

**КАРБОРАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ
В КОНТРОЛИРУЕМОМ СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ**

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 [1]. 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 металлсодержащих и металлоорганических соединений для регулирования радикальной полимеризации позволило существенно расширить возможности данного метода для получения гомо- и сополимеров с требуемыми свойствами [2]. Существенно продвинуться 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). Полимеризация по механизму с переносом атома относится к каталитическим процессам, ключевым звеном которых является металлокомплексный катализатор [3]. 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 [4]. Разработка новых эффективных катализаторов для контролируемого синтеза полимеров по 9 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. 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 металлакарборанов 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 молекулярномассовыми характеристиками.

Получен ряд новых карборановых комплексов рутения клозостроения с дифосфиновыми лигандами, способных эффективно катализировать протекание контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома [5]. Выявлены корреляции между строением рутена-карборановых комплексов, их устойчивостью и электрохимическими свойствами, а также активностью в полимеризационных процессах, протекающих по

механизму ATRP. Проанализирована зависимость между природой хелатного фосфинового лиганда в клозо-рутенакарборанах, их стабильностью и активностью в радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. На основе рутенакарборанов и аминов разработаны новые эффективные каталитические системы для контролируемой гомо- и сополимеризации виниловых мономеров, позволяющие проводить контролируемый синтез полимеров с высокими скоростями при использовании малых концентраций катализатора. Установлен механизм активирующего влияния аминов на процессы контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома, катализируемые рутенакарборанами. С использованием современных физических методов (РСА, ЭПР, ЯМР и др.) и квантовохимического моделирования изучено строение ряда промежуточных и конечных металлокарборановых продуктов модельных реакций, протекающих в условиях радикальной полимеризации; предложены схемы элементарных стадий процессов инициирования и синтеза макромолекул с их участием. Установлены корреляции между результатами исследования металлсодержащих соединений методами времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии и циклической вольтамперометрии. С использованием разработанных металлокомплексных каталитических систем получены функциональные сополимеры на основе метакриловых мономеров, потенциально применимые в качестве основы фоторезистивных композиций и универсальных присадок к гидроочищенным дизельным топливам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lamson, M. Synthesis of well-defined polyacrylonitrile by ICAR ATRP with low concentrations of catalyst / M. Lamson, M. Kopeć, H. Ding, M. Zhong, K. Matyjaszewski / *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2016. – V. 54. – № 13. – P. 1961–1968.
2. Konkolewicz, D. ICAR ATRP with ppm Cu catalyst in water / D. Konkolewicz, A.J.D. Magenau, S. E. Averick, A. Simakova, H. He, K. Matyjaszewski // *Macromolecules.* – 2012. – V. 45. – № 11. – P. 4461–4468.
3. Mukumoto, K. Iron-Based ICAR ATRP of styrene with ppm amounts of FeIII Br₃ and 1,1'-azobis(cyclohexanecarbonitrile) / K. Mukumoto, Y. Wang, K. Matyjaszewski // *ACS acro Lett.* – 2012. – V. 1. – № 5. – P. 599–602.
4. Zhang, Y. ATRP of methyl acrylate with metallic zinc, magnesium, and iron as reducing agents and supplemental activators / Y. Zhang, Y. Wang, K. Matyjaszewski // *Macromolecules.* – 2011. – V. 44. – № 4. – P. 683–685.
5. Agaguseynova M.M., Mikailova M.R., Formation of Ru nano-composites // *IVUZ “Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya”* - 2018. - v. 61. - № 3. - p. 45-50