70
18	CCl ₄	»	»	90	106	88	44300	1.74	70
19	PhCH ₂ CH ₂ Br	»	Толуол	110	16	61	29000	1.38	82
(L ¹ = L ² = PCy ₃)									
19 (L ¹ = PCy ₃ , L ² = NHC)	PhCH ₂ CH ₂ Br	»	»	110	16	48	22000	1.60	82
20d	PhCH ₂ CH ₂ Br	»	»	110	16	88	41000	1.44	78
22d	PhCH ₂ CH ₂ Br	»	»	110	16	75	37000	1.25	79
23d	PhCH ₂ CH ₂ Br	»	»	110	16	92	58000	1.60	79
24c	CCl ₄	»	Толуол – вода	110	16	99	54000	1.36	79
			Толуол	110	16	34	12000	1.25	80
25a	PhCH ₂ CH ₂ Br	»	»	110	17	27	15600	1.40	85
		Bu ₂ ⁿ NH	»	110	17	35	40400	1.53	85
		H ₂ O	»	110	17	61	63600	1.60	85
		Без активатора	»	110	—	48	19500	1.45	61
8	PhCH ₂ CH ₂ Br	Без активатора	»	110	—	48	19500	1.45	61
35	PhCH ₂ CH ₂ Br	Al(OPr ⁱ) ₃ – SnCl ₂	—	100	4	12	15400	1.18	91

Таблица 3. Данные о полимеризации некоторых акриловых и метакриловых мономеров в толуоле, с участием комплексов рутения.

Мономер ^a	Инициатор	Катализатор (комплекс рутения) ^b	Активатор (сокатализатор)	T, °C	t, ч	Основные характеристики полимера			Ссыл- ки
						конверсия, %	M _n	M _w /M _n	
БА	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	11	Без активатора	85	16	97	22800	1.70	65
		25a	»	85	17	33	24900	1.39	85
		36	Al(OPr ⁱ) ₃ – SnCl ₂	80	4	69	59200	1.56	91
БМА	CCl ₄	1	MeAl(ODBP) ₂	60	5	> 85	6900	1.54	36
		1	Al(OPr ⁱ) ₃	80	40	> 85	9600	1.25	36
ГЭМА ^c	CHCl ₂ COPh	3	Без активатора	80	8	90	22000	1.43	50
		1	»	80	8	84	23700	1.69	50
		5a	»	80	17	82	18100	1.58	50
	H(MMA) ₂ Cl	3	»	60	—	92	24600	1.70	50
		3	Bu ₃ ⁿ N	60	—	90	28300	1.51	50
ДМАА	CCl ₃ Br	1	Al(OPr ⁱ) ₃	60	17	92	11500	1.80	40
		1	Al(OPr ⁱ) ₃	80	6	91	12000	1.58	40
	MeCH(CONMe ₂) ₂ Br	1	Al(OPr ⁱ) ₃	80	10	91	9300	1.65	40
	MeCH(CONMe ₂) ₂ Cl	1	Al(OPr ⁱ) ₃	80	10	96	11400	2.68	40
ДЭАА	CCl ₃ Br	1	Al(OPr ⁱ) ₃	80	8	93	5500	1.59	40
иПAA	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	1	Al(OPr ⁱ) ₃	100	551	89	8100	2.60	40
иБМА	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	25a	Без активатора	85	17	17	13400	1.33	85

Таблица 3 (окончание).

Мономер ^a	Инициатор	Катализатор (комплекс рутения) ^b	Активатор (сокатализатор)	T, °C	t, ч	Основные характеристики полимера			Ссыл- ки
						конверсия, %	M _n	M _w /M _n	
иБРМА	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	37	Без активатора	35	96	89	40000	2.46	93
МА	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	6	Al(OPr ⁱ) ₃	80	27	97	13600	1.17	56
		5b	Al(OPr ⁱ) ₃	80	38	92	7700	1.47	53
		6	Al(OPr ⁱ) ₃	80	10	95	9900	1.17	56
		5b	Al(OPr ⁱ) ₃	80	61	95	9400	1.32	53
	H(MMA) ₂ Cl	6	Al(OPr ⁱ) ₃	80	166	96	10400	1.27	56
		5b	Al(OPr ⁱ) ₃	80	64	94	9600	2.33	53
	MeCH(CO ₂ Et)Br	20d	Без активатора	85	16	26	9500	1.28	78
		22d	»	85	16	24	9400	1.21	79
		23d	»	85	16	33	18300	1.55	79
				85 ^d	16 ^d	42 ^d	18800 ^d	1.32 ^d	79
		25a	»	85	17	40	19800	1.37	85
тБМА	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	37	»	35	96	88	47000	1.14	93
ЭМА	Me ₂ C(CO ₂ Et)Br	37	»	35	96	93	40500	1.15	93
	CCl ₄	1	MeAl(ODBP) ₂	60	5	> 95	7000	1.44	36
			Al(OPr ⁱ) ₃	80	40	> 95	7500	1.24	36

^a Приняты следующие сокращения: БМА — бутилметакрилат, иБМА — изобутилметакрилат, тБМА — *трет*-бутилметакрилат, ГЭМА — гидроксизтилметакрилат, иБРМА — изоборнилметакрилат, ДМАА — диметилакриламид, ДЭАА — диэтилакриламид, иПАА — изопропилакриламид, ЭМА — этилметакрилат. ^b Структуру комплексов рутения см. в тексте. ^c Полимеризацию проводили в метаноле. ^d Приведены данные, полученные при проведении полимеризации в водно-толуольной эмульсии.

ванием современных экспериментальных методов и квантово-химического моделирования, а также в области поиска новых перспективных лигандов для рутениевых катализаторов.

Другими не менее важными факторами, влияющими на активность рассматриваемых катализаторов, являются пространственные факторы, что наиболее наглядно проявляется на примере полимеризации (мет)акриловых мономеров в присутствии карборановых комплексов рутения.

Таким образом, выяснение взаимосвязей между строением и окислительно-восстановительным потенциалом металлокомплекса, с одной стороны, и его каталитической активностью, с другой, является важной задачей, решение которой даст ключ к целенаправленному поиску металлокомплексных катализаторов и выбору оптимальных условий для синтеза новых полимерных материалов, включая наноразмерные полимерные структуры.^{5, 110}

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00100).

Литература

1. K.Matyjaszewski, T.P.Davis. *Handbook of Radical Polymerization*. Wiley-Interscience, 2002
2. T.Otsu, A.Matsumoto. *Adv. Polym. Sci.*, **136**, 75 (1998)
3. C.J.Hawker, A.W.Bosman, E.Harth. *Chem. Rev.*, **101**, 3661 (2001)
4. W.A.Braunecker, K.Matyjaszewski. *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93 (2007)
5. A.C.Balazs, T.Emrick, T.P.Russel. *Science*, **314**, 1107 (2006)
6. Г.В.Королев, А.П.Марченко. *Успехи химии*, **69**, 447 (2000)
7. Д.Ф.Гришин, Л.Л.Семеньева. *Успехи химии*, **70**, 486 (2001)
8. М.Ю.Заремский, В.Б.Голубев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **43**, 1689 (2001)
9. А.В.Якиманский. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **47**, 1241 (2005)
10. A.Goto, T.Fukuda. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 329 (2004)
11. M.Szwarc. *Nature (London)*, **178**, 1168 (1956)
12. M.Szwarc, M.Levy, R.Milkovich. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656 (1956)
13. A.D.Jenkins, P.Kratochvil, R.F.T.Stepto, U.W.Suter. *Pure Appl. Chem.*, **68**, 2287 (1996)
14. С.С.Иванчев. *Радикальная полимеризация*. Химия, Ленинград, 1985
15. T.Otsu. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 2121 (2000)
16. J.Chiefari, Y.K.Chong, F.Ercol, J.Krstina, J.Jeffery, T.P.T.Le, R.T.A.Mayadunne, G.F.Meijis, C.L.Moad, G.Moad, E.Rizzardo, S.H.Thang. *Macromolecules*, **31**, 5559 (1998)
17. J.-S.Wang, K.Matyjaszewski. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995)
18. M.Kato, M.Kamigaito, M.Sawamoto, T.Higashimura. *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995)
19. R.Poli. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 5058 (2006)
20. R.T.A.Mayadunne, E.Rizzardo, J.Chiefari, Y.K.Chong, G.Moad, S.H.Thang. *Macromolecules*, **32**, 6977 (1999)
21. Y.K.Chong, T.P.T.Le, G.Moad, E.Rizzardo, S.H.Thang. *Macromolecules*, **32**, 2071 (1999)
22. M.Kamigaito, T.Ando, M.Sawamoto. *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001)
23. K.Matyjaszewski, J.Xia. *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001)
24. M.S.Kharasch, E.V.Jensen, W.H.Urry. *Science*, **102**, 128 (1945)
25. J.Xia, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **32**, 5199 (1999)
26. A.K.Nanda, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **36**, 599 (2003)
27. K.Matyjaszewski, A.K.Nanda, W.Tang. *Macromolecules*, **38**, 2015 (2005)
28. K.Matyjaszewski, M.Wei, J.Xia, N.E.McDermott. *Macromolecules*, **30**, 8161 (1997)
29. C.Grael, Ph.Dubois, R.Jerome, Ph.Teyssie. *Macromolecules*, **29**, 8576 (1996)
30. H.Uegaki, Y.Kotani, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **30**, 2249 (1997)

31. H.Matsumoto, T.Nakano, Y.Nagai. *Tetrahedron Lett.*, **14**, 5147 (1973)
32. A.Richel, A.Demonceau, A.F.Noels. *Tetrahedron Lett.*, **47**, 2077 (2006)
33. T.Naota, H.Takaya, S.-I.Murahashi. *Chem. Rev.*, **98**, 2599 (1998)
34. B.M.Trost, F.D.Toste, A.B.Pinkerton. *Chem. Rev.*, **101**, 2067 (2001)
35. T.Ando, M.Kato, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **29**, 1070 (1996)
36. Y.Kotani, M.Kato, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **29**, 6979 (1996)
37. T.Nishikawa, T.Ando, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **30**, 2244 (1997)
38. Y.Kotani, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **31**, 5582 (1998)
39. H.Takahashi, T.Ando, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **32**, 6461 (1999)
40. M.Senoo, Y.Kotani, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **32**, 8005 (1999)
41. T.Ando, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **33**, 6732 (2000)
42. M.Matsuyama, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **34**, 3585 (1996)
43. T.Ando, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Tetrahedron*, **53**, 15445 (1997)
44. J.Ueda, M.Matsuyama, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **31**, 557 (1998)
45. J.Ueda, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **31**, 6762 (1998)
46. T.Ando, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **33**, 2819 (2000)
47. T.Nishikawa, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **32**, 2204 (1999)
48. M.Senoo, Y.Kotani, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromol. Symp.*, **157**, 193 (2000)
49. K.Watanabe, T.Nishikawa, M.Matsuyama, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Polym. Prepr. Jpn.*, **46**, 148 (1997)
50. Y.Fuji, K.Watanabe, K.-Y.Baek, T.Ando, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 2055 (2002)
51. S.Hamasaki, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **35**, 2934 (2002)
52. T.Ando, C.Sawauchi, M.Ouchi, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 3597 (2003)
53. M.Kamigaito, Y.Watanabe, T.Ando, M.Sawamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9994 (2002)
54. H.Takahashi, T.Ando, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **32**, 3820 (1999)
55. T.Ando, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **33**, 5825 (2000)
56. Y.Watanabe, T.Ando, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **34**, 4370 (2001)
57. S.Hamasaki, C.Sawauchi, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 617 (2002)
58. W.A.Braunecker, W.C.Brown, B.C.Morelli, W.Tang, R.Poli, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **40**, 8576 (2007)
59. M.Ouchi, S.Tokuoka, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **41**, 518 (2008)
60. F.Simal, A.Demonceau, A.F.Noels. *Angew. Chem.*, **111**, 559 (1999)
61. F.Simal, S.Seibille, L.Hallet, A.Demonceau, A.F.Noels. *Macromol. Symp.*, **161**, 73 (2000)
62. S.Delfosse, Y.Borguet, L.Delaude, A.Demonceau. *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 492 (2007)
63. Y.Borguet, A.Richel, S.Delfosse, A.Leclerc, L.Delaude, A.Demonceau. *Tetrahedron Lett.*, **48**, 6334 (2007)
64. F.Simal, S.Seibille, A.Demonceau, A.F.Noels, R.Nuñez, M.Abad, F.Teixidor, C.Viñas. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 5347 (2000)
65. O.Tutusaus, S.Delfosse, F.Simal, A.Demonceau, A.F.Noels, R.Nuñez, C.Viñas, F.Teixidor. *Inorg. Chem. Commun.*, **5**, 941 (2002)
66. O.Tutusaus, S.Delfosse, A.Demonceau, A.F.Noels, C.Viñas, F.Teixidor. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 8421 (2003)
67. O.Tutusaus, C.Viñas, R.Nuñez, F.Teixidor, A.Demonceau, S.Delfosse, A.F.Noels, I.Mata, E.Molins. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11830 (2003)
68. Е.В.Колякина, И.Д.Гришин, Д.Н.Чередилин, Ф.М.Долгушин, И.Т.Чижевский, Д.Ф.Гришин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 85 (2006)
69. Д.Н.Чередилин, Ф.М.Долгушин, И.Д.Гришин, Е.В.Колякина, А.С.Никифоров, С.П.Солодовников, М.М.Ильин, В.А.Даванков, И.Т.Чижевский, Д.Ф.Гришин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1120 (2006)
70. И.Д.Гришин, Е.В.Колякина, Д.Н.Чередилин, И.Т.Чижевский, Д.Ф.Гришин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **49**, 1766 (2007)
71. Д.Ф.Гришин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **50**, 373 (2008)
72. I.D.Grishin. In *Proceedings of the Conference on Modern Problems of Polymer Science*. Saint-Petersburg, 2008. P. 19
73. C.W.Bielawski, R.H.Grubbs. *Progr. Polym. Sci.*, **32**, 1 (2007)
74. C.W.Bielawski. Ph.D. Thesis. California Institute of Technology Pasadena, California, 2003
75. R.Drozdak, B.Allaert, N.Ledoux, I.Dragutan, V.Dragutan, F.Verpoort. *Adv. Synth. Catal.*, **347**, 1721 (2005)
76. F.Simal, A.Demonceau, A.F.Noels. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 5689 (1999)
77. F.Simal, A.Demonceau, A.F.Noels. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 538 (1999)
78. B.de Clercq, F.Verpoort. *Macromolecules*, **35**, 8943 (2002)
79. B.de Clercq, F.Verpoort. *Polym. Bull.*, **50**, 153 (2003)
80. A.Richel, S.Delfosse, C.Cremasco, L.Delaude, A.Demonceau, A.F.Noels. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 6011 (2003)
81. F.Simal, D.Jan, L.Delaude, A.Demonceau, M.Spirlet, A.F.Noels. *Can. J. Chem.*, **79**, 529 (2001)
82. F.Simal, S.Delfosse, A.Demonceau, A.F.Noels, K.Denk, F.J.Kohl, T.Weskamp, W.A.Herrmann. *Chem. – Eur. J.*, **8**, 3047 (2002)
83. L.Delaude, S.Delfosse, A.Richel, A.Demonceau, A.F.Noels. *Chem. Commun.*, 1526 (2003)
84. B.de Clercq, F.Verpoort. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **180**, 67 (2002)
85. T.Opstal, F.Verpoort. *Polym. Bull.*, **50**, 17 (2003)
86. T.Opstal, F.Verpoort. *New J. Chem.*, **27**, 257 (2003)
87. T.Opstal, F.Verpoort. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 2876 (2003)
88. T.Opstal, K.Couchez, F.Verpoort. *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 393 (2003)
89. K.Melis, F.Verpoort. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **201**, 33 (2003)
90. B.N.Arrowood, M.Lail, T.B.Gunnore, P.D.Boyle. *Organometallics*, **22**, 4692 (2003)
91. F.D.Camancho, S.L.Morales, R.Le Lagadec, L.Alexandrova. *Macromol. Symp.*, **242**, 25 (2003)
92. I.del Rio, G.van Koten, M.Lutz, A.L.Spek. *Organometallics*, **19**, 361 (2000)
93. M.Haas, E.Solari, Q.T.Nguyen, S.Gautier, R.Scopelliti, K.Severin. *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 439 (2006)
94. Y.Motoyama, S.Hanada, S.Niibayashi, K.Shimamoto, N.Takaoka, H.Nagashima. *Tetrahedron*, **61**, 10216 (2005)
95. T.Opstal, K.Melis, F.Verpoort. *Catal. Lett.*, **74**, 155 (2001)
96. D.M.Haddleton, D.J.Duncalf, D.Kukulj, A.P.Radigue. *Macromolecules*, **32**, 4769 (1999)
97. L.Quebatte, K.Thommes, K.Severin. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7440 (2006)
98. T.Terashima, M.Ouchi, T.Ando, M.Sawamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11014 (2006)
99. C.W.Bielawski, J.Louie, R.H.Grubbs. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12872 (2000)
100. V.Dragutan, I.Dragutan. *J. Organomet. Chem.*, **691**, 5129 (2006)

101. A.A.Farah, N.Hall, S.Morin, W.J.Pietro. *Polymer*, **47**, 4282 (2006)
102. Y.Miura, T.Shibata, K.Satoh, M.Kamigaito, Y.Okamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 16026 (2006)
103. M.Kamigaito, K.Satoh. *Macromolecules*, **41**, 269 (2008)
104. K.L.Kiick. *Science*, **317**, 1182 (2007)
105. J.E.Collins, C.L.Fraser. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **39**, 571 (1998)
106. J.E.McAlvin, C.L.Fraser. *Macromolecules*, **32**, 6925 (1999)
107. R.M.Johnson, P.S.Corbin, C.Ng, C.L.Fraser. *Macromolecules*, **33**, 7404 (2000)
108. X.Wu, J.E.Collins, J.E.McAlvin, R.W.Cutts, C.L.Fraser. *Macromolecules*, **34**, 2812 (2001)
109. A.A.Farah, W.J.Pietro. *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 3813 (2004)
110. С.С.Иванчев, А.Н.Озерин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **48**, 1531 (2006)

RUTHENIUM COMPLEXES IN THE CONTROLLED SYNTHESIS OF MACROMOLECULES

I.D.Grishin, D.F.Grishin

*Research Institute of Chemistry, N.I.Lobachevsky Nizhnii Novgorod State University
23/5, Prosp. Gagarina, 603950 Nizhnii Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831)465–8162*

The use of ruthenium complexes in the catalysis of controlled radical polymerisation is considered. The main classes of ruthenium catalysts are described, the relationship between electronic and spatial structure of metal complexes and their efficiency in polymerisation is analysed. The attention is focused on the ways of increasing the catalytic activity of the systems based on ruthenium compounds in the controlled synthesis of macromolecules and analysis of the possibilities of synthesis of new polymeric materials with these catalysts.

Bibliography — 110 references.

Received 14th March 2008