

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

На правах рукописи



КНЯЗЕВА НАДЕЖДА АЛЕКСАНДРОВНА

**НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ КАРБОРАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ
РУТЕНИЯ И ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА**

1.4.7. – Высокомолекулярные соединения
(химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Гришин Иван Дмитриевич

Нижний Новгород – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1. Общие закономерности протекания контролируемой радикальной полимеризации	13
1.2. Контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)	22
1.2.1. Применение комплексов рутения в ATRP-процессах	31
1.3. Фотоконтролируемая радикальная полимеризация по механизму с переносом атома без использования металлических катализаторов	43
1.3.1. Использование производных фенотиазина и феноксазина в полимеризации по механизму Metal-Free ATRP	51
ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	60
2.1 Использование новых карборановых комплексов рутения(II) и (III) в контролируемой полимеризации MMA по механизму ATRP	60
2.1.1 Полимеризация MMA в присутствии систем на основе комплексов рутения(II) с бис(дифенилфосфино)бутановым и нитрильными лигандами ..	60
2.1.2. Полимеризация MMA в присутствии карборановых комплексов рутения, содержащих алкильные заместители в нижнем поясе дикарболлид-дианиона	65
2.1.3. Полимеризация MMA в присутствии комплексов рутения(II), содержащих бис(дифенилфосфино)этановый лиганд	76
2.1.4 Полимеризация MMA в присутствии карборановых комплексов рутения, содержащих хелатные дифосфиновые лиганды POP-типа	79
2.1.5. Полимеризация MMA в присутствии карборановых комплексов рутения, содержащих 1,2-бис(дифенилфосфино)бензол в качестве лиганда ..	91
2.1.6. Полимеризация MMA в присутствии карборановых комплексов рутения с тридентатными фосфиновыми лигандами	93

2.2. Фотоконтролируемая полимеризация виниловых мономеров в присутствии систем на основе арильных производных фенотиазина и феноксазина	97
2.2.1. Полимеризация метакриловых мономеров в присутствии 10-фенилфенотиазина.....	99
2.2.2. Полимеризация акрилонитрила в присутствии 10-фенилфенотиазина	112
2.2.3. Полимеризация MMA в присутствии 4-(10H-фенотиазин-10-ил)-N,N-дифениланилина	113
2.2.4. Полимеризация MMA в присутствии 10-фенилфеноксазина.....	118
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	122
3.1. Подготовка исходных веществ.....	122
3.1.1. Синтез этилен-бис(2-бромизообутирата)	122
3.1.2. Синтез органических катализаторов	123
3.1.2.1. Синтез 4-бром-N,N-дифениланилина	124
3.1.2.2. Синтез арильных производных фенотиазина и феноксазина	124
3.2. Методики проведения экспериментов.....	125
3.2.1. Полимеризация MMA по механизму ATRP.....	125
3.2.2. Полимеризация виниловых мономеров по механизму Metal-Free ATRP	126
3.2.3. Сополимеризация MMA и ГМА в условиях Metal-Free ATRP	126
3.2.4. Пост-полимеризация MMA в условиях Metal-Free ATRP	126
3.2.5. Синтез ПММА-б-ПГМА в условиях Metal-Free ATRP.....	127
3.3. Анализ органических соединений и полученных полимеров.....	127
3.3.1. Анализ кинетики полимеризации гравиметрическим методом	127
3.3.2. Определение молекулярно-массовых характеристик методом гелевой проникающей хроматографии	127
3.3.3. Анализ полимеров масс-спектрометрическим методом	128
3.3.4. Анализ сополимеров методом протонного магнитного резонанса.....	128
3.3.5. Исследование карборановых комплексов рутения методом циклической вольтамперометрии	129

ВЫВОДЫ	130
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	133

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Перспективным направлением развития современной химии высокомолекулярных соединений является разработка эффективных методов синтеза полимеров с заданным молекулярно-массовым распределением, составом и топологией. К таким методам относится радикальная полимеризация с переносом атома, известная как Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Катализаторами указанного процесса являются комплексные соединения переходных металлов, побочным эффектом использования которых является возможное присутствие в образцах следовых количеств тяжелых металлов. Устранение указанного недостатка, затрудняющего практическое применение процесса ATRP, является актуальной проблемой химии высокомолекулярных соединений. Возможными подходами к ее решению являются использование более активных катализаторов, способных катализировать процесс даже при введении в количестве миллионных долей, а также замена металлокомплексных катализаторов на их полностью органические аналоги. С учетом известной из литературы зависимости активности металлокомплексного соединения в процессе ATRP от донирующей способности лигандов, входящих в его состав, перспективными катализаторами процесса с переносом атома являются карборановые комплексы рутения. Важным достоинством указанного класса соединений является их высокая термическая стабильность в условиях полимеризации, что позволяет проводить процесс до глубоких конверсий и регенерировать катализатор после проведения полимеризации для повторного использования. Отказ от использования тяжелых металлов в пользу органических катализаторов и фотохимическая активация, характеризующая высокой энергоэффективностью, являются актуальными тенденциями развития современной органической химии. Перспективными органическими катализаторами процесса ATRP, исследованными в данной работе, являются арильные производные фенотиазина. В рамках данного исследования предложены новые каталитические системы для проведения

контролируемой радикальной полимеризации, отвечающие современным требованиям «зеленой» химии.

Степень разработанности темы исследования. Методология проведения контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома предложена в конце XX века в работах научных групп под руководством К. Matyjaszewski, M. Sawamoto, V. Percec. Несмотря на то, что к настоящему времени предложено множество каталитических систем для проведения полимеризации данного типа, их практическое применение в промышленных процессах осложняется недостаточной эффективностью, обуславливающей высокую себестоимость конечного продукта. Исследование возможности применения комплексов рутения в качестве катализаторов процесса ATRP было проведено в группах под руководством M. Sawamoto, A. Demonceau, а также в Нижегородском государственном университете. Предложенные ранее каталитические системы для проведения контролируемой полимеризации на основе карборановых комплексов рутения(III) позволяют проводить процесс при концентрации металлокомплексного катализатора на уровне 0.01 мол.%, однако характеризуются низкой скоростью процесса. Необходимо отметить, что полимеризация в присутствии рутенакарборанов, содержащих металл в степени окисления +2, до настоящего времени не была исследована.

Возможность проведения контролируемой радикальной полимеризации под действием органических катализаторов в условиях фотокатализа была предложена менее 10 лет назад в работах В.Р. Fors, С.Д. Hawker, G.M. Miyake. Эффективность известных систем является не высокой и в целом меньше, по сравнению с системами на основе металлокомплексов. Кроме того, большая часть работ посвящена исследованию полимеризации тестовых мономеров типа метилметакрилата, тогда как возможность полимеризации других мономеров и сополимеризации практически не исследована.

Цель работы заключалась в разработке перспективных каталитических систем на основе новых карборановых комплексов рутения и арильных

производных фенотиазина для проведения контролируемого синтеза гомо- и сополимеров, имеющих высокий потенциал практического применения.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучить особенности полимеризации метилметакрилата в присутствии недавно синтезированных карборановых комплексов рутения с хелатными фосфиновыми лигандами различного строения;
- установить закономерности протекания фотоконтролируемой гомополимеризации мономеров винилового ряда в присутствии производных фенотиазина с использованием различных моно- и бифункциональных инициаторов;
- исследовать возможность сополимеризации метакриловых мономеров в условиях фотоконтролируемого процесса по механизму с переносом атома в присутствии бифункционального инициатора.

Научная новизна работы. Предложены новые каталитические системы для контролируемой радикальной полимеризации на основе недавно синтезированных карборановых комплексов рутения(II), в том числе содержащих замещенные *нидо*-карборановые лиганды. Показана возможность проведения полимеризации в контролируемом режиме и выявлены наиболее эффективные катализаторы.

Впервые предложено использовать для проведения полимеризации метакриловых мономеров в условиях фотокатализируемых превращений бифункциональный инициатор – этилен-бис(2-бромизобутират). Показана его более высокая эффективность в контролируемом синтезе гомо- и сополимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками по сравнению с монофункциональными аналогами.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанные в данной работе методики проведения полимеризации являются перспективными для получения в контролируемом режиме макромолекул на основе широкого спектра мономеров. Достоинством предложенных систем, включающих бифункциональный инициатор, является потенциальная возможность получения

триблок-сополимеров, а также макромолекулярных объектов сложной архитектуры.

Представленная работа вносит вклад в развитие фундаментальных аспектов контролируемой радикальной полимеризации, в частности, в рамках концепции «зеленой химии», а также имеет прикладное значение в плане возможности синтеза (со)полимеров, используемых в областях промышленности, чувствительных к следовым количествам металла. В частности, получаемые образцы могут быть использованы для создания фоторезистивных композиций для микроэлектроники, а также для изготовления биосовместимых полимерных материалов в медицинских целях.

Объекты и методы исследования. В качестве катализаторов процессов полимеризации по механизму ATRP были выбраны новые комплексы рутения(II) и (III) на основе замещенного и незамещенного C_2B_9 -нидо-карборана, содержащие в своей структуре ди- и трифосфиновые лиганды различного строения. В качестве тестового мономера для апробации предложенных каталитических систем был использован метилметакрилат (ММА). Роль инициатора выполнял четыреххлористый углерод, восстановителя – изопропиламин.

Фотоконтролируемая радикальная полимеризация в условиях Metal-Free ATRP проводилась под действием органических катализаторов: 10-фенилфенотиазина (РТН), 4-(10*H*-фенотиазин-10-ил)-*N,N*-дифениланилина (PDPA), 10-фенилфеноксазина (POZ). В качестве инициаторов были использованы этил-2-бромозиобутират (EViB), этилен-бис(2-бромозиобутират) (2F-ViB), диэтил-2-бромоз-2-метилмалонат (dEBMM), 2-бромфенилуксусная кислота (BPA). В качестве виниловых мономеров применялись метилметакрилат (ММА), этилметакрилат (ЭМА), *трет*-бутилметакрилат (ТБМА), глицидилметакрилат (ГМА), изоборнилметакрилат (ИБМА) и акрилонитрил (АН).

Все вещества, необходимые для проведения полимеризации, были очищены и подготовлены согласно стандартным процедурам, применяемым в органической химии. Получение арильных производных фенотиазина, а также

бифункционального инициатора осуществлялось по известным в литературе методикам.

Для решения задач, поставленных в работе, использовались современные физико-химические методы исследования. Молекулярно-массовые характеристики образцов были определены методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Анализ концевых групп полимеров проведен с помощью метода времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии. Определение состава сополимеров осуществлялось методом спектроскопии ЯМР. Определение электрохимических параметров рутенакарборанов проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Положения, выносимые на защиту, сформулированы в выводах.

Обоснованность и достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью всех экспериментально полученных данных, представленных в работе, а также применением современных физико-химических методов анализа. Результаты исследования опубликованы в рецензируемых научных изданиях.

Апробация результатов и публикации. Основные результаты работы представлены в 8 статьях, 7 из которых опубликованы в журналах, входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК для публикаций результатов диссертационных исследований, а также в более чем 30 тезисах докладов, представленных на конференциях регионального, всероссийского и международного уровня: ИНЭОС OPEN CUP (Москва, 2018, 2019), Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers (Москва, 2019), XXV Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные и гуманитарные науки) (Нижний Новгород, 2020), XXXI Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2021), XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021» (Санкт-Петербург, 2021), Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2022 (Москва, 2022), XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые

полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2022), XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2023), XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2023) и др.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие на всех этапах диссертационного исследования. Соискателем проводился анализ литературных источников и выбор направления исследований, осуществлялся синтез полимерных образцов, выполнялся анализ и обработка всех полученных экспериментальных данных, в том числе интерпретация спектров, проводилось обобщение результатов и представление их в виде публикаций (при участии соавторов) и докладов на конференциях различного уровня.

Благодарности. Автор выражает благодарность к.х.н. Зиминной А.М. и аспиранту Кальтенбергу А.А. (ННГУ, каф. химии нефти) за синтез карборановых комплексов рутения, аспиранту Лизякиной О.С. (ННГУ, каф. химии нефти) за анализ полимерных образцов методом ГПХ, к.х.н. Малышевой Ю.Б. (ННГУ, каф. орг. химии) за регистрацию спектров ЯМР.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 153 страницах машинописного текста и содержит 43 рисунка, 14 схем и 10 таблиц. Структура диссертации включает введение, литературный обзор (глава 1), результаты и их обсуждения (глава 2), экспериментальную часть (глава 3), выводы, список сокращений и список цитируемой литературы, который содержит 168 наименований.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, актуальности исследований, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует п. 2 «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и

усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм», п. 8. «Усовершенствование существующих и разработка новых методов изучения строения, физико-химических свойств полимеров в конденсированном состоянии и других свойств, связанных с условиями их эксплуатации», п. 9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники» паспорта специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения».

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант 18-73-10092 «Синтез новых борсодержащих кластеров и создание на их основе высокоэффективных систем для проведения фотокатализируемых превращений») и программы стратегического академического лидерства «Приоритет – 2030».

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

На сегодняшний день больше половины всех синтетических полимеров, производимых в промышленном масштабе, получают методом классической радикальной полимеризации (РП), что обусловлено его многочисленными преимуществами по сравнению с другими процессами синтеза высокомолекулярных соединений. В качестве достоинств РП следует отметить простоту проведения, высокую скорость, широкий температурный диапазон, отсутствие строгих условий, предъявляемых к технологии процесса, а также возможность полимеризации широкого спектра мономеров [1 – 3]. В настоящее время разработка методов РП по-прежнему остается приоритетным направлением развития химии высокомолекулярных соединений.

Тем не менее, основным недостатком РП является отсутствие контроля над процессом полимеризации, что не позволяет получать образцы с четко определенной структурой, составом и заданным молекулярно-массовым распределением (ММР). Это существенно ограничивает возможности для создания функционализированных полимеров и проведения макромолекулярного дизайна.

Открытие М. Szwarc в 50-х годах прошлого столетия «живой» анионной полимеризации стало важным этапом в развитии синтетической химии полимеров. Данный процесс подразумевает собой проведение полимеризации в отсутствие реакций обрыва цепи [4, 5]. При этом обеспечивается контроль над концевыми группами полимеров, а введение порции другого мономера позволяет синтезировать блок-сополимеры. Это открыло новые возможности для получения материалов с заданными свойствами, в том числе способных работать как термопластичные эластомеры. Развитие «живой» анионной полимеризации наряду с последующими достижениями в области катионной полимеризации, полимеризации с раскрытием цикла и метатезисной полимеризации позволило получать образцы с четко определенной структурой и топологией [6, 7].

Объединить достоинства РП и «живой» анионной полимеризации удалось благодаря открытию в конце XX века методологии контролируемой радикальной полимеризации (КРП). Ее основным достоинством является получение гомо- и сополимеров с заданными значениями ММР, определенного состава и топологии. Указанная методология позволяет существенно расширить спектр производимых полимерных материалов, открывая перспективы для макромолекулярного дизайна, в том числе получения гибридных структур [8 – 10].

1.1. Общие закономерности протекания контролируемой радикальной полимеризации

Механизм классической РП включает несколько последовательных стадий, которые характерны для полимеризации большинства мономеров [1, 11 – 13]:

- инициирование, заключающееся в образовании первичных свободных радикалов в результате распада инициатора или облучения мономера, и их присоединение к мономерам;
- рост цепи полимера;
- обрыв растущей цепи полимера, который осуществляется посредством одного из двух возможных механизмов: рекомбинации радикалов или их диспропорционирования.

Описанные реакции, протекающие с участием свободных радикалов, являются очень быстрыми. Время жизни одной полимерной цепи составляет величину порядка 1 секунды, после чего происходит необратимый обрыв и образование продукта, неспособного к дальнейшим превращениям. Высокая скорость процесса является важным достоинством РП, однако, как уже было отмечено выше, не позволяет проводить модификацию свойств полимеров в процессе их синтеза. Поэтому устранить отмеченный недостаток позволяет проведение контролируемой радикальной полимеризации (КРП) [14 – 16].

Впервые термин «контролируемая полимеризация» был введен К. Matyaszewski и А. Н. Е. Muller в конце 80-х годов прошлого столетия [17]. В иностранной литературе КРП первоначально обозначали термином

controlled/«living» radical polymerization (в кавычках), тем самым отличая этот процесс от истинной живой системы, которая представляла бы собой процесс роста цепи без реакций переноса и обрыва. Однако по-настоящему живая радикальная полимеризация не может быть реализована, поскольку в радикальных системах нельзя полностью избежать реакции бимолекулярного обрыва между растущими макрорадикалами. Конечно, вклад реакций обрыва цепи может быть значительно снижен, что позволит получать образцы с заданным ММР, а также блок-сополимеры, что, по существу, и является контролируемой радикальной полимеризацией [18]. Тем не менее, во избежание путаницы в определении понятий в настоящее время для обозначения процессов КРП в англоязычной литературе используют термин Reversible Deactivation Radical Polymerization (RDRP), утвержденный Международным союзом теоретической и прикладной химии (англ. International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) [19].

Итак, в отличие от классической РП, проведение КРП предполагает снижение вклада скорости реакции бимолекулярного обрыва цепи, то есть взаимодействия двух макрорадикалов $\sim P_n \cdot + \sim P_m \cdot$, по сравнению с обратимой реакцией растущего макрорадикала с фрагментами инициатора или некоторой добавкой X (схема 1). В результате такой реакции образуется макромолекула с лабильной концевой группой ($\sim P_n-X$), которая может диссоциировать по образовавшейся связи под действием повышенной температуры или при взаимодействии с другими активными частицами [20]. Образовавшийся при этом макрорадикал реагирует с молекулой мономера M, тем самым продолжая рост цепи. Таким образом, процесс чередования «спящего» и «активного» состояния обеспечивает ступенчатый рост полимерных цепей в ходе процесса [21 – 23].

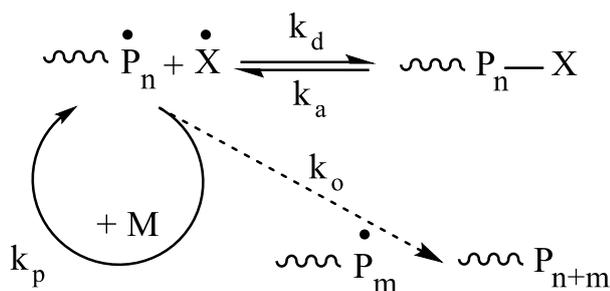


Схема 1

Фундаментальные принципы протекания радикальной полимеризации в контролируемом режиме кратко описывают три положения.

✓ Реакция обрыва при проведении радикальных процессов имеет второй порядок относительно концентрации радикалов роста, а реакция роста – первый порядок. Следовательно, при достаточно низких концентрациях радикалов отношение скорости реакции роста к обрыву становится большим, тем самым обеспечивая синтез высокомолекулярных образцов. Таким образом, концентрация активных центров должна быть очень низкой [22]. Иными словами, вероятность протекания реакции синтеза полимеров в контролируемом режиме возрастает в том случае, когда большая часть цепей находится в «спящем» состоянии и лишь малая «активная» часть присоединяет молекулы мономера.

✓ Как уже было отмечено выше, растущие макрорадикалы $\sim P_n \cdot$ обратимо реагируют с X (см. схему 1), образуя «спящие» полимерные цепи, которые активируются в процессе полимеризации. Макрорадикалы могут как расти, так и необратимо реагировать друг с другом, обрывая цепь. Таким образом, процесс повторяющегося роста и обрыва полимерной цепи неизбежно сопровождается накоплением X . Важно отметить, что радикалы X не могут реагировать друг с другом, а только обратимо взаимодействуют с растущими макрорадикалами (т.е. перекрестно). При этом концентрация макрорадикалов, а также вероятность обрыва цепи со временем уменьшается, а концентрация частиц X , более стабильных, чем полимерные радикалы, возрастает. В итоге с течением времени протекания процесса полимеризации растущие радикалы преимущественно реагируют с X , а не сами с собой, минимизируя вероятность обрыва цепи. Это

явление носит название «эффекта стабильного радикала», известного в англоязычных источниках как Persistent Radical Effect (PRE), и является важной регулирующей особенностью в системах КРП.

✓ Инициирование должно быть быстрым, чтобы обеспечить одинаковую первоначальную длину всех полимерных цепей; кроме того, важно создать условия постоянного перехода между «активными» и «спящими» цепями. В противном случае наблюдается уширение ММР в ходе протекания процесса, а также увеличение молекулярной массы образцов по сравнению с теоретически рассчитанной (M_{th}) [24].

Таким образом, при проведении процесса радикальной полимеризации в контролируемом режиме обеспечивается ряд специфических особенностей:

- линейная зависимость логарифма отношения исходной концентрации мономера к текущей от времени протекания процесса, если реакция имеет первый порядок по концентрации мономера. Отклонение графика от прямой обычно свидетельствует о медленном инициировании (рис. 1 А, кривая 1), либо обрыве цепей или дезактивации катализатора (рис. 1 А, кривая 2);

- линейный рост молекулярной массы (ММ) полимера с увеличением степени превращения мономера и соответствие практически полученных ММ теоретически рассчитанным. При этом, если ММ выше, чем теоретически рассчитанные значения (рис 1 Б, кривая 1), то, вероятнее всего, имеет место протекание побочных процессов передачи цепи. Заниженные значения ММ часто указывают на неэффективное инициирование или сшивание полимерных цепей (рис 1 Б, кривая 2);

- уменьшение значений коэффициента полидисперсности с ростом конверсии, определяющегося как отношение средневесовой ММ M_w к среднечисловой M_n . При значительном вкладе реакций обрыва цепи наоборот наблюдается увеличение значений коэффициентов полидисперсности с ростом степени превращения мономера.

В настоящее время словосочетания «коэффициент/индекс полидисперсности» не употребляются; корректным и общепринятым

обозначением ММР полимера является термин «дисперсность», утвержденный ИУРАС и обозначаемый как \bar{D} [25].

▪ полученные методом КРП полимеры являются макроинициаторами, то есть при добавлении новой порции мономера происходит дальнейший рост ММ, при этом введение другого мономера приводит к синтезу блок-сополимеров [26 – 27].

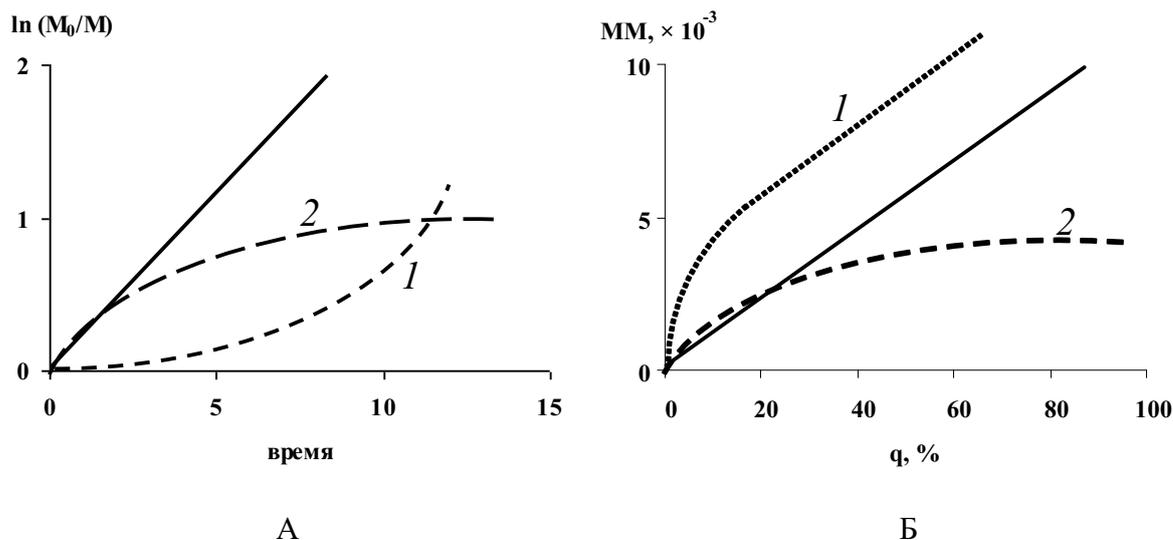


Рисунок 1. Влияние побочных процессов в КРП на вид зависимостей: А – $\ln(M_0/M)$ от времени; Б – молекулярной массы (ММ) от конверсии мономера (q).

Очевидно, что и классическая РП, и КРП характеризуются протеканием реакций по радикальному механизму и используются для получения высокомолекулярных соединений на основе сходного ряда мономеров. Между тем, следует выделить несколько важных различий между КРП и РП:

- Время жизни растущих цепей увеличивается с 1 секунды в РП до более чем 1 часа в КРП за счет участия цепей, находящихся в «спящем» состоянии, в процессах обратимой активации/деактивации.
- При протекании классической РП инициирование происходит медленно, и концентрация инициатора по окончании процесса часто остается высокой. В случае КРП инициирование происходит очень быстро, достигается

практически одновременный рост всех цепей, что в конечном итоге позволяет получать образцы с заданной архитектурой.

- Макромолекулы, полученные РП, не способны к дальнейшей активации и продолжению роста, тогда как в КРП большая часть макромолекул может выступать в качестве макроинициатора. Доля «мертвых» цепей, не способных к регенерации, обычно составляет менее 10 %.

- За счет близких по величине скоростей инициирования и обрыва в РП устанавливается стационарная концентрация радикалов. В то же время при проведении процессов КРП, в которых реализуется «эффект стабильного радикала», стационарная концентрация радикалов достигается за счет равновесия скоростей активации и дезактивации процесса.

- Скорость процесса КРП значительно ниже, чем классической РП. Однако в некоторых случаях показатели могут быть сопоставимы. Обычно это реализуется в тех случаях, когда требуется получить полимер с относительно низкой ММ (до 10 кДа) [24].

Способ перевода цепи из «активного» состояния в «спящее» определяет методологию проведения КРП [9, 10, 28]. Среди них выделяют следующие процессы:

- обратимой рекомбинации – диссоциации, протекающих с участием стабильных радикалов (Stable Free Radical Polymerization, SFRP);
- с вырожденной передачей цепи (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer, RAFT);
- с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP).

Проведение контролируемой полимеризации стирола в присутствии стабильного свободного радикала (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксила (ТЕМПО), вводимого в систему наряду с инициатором, было первой успешной попыткой реализации процесса по механизму SFRP. Молекулярные массы полученного полистирола линейно росли с увеличением конверсии, при этом дисперсность была ниже 1.3. Впоследствии при проведении полимеризации использовались и другие нитроксильные радикалы. Процессы такого типа в

иностранной литературе объединяют под названием Nitroxide Mediated Polymerization (NMR) как частный случай SFRP. Контроль над процессом NMR достигается за счет создания динамического равновесия между «спящими» алкоксиаминами с лабильной связью С – О и растущими макрорадикалами (схема 2), при этом важным условием является отсутствие взаимодействия стабильных радикалов друг с другом, а также с мономером во избежание инициирования новых полимерных цепей.

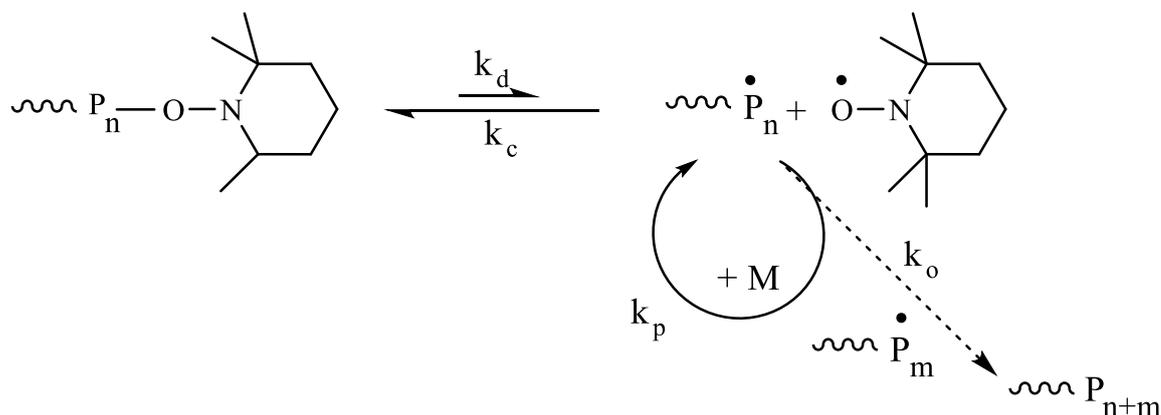


Схема 2

Константа равновесия NMR (отношение константы скорости диссоциации k_d к константе скорости сочетания/ассоциации k_c) обычно имеет очень низкие значения. В присутствии избытка ТЕМПО равновесие очень сильно смещается в сторону «спящих» частиц и значительно снижает скорость полимеризации [29].

Несмотря на успешное протекание полимеризации стирола и его производных под действием ТЕМПО, провести аналогичный процесс полимеризации акрилатов и метакрилатов в контролируемом режиме не удалось. Использование других нитроксильных радикалов, в том числе аналогов ТЕМПО с более объемными заместителями, позволяет получать полимеры заданной ММ на основе широкого круга мономеров [30].

Позднее в качестве альтернативы нитроксильным радикалам были предложены системы на основе вердазильных, триазонильных, бороксильных, дитиокарбамильных радикалов [31, 32].

Помимо применения традиционного радикального инициатора в сочетании со стабильными радикалами в процессах SFRP широко используется система на

основе так называемых инициаторов, образующих при распаде два радикала: один из них, «активный», инициирует полимеризацию, а второй – стабильный, участвующий в обрыве цепи. В качестве таких инициаторов применяют алкоксиамины – алкильные производные нитроксильных радикалов. Их использование позволяет достигнуть лучшего контроля над молекулярно-массовыми характеристиками синтезируемых полимерных образцов за счет снижения вклада побочных реакций, нередко приводящих к увеличению дисперсности [24].

Процесс полимеризации с вырожденной передачей цепи (RAFT) впервые был проведен в конце прошлого столетия [33]. В отличие от других видов КРП его можно проводить в среде как органических, так и водных растворителей в широком температурном диапазоне. Кроме того, к настоящему времени разработаны методики проведения RAFT-полимеризации практически всех классов мономеров. Данная методология контролируемой радикальной полимеризации основана на введении в систему специальных добавок – агентов обратимой передачи цепи (ОПЦ-агентов), обеспечивающих необходимый контроль над ММ, дисперсностью получаемых образцов и молекулярной архитектурой. В качестве таких агентов используют тиоэфиры и их аналоги – ди- и тритиокарбаматы.

Механизм протекания полимеризации в присутствии ОПЦ-агентов показан на схеме 3. Макрорадикалы присоединяются по двойной связи $S=C$ с образованием радикального аддукта, β -распад которого приводит к образованию исходных продуктов реакции, либо радикала R, способного к иницированию новой цепи; между «спящими» и «активными» цепями устанавливается равновесие.

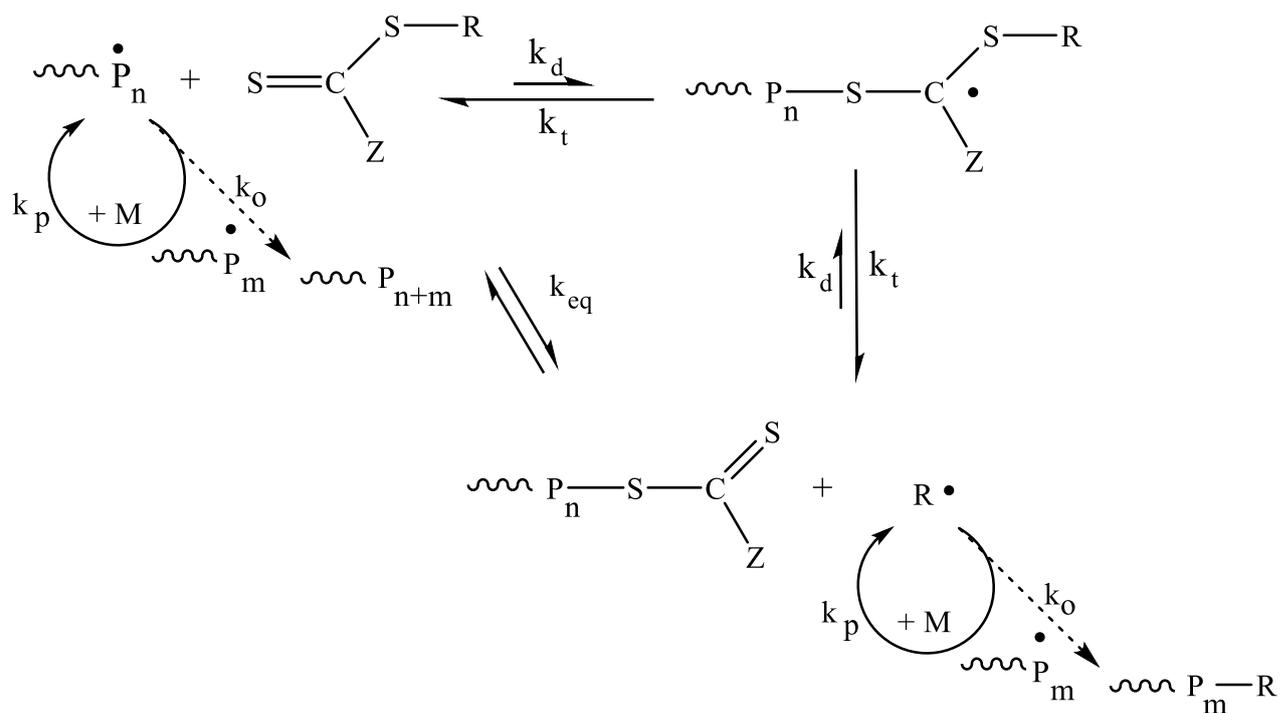


Схема 3

Пространственный фактор в RAFT очень важен: природа групп Z и R в ОПЦ-агенте напрямую отражает характер протекания RAFT-процесса. Группа Z в первую очередь влияет на стабильность $\text{S}=\text{C}$ -связи и радикального интермедиата. Радикал R^\bullet должен быть более стабильным, чем исходный макрорадикал P_n^\bullet , но достаточно реакционноспособным, чтобы инициировать рост новых цепей [34 – 35].

Полимеризация по механизму с переносом атома (ATRP) на сегодняшний день является самым широко используемым методом проведения КРП, о чем свидетельствует многочисленное количество публикаций по данной тематике в области контролируемого синтеза макромолекул [36, 37]. Такой интерес обусловлен рядом преимуществ ATRP, среди которых стоит выделить широкий спектр мономеров, инициаторов и катализаторов, участвующих в данном процессе, возможность получения наноструктур и огромные перспективы в плане осуществления синтеза композитов и гибридных материалов со сложной структурой, характеризующимися заданными свойствами, для коммерческого применения в различных областях промышленности.

1.2. Контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)

Методология контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома, основанная на использовании комплексов переходных металлов в качестве катализаторов процесса, впервые была описана в работах Matyjaszewski [24, 38], Sawamoto [39, 40] и Percec [41].

Протекание классического процесса ATRP показано на схеме 4 [42 – 44]. Катализаторами данной реакции являются комплексные соединения переходных металлов общей формулы Mt^nL_x (где Mt – переходный металл, L – лиганды) в низкой степени окисления (n). Сущность процесса заключается в обратимом переносе атома галогена от частиц, находящихся в «спящем» состоянии, (P_n-X) к комплексу переходного металла, что приводит к образованию радикалов роста ($P_n\bullet$) и, соответственно, обратимому окислению металла. Проведение этой реакции в среде мономера (M) позволяет осуществить пофрагментарный рост цепи.

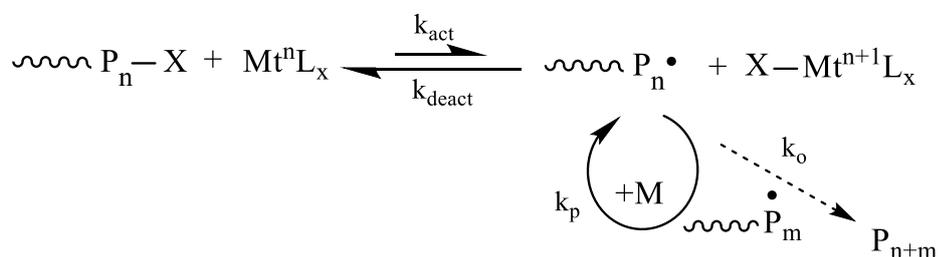


Схема 4

Данный метод может быть реализован как в традиционном, термически-инициированном процессе, так и в условиях фотооблучения при использовании комплексов переходных металлов в качестве катализаторов. Часто для этих целей используют комплексы меди [45 – 49], рутения [50 – 53], железа [54 – 55], иридия [56], осмия [57] с различными лигандами.

В условиях равновесия процессов активации – дезактивации, показанных на схеме 4, справедливо уравнение 1:

$$k_{\text{act}} [\text{P}_n\bullet] [\text{X-Mt}^{n+1}\text{L}_x] = k_{\text{deact}} [\text{P}_n\text{-X}] [\text{Mt}^n\text{L}_x] \quad (1)$$

Концентрация растущих макрорадикалов зависит от K_{ATRP} – константы равновесия процесса (уравнение 2), которая определяется как отношение констант скоростей образования макрорадикалов k_{act} и «спящих» полимерных цепей k_{deact} .

$$[\dot{P}_n] = \frac{k_{\text{act}}}{k_{\text{deact}}} \cdot \frac{[P_n - X] [Mt^n L_x]}{[X - Mt^{n+1} L_x]} = K_{\text{ATRP}} \frac{[P_n - X] [Mt^n L_x]}{[X - Mt^{n+1} L_x]} \quad (2)$$

Для обеспечения достаточного контроля над процессом полимеризации по механизму ATRP необходима реализация эффективного обмена между «активными» и «спящими» цепями, поэтому значения обеих констант должны быть достаточно высокими (при соблюдении условия $k_{\text{deact}} \gg k_{\text{act}}$) [58]. Константа равновесия является основным количественным параметром, характеризующим полимеризацию по механизму ATRP, и зависит от природы мономера, катализатора и условий протекания реакции, поэтому значение K_{ATRP} играет важную роль для оптимального выбора каталитической системы. Один и тот же катализатор может по-разному влиять на скорость полимеризации разных мономеров даже при соблюдении одинаковых условий.

Рассчитать напрямую истинную константу K_{ATRP} очень сложно, так как концентрация частиц, содержащих металл в высшей степени окисления ($X - Mt^{n+1} L_x$), постоянно меняется из-за наличия PRE. Значение кажущейся K'_{ATRP} , определяемой как $K_{\text{ATRP}}/[X - Mt^{n+1} L_x]$, можно оценить из графика зависимости логарифма отношения начальной концентрации мономера к текущей от времени, однако обычно K_{ATRP} рассчитывают из значений k_{act} и k_{deact} . Прямое определение этих двух констант возможно при использовании хроматографических и спектроскопических методов исследования [59].

Скорость реакции роста для полимеризации конкретного мономера зависит от константы скорости роста полимерной цепи k_p , а также концентраций мономера и макрорадикалов (уравнение 3):

$$R_p = k_p [M] [\dot{P}_n] = k_p K_{\text{ATRP}} \frac{[P_n - X] [Mt^n L_x]}{[X - Mt^{n+1} L_x]} [M] \quad (3)$$

Важно отметить, что дисперсность полимеров, полученных методом ATRP, прямо пропорционально зависит от отношения констант скоростей роста полимерной цепи k_p и деактивации k_{deact} . Таким образом, полимеризация одного и того же мономера при использовании катализатора, который быстрее дезактивирует «активные» цепи, переводя их в «спящее» состояние (т.е. наблюдается более низкое значение параметра k_p/k_{deact}), дает возможность синтезировать образцы, характеризующиеся более узким ММР. Кроме того, для получения узкодисперсного полимера необходимо, чтобы начальное инициирование происходило быстрее, чем реинициирование. Для этого связь углерод–галоген в инициаторе должна быть более лабильной, чем на конце «спящей» цепи.

Очевидно, что центральным компонентом в ATRP является металлосодержащий катализатор, к которому предъявляется ряд требований:

- металл должен иметь, по крайней мере, две легкодоступные смежные степени окисления;
- металлический центр должен обладать хорошим сродством к галогену;
- координационная сфера металла должна иметь способность увеличиваться для селективного размещения галогена.

ATRP позволяет проводить полимеризацию большого круга виниловых мономеров, таких как стирол и его производные, акриловых и метакриловых мономеров, акриламида и акрилонитрила с возможностью получения образцов с заданными молекулярно-массовыми характеристиками. Требуемое значение ММ задается в начале процесса через соотношение между концентрациями мономера и инициатора. В качестве инициаторов обычно используют алкил- или арилгалогениды, содержащие атом хлора или брома. Применение йодсодержащих инициаторов нежелательно из-за высокой вероятности протекания побочных реакций.

К установлению равновесия между «спящими» и «активными» цепями в ATRP можно подойти с двух сторон. Первый способ, который заключается в использовании катализатора в низшей степени окисления и алкилгалогенида в

качестве инициатора, был описан выше. Вторым методом, называемый в иностранных источниках Reverse ATRP, основан на использовании катализатора в высшей степени окисления и традиционного радикального инициатора. На схеме 5 показан этот процесс с использованием в качестве катализатора соединения меди [60]. Под действием нагревания инициатор распадается с образованием свободных радикалов $I\cdot$; их взаимодействие с мономером приводит к образованию макрорадикалов, которые обратимо взаимодействуют с комплексом меди в высшей степени окисления, отрывая атом галогена X и при этом переходя из «активного» в «спящее» состояние [61].

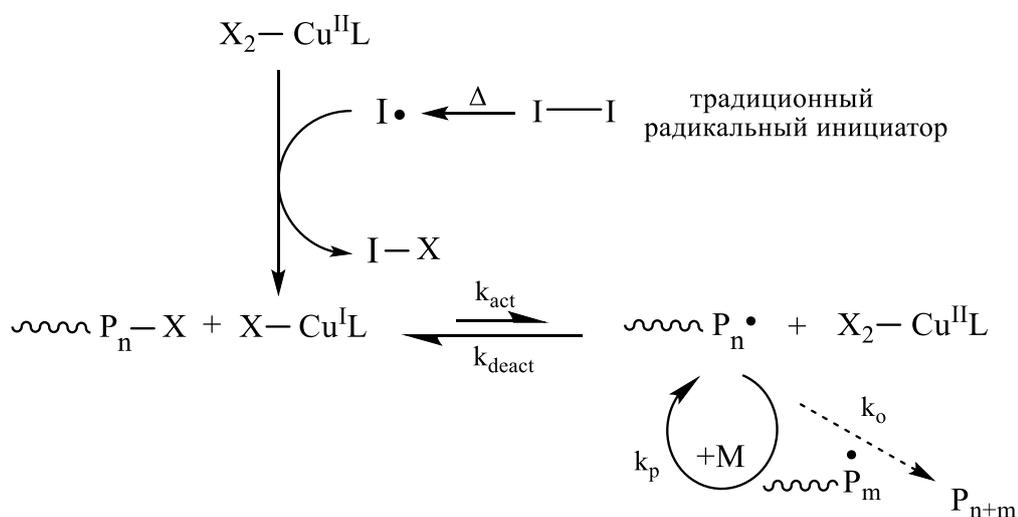


Схема 5

За счет того, что зарождение полимерной цепи при использовании метода Reverse ATRP происходит при непосредственном участии свободнорадикального инициатора, применяемого и в классической РП, возникает ряд проблем. Прежде всего, они связаны с контролем над ММ получаемых образцов, а также невозможностью получения полимеров с заданной архитектурой, композитных и гибридных материалов.

Метод, объединяющий в себе традиционную процедуру проведения ATRP и Reverse ATRP, был назван Simultaneous Reverse & Normal ATRP (SR&NI ATRP). В SR&NI ATRP восстановление металлокомплекса до его активной формы, способной взаимодействовать со «спящей» полимерной цепью, происходит за счет разложения традиционного радикального инициатора, точно так же, как при

использовании метода Reverse ATRP [60, 62]. Между тем зарождение полимерной цепи осуществляется методом традиционной ATRP, то есть через использование алкилгалогенидов в качестве инициаторов.

Схема 6 иллюстрирует процесс проведения SR&NI ATRP. Первичные радикалы, образовавшиеся после распада радикального инициатора, взаимодействуют с комплексом переходного металла, находящегося в более высокой степени окисления, тем самым активируя его для дальнейшего взаимодействия со «спящей» полимерной цепью, что характерно для процессов Reverse ATRP. Однако зарождение основных цепей происходит традиционным для ATRP способом при взаимодействии алкилгалогенида $P-X$ с комплексом металла, находящегося в низшей степени окисления, обеспечивая синтез макромолекул с атомом галогена на конце цепи.

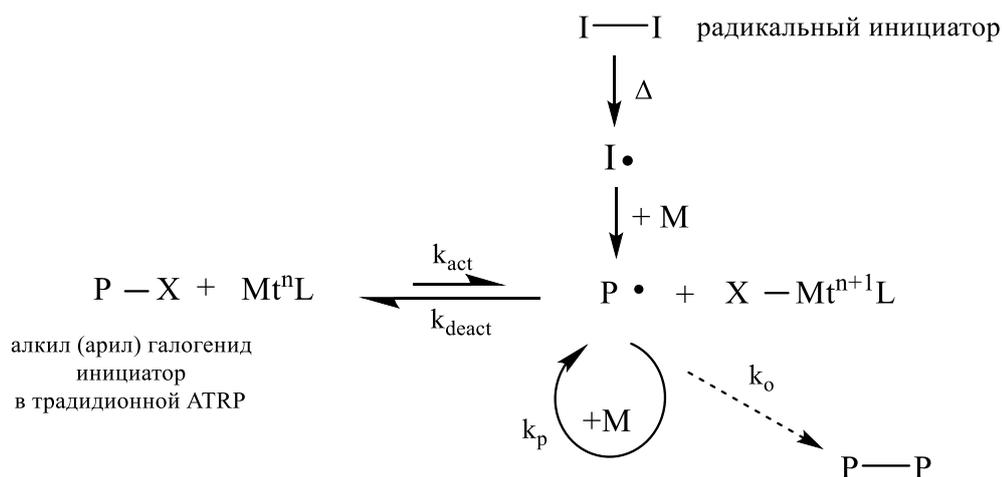


Схема 6

Стоит отметить, что свободные радикалы $I\cdot$ также способны к иницированию новых полимерных цепей, что приводит к увеличению дисперсности получаемых образцов. Для снижения вероятности этого процесса используют большой избыток алкилгалогенида по сравнению с радикальным инициатором. Помимо этого важен температурный режим реакции. В частности было показано, что при проведении полимеризации по методологии SR&NI ATRP при 60°C достигается высокая степень контроля над процессом за счет низкой скорости разложения инициатора, за счет чего вклад иницированных им цепей пренебрежимо мал. При этом при 90°C скорость распада инициатора выше, за

счет чего количество индуцированных им цепей возрастает, что приводит к существенному увеличению дисперсности [38, 63].

Ограничение метода SR&NI ATRP прежде всего заключается в том, что наличие традиционного свободнорадикального инициатора приводит к непригодности использования метода для получения чистых блок-сополимеров, поэтому в настоящее время SR&NI ATRP, так же как и Reverse ATRP, утратил свою актуальность и не применяется.

Важной задачей при разработке методов проведения ATRP является снижение концентрации катализатора. Это позволило бы существенно сократить финансовые расходы на синтез металлокомплекса и последующей очистки полимерных образцов от него. Кроме этого, введение минимальных количеств катализатора в той или иной степени способствует снижению экологической нагрузки на окружающую среду, вызванной в том числе загрязнением тяжелыми металлами.

Решить отмеченную проблему позволила разработка методологии Activator Generated by Electron Transfer (AGET) ATRP, которая основана на использовании восстановителей для регенерации активной формы катализатора, выбывающей из процесса вследствие необратимого обрыва цепи. Кроме этого, использование AGET ATRP позволило полностью отказаться от применения свободнорадикального инициатора в полимеризации по механизму с переносом атома с целью перевода комплекса металла в активное состояние [64, 65]. Этот способ аналогичен SR&NI ATRP тем, что первые радикалы роста полимерной цепи появляются посредством взаимодействия алкилгалогенидов, используемых в качестве инициаторов, с предкатализатором – металлокомплексом, находящимся в более высокой степени окисления. Однако вместо использования традиционного радикального инициатора для активации комплекса металла, как в Reverse ATRP и SR&NI ATRP, применяется агент нерадикальной природы, позволяющий первично восстановить металлокомплекс до состояния с более низкой степенью окисления металла (схема 7). В качестве таких соединений

широко используются 2-этилгексаноат олова, аскорбиновая кислота, нульвалентная медь.

Таким образом, в AGET ATRP восстановление катализатора происходит путем переноса электрона без участия органических радикалов, способных привести к побочной реакции синтеза макромолекул в неконтролируемом режиме. Поэтому для успешного проведения AGET ATRP важно обеспечить процесс восстановления без образования промежуточных продуктов, способных в дальнейшем самостоятельно инициировать полимеризацию. Это условие является важным критерием для выбора восстановителя для процесса AGET ATRP [66]. Важно отметить, что некоторые восстановители также могут напрямую реагировать с инициаторами – алкилгалогенидами, однако такие реакции протекают слишком медленно, чтобы оказать существенное влияние на ММР.

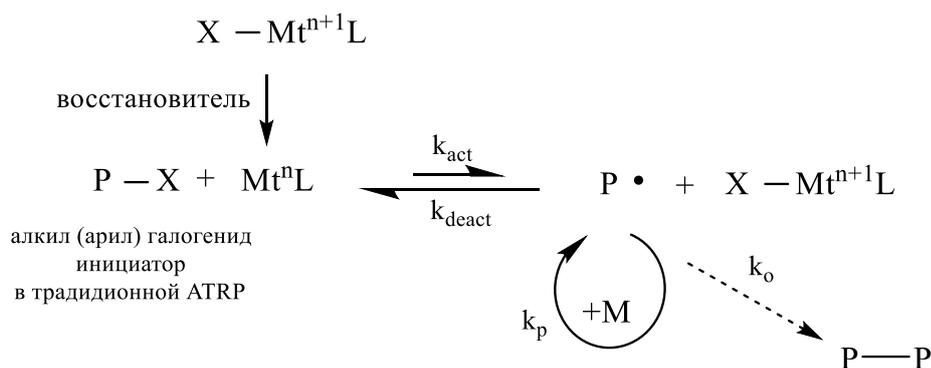


Схема 7

Как уже было отмечено выше, важным отличием КРП от истинно «живой» анионной полимеризации является неизбежная побочная реакция обрыва цепей, в результате которой в полимеризационной среде накапливается металлокомплекс в высшей степени окисления. Для предотвращения затухания процесса важно обеспечить его непрерывный перевод в активную форму, содержащую металл в низшей степени окисления, способную активировать «спящие» цепи. Для этой цели можно использовать другие восстанавливающие агенты. При этом было показано [67], что благодаря присутствию таких соединений можно вводить катализатор в существенно меньшем количестве. Эта новая методология получила название Activator ReGenerated by Electron Transfer (ARGET) ATRP

(схема 8). Она представляет собой не просто еще один способ проведения полимеризации с переносом атома.ARGET ATRP может рассматриваться как метод, согласующийся с концепцией «зеленой» химии, благодаря возможности применения низких концентраций металлокомплексного катализатора, достигающих миллионных долей по отношению к концентрации мономера, при достаточном избытке восстановителя [60, 68].

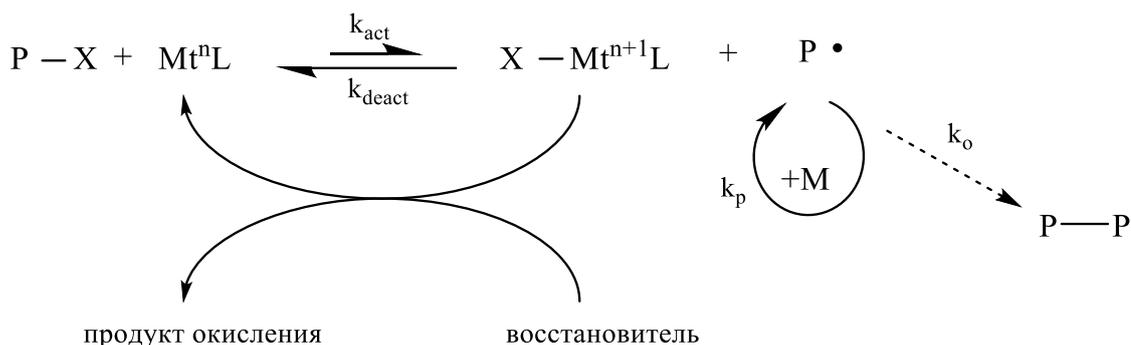


Схема 8

В качестве восстанавливающих агентов используются различные соединения, в том числе производные гидразина, фенола, сахарозы, а также металлическая медь и соединения олова(II).

Восстановить металлокомплексный катализатор до активного состояния, в котором металл находится в низшей степени окисления, также можно путем добавления в систему радикального инициатора вместо соединения, выступающего в качестве восстанавливающего агента. Такой подход получил название Initiators for Continuous Activator Regeneration – (ICAR) ATRP. В процессе термического распада инициатора образуются свободные радикалы, которые восстанавливают металлокомплекс, находящийся в высшей степени окисления (схема 9).

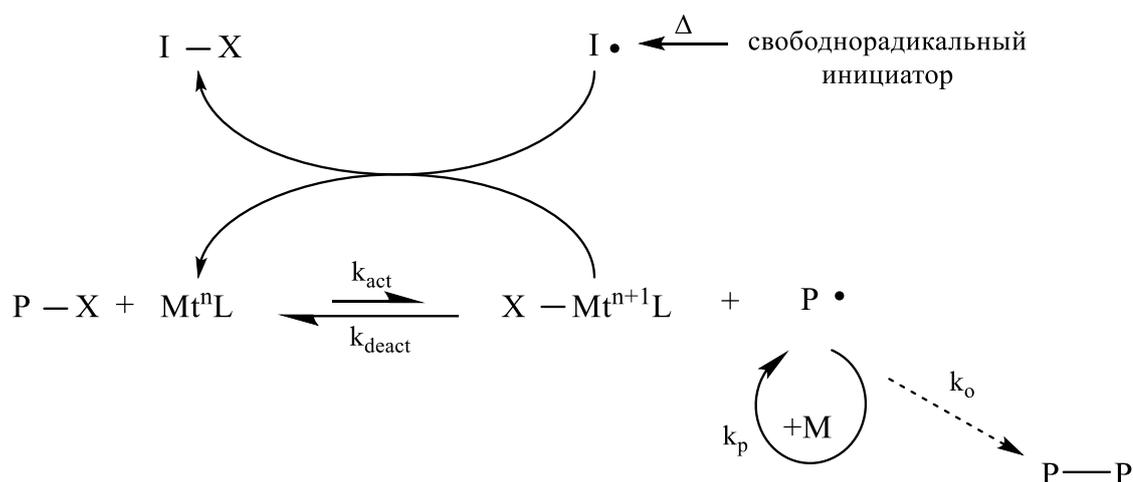


Схема 9

Метод ICAR ATRP похож на SR&NI ATRP наличием побочной реакции зарождения цепей путем взаимодействия образовавшихся свободных радикалов с мономером [69 – 70]. Однако эти подходы различаются количеством используемого металлокомплексного катализатора, а также скоростью его восстановления. Как правило, SR&NI ATRP требует более высокой концентрации катализатора и его быстрого восстановления до активной формы, в то время как ICAR ATRP основан на медленном восстановлении, а также снижении загрузки катализатора. Оба этих метода были исследованы с помощью кинетического моделирования, что позволило установить пограничный критерий. В общем случае показано, что если скорость процесса зависит от скорости разложения радикального инициатора, то полимеризация протекает по механизму ICAR ATRP. Если же общая скорость полимеризации зависит от константы равновесия ATRP, определяемой как отношение констант скоростей k_{act}/k_{deact} , то имеет место реализация механизма SR&NI ATRP [71, 72].

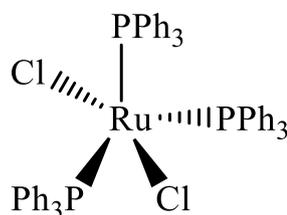
Таким образом, развитие способов проведения контролируемой полимеризации по механизму с переносом атома позволило достичь существенного прогресса в создании эффективных каталитических систем. Обеспечение высокой скорости протекания процесса за счет введения агентов, восстанавливающих металлокомплекс, а также снижение затрат на очистку полимерных материалов от катализатора позволило сделать ATRP одним из

наиболее перспективных методов получения современных функционализированных полимеров сложной архитектуры.

1.2.1. Применение комплексов рутения в ATRP-процессах

Комплексы рутения наряду с соединениями меди одними из первых показали высокую каталитическую активность в полимеризации по механизму с переносом атома. Эти соединения отвечают всем требованиям, которые предъявляются к катализаторам процесса ATRP. Прежде всего, к ним относится возможность рутения образовывать комплексы в смежных степенях окисления: Ru(II) и Ru(III), а переход из одной степени окисления в другую происходит достаточно легко и обратимо. Несмотря на то что за последние 20 лет было разработано большое количество каталитических систем на основе рутения, позволяющих в контролируемом режиме получать гомо- и сополимеры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и архитектурой, интерес исследователей по-прежнему направлен на поиск эффективных рутениевых катализаторов для создания высокомолекулярных структур с особыми свойствами для прикладных целей.

Впервые использовать соединения рутения в качестве катализаторов контролируемой полимеризации метилметакрилата (ММА) предложили М. Sawamoto с коллегами в 1995 году (схема 10) [73]. В качестве катализатора использовался трифенилфосфиновый комплекс рутения(II) $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ **1**. Роль инициатора выполнял четыреххлористый углерод.



1

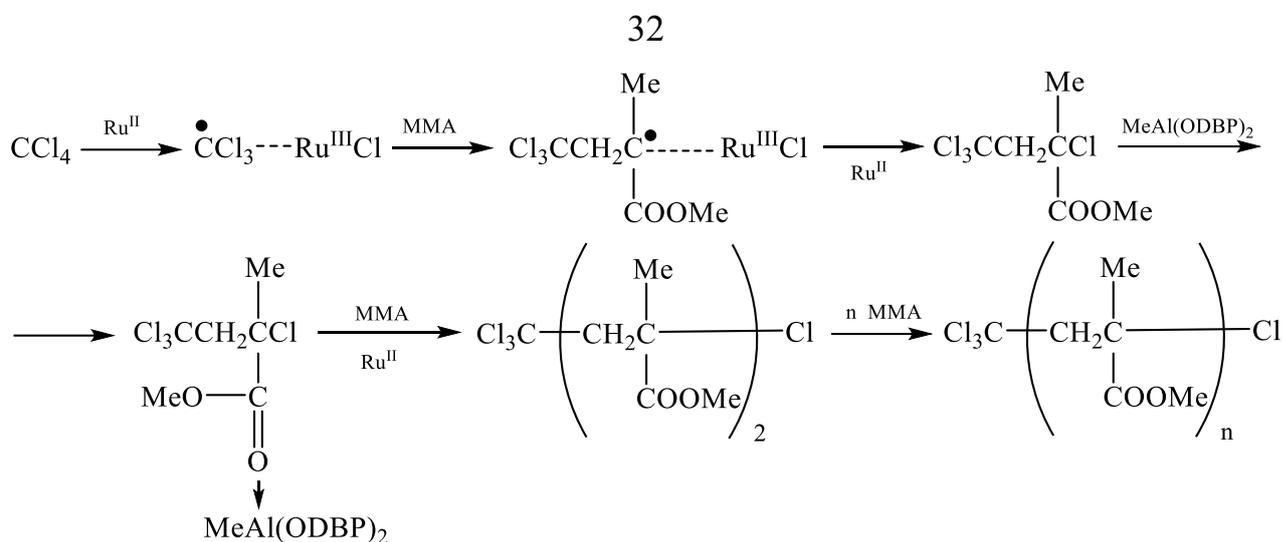


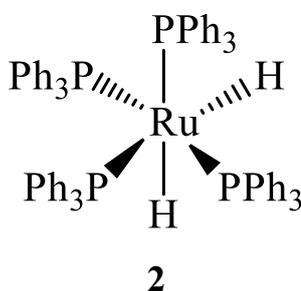
Схема 10

При проведении процесса в среде толуола при 60 °С за 40 часов не было обнаружено даже следовых количеств полимера. При введении в систему добавки – кислоты Льюиса метилалюминий бис(2,6-ди-*трет*-бутилфеноксида) MeAl(ODBP)_2 – была успешно проведена полимеризация MMA до 90 % конверсии за 4 часа. Процесс характеризовался отсутствием индукционного периода и линейной полулогарифмической зависимостью $\ln(M_0/M)$ от времени, что характеризует постоянство концентрации растущих частиц. Дисперсность образцов составляла порядка 1.3 – 1.4, а молекулярные массы возрастали с увеличением степени превращения MMA. Контролируемый характер процесса был доказан путем успешного проведения эксперимента по пост-полимеризации: выделенные полимеры, очищенные от следов катализатора, остатков мономера и инициатора, могли выступать в качестве макроинициаторов полимеризации MMA. Так, добавление новой порции MMA в раствор такого полимера приводило к увеличению молекулярной массы образца.

Впоследствии список инициаторов, способных выступать источником углеродцентрированных радикалов, был существенно расширен. Помимо четыреххлористого углерода инициаторами выступили хлоро- и бромпроизводные карбоновых кислот и сложных эфиров, содержащие атом галогена у углерода в α -положении [74]. При отрыве галогена образуется устойчивый радикал, стабилизированный π -е сопряжением, что обуславливает эффективность этих соединений при использовании в качестве инициаторов

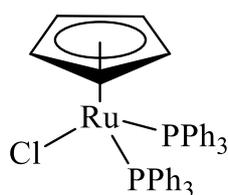
ATRP-процесса. Важно отметить, что структура инициатора во многом определяет скорость образования радикалов, поэтому его разумный выбор важен для контроля над ММР получаемых образцов [75].

В 1999 году эта же группа исследователей под руководством Sawamoto предложила использовать в качестве катализатора гидридный комплекс рутения $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ **2** [76]. Показано, что полимеризация ММА в присутствии данного катализатора протекает при 30 °С и достигает 90 % конверсии за 54 часа даже без использования кислот Льюиса. Полученные образцы отличались узким ММР, дисперсность не превышала 1.2.

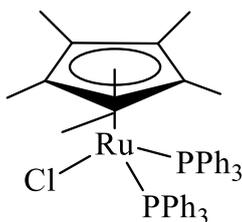


Несмотря на значительные изменения в скорости процесса полимеризация в присутствии $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ характеризуется отсутствием линейной зависимости $\ln(M_0/M)$ от времени на протяжении всего процесса полимеризации: при достижении 70 % конверсии прямая меняет угол наклона. Было доказано, что это связано со снижением каталитической активности комплекса рутения, о чем свидетельствует и изменение окраски реакционной смеси на протяжении процесса полимеризации с красновато-фиолетовой до коричневатой-оранжевой.

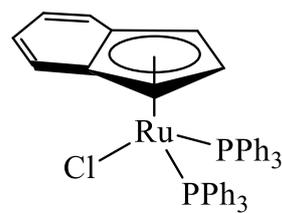
В дальнейшем в качестве катализаторов полимеризации виниловых мономеров были изучены также комплексы рутения, содержащие в своем составе циклопентадиенильный, пентаметилциклопентадиенильный и инденильный лиганды **3** – **5**. Интерес к таким комплексам обусловлен наличием прочной координационной связи между центральным атомом металла и высокой донирующей способностью указанных лигандов.



3



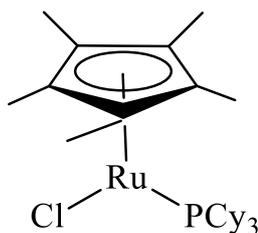
4



5

Среди комплексов **3** – **5** наилучший результат при проведении полимеризации в контролируемом режиме показало соединение **5**, содержащее инденильный лиганд [77]. Его высокая каталитическая активность проявляется не только при полимеризации ММА, но и стирола, а также ряда других виниловых мономеров [78] при использовании в качестве инициаторов широкого ряда галогенсодержащих органических соединений. Дисперсность синтезируемых образцов не превышала значения 1.15 даже без использования добавок в виде кислот Льюиса, а молекулярные массы линейно возрастали с ростом конверсии.

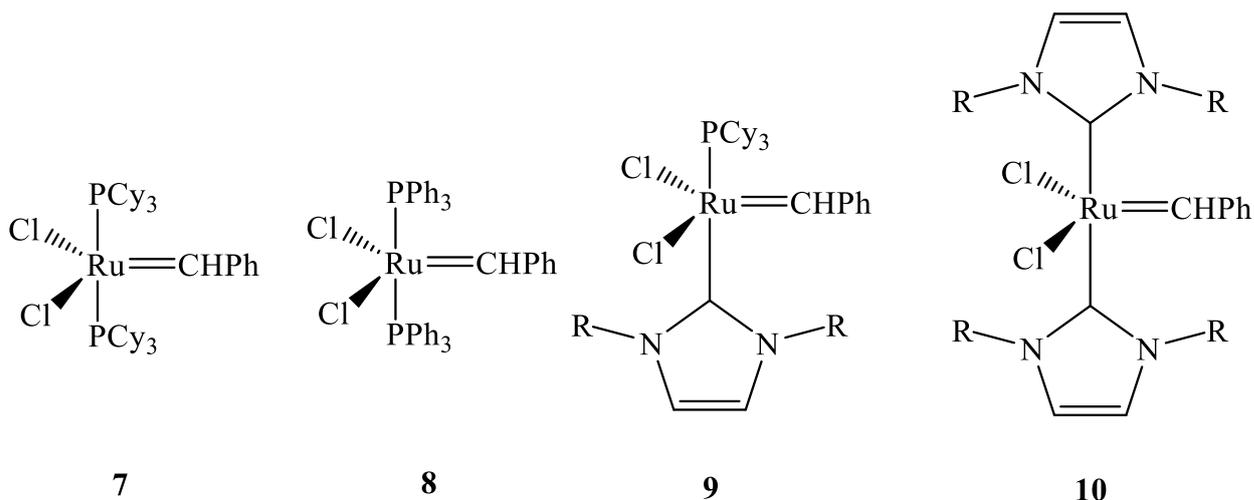
Применение соединения **6** в качестве катализатора полимеризации ММА привело к увеличению скорости процесса по сравнению с реакцией, протекающей в присутствии **5** [79]. Такая высокая активность, вероятно, обусловлена наличием вакантного места в координационной сфере рутения. Однако полимеризация стирола в присутствии **6** уже носила неконтролируемый характер.



6

Еще одним типом катализаторов полимеризации по механизму ATRP являются карбеновые комплексы рутения, ранее широко используемые также в качестве катализаторов реакции метатезиса. Группа исследователей под руководством А. Демонсеау предложила использовать катализаторы Граббса – рутениевые комплексы **7** и **8**, содержащие бензилиденный фрагмент, в полимеризации стирола и ММА [80 – 81]. В качестве инициатора использовался

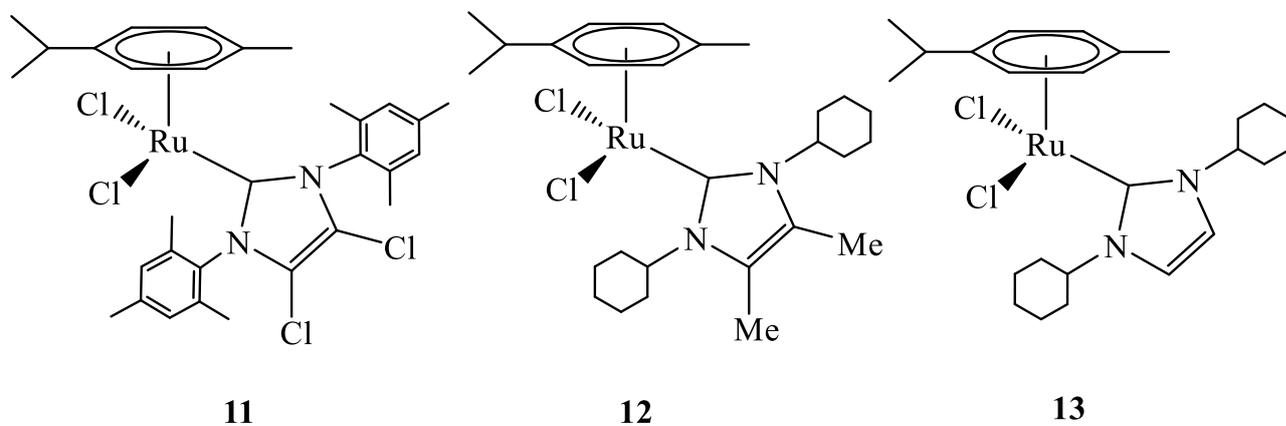
четырёххлористый углерод. Полученные за 24 часа полимеры характеризовались узким ММР – дисперсность находилась на уровне 1.2 – 1.3 для ПММА и 1.3 – 1.4 для полистирола (ПСт). Стоит отметить, что при использовании комплекса **7**, содержащего трициклогексилфосфиновые лиганды, наблюдался более низкий выход по сравнению с комплексом **8**, однако реализовывалась более высокая степень контроля над процессом, что выражалось в соответствии среднечисловых ММ с теоретически рассчитанными значениями.



Замена фосфиновых лигандов на один или два N-гетероциклических карбеновых лиганда (NHC) (комплекс **9** и **10**) привела к достижению более высокой конверсии MMA и стирола в процессе полимеризации. Однако, несмотря на это значения дисперсности возросли до 1.4 и 1.8 для ПММА и ПСт соответственно по сравнению с использованием в качестве катализатора комплекса **7**. Различия в молекулярно-массовых характеристиках образцов, полученных при полимеризации одного и того же мономера в присутствии катализаторов **9** и **10**, небольшие, однако результаты эксперимента показывают, что наличие двух NHC-лигандов в катализаторе приводит к ослаблению контроля над процессом, обусловленного, вероятно, стерическими затруднениями [82]. Полимеризация *n*-бутилакрилата и винилацетата в присутствии **9** и **10** протекала в неконтролируемом режиме, что выражалось в различии между практически полученными и теоретически рассчитанными ММ, а также высокой дисперсности (порядка 2.0 – 2.8).

Эффективность карбеновых комплексов рутения с NHC-лигандами напрямую зависит от заместителей R, вводимых в кольцо либо к атомам азота, либо к углеродам при двойной связи. Показано, что комплекс **11**, содержащий мезитильный и хлорный заместители в гетероциклическом фрагменте, позволяет проводить полимеризацию MMA в контролируемом режиме при достижении конверсии 24 % за 16 часов. Наблюдается хорошее соответствие практических и теоретических масс, $\bar{D} = 1.33$. Вместе с тем полимеризация MMA в присутствии комплекса **12** протекает до 94 % конверсии. При этом процесс характеризуется отсутствием контроля: среднечисловые массы не совпадают с теоретически рассчитанными, а дисперсность находится на уровне 2.5.

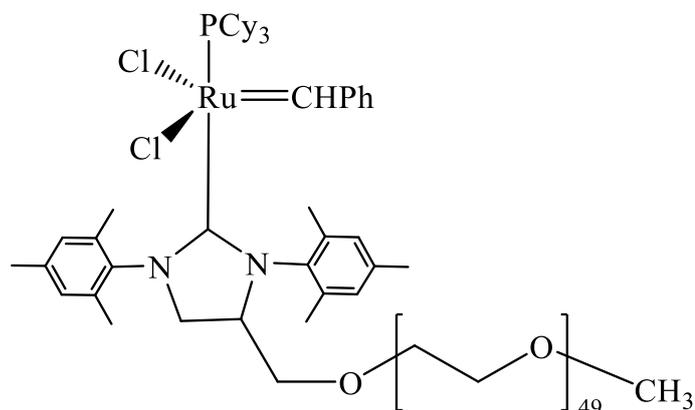
Примечательно, что комплексы **11** и **12** не позволяют достичь хорошего контроля над процессом полимеризации стирола. Полученный в их присутствии ПСт характеризуется широким ММР ($\bar{D} = 1.9$), при этом скорость протекания процесса ниже, чем при полимеризации MMA, проводимой в аналогичных условиях [83].



Обеспечить необходимый контроль при полимеризации стирола позволило применение комплекса **13**. За 16 часов процесс протекал до 86 % конверсии. Полученный ПСт характеризовался узким ММР, дисперсность составила 1.25, однако значение экспериментально полученной ММ несколько превышало теоретически рассчитанное значение. Аналогичный процесс полимеризации MMA в присутствии металлокомплекса **13** протекал в неконтролируемом режиме.

Использование карбенового комплекса **14** позволило провести в контролируемом режиме полимеризацию водорастворимых мономеров,

например, акриламида. Комплекс **14** был синтезирован на основе катализатора Граббса 2-го поколения, при этом в NHC-лиганд введен полиэтиленгликольный фрагмент, что позволило существенно повысить растворимость нового катализатора в воде, сохранив при этом эффективность традиционных комплексов рутения, применяемых в полимеризации по механизму с переносом атома. Конверсия акриламида достигла 90 % за 8 часов при полимеризации в водном растворе в присутствии комплекса **14**. Наблюдался линейный рост ММ полимера с ростом конверсии, а также уменьшение дисперсности с 1.90 до 1.38 [84].



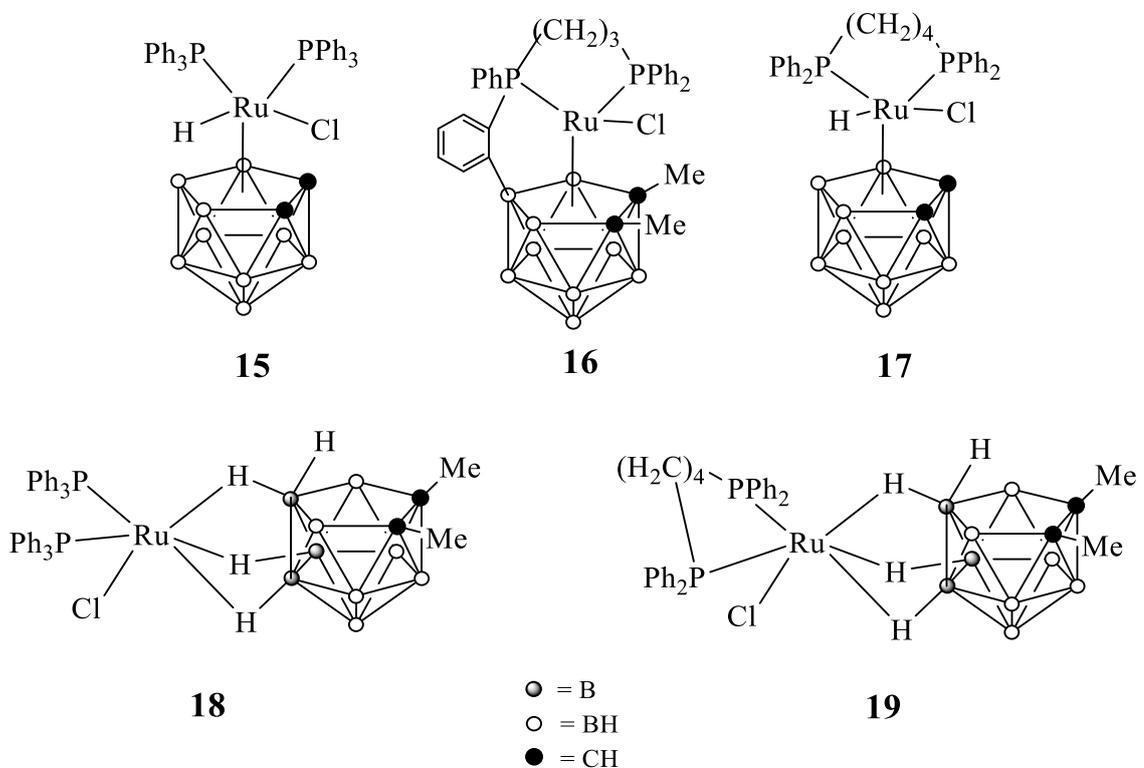
14

Впервые использовать карборановые комплексы рутения в качестве катализаторов в процессах контролируемой полимеризации с переносом атома также предложил А. Демонсеау с коллегами [85]. Они показали, что соединения рутения, содержащие в качестве лигандов однозарядные *нидо*-дифосфинокарборановые анионы, способны успешно катализировать полимеризацию ММА при использовании в качестве инициатора четыреххлористого углерода. Полученные образцы характеризовались узким ММР. В то же время полимеризация стирола сопровождалась протеканием побочных процессов, и, как следствие, более низким контролем, что выжалось в увеличении дисперсности образцов до 1.8 – 2.0.

Особый интерес представляют комплексы рутения, содержащие в своем составе двухзарядный *нидо*-карборановый лиганд $C_2B_9H_{11}^{2-}$. Отличительной особенностью таких комплексов является их изолобальность циклопентадиенильным соединениям, которые уже показали высокую

каталитическую активность при их использовании в процессах контролируемого синтеза макромолекул. Наличие идентичной электронной структуры этих лигандов позволяет предположить, что системы на основе карборановых комплексов рутения также покажут отличный результат при проведении ATRP-процессов. Следует отметить, что карборановый лиганд способен донировать электронную плотность для стабилизации высших степеней окисления переходных металлов.

Одними из первых в качестве катализаторов полимеризации MMA и стирола были апробированы соединения **15** – **19**, представляющие собой классические карборановые *κ*- и *ε*-нидо-комплексы [86]. В качестве инициатора был использован четыреххлористый углерод. Процесс с использованием *ε*-нидо-комплексов **18** и **19** протекает с большей скоростью по сравнению с полимеризацией в присутствии *κ*-комплексов. В то же время наблюдаются достаточно высокие значения дисперсности синтезированных образцов ($\text{Đ} > 2$), что свидетельствует о низкой степени контроля полимеризации.



Использование комплексов рутения **15** – **17** *κ*-строения позволило получить полимеры с гораздо более узким ММР. Так, например, образцы, синтезированные на основе комплекса **17**, характеризуются значениями

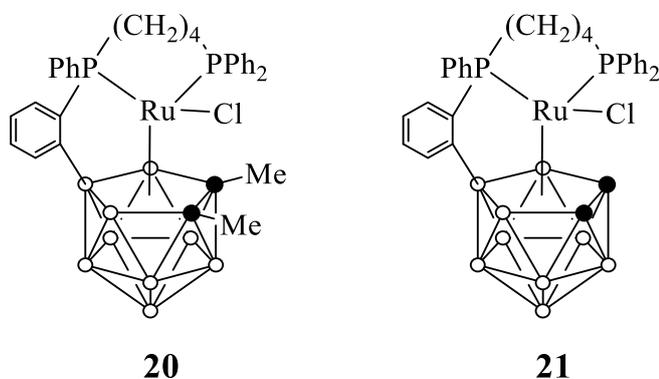
дисперсности на уровне 1.2 в случае полимеризации ММА и 1.6 при полимеризации стирола. Протекание процесса сопровождается равномерным увеличением ММ и характеризуется линейной зависимостью отношения начальной концентрации мономера к текущей от времени в полулогарифмических координатах, что характерно для полимеризации, протекающей в контролируемом режиме. Кривые ММР носят унимодальный характер с постепенным смещением моды в высокомолекулярную область по мере превращения мономера.

При рассмотрении каталитических систем на основе рутенакарборанов **15** – **19** установлено, что добавление аминов существенно ускоряет полимеризацию ММА в присутствии рутенакарборанов и способствует лучшей степени контроля над ней [87]. Эта тенденция наблюдалась при использовании как *клозо*-, так и *экзо-нидо*-рутенакарборанов. В частности, добавление в качестве активирующего агента *трет*-бутиламина к используемым рутениевым комплексам приводило к достижению степени превращения ММА, близкой к 100 %, менее чем за 2,5 ч. Стоит отметить, что выделить и охарактеризовать комплексы рутения с амином не удалось ввиду их низкой стабильности [88].

Позднее было показано, что при термоллизе соединения **17** в среде толуола при 110 °С образуются комплексы, содержащие в своем составе один или два *орто*-фениленциклоборированных фрагмента [89]. Такие рутенакарбораны показали лучший контроль над ММР образцов ПММА по сравнению с исходным соединением. Так, при их использовании величины дисперсности ПММА составляют 1.15 и 1.17 соответственно при достижении конверсии в 60 %. Комплекс **17**, как уже было отмечено выше, позволяет синтезировать образцы со значением дисперсности 1.2. Во всех трех экспериментах полученные значения ММ линейно возрастали с ростом степени превращения мономера и незначительно отличались от теоретически рассчитанных, что говорит о хорошей степени контроля над процессом полимеризации. Наличие *орто*-фениленциклоборированных фрагментов в структуре рутенакарборана повышает стабильность комплексов, что и способствует их лучшей каталитической

активности в процессах полимеризации по механизму с переносом атома по сравнению с использованием комплексов с подобными структурами, не содержащими ковалентных связей между карборановым и дифосфиновым лигандами [90, 91].

Введение в комплексы рутения метильных заместителей к атомам углерода карборанового лиганда приводит к уширению ММР получаемых полимеров. Так, использование комплекса **20** в качестве катализатора полимеризации ММА привело к возрастанию дисперсности образцов до 1.36. Этот эффект обусловлен пространственным экранированием атома рутения объемными метильными заместителями, что затрудняет подход растущего макрорадикала [90].



Комплекс **21**, полученный из рутенакарборана **17**, содержащий один *орто*-фениленциклоборированный фрагмент и показавший высокую каталитическую активность при проведении полимеризации ММА, был успешно апробирован в качестве катализатора для получения полимеров на основе ряда других виниловых мономеров – *трет*-бутилметакрилата (ТБМА), изоборнилакрилата (ИБА) и изоборнилметакрилата (ИБМА) [92]. В качестве инициатора был использован четыреххлористый углерод.

Полимеризация ТБМА и ИБМА протекает с линейным увеличением ММ получаемых образцов с ростом конверсии. Несмотря на то, что значения практически полученных масс полимеров незначительно отличаются от теоретически рассчитанных, значения дисперсности образцов составляют порядка 1.3 – 1.5 и лежат в области, характерной для образцов, полученных методами контролируемой полимеризации. Подтверждением протекания полимеризации по механизму АТРП являются результаты масс-спектрометрического исследования

образцов методом времяпролетной масс-спектрометрии с применением матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ МС). Анализ концевых групп показал, что макромолекулы содержат группу CCl_3 в голове цепи и атом хлора на ее конце, что полностью соответствует предполагаемому механизму процесса.

Полимеризация ИБА сопровождалась существенным уширением ММР по сравнению с процессами с участием метакриловых мономеров. Данный факт объясняется различиями в реакционной способности соответствующих растущих макрорадикалов по отношению к рутенакарборану, содержащему *орто*-фениленциклоборированный фрагмент.

Как уже было отмечено выше, амины являются эффективными активирующими добавками при проведении процессов полимеризации по механизму с переносом атома, позволяющими существенно ускорить процесс и усилить контроль над ним при их введении в систему в чрезвычайно малых количествах. Было установлено, что наиболее эффективным с точки зрения контроля над полимеризацией и ее скоростью является добавление избытка амина в соотношении 40 : 1 относительно концентрации металлокомплексного катализатора.

Сравнение влияния изопропиламина, дифениламина, N-метилдифениламина и пиридина, используемых в качестве активирующих добавок полимеризации ММА, показало, что алифатические амины являются более эффективными по сравнению с ароматическими аналогами. Так, применение изопропиламина за 60 часов позволяет достичь конверсии 72 %, в то время как использование ароматических аминов приводит к конверсии на уровне 45 % за 80 часов при прочих равных условиях. Значения дисперсности образцов, полученных в присутствии изопропиламина, составляют 1.3, в то время как ароматические амины и пиридин приводят к получению полимеров со значением $\bar{D} = 1.4$. Основной причиной различного поведения ароматических и алифатических аминов является больший размер ароматических заместителей по сравнению с алифатическими аналогами, а также наличие сопряжения между неподеленной

электронной парой азота и ароматическим ядром, что, вероятно, затрудняет взаимодействие между амином и рутенакарбораном [93].

В качестве восстанавливающих агентов в процессе полимеризации по механизму A(R)GET ATRP, как было отмечено выше, помимо аминов широко используются также соединения олова(II). Использование 2-этилгексаноата олова, который проявил высокую активность при использовании систем на основе комплексов меди [67], в присутствии комплекса **21** с *орто*-фениленциклоборированным фрагментом при полимеризации ММА привело к увеличению значений \bar{D} до 2.0, что обуславливает ухудшение контроля над процессом по сравнению с использованием аминов. Применение изопропилата алюминия в качестве восстановителя позволяет добиться лучшего контроля над ММР и снизить дисперсность образцов ПММА до 1.8, однако алкоголят оказался менее эффективен в плане увеличения скорости процесса, чем 2-этилгексаноат олова и изопропиламин [94]. Таким образом, использование первичных алифатических аминов в качестве восстановителей в процессах контролируемой полимеризации по механизму с переносом атома в присутствии рутенакарборанов является наиболее оптимальным с точки зрения ускорения процесса, так и улучшения молекулярно-массовых характеристик получаемых образцов.

Важно отметить, что использование карборановых комплексов рутения в контролируемом синтезе макромолекул, несмотря на их относительно высокую себестоимость, является перспективным направлением в развитии синтетической химии высокомолекулярных соединений. Существенным достоинством рутенакарборанов как катализаторов является возможность их регенерации после выделения полимерных образцов в неизменном состоянии и последующее использование в новом синтезе, по сравнению, например, с комплексами меди, традиционно использующимися в качестве катализаторов полимеризации с переносом атома. Такое свойство обусловлено высокой стабильностью и целостностью карборановых комплексов рутения в условиях ATRP-процесса. Кроме того, катализаторы на основе рутенакарборанов успешно синтезируются *ex situ*, что также является весомым преимуществом перед катализаторами на основе

меди, применимыми *in situ* без возможности выделения после окончания полимеризации.

Таким образом, высокая эффективность в процессах полимеризации метакриловых мономеров и возможность последующей регенерации делает использование карборановых комплексов рутения в контролируемом синтезе макромолекул актуальным направлением как в области теоретических исследований, направленных на поиск новых катализаторов, так и прикладных аспектах создания полимерных образцов заданного состава и топологией с применением макромолекулярного дизайна.

1.3. Фотоконтролируемая радикальная полимеризация по механизму с переносом атома без использования металлических катализаторов

Несмотря на отмеченные выше достоинства, проведение ATRP-процессов имеет ряд ограничений. В первую очередь они связаны с дороговизной используемых комплексов переходных металлов, а также невозможностью использования полимеров, содержащих остатки металлокомплексных катализаторов в электронике и медицине. К настоящему времени разработан ряд стратегий удаления примесей металлов из полимеров, однако их реализация в промышленных масштабах является трудоемкой и затратной [95, 96].

Кроме того, стоит отметить, что одним из ключевых направлений развития современной синтетической химии высокомолекулярных соединений является разработка методов и технологий, позволяющих снизить негативное воздействие на окружающую среду при производстве и переработке полимеров. В этом плане особый интерес представляет фотоконтролируемая радикальная полимеризация с использованием в качестве катализаторов органических соединений. Указанное направление получило в англоязычной литературе название Metal-Free ATRP. В основе этого метода два столпа «зеленой» химии: отказ от использования тяжелых металлов в пользу органических катализаторов и фотохимическая активация, характеризующаяся высокой энергоэффективностью (рис. 2).

1995: "традиционный" ATRP-процесс

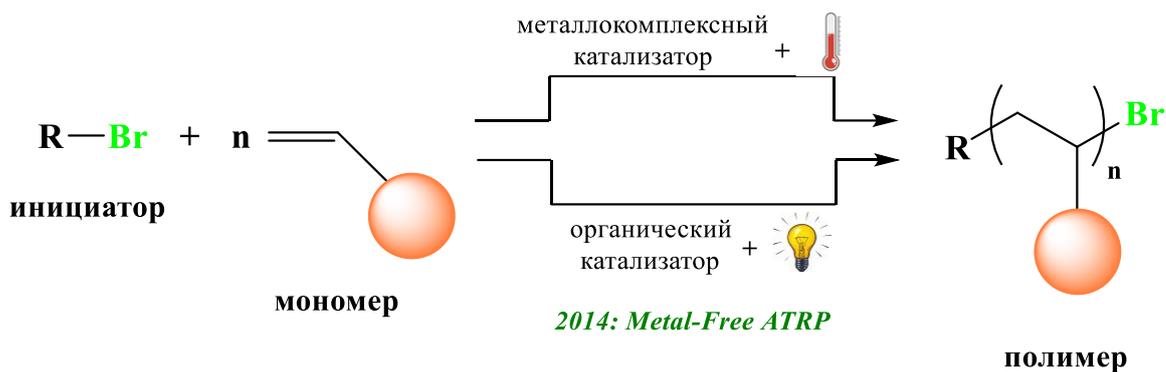


Рисунок 2. Прогресс в развитии ATRP-систем.

Одним из основных отличий процесса Metal-Free ATRP от классического подхода к реализации ATRP является активация катализатора посредством светового облучения. Большое многообразие источников света, начиная от простых люминесцентных ламп до светодиодов с определенной длиной волны и даже естественного солнечного света, позволяет варьировать условия протекания процесса. Использование активации катализатора под действием света также имеет явные преимущества по сравнению с тепловым индуцированием, к которым можно отнести:

- способность осуществлять контроль над процессом полимеризации путем включения/выключения источника света;
- возможность проведения полимеризации при температуре окружающей среды;
- возможность изменения параметров источника света (например, длины волны, интенсивности) непосредственно в процессе полимеризации для изменения кинетических параметров реакции;
- перспектива использования источников излучения с разными длинами волн в одном процессе контролируемой полимеризации [97 – 101].

Отсутствие металлов и связанных с ними лигандов упрощает общую методологию проведения полимеризации по сравнению с традиционным процессом ATRP, особенно учитывая тот факт, что некоторые фотокатализаторы могут работать даже без дегазации системы от кислорода воздуха [102 – 103].

На рис. 3 показаны фотографии различных установок для проведения полимеризации под действием света [101, 104, 105], в которые помещаются стеклянные ампулы, виалы или колбы, наполненные реакционной смесью. Как видно, использование специализированных дорогостоящих фотореакторов совершенно не является необходимым – полимеризация успешно проводится при наличии элементарного лабораторного оборудования и подручных материалов.

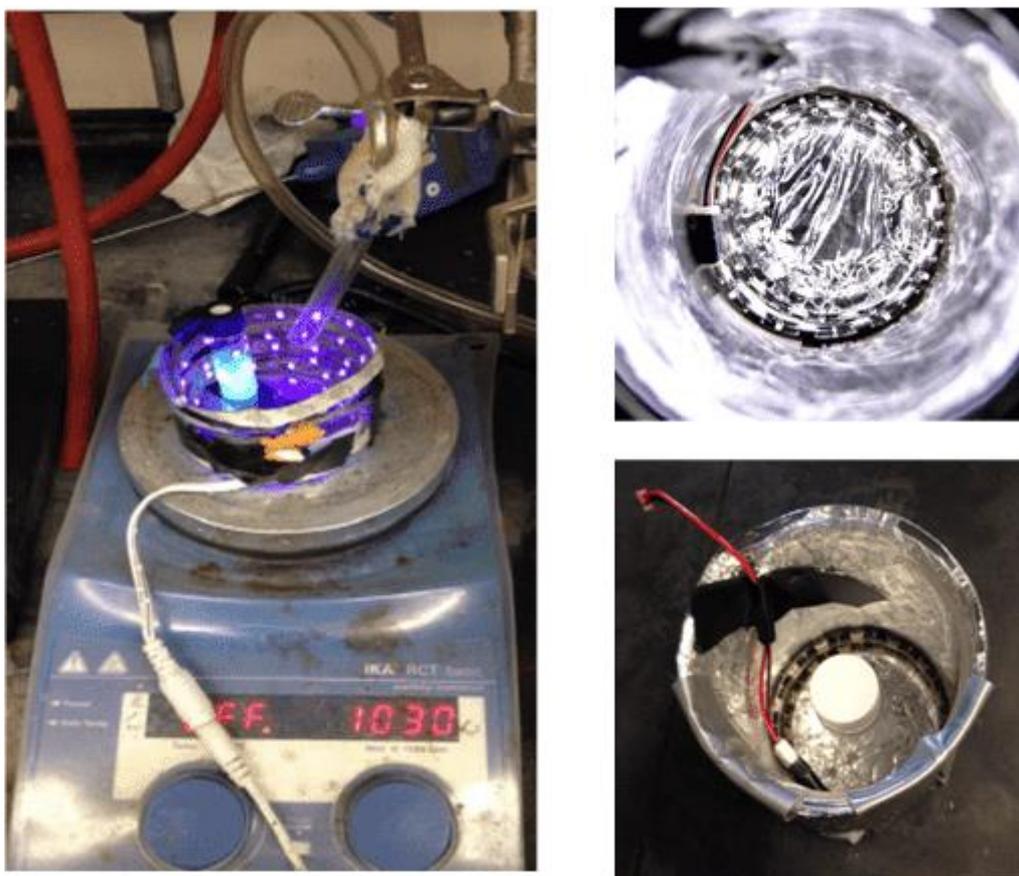


Рисунок 3. Установки для проведения полимеризации по механизму Metal-Free ATRP.

Однако важно отметить, что даже порой незначительные на первый взгляд изменения параметров системы, такие как расстояние от реакционного сосуда до источника света или снижение интенсивности облучения, вызванное большими сроками эксплуатации ламп и светодиодов, приводит к потере воспроизводимости экспериментов вплоть до полного исчезновения контроля над процессом. Поэтому важной задачей при разработке способа осуществления фотокатализируемых превращений является оптимизация методики, обеспечивающей воспроизводимость и корректность полученных результатов.

Процесс полимеризации по механизму Metal-Free ATRP основан на возбуждении органического катализатора под действием излучения и дальнейшем обратимом переносе атома галогена между растущим радикалом и катализатором в возбужденном состоянии. Катализатор, как и в случае традиционной ATRP-системы, является центральной частью каталитического цикла. Для того чтобы процесс полимеризации осуществлялся в контролируемом режиме, на органический фотокатализатор накладывается ряд важных требований. В первую очередь, он должен иметь способность поглощать электромагнитное излучение и переходить в возбужденное состояние. Во-вторых, возбужденное состояние молекулы должно быть достаточно долгоживущим, чтобы фотокатализатор успел вступить в окислительно-восстановительную реакцию до возвращения в основное состояние. Кроме того, окисление/восстановление катализатора должны быть полностью обратимым; в противном случае каталитический цикл окажется незамкнутым.

Всем требованиям отвечают гетероароматические полициклические соединения, характеризующиеся развитой сопряженной системой π -связей. Именно такие соединения и используются в качестве катализаторов полимеризации по механизму Metal-Free ATRP.

В зависимости от природы применяемого катализатора процессы полимеризации по механизму Metal-Free ATRP подразделяют на две основные группы:

⇒ процессы с окислительным циклом гашения (схема 11). В них катализатор, находясь в возбужденном состоянии, окисляется до катион-радикала [106];

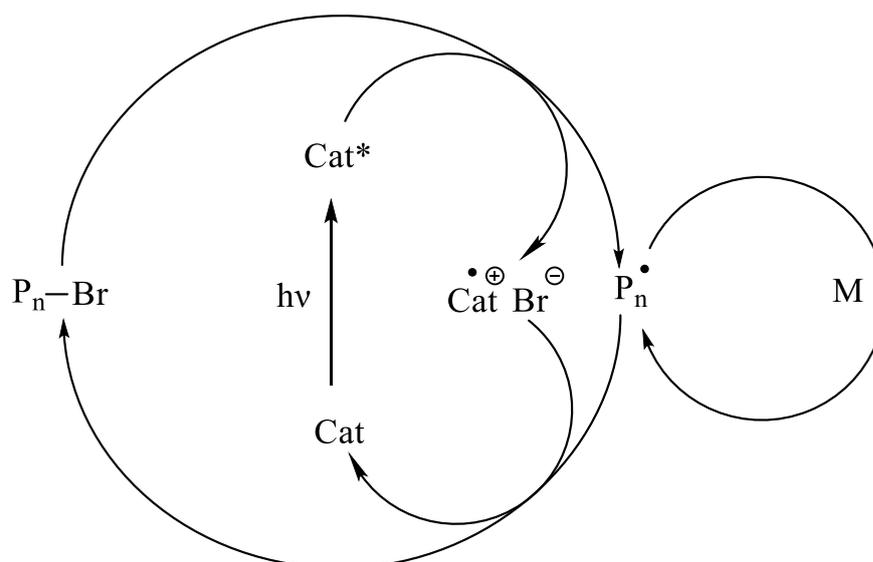


Схема 11

\Rightarrow процесс с восстановительным циклом гашения (схема 12), где возбужденное состояние катализатора восстанавливается до анион-радикала [107, 108].

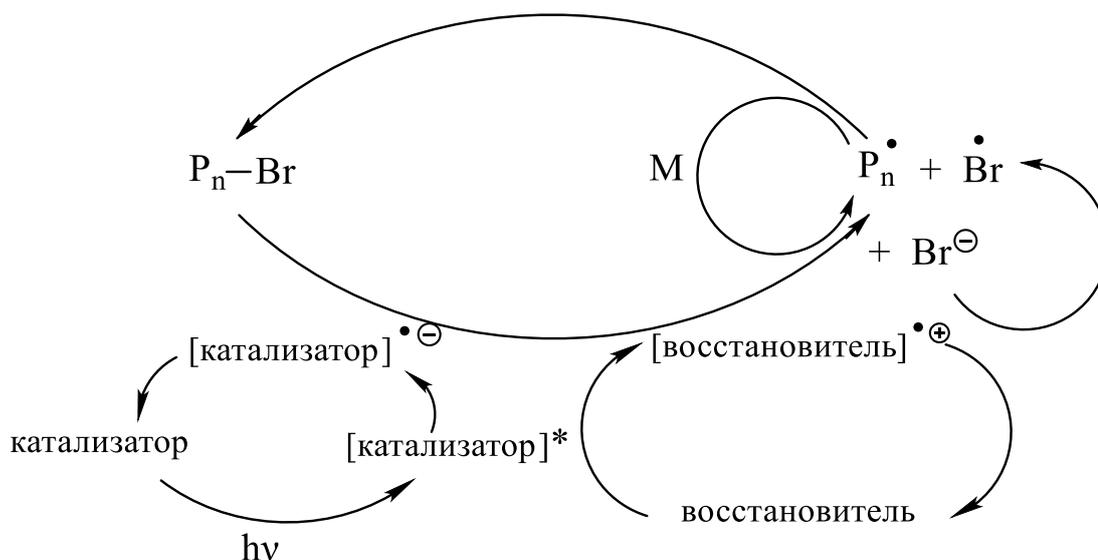


Схема 12

Механизм процесса с окислительным циклом гашения (схема 11) заключается в возбуждении катализатора Cat до синглетного или триплетного состояния Cat^* посредством поглощения излучения ультрафиолетового или видимого диапазона $h\nu$. В дальнейшем такая возбужденная молекула реагирует с алкилгалогенидом, выступающим в качестве инициатора, либо со «спящей» полимерной цепью $P_n - Br$. В результате этого *in situ* образуется комплекс катион-

радикала фотокатализатора и аниона галогена, а также «активный» макрорадикал, способный путем взаимодействия с мономером М приводить к удлинению цепи. Обрыв цепи происходит за счет тримолекулярной реакции растущего макрорадикала с комплексом катион-радикала катализатора и аниона галогена. Прекращение облучения системы приводит к остановке процесса. Таким образом, посредством включения/выключения источника излучения можно получать образцы полимеров с заданной ММ и конверсией, что аналогично традиционной АTRP-полимеризации [109].

Интересно, что некоторые исследования подтверждают, что как синглетные [102, 106, 110], так и триплетные возбужденные состояния [111] фотокатализаторов способны активировать инициатор и «спящую» полимерную цепь. Вопрос о том, какое из состояний играет доминирующую роль, до сих пор является дискуссионным. Тем не менее, в ряде работ на примере исследования феназинов в качестве фотокатализаторов контролируемой полимеризации по механизму с переносом атома показано, что именно синглетное состояние катализатора, несмотря на его небольшое время жизни по сравнению с триплетным, ответственно за контроль над процессом [108, 112].

Органические соединения, которые участвуют в процессе с окислительным циклом гашения, относятся к фотокатализаторам I типа. Как уже было рассмотрено выше, они характеризуются высокой восстанавливающей способностью в возбужденном состоянии. К таким фотокатализаторам относят производные фенотиазина [104, 106, 113 – 116], феноксазина [105, 117, 118], феназина [119 – 122], полициклические ароматические углеводороды [123, 124], карбазолы [125], тиенотиофены [126], диметилдигидроакридины [127], 1,1'-биснафтол [128], а также производные антантрена [129]. Структура фотокатализаторов I типа показана на рис. 4.

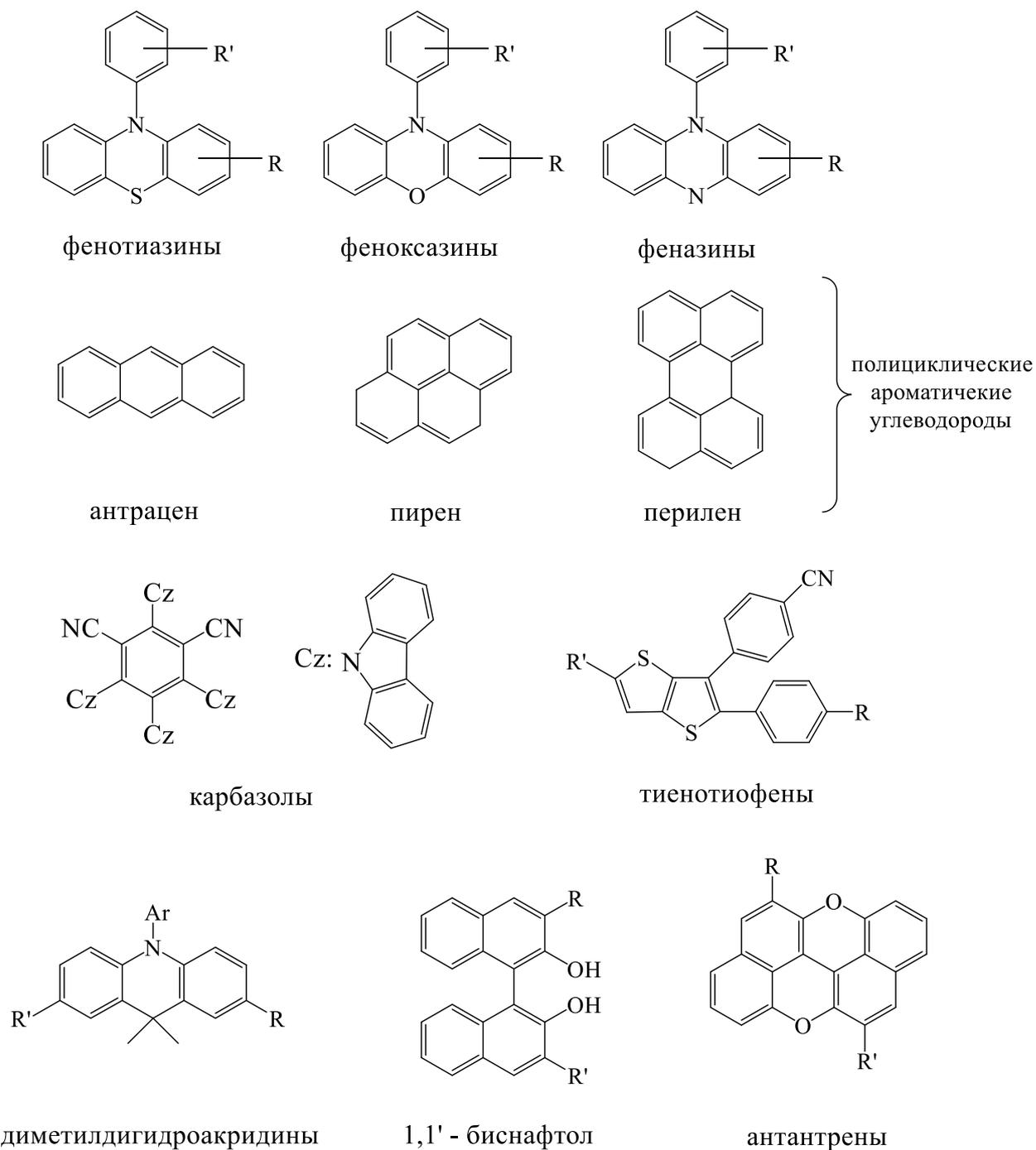


Рисунок 4. Катализаторы I типа, используемые в Metal-Free ATRP.

Процесс с восстановительным циклом гашения (схема 12) также начинается с возбуждения катализатора под действием излучения. Это возбужденное состояние характеризуется высокой окислительной способностью, поэтому оно не способно восстановить «спящую» полимерную цепь. В данном случае наряду с катализатором используют восстановители, или, как их часто называют в иностранной литературе, со-инициаторы, при взаимодействии с которыми посредством переноса электрона возбужденная форма катализатора

восстанавливается до анион-радикала [108]. В свою очередь восстановитель в результате такой реакции переходит в катион-радикал. Такая короткоживущая ионная пара восстановителя и возбужденной формы фотокатализатора называется эксимером. Анион-радикал фотокатализатора взаимодействует с инициатором – алкилгалогенидом, либо со «спящей» полимерной цепью $P_n - Br$, активируя ее. В результате такого взаимодействия образуется макрорадикал, который способен взаимодействовать с молекулой мономера, тем самым удлиняя полимерную цепь. Одновременно с этим образуется галогенид-анион, реагирующий с катион-радикалом восстановителя с образованием ионной пары. Взаимодействие такой ионной пары с растущим полимерным радикалом приводит к обратимому обрыву цепи, регенерируя восстановитель. Кроме того, катион-радикал восстановителя может окислить галогенид-анион до атома брома, который дезактивирует растущие макрорадикалы [130].

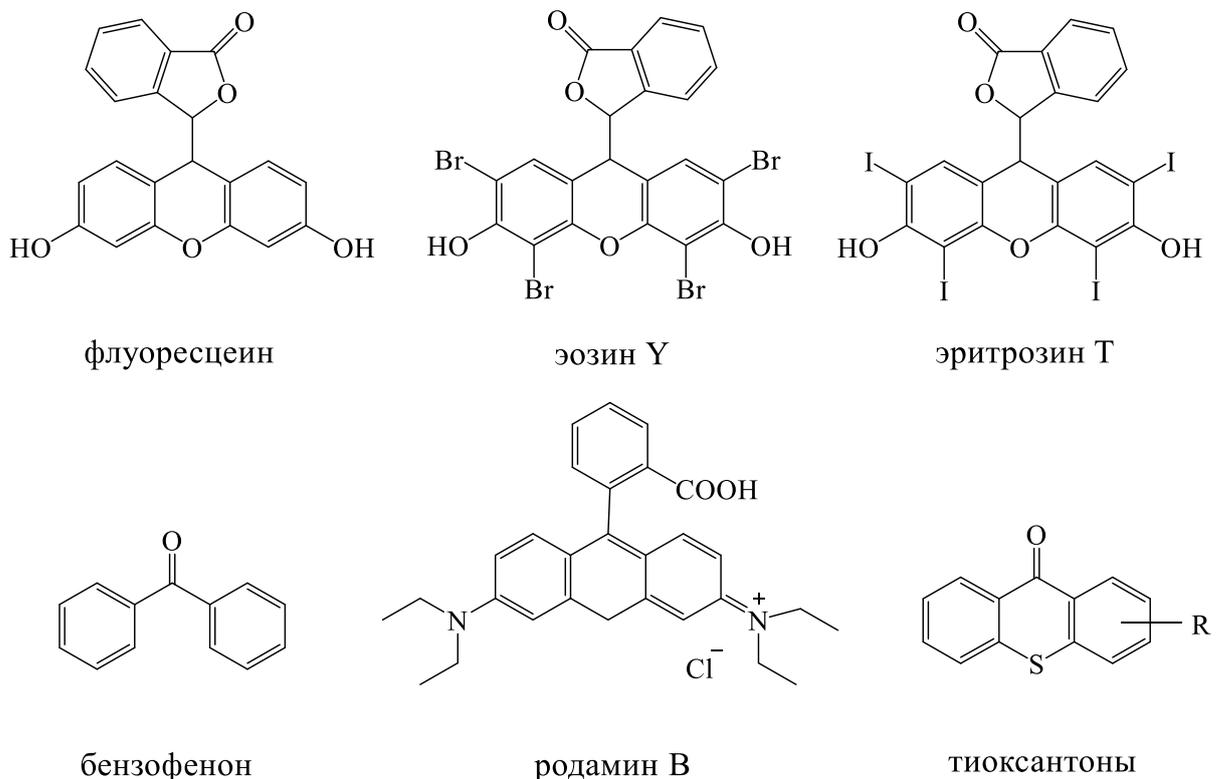


Рисунок 5. Катализаторы II типа, используемые в Metal-Free ATRP.

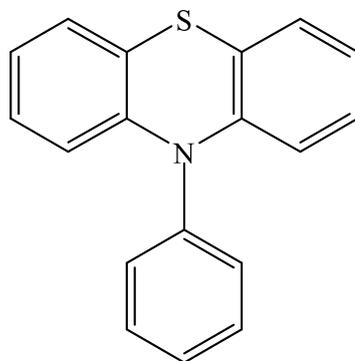
Органические вещества, участвующие в восстановительном цикле гашения процесса Metal-Free ATRP, относят к фотокатализаторам II типа. В качестве них

индуцированного процесса [138], они разработали систему на основе металлокомплексного катализатора трис-(2-фенилпиридин)иридий(III) *fac*-Ir(ppy)₃, которая показала высокую эффективность в фотоконтролируемой радикальной полимеризации метакриловых мономеров (схема 11).

На основании этой работы исследователи задались целью подобрать органический катализатор, с помощью которого можно будет осуществить процесс ATRP по аналогичному механизму и, в идеале, обеспечить такую же высокую эффективность. Органический катализатор должен обладать сильно восстанавливающим возбужденным состоянием, подобно комплексу иридия, который имеет окислительно – восстановительный потенциал пары Ir(IV)/Ir(III)*, равный –1.7 эВ.

Подходящим под указанные требования соединением оказалось 10-фенилфенотиазин (РТН, **22**) с близким по значению окислительно-восстановительным потенциалом, равным –2.1 эВ.

Используя 0,1 мол.% РТН Hawker с коллегами провели эффективную полимеризацию ММА при облучении УФ-светом с длиной волны 380 нм при комнатной температуре [104]. Следует отметить, что такая длина волны соответствует максимуму возбуждения Ir(ppy)₃ (378 нм), в то время как спектр РТН имеет лишь небольшое плечо в этой области, однако это обстоятельство не повлияло на реакционную способность РТН как катализатора полимеризации [102].



РТН

В качестве растворителя применялся диметилацетамид, в качестве инициатора – этиловый эфир 2-бром-2-фенилуксусной кислоты (схема 13).

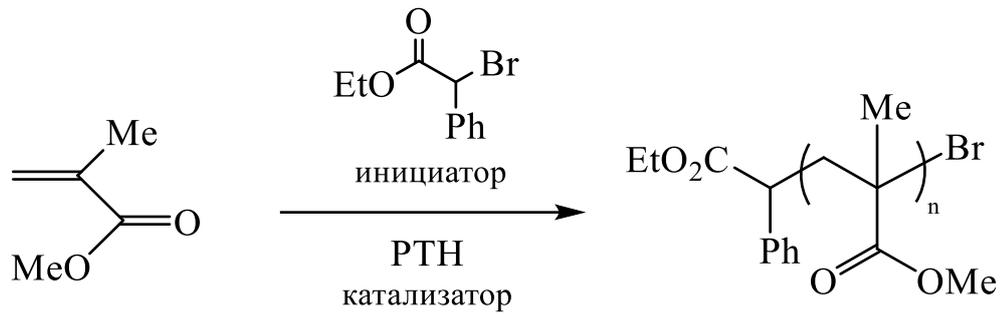


Схема 13

Образцы полимеров, синтезированных в присутствии РТН, характеризовались низкой дисперсностью (~ 1.2), помимо этого наблюдалось хорошее соответствие между теоретическими рассчитанными и экспериментально полученными значениями среднечисловой молекулярной массы.

Следует обратить внимание на то, что при выключении источника излучения полимеризация не протекала, а при возобновлении облучения процесс продолжался. Примечательно, что при этом наблюдалась линейная зависимость M_n от конверсии. Когда процесс пытались осуществить в отсутствие инициатора или катализатора, полимеризации ММА либо не наблюдалась, либо протекала в неконтролируемом режиме. Эти факты подтверждают псевдоживой характер фотоконтролируемой полимеризации в присутствии РТН.

Методом электрораспылительной ионизационной масс-спектрометрии, а также с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах водорода (^1H ЯМР-спектроскопии) было определено, что концевые группы полимера соответствуют фрагментам примененного инициатора.

Полимеризация ММА в присутствии коммерчески доступного 10-метилфенотиазина в аналогичных условиях привела к получению образцов с более широким ММР по сравнению с использованием РТН в качестве катализатора: величины дисперсности находились на уровне 1.7. При этом наблюдалось хорошее соответствие практически полученных и теоретически рассчитанных значений ММ.

Следует отметить, что использование других органических веществ, таких как красители эозин Y и метиленовый синий, не позволило достичь желаемых результатов при проведении полимеризации в аналогичных условиях, что объясняется их сильно окисляющими возбужденными состояниями, приводящими к невозможности взаимодействия с алкилгалогенидом для отрыва аниона галогена. Такой эксперимент подтвердил, что для фотоконтролируемой полимеризации с переносом атома необходим катализатор, характеризующийся ярко выраженным восстанавливающим характером возбужденного состояния, подобно РТН.

Как уже было отмечено выше, органические красители также способны катализировать полимеризацию по механизму Metal-Free ATRP, однако процесс с их участием протекает по восстановительному циклу гашения и требует введения восстановителей. Поэтому эксперимент группы исследователей под руководством Hawker с использованием красителей не дал желаемых результатов.

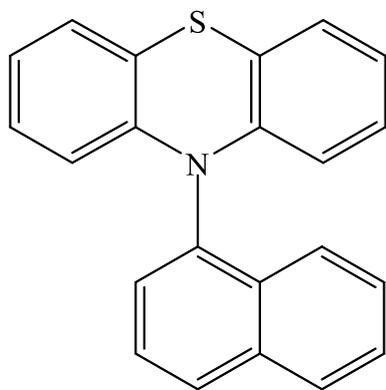
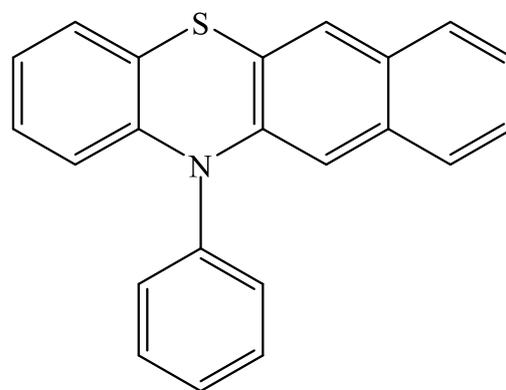
Использование РТН в качестве органического катализатора для фотоконтролируемой полимеризации имело решающее значение для устранения загрязнения полимерных материалов остатками металлосодержащего катализатора. Hawker с коллегами показали, что его применение в ряде случаев оказывается более эффективным, чем использование металлокомплексных катализаторов. В частности, для полимеризации 2-(диметиламино)этилметакрилата (ДМАЭМА) использование Ir(ppy)_3 привело к получению полимеров с высокой дисперсностью, вызванной, вероятно, окислением аминогруппы возбужденным катализатором [139]. Напротив, РТН, который обладает более восстанавливающим возбужденным состоянием, чем Ir(ppy)_3 , дает полимер с хорошим контролем и низким значением дисперсности.

Позднее К. Matyjaszewski с коллегами осуществили фотоконтролируемую полимеризацию акрилонитрила, применив РТН в качестве органического катализатора [140]. В новых, оптимизированных условиях по сравнению с традиционным ATRP-процессом синтезированный полиакрилонитрил имел дисперсность на уровне 1.5, при этом наблюдалось хорошее соответствие ММ

теоретически рассчитанным значениям на протяжении всего процесса. Matyjaszewski высказал предположение, что достаточно высокие значения дисперсности могут указывать на медленную дезактивацию или низкое значение константы скорости процесса в целом. Тем не менее, путем проведения пост-полимеризации была доказана способность полученного полиакрилонитрила (ПАН) к реиницированию полимеризации. Анализ образцов, осуществленный методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ), показал явный сдвиг кривых в сторону высоких молекулярных масс без видимых низкомолекулярных плеч.

Исследования, доказавшие высокую каталитическую активность РТН в процессах фотополимеризации, способствовали дальнейшему развитию направления по поиску новых эффективных катализаторов для проведения процесса Metal-Free ATRP.

Так, группой Matyjaszewski также была исследована полимеризация ММА под действием ряда других N-арильных производных фенотиазина. Несмотря на более развитую систему сопряжений в молекулах они показали эффективность, сопоставимую с эффективностью РТН. Например, применение в качестве фотокатализатора нафтилфенотиазина **23** в полимеризации при соотношении компонентов [ММА] : [инициатор] : [**23**] = 100 : 1 : 0.1 в условиях облучения источником с длиной волны 365 нм и интенсивностью 2.1 мВт/см² позволило синтезировать образцы с дисперсностью на уровне 1.4 при хорошем совпадении практически полученных и теоретически рассчитанных масс [140].

**23****24**

Использование в качестве катализатора фенилбензотиазина **24** в аналогичных условиях привело к образованию ПММА с несколько более широким ММР: дисперсность составила порядка 1.5 [106]. Однако увеличение интенсивности облучения до 3.3 мВт/см² привело к возрастанию скорости процесса, а также к снижению величины дисперсности до 1.3 [141].

В отличие от РТН соединение **24** характеризуется высоким коэффициентом экстинкции на длинах волн, близких к видимому диапазону (рис. 7).

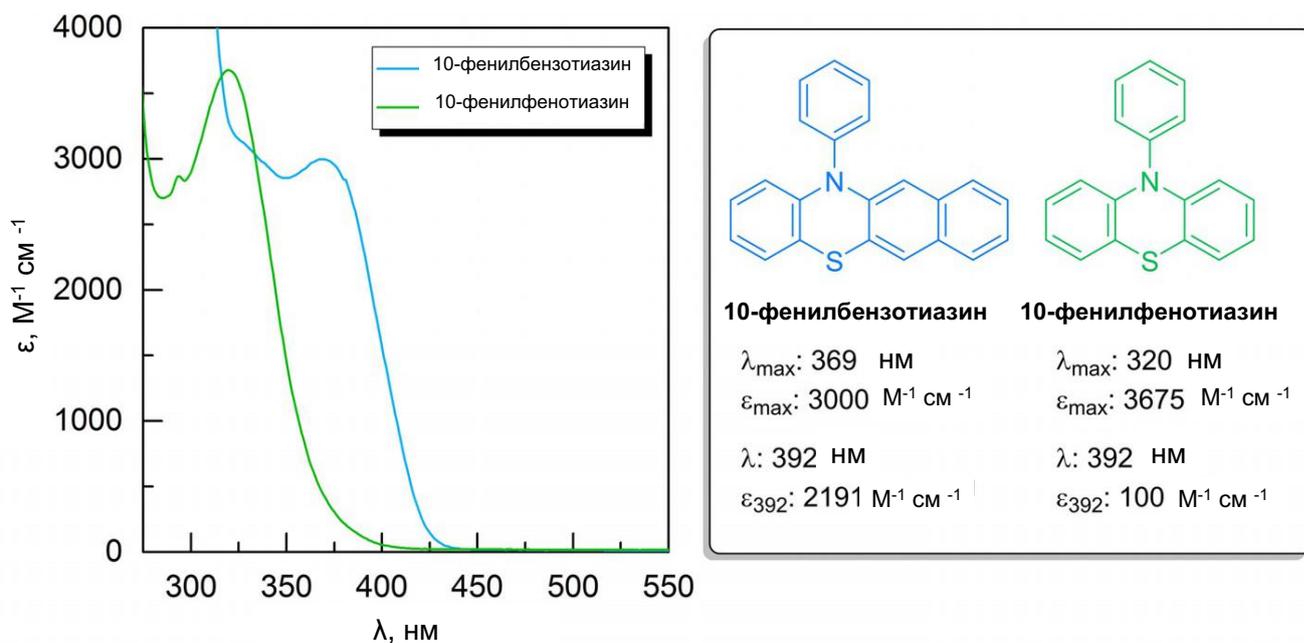
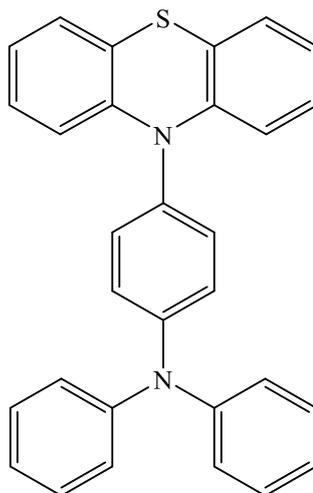


Рисунок 7. Спектры поглощения РТН и фенилбензотиазина в ближнем УФ-диапазоне.

Использование **24** в качестве фотокатализатора в условиях облучения источником видимого света с длиной волны 392 нм и интенсивностью 0.14 мВт/см² позволило получить образцы ПММА с дисперсностью 1.3, однако скорость процесса была существенно ниже, чем при использовании источника с интенсивностью 3.3 мВт/см². Увеличение концентрации катализатора позволило ускорить процесс почти в 2 раза, однако это привело к уширению ММР.

Группа исследователей под руководством На Tran Nguyen использовали в качестве фотокатализатора полимеризации по механизму Metal-Free ATRP соединение **25** 4-(10H-фенотиазин-10-ил)-N,N-дифениланилин (PDPA) [113]. Оно

было успешно синтезировано путем реакции C-N кросс-сочетания фенотиазина с 4-бромтрифениламином.



PDPA

25

В качестве источника облучения использовались светодиоды с длиной волны 365 нм и интенсивностью излучения 2.2 мВт/см². Полимеризация ММА в среде тетрагидрофурана (ТГФ) в присутствии **25** в качестве фотокатализатора и фенил-2-бромо-2-метилпропионата, выполняющего роль инициатора, протекала с линейным увеличением логарифма отношения начальной концентрации ММА к текущей со временем, что говорит о постоянном числе активных центров. За 24 ч наибольшей конверсии удалось достичь при соотношении компонентов [ММА] : [инициатор] : [**25**] = 100 : 1 : 0.1, образовавшийся при этом полимер характеризовался значением дисперсности 1.46, а значение ММ хорошо сочеталось с теоретически рассчитанным. Увеличение концентрации катализатора в 5 и 10 раз способствовало снижению скорости процесса, при этом проведение процесса при соотношении [инициатор] : [PDPA] = 1 : 1 привело к уширению ММР ($\bar{M}_w = 1.66$).

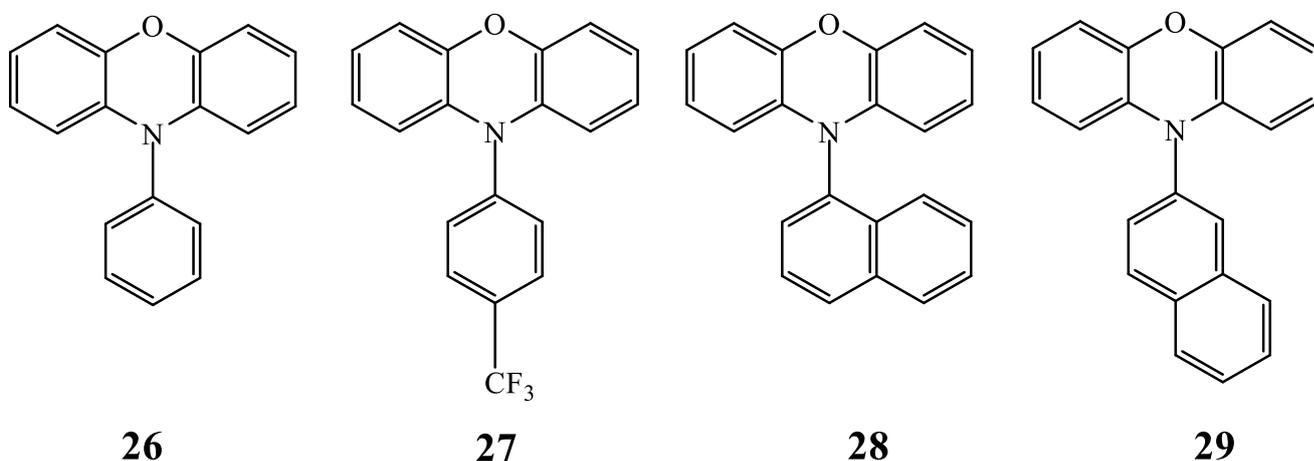
Стоит отметить, что использование N,N-диметилформамида, N,N-диметилацетамида, толуола, диоксана в качестве растворителей способствовало синтезу образцов ПММА, характеризующимися высокой дисперсностью (от 1.6

до 2.1) при хорошем соответствии практически полученных и теоретически рассчитанных ММ.

PDPA также проявил высокую эффективность в полимеризации ДМАЭМА и 2-гидроксиэтилметакрилата в среде ТГФ. Результаты экспериментов сопоставимы с данными, полученными при полимеризации ММА.

G. Miyake вместе со своими коллегами предложил использовать в качестве фотокатализаторов процесса Metal-Free ATRP соединения на основе феноксазина, отличающегося от фенотиазина наличием атома кислорода вместо атома серы в структуре молекулы [105]. По реакции C-N кросс-сочетания из коммерчески доступных реагентов было синтезировано четыре производных, которые были использованы для полимеризации ММА. В качестве инициатора был взят диэтил-2-бром-2-метилмалонат (dEBMM). Процесс проводился в среде N,N-диметилацетамида под действием УФ-излучения с длиной волны 365 нм в течение 8 ч.

С использованием соединений **26** и **27** был синтезирован ПММА с высокими значениями дисперсности (1.48 и 1.45 соответственно).



Результаты проведения процесса Metal-Free ATRP под действием **28** и **29** оказались более продуктивными с точки зрения контроля над процессом – дисперсность полученных образцов составила 1.22 и 1.11 соответственно; также наблюдалось хорошее соответствие между теоретически рассчитанными и экспериментальными значениями среднечисловой молекулярной массы M_n .

Различие в дисперсности образцов исследователи объяснили пространственным влиянием арильных заместителей. Молекула, содержащая более стерически затрудненный атом азота, обладает высокой активностью как органический фотокатализатор, что согласуется с результатами расчетов методами квантовой химии.

Впоследствии список возможных фотокатализаторов полимеризации по механизму Metal-Free ATRP был существенно расширен. С целью лучшего контроля над ММР образцов и их архитектурой были получены более сложные молекулы на основе фенотиазина, феноксазина и феназина путем введения дополнительных акцепторных заместителей и конденсированных систем [142 – 144]. Несмотря на доказанную эффективность таких фотокатализаторов, их синтез и выделение в индивидуальном состоянии является достаточно трудоемким процессом, что ограничивает их использование.

Анализ литературных данных показывает, что полимеризация по механизму с переносом атома является одним из наиболее универсальных методов осуществления КПП, позволяющим синтезировать гомо- и сополимеры с заданными ММР и топологией. Карборановые комплексы рутения, успешно применяемые для проведения ATRP, являются одними из наиболее эффективных металлосодержащих катализаторов, поэтому вопрос поиска новых каталитических систем на их основе в настоящее время является по-прежнему актуальным. Особо привлекательной является фотоконтролируемая полимеризация по механизму ATRP с использованием органических соединений, проведение которой устраняет проблему загрязнения полимеров остатками металлосодержащего катализатора. Разработка новых систем для осуществления полимеризации по механизму Metal-Free ATRP, не уступающих по эффективности традиционным металлокомплексам, также является важной задачей данной исследовательской работы.

ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1 Использование новых карборановых комплексов рутения(II) и (III) в контролируемой полимеризации MMA по механизму ATRP

Как было отмечено в литературном обзоре, к настоящему времени предложено достаточно большое количество каталитических систем для проведения полимеризации по механизму ATRP, но разработка новых катализаторов, характеризующихся более высокой эффективностью и стабильностью в условиях процесса, остается важной задачей теоретических и экспериментальных исследований.

Одними из эффективных катализаторов полимеризации с переносом атома являются карборановые комплексы рутения. Способность указанного металла образовывать стабильные соединения в степенях окисления +2 и +3 в сочетании с наличием карборанового лиганда, характеризующегося двойным отрицательным зарядом и пространственной ароматичностью с делокализованной электронной плотностью, делают рутенакарбораны различного строения хорошими кандидатами на роль катализаторов процессов, проводимых по механизму ATRP. Согласно данным, представленным в главе 1, хлорные комплексы рутения(III) с дифосфиновыми лигандами успешно используются в полимеризации метакриловых мономеров. Вместе с тем, каталитическая активность недавно полученных рутенакарборанов(II), например, содержащих в своем составе нитрильные лиганды, оценена не была. Данная работа посвящена изучению процессов полимеризации MMA в присутствии новых карборановых комплексов рутения с фосфиновыми лигандами, в том числе содержащих Ru(II).

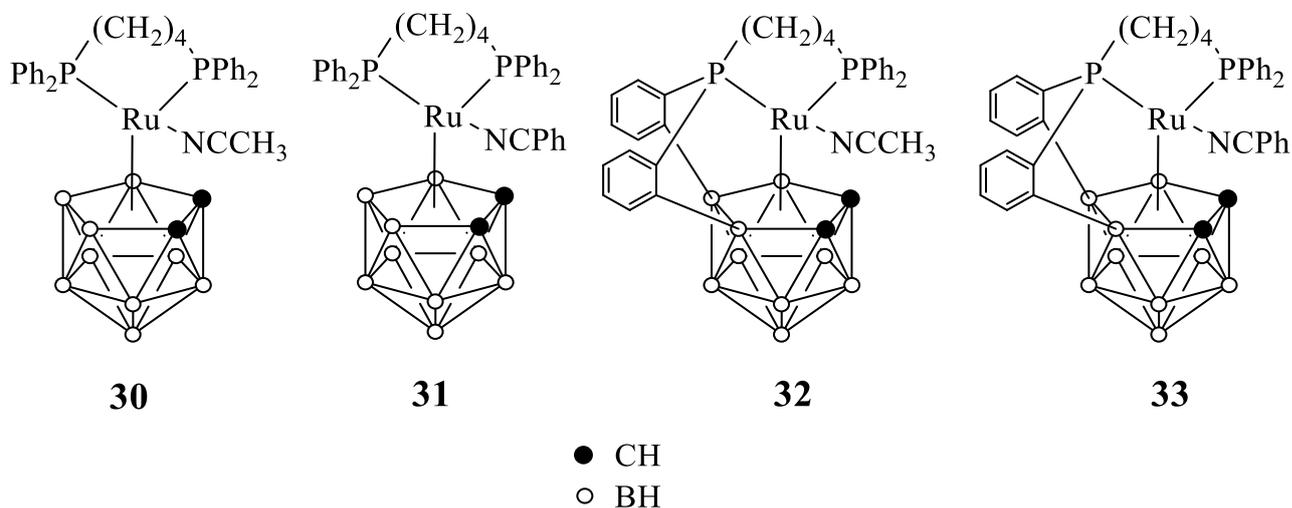
2.1.1 Полимеризация MMA в присутствии систем на основе комплексов рутения(II) с бис(дифенилфосфино)бутановым и нитрильными лигандами

Согласно литературным данным, использование каталитических систем на основе карборановых комплексов рутения(III), содержащих бис(дифосфино)бутановый и хлорный лиганды (комплекс **17** и его *орто*-

фениленциклоборированные аналоги), позволяет успешно проводить полимеризацию ММА и стирола в контролируемом режиме по механизму с переносом атома [50, 86, 89].

При этом недавние исследования каталитической активности комплексов рутения(II) в КРП показали, что перспективным типом катализаторов этого процесса являются комплексы с ацетонитрильными лигандами [145]. Они характеризуются более высокой активностью по сравнению со своими хлорсодержащими аналогами. Это объясняется тем, что нитрильные лиганды являются достаточно лабильными; комплексы рутения(II), содержащие их в своем составе, легко диссоциируют в растворе по связи металл – азот, за счет чего сразу образуется активная форма катализатора, способная взаимодействовать с инициатором полимеризации. Поэтому логично предположить, что перспективными катализаторами процесса по механизму АТРР могут являться новые карборановые комплексы рутения(II) с нитрильными лигандами.

В данной работе была проведена полимеризация ММА в присутствии каталитических систем на основе недавно полученных карборановых комплексов рутения(II) с лабильными нитрильными и бензонитрильными лигандами **30** – **33** [146]. Соединения **30** и **31** содержат в своем составе незамещенный 1,4-бис(дифенилфосфино)бутановый лиганд, тогда как комплексы **32** и **33** являются их *орто*-фениленциклоборированными производными, имеют в своей структуре ковалентные связи между дифосфиновым и карборановыми лигандами и характеризуются большей термической стабильностью.



Как было отмечено в литературном обзоре, одним из наиболее эффективных способом реализации ATRP-процесса, является полимеризация в присутствии агентов, восстанавливающих катализатор – ARGET ATRP (схема 14, показана на примере комплекса **30**). Восстановитель является неотъемлемой частью высокоэффективных каталитических систем для проведения полимеризации по механизму ARGET ATRP, поскольку позволяет существенно увеличить скорость процесса и усилить контроль над ним при использовании катализаторов в малых количествах. Именно эта методология была применена нами для оценки каталитической активности новых комплексов рутения. В качестве активатора полимеризации использовали изопропиламин, а источника углеродцентрированных радикалов, инициирующей полимеризацию, – четыреххлористый углерод. Стоит отметить, что указанные выше восстановитель и инициатор были ранее успешно апробированы в процессах полимеризации метакриловых мономеров в присутствии рутенакарборанов [90, 93].

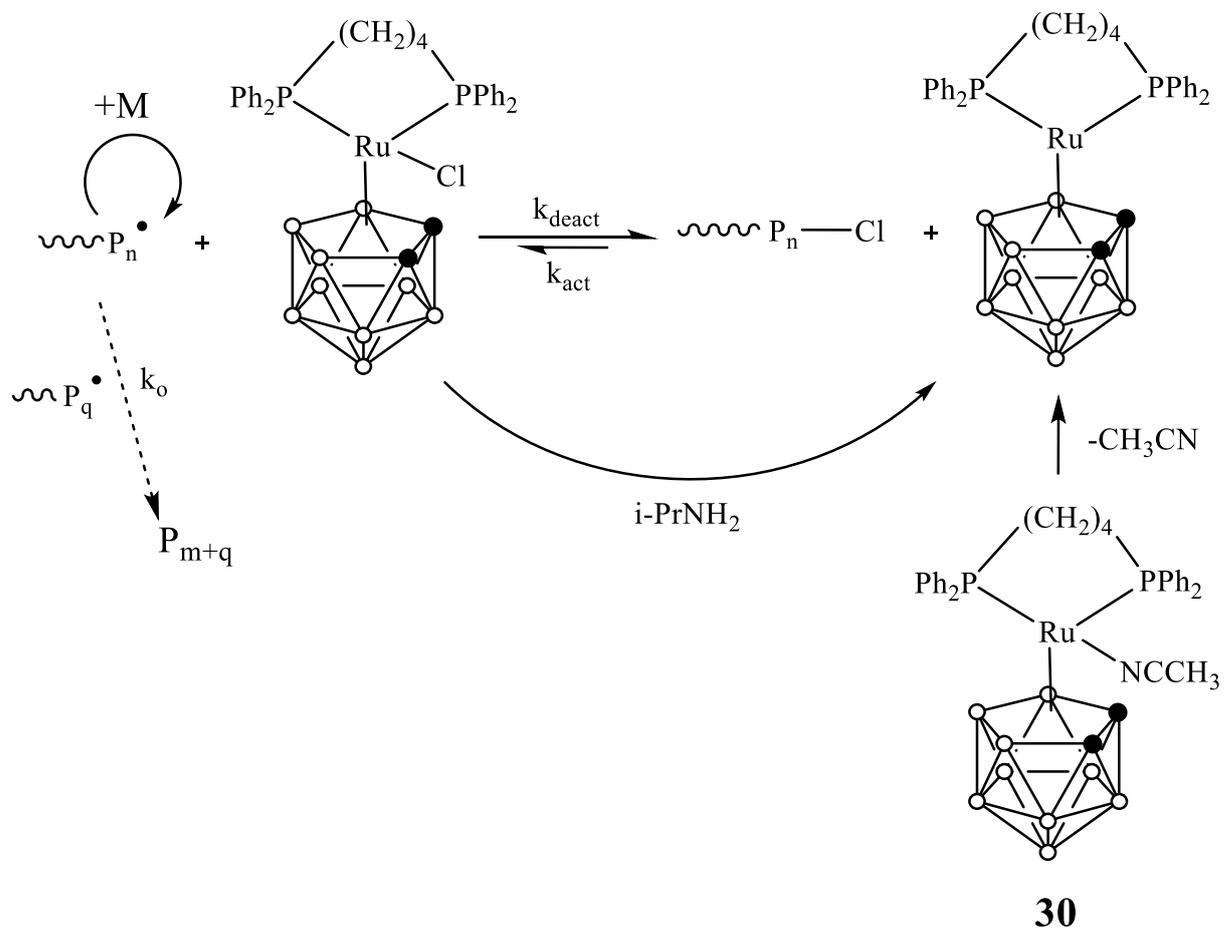


Схема 14

Полимеризацию проводили в запаянных ампулах при температуре 80°C. Мольное соотношение компонентов составило $[MMA] : [CCl_4] : [Ru] : [i-PrNH_2] = 10000 : 25 : 1 : 40$. С целью снижения вязкости системы на высоких степенях превращения в систему в качестве растворителя был введен толуол в количестве 25 об.%. При этом для более точного дозирования инициатора был приготовлен 0,1 М раствор четыреххлористого углерода в толуоле, который непосредственно вводился в полимеризационную систему. Указанная методика проведения полимеризации успешно применялась ранее при исследовании каталитической активности карборановых комплексов рутения [90].

Результаты экспериментов показали, что карборановые комплексы **30** – **33** могут быть успешно применены для проведения контролируемой полимеризации MMA по механизму с переносом атома даже при использовании в концентрации 0.01 мол.%. На рисунке 8 представлена зависимость логарифма отношения начальной концентрации мономера к текущей $\ln(M_0/M)$ от времени. На начальных стадиях процесса она имеет линейный характер, что свидетельствует о постоянстве числа активных центров.

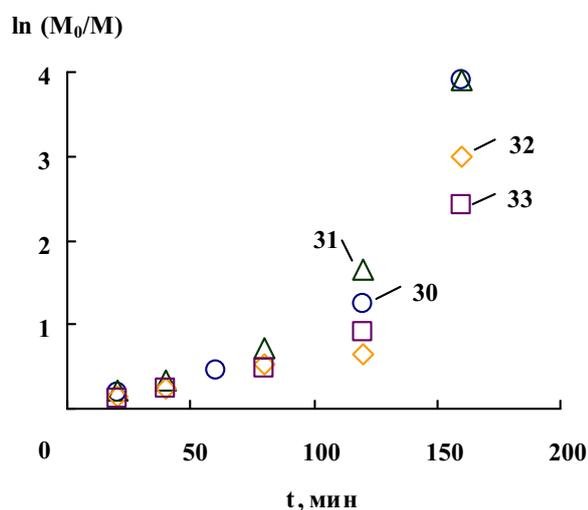


Рисунок 8. Кинетические зависимости при полимеризации MMA при 80 °C под действием каталитических систем на основе комплексов **30** – **33** в присутствии 25 об.% толуола. $[MMA] : [CCl_4] : [Ru] : [i-PrNH_2] = 10000 : 25 : 1 : 40$.

При достижении более высоких степеней превращения MMA происходит ускорение процесса. Примечательно, что природа координированного нитрила не оказывает влияния на скорость полимеризации.

Полимеризация MMA в присутствии указанных катализаторов в сочетании с изопропиламином протекает до 90 % конверсии всего за 2-3 часа. В то же время, при использовании в качестве катализаторов соединений **30** и **31** уже на начальных степенях превращения наблюдается образование полимера со значением молекулярной массы более 10 000, что существенно превышает теоретически рассчитанные величины (рис. 9а). Дальнейшее протекание процесса сопровождается незначительным ростом молекулярной массы. При этом дисперсность полученных образцов превышает значение 2, что говорит о низком контроле над процессом. Следует отметить, что молекулярно-массовые характеристики образцов, полученных в присутствии соединений **30** и **31**, практически идентичны, что, как и приведенные выше кинетические кривые полимеризации MMA, указывает на отсутствие влияния природы нитрильного лиганда на ход процесса.

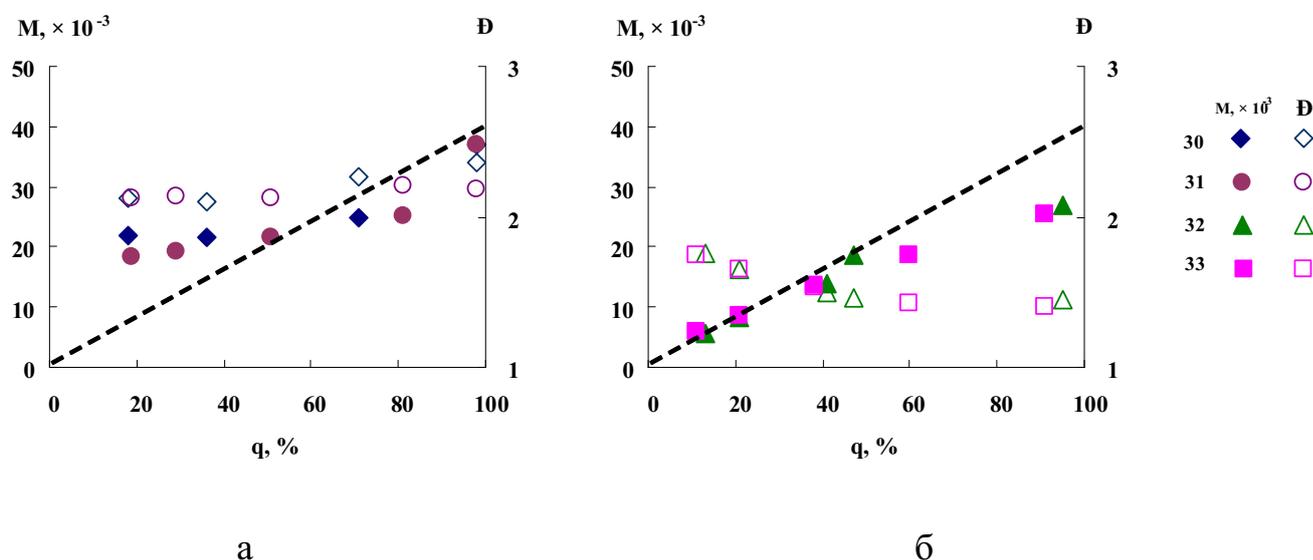


Рисунок 9. Зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров от конверсии при полимеризации MMA под действием систем на основе комплексов **30**, **31** (а) и **32**, **33** (б) в присутствии 25 об.% толуола. T = 80 °C. [MMA] : [CCl₄] : [Ru] : [i-PrNH₂] = 10000 : 25 : 1 : 40. Пунктирная линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы.

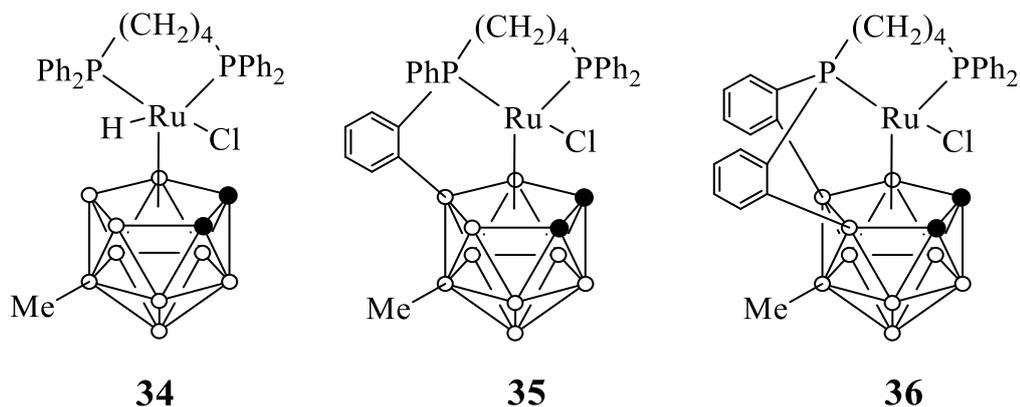
Наличие в структуре металлокарборана *орто*-фениленциклоборированного фрагмента приводит к небольшому снижению скорости процесса, однако существенно улучшает степень контроля над ним. Как видно из данных, представленных на рисунке 9б, полимеры, полученные в присутствии систем на основе комплексов **32** и **33**, характеризуются более узким молекулярно-массовым распределением, причем величины дисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n снижаются по ходу протекания процесса и соответствуют данным, характерным для процессов, протекающих по механизму ATRP. Важно отметить, что в ходе полимеризации в присутствии рассматриваемых комплексов имеет место линейный рост молекулярных масс с конверсией и хорошее соответствие указанных параметров теоретически рассчитанным величинам, что характерно для процессов контролируемого синтеза полимеров. Отмеченное выше ускорение процесса на высоких степенях превращения не приводит к нежелательному уширению молекулярно-массового распределения полимера. Системы на основе рутенакарборанов **30** и **31**, не имеющих ковалентного связывания между карборановым и дифосфиновым лигандами, характеризуются более низким контролем над процессом полимеризации MMA, о чем свидетельствуют значения дисперсности, находящиеся на уровне 2.0 – 2.5.

Проведенные исследования показали, что карборановые комплексы рутения(II), содержащие в своей структуре 1,4-бис(дифенилфосфино)бутановый и нитрильный лиганды, могут выступать в качестве катализаторов полимеризации MMA. Предложенные каталитические системы позволяют проводить радикальную полимеризацию MMA до глубоких степеней превращения за достаточно короткое время при использовании низких концентраций металлокомплексов.

2.1.2. Полимеризация MMA в присутствии карборановых комплексов рутения, содержащих алкильные заместители в нижнем поясе дикарболлид-дианиона

Новый подход к увеличению каталитической активности металлокарборанов в процессах полимеризации по механизму ATRP был

предложен за счет введения донорных заместителей в нижний пояс карборанового лиганда. Такие замещенные рутенакарбораны, сохраняя свойственную для незамещенных аналогов геометрию и стерическую конфигурацию атома металла, отличает наличие более высокой электронной плотности на атоме рутения, что в свою очередь должно способствовать повышению каталитической активности в процессах полимеризации.



Изучение полимеризации ММА в присутствии рутенакарборанов **34** – **36**, содержащих один метильный заместитель, показало, что полученные соединения способны выступать в качестве катализаторов КРП по механизму с переносом атома [147]. Условия протекания процесса и концентрации компонентов аналогичны выше рассмотренным экспериментам.

Как следует из данных, показанных на рисунке 10, наибольшая скорость процесса наблюдается в случае применения в катализе полимеризации 18-электронного комплекса **34**. При этом проведение процесса в присутствии соединений **35** и **36**, содержащих *орто*-фениленциклоборированные фрагменты, позволяет добиться лучшего контроля над молекулярно-массовым распределением. Несмотря на введение изопропиламина в качестве восстановителя катализатора, скорость полимеризации ММА здесь значительно ниже, чем, например, при использовании комплекса рутения **21**, не содержащего заместителей в карборановой корзине, полимеризация на основе которого была рассмотрена в литературном обзоре. Так, при использовании рутенакарборанов **35** и **36** 90 % конверсии мономера удастся достичь лишь спустя 10-12 часов, в то

время как применение каталитических систем на основе незамещенных аналогов позволяет достигнуть высоких степеней превращения уже спустя 2-3 часа [89].

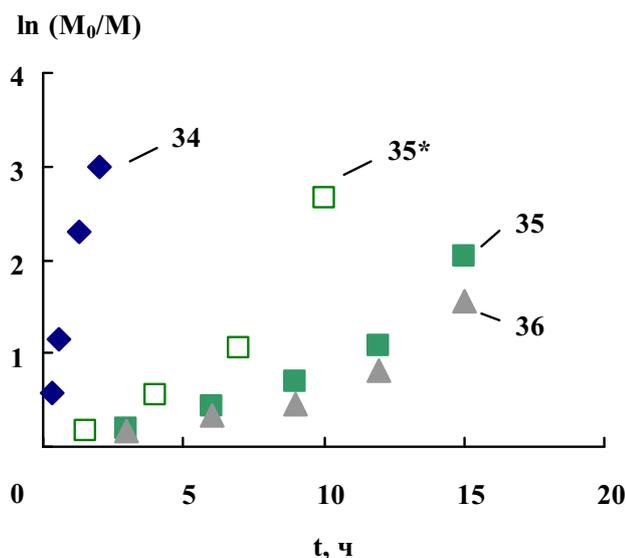


Рисунок 10. Зависимости $\ln(M_0/M)$ от времени при полимеризации MMA при 80 °C под действием каталитических систем на основе комплексов **34** – **36** в присутствии 25 об.% толуола. $[MMA] : [CCl_4] : [Ru] : [i-PrNH_2] = 10000 : 25 : 1 : 40$; * – $[MMA] : [CCl_4] : [Ru] : [i-PrNH_2] = 10000 : 25 : 2 : 40$.

На начальной стадии процесса наблюдается небольшой индукционный период, что согласуется с предложенным механизмом ARGET ATRP. Рассматриваемые комплексы рутения **35** и **36** формально являются соединениями Ru(III), то есть представляют собой металлокомплексы в высшей степени окисления. Их высокая концентрация на начальной стадии процесса полимеризации приводит к смещению равновесия (см. схему 14) в сторону «спящих» цепей $\sim P_n-Cl$. Постепенное восстановление комплекса Ru(III) изопропиламином приводит к увеличению концентрации металлокомплекса в низшей степени окисления, то есть Ru(II) и, как следствие, увеличению числа макрорадикалов и скорости полимеризации. Увеличение концентрации катализатора в два раза незначительно влияет на начальную скорость полимеризации, но приводит к значительно более быстрому достижению высоких степеней конверсии, как это было показано на примере комплекса **35**.

Кривые ММР образцов ПММА, полученных в присутствии рутенакарборана **36**, зафиксированы методом ГПХ. Они имеют унимодальный характер и смещаются в высокомолекулярную область с увеличением степени превращения мономера (рис. 11). Кривые ММР для образцов, синтезированных при участии комплексов **34** и **35**, имеют аналогичный характер.

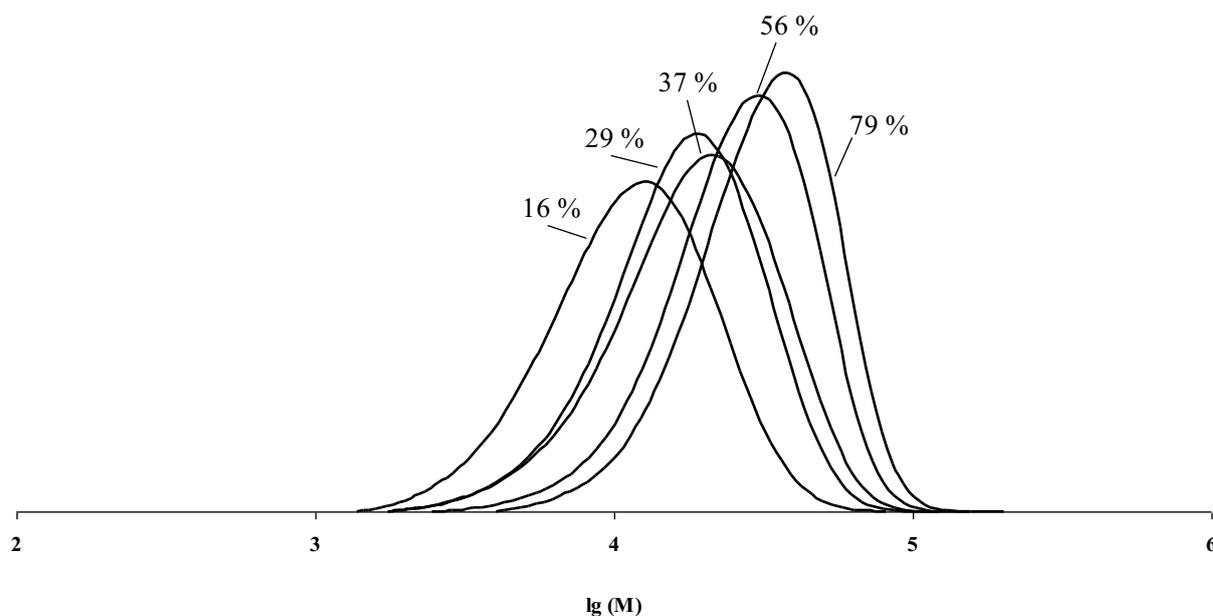


Рисунок 11. Кривые молекулярно-массового распределения образцов ПММА, полученных при полимеризации в присутствии комплекса **36**.

Зависимости ММ от конверсии, представленные на рисунке 12, отражают линейный рост молекулярной массы образцов с ростом конверсии, характерный для процессов, протекающих в контролируемом режиме. Применение в качестве катализаторов соединений **35** и **36** позволяет получать полимеры, характеризующиеся более узким молекулярно-массовым распределением, чем образцы, полученные в присутствии их незамещенных аналогов или рутенакарборанов, содержащих метильные заместители при атомах углерода в верхнем поясе карборанового лиганда, в аналогичных условиях [90]. При этом увеличение концентрации катализатора в 2 раза не приводит к улучшению контроля над процессом, что было показано на примере комплекса **35**. Таким образом, использование предложенных каталитических систем позволяет достичь

высокого контроля над процессом полимеризации MMA даже при использовании 0.01 мол.% катализатора. Следует особо отметить, что применение в качестве катализатора соединения **36** позволяет получать образцы с дисперсностью на уровне 1.35.

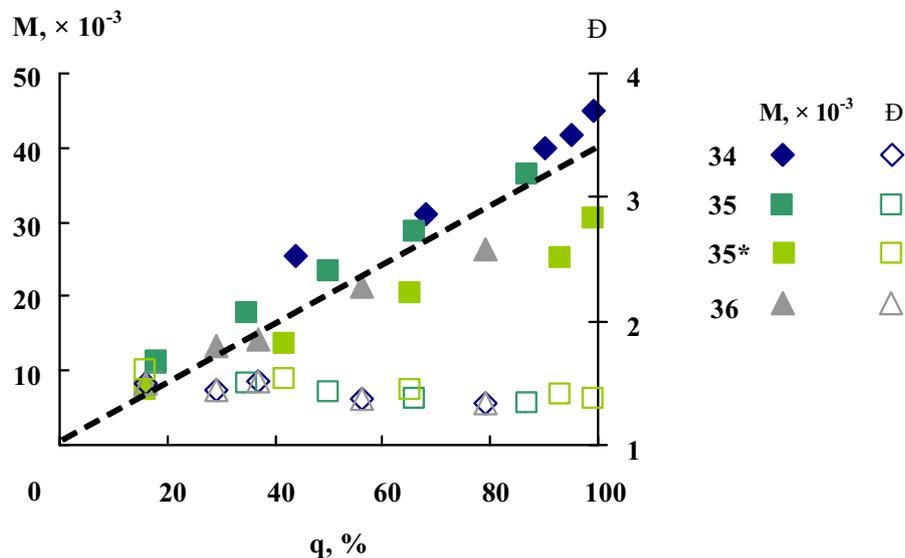


Рисунок 12. Зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров от конверсии при полимеризации MMA под действием систем на основе комплексов **34** – **36** в присутствии 25 об.% толуола. $T = 80^{\circ}\text{C}$. $[\text{MMA}] : [\text{CCl}_4] : [\text{Ru}] : [\text{i-PrNH}_2] = 10000 : 25 : 1 : 40$; * – $[\text{MMA}] : [\text{CCl}_4] : [\text{Ru}] : [\text{i-PrNH}_2] = 10000 : 25 : 2 : 40$. Пунктирная линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы.

Известно, что существует некоторая корреляция между значением окислительно-восстановительного потенциала металлокомплекса и его эффективностью в катализе процессов по механизму ATRP. В большинстве случаев понижение потенциала должно приводить к облегчению переноса атома галогена на комплекс переходного металла (см. схему 4) и к ускорению полимеризации. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) было показано, что комплексы **35** и **36** претерпевают обратимый переход $\text{Ru(III)} - \text{Ru(II)}$ при величине потенциалов -423 и -464 мВ относительно ферроцена соответственно (рис. 13). Как видно, для комплекса **36** с двумя *орто*-фениленциклоборированными фрагментами характерно более низкое значение

потенциала. Окисление комплекса **35** происходит необратимо и характеризуется максимумом тока при значении потенциала $E_{pa} = -600$ мВ, тогда как комплекс **36** способен к обратимому окислению при $E_{1/2} = 555$ мВ. Несмотря на то, что поведение соединений **35** и **36** в условиях электрохимического эксперимента в целом аналогично поведению их незамещенных аналогов, примечательно, что переходы Ru(II) – Ru(III) происходят при более отрицательных значениях потенциала. Это однозначно свидетельствует о том, что метильный заместитель у атома бора в структуре карборановой корзины следует рассматривать как донор электронной плотности, несмотря на то, что углерод является более электроотрицательным элементом по сравнению с бором.

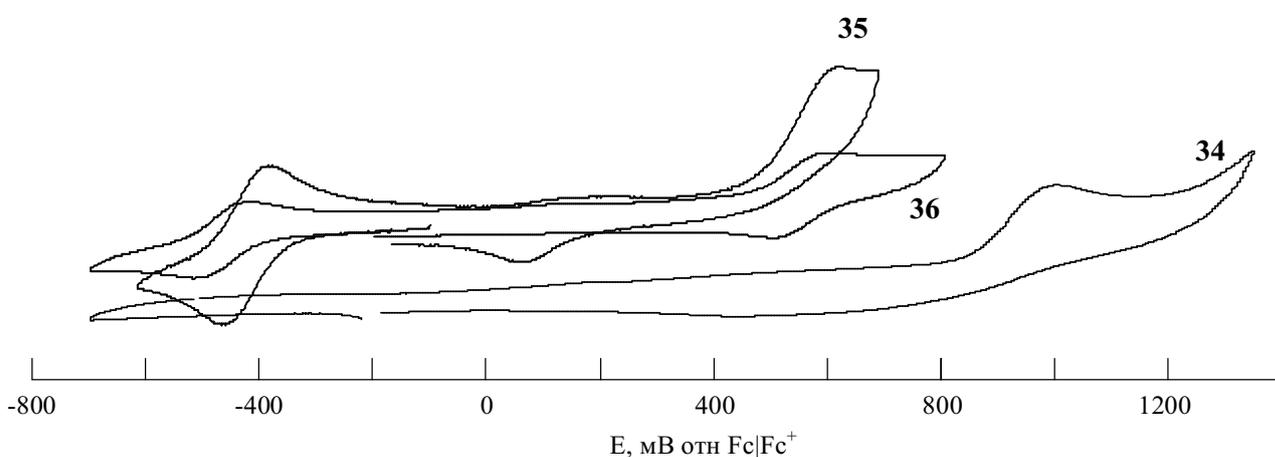
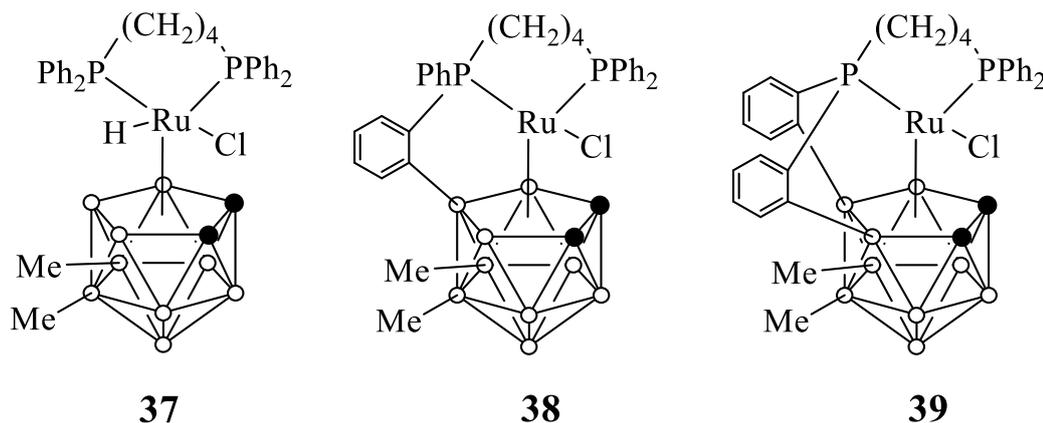


Рисунок 13. Кривые ЦВА, зарегистрированные для рутенакарборанов **34** – **36** в 1,2-дихлорэтано ($C = 3 \times 10^{-3}$ М). Фоновый электролит - $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.2 М). Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

Сравнение значений $E_{1/2}$ для комплексов с одним и двумя *орто*-фениленциклоборированными фрагментами показывает, что последние характеризуются более низким потенциалом перехода Ru(II) – Ru(III). Это связано с тем, что образование ковалентной связи между дифосфиновым и карборановым лигандами можно рассматривать как введение дополнительного заместителя в карборановый лиганд. Сравнение значений $E_{1/2}$ для перехода $M^+|M$ для рутениевых комплексов **35** и **36** позволяет сделать вывод, что образование второй связи между карборановым и дифосфиновым лигандами приводит к уменьшению соответствующего потенциала примерно на 40 мВ.

В отличие от соединений **35** и **36**, 18-электронный комплекс **34** не способен к обратимым электрохимическим превращениям. Его окисление происходит необратимо и характеризуется максимумом на кривой ЦВА при значении потенциала порядка 960 мВ относительно ферроцена ($\text{Fc}|\text{Fc}^+$). Этот факт согласуется с недостаточной степенью контроля над процессом полимеризации в присутствии соединения **34** по сравнению с использованием комплексов, содержащих *орто*-фениленциклоборированные фрагменты.



Кривые ЦВА для комплексов **37** – **39**, содержащих два метильных заместителя в нижнем поясе карборановой корзины, имеют аналогичный вид. Соединения **38** и **39** претерпевают обратимый переход $\text{Ru(III)} - \text{Ru(II)}$ при величине потенциалов -452 и -497 мВ относительно ферроцена соответственно. Таким образом, ведение второго метильного заместителя в дикарболлидный лиганд приводит к смещению потенциала перехода $\text{Ru(II)}|\text{Ru(III)}$ в область меньших значений, что делает эти комплексы более перспективными для проведения КРП по механизму с переносом атома. Важно отметить, что измеренное значение $E_{1/2}$ для комплекса **38** близко к значению потенциала для аналогичного по структуре рутенакарборана, содержащего две метильные группы у атомов углерода в карборановой корзине. Это доказывает, что электронодонорный эффект метильного заместителя существенным образом не зависит от его положения в дикарболлидном лиганде [148].

Для координационно-насыщенного 18-электронного комплекса **37** также характерно необратимое окисление при высоком значении потенциала, как и для аналогичного по структуре комплекса Ru(IV) **34**. Подобно комплексу **34**

рутенакарборан **37** не способен эффективно катализировать процесс полимеризации ММА в контролируемом режиме, о чем свидетельствует отсутствие линейного роста ММ с увеличением конверсии, а также высокая дисперсность полученных образцов (табл. 1).

Таблица 1. Результаты экспериментов по полимеризации ММА под действием комплекса **37** в присутствии 25 об.% толуола.

$[MMA] : [CCl_4] : [37] : [i-PrNH_2] = 10000 : 25 : 1 : 40$. $T = 80$ °С.

Время, мин	Конверсия, %	$M_n, \times 10^{-3}$	Đ	$M_{th}, \times 10^{-3}$
60	22	20.6	2.2	8.8
100	28	25.8	2.1	11.2
160	37	24.0	1.8	14.8
240	99	56.2	1.4	39.6

Скорость полимеризации ММА в присутствии комплексов рутения с *орто*-фениленциклоборированными фрагментами **38** и **39**, сопоставима со скоростью процесса в присутствии каталитических систем, основанных на аналогичных по строению комплексах **35** и **36**, содержащих один метильный заместитель (рис. 14а). Характер зависимости $\ln(M_0/M)$ от времени также согласуется с предложенным механизмом протекания процесса ARGET ATRP.

Рисунок 14б иллюстрирует линейный рост ММ и снижение значений дисперсности с ростом конверсии ММА, что характерно для процессов, протекающих в контролируемом режиме. При этом использование бис(*орто*-фениленциклоборированного) комплекса **39**, содержащего два метильных заместителя в нижнем поясе карборановой корзины, позволяет получать образцы с наилучшим соответствием теоретически рассчитанным значениям ММ, а также с наиболее низкой дисперсностью на уровне 1.34 среди всех рассмотренных рутенакарборанов. Учитывая этот факт, можно заключить, что комплекс **39** является наиболее предпочтительным катализатором полимеризации ММА по механизму с переносом атома среди протестированных систем. Полученные

результаты подтверждают предположение о том, что снижение окислительно-восстановительного потенциала катализатора позволяет усилить контроль над процессом, сделанное группой исследователей под руководством Matyjaszewski на примере комплексов меди [149].

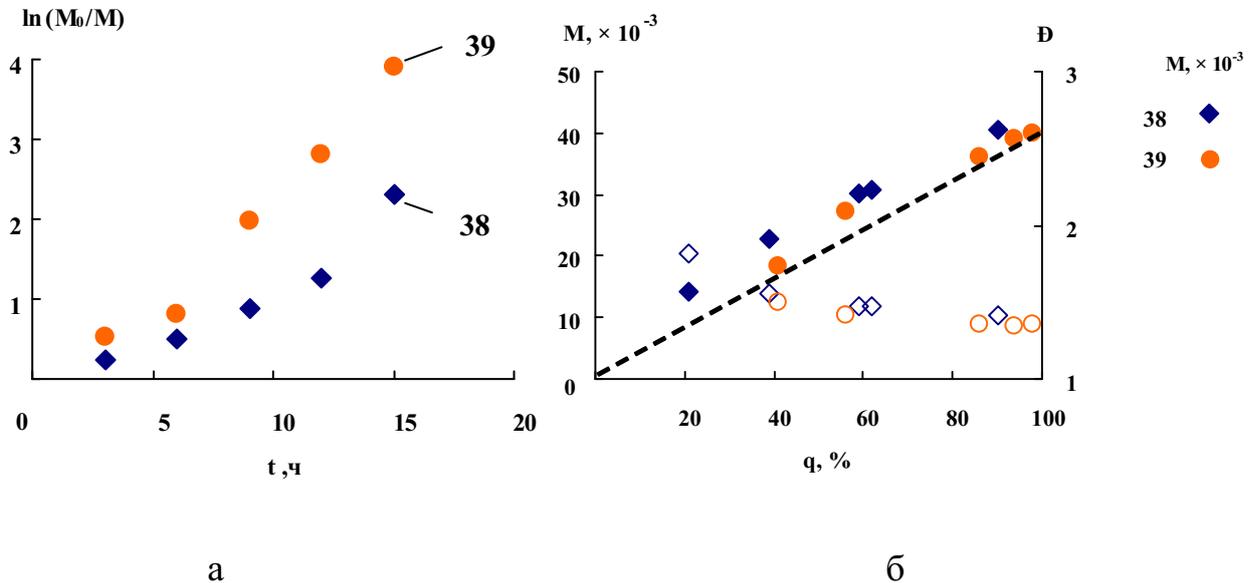


Рисунок 14. Кинетические зависимости (а) и зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров от конверсии (б) при полимеризации MMA при 80 °С под действием каталитических систем на основе комплексов **38** и **39** в присутствии 25 об.% толуола. $[MMA] : [CCl_4] : [Ru] : [i-PrNH_2] = 10000 : 25 : 1 : 40$. Пунктирная линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы.

В качестве дальнейшего развития способов разработки новых эффективных катализаторов для ATRP-процессов можно рассматривать модификацию рутениевого комплекса путем введения иных алкильных заместителей в нижний пояс карборанового лиганда. Кроме того, присутствие в структуре металлокомплекса более длинных алифатических фрагментов улучшает его растворимость в неполярных растворителях, что, безусловно, важно для применения в гомогенном катализе, в том числе полимеризационных процессов на основе слабополярных мономеров. Комплекс Ru(III) **40**, содержащий в своем составе бутильный заместитель, способен к обратимому восстановлению Ru(III) – Ru(II) при значении потенциала, равном -377 мВ (рис. 15 [150]). Окисление

комплекса протекает необратимо при 725 мВ относительно ферроцена. Сравнение полученного значения с окислительно-восстановительным потенциалом для его аналога, содержащего незамещенный дикарболлид-дианион (-311 мВ [151]) свидетельствует о том, что введение алкильного заместителя в карборановый лиганд приводит к снижению потенциала окисления комплекса примерно на 70 мВ.

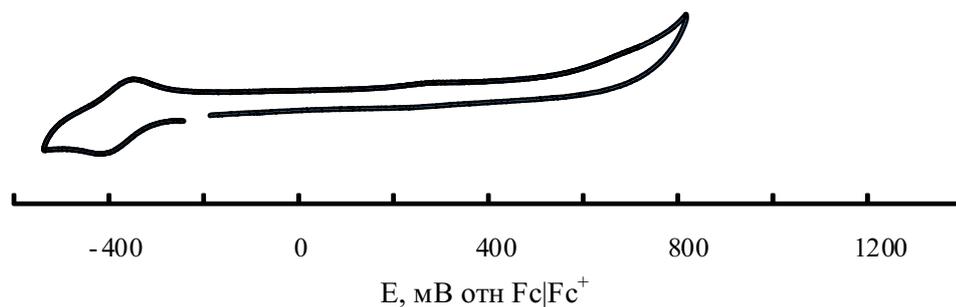
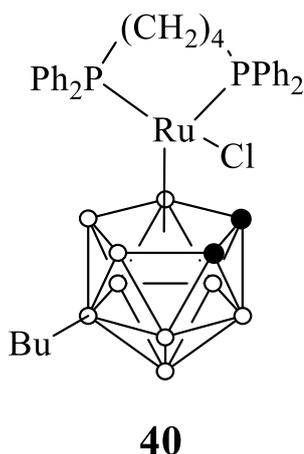


Рисунок 15. Кривая ЦВА, зарегистрированная для комплекса **40** в 1,2-дихлорэтане ($C = 3 \times 10^{-3}$ М). Фоновый электролит – $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.2 М). Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

Характер протекания полимеризации в присутствии рутенакарборана **40** в целом сопоставим с аналогичными процессами с участием моно- и ди(*орто*-фениленциклоборированных) комплексов рутения, содержащих метильные заместители в нижнем поясе карборанового лиганда (рис. 16а), однако скорость полимеризации в этом случае примерно в два раза выше по сравнению использованием систем на основе ранее рассмотренных соединений **35** – **36**, **38** – **39**. Глубоких степеней конверсии удается достичь уже за 7 часов. Молекулярные

массы полученных образцов согласуются с теоретически рассчитанными, однако значения дисперсности, несмотря на их снижение с ростом конверсии ММА, превышают значения, характерные для КРП, протекающей по механизму с переносом атома (рис. 16б), что говорит о недостаточном контроле над процессом.

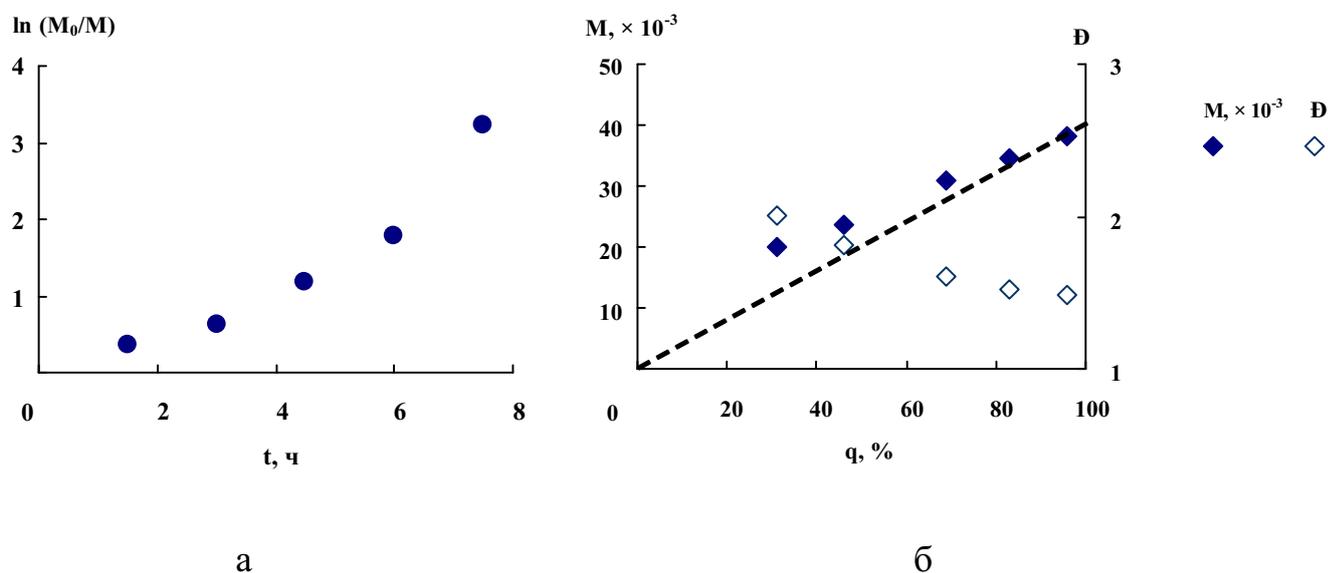
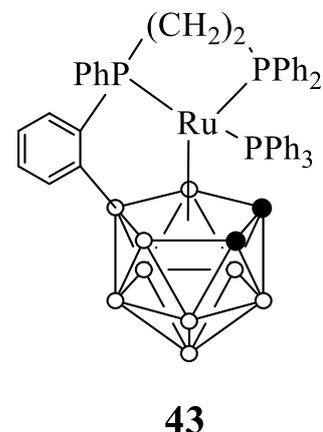
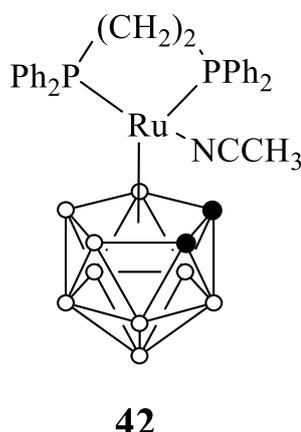
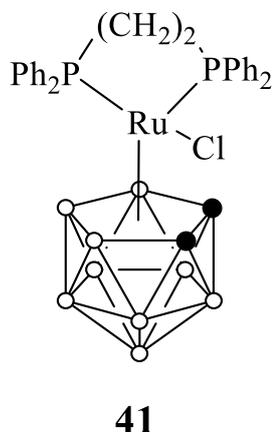


Рисунок 16. Кинетические зависимости (а) и зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров от конверсии (б) при полимеризации ММА при 80 °С под действием каталитической системы на основе комплекса **40** в присутствии 25 об.% толуола. $[MMA] : [CCl_4] : [Ru] : [i-PrNH_2] = 10000 : 25 : 1 : 40$. Пунктирная линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы.

Таким образом, среди предложенных комплексов, содержащих алкильные лиганды в нижнем поясе карборановой корзины, наиболее предпочтительным является использование бис(*орто*-фениленциклоборированного) комплекса **39**, имеющего в своей структуре два метильных заместителя. Применение каталитических систем на его основе позволяет получать узкодисперсные образцы ПММА в контролируемом режиме за небольшой промежуток времени.

**2.1.3. Полимеризация ММА в присутствии комплексов рутения(II),
содержащих бис(дифенилфосфино)этановый лиганд**

Рутенакарборан **41**, содержащий в своей структуре 1,2-бис(дифенилфосфино)этановый лиганд, формально является соединением рутения(III). Ранее он уже был апробирован в качестве катализатора для полимеризации метакриловых мономеров и показал высокую эффективность в процессах, протекающих по механизму с переносом атома [87, 92]. При этом его недавно полученные аналоги **42** и **43**, содержащие металл в степени окисления +2, а также лабильные ацетонитрильный или трифенилфосфиновый лиганды, не были изучены в катализе полимеризационных процессов. По аналогии с выше рассмотренными комплексами рутения(II), содержащими бис(дифенилфосфино)бутановый лиганд, можно предположить, что на основе соединений **42** и **43** также имеется возможность создания каталитических систем для полимеризации ММА в контролируемом режиме.



Для сравнения эффективности комплексов **41** – **43** в процессе полимеризации ММА был проведен тестовый эксперимент. В качестве инициатора полимеризации выступал четыреххлористый углерод, который вводился в систему в виде 0,1 М раствора CCl_4 в толуоле. Как уже было отмечено выше, выбор такой методики обусловлен необходимостью более точного дозирования инициатора, а также целью снижения вязкости системы на высоких степенях превращения.

Как видно из данных, представленных в таблице 2, все испытанные рутенакарбораны способны эффективно катализировать полимеризацию ММА с

возможностью получения образцов заданной молекулярной массы и низкой дисперсностью [152]. Полимеризация под действием систем на основе комплексов **42** и **43**, являющихся производными двухвалентного рутения, протекает с более высокой скоростью по сравнению с процессом, катализируемым комплексом Ru(III). По-видимому, это связано с более быстрым иницированием процесса за счет легкого генерирования активной формы катализатора при диссоциации лабильных лигандов. Следует отметить, что комплекс **41**, являющийся соединением Ru(III), способен катализировать полимеризацию MMA, но с достаточно низкой скоростью: за 20 часов конверсия мономера составила всего 17 %.

Таблица 2. Результаты экспериментов по полимеризации MMA под действием комплексов **41** – **43** в присутствии 25 об.% толуола за 20 часов.
[MMA] : [CCl₄] : [Ru] = 800 : 1 : 2. T = 80 °C.

Комплекс	Конверсия, %	$M_n, \times 10^{-3}$	Đ	$M_{th}, \times 10^{-3}$
41	17	7.0	1.3	6.8
42	46	25.5	1.5	18.4
43	61	23.4	1.3	24.4

Среди выбранных катализаторов комплекс **43** является наиболее перспективным с точки зрения эффективного контроля над ММР получаемых образцов. Этот факт хорошо согласуется с ранее сделанным наблюдением о том, что комплексы с *орто*-фениленциклоборированными фрагментами являются лучшими катализаторами полимеризации по механизму ATRP благодаря высокой стабильности [153]. Поэтому процесс с использованием соединения **43** был рассмотрен более подробно.

Процесс полимеризации MMA проводили согласно методологии ARGET ATRP в присутствии изопропиламина, используемого в качестве восстановителя металлокомплекса. Его добавление в количестве 0.4 мол.% позволило снизить загрузку катализатора до 0.01 мол.% и увеличить скорость процесса. Так, уже за 7 часов конверсия мономера достигла 70 %. Зависимость логарифма отношения

начальной концентрации мономера к текущей от времени носит линейный характер (рис. 17а), что говорит о постоянстве числа активных центров на протяжении всего процесса, характерного для КРП.

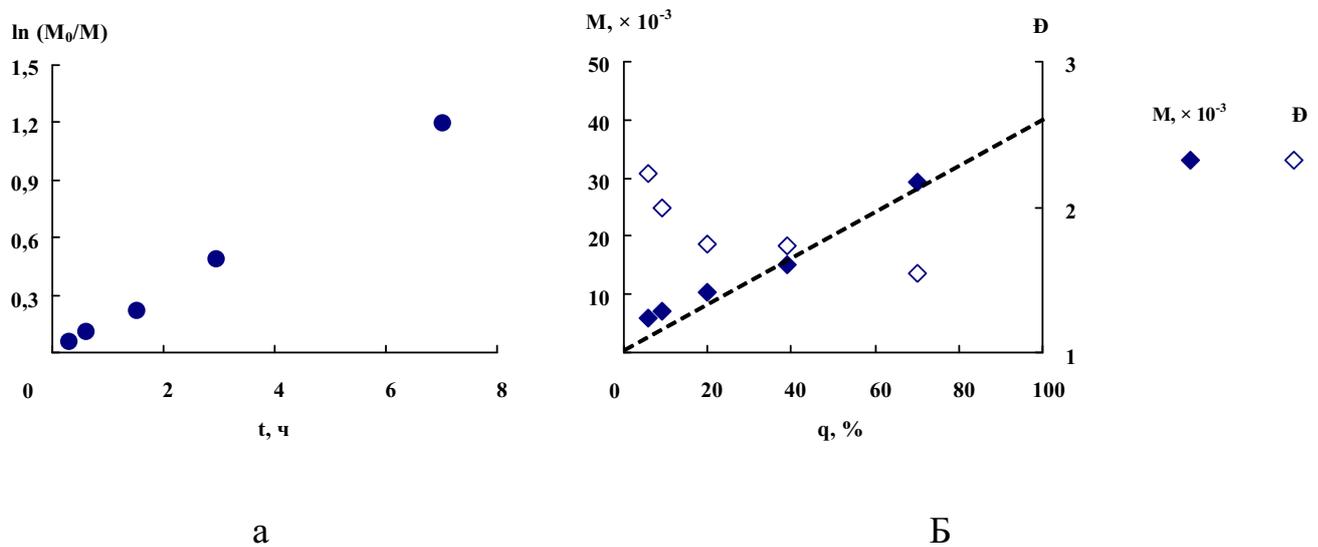


Рисунок 17. Кинетические зависимости (а) и зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров от конверсии (б) при полимеризации ММА при 80 °С под действием каталитической системы на основе комплекса **43** в присутствии 25 об.% толуола. $[MMA] : [CCl_4] : [Ru] : [i-PrNH_2] = 10000 : 25 : 1 : 40$. Пунктирная линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы.

Полимеризация характеризуется равномерным ростом ММ с увеличением степени превращения ММА (рис. 17б). Важно отметить, что полученные значения среднечисловой ММ полностью соответствуют теоретически рассчитанным, что говорит о высокой степени контроля над процессом. При этом дисперсность на начальных степенях превращения достаточно высокая по сравнению с процессами, протекающими при участии аналогичных комплексов рутения, содержащих 1,4-бис(дифенилфосфинобутановый) лиганд. При использовании последних дисперсность полученных образцов не превышает 1.75 при соблюдении тех же условий протекания процесса [94]. Этот факт доказывает ранее выдвинутое утверждение, что увеличение числа метиленовых звеньев в координированном дифенилфосфине облегчает взаимодействие атома рутения с растущей полимерной цепью или инициатором из-за большего значения угла Р–

Ru–P. Увеличение этого угла приводит к изменению геометрии молекулы, за счет чего облегчается протекание реакции реинициирования и обратимого обрыва [91, 154].

2.1.4 Полимеризация ММА в присутствии карборановых комплексов рутения, содержащих хелатные дифосфиновые лиганды POP-типа

На основании результатов многочисленных экспериментов было можно утверждать, что активность металлокомплексного катализатора зависит от донирующей способности лигандов, входящих в его состав [69]. При этом даже незначительное на первый взгляд изменение структуры соединения зачастую приводит к существенным изменениям его свойств и каталитической активности.

Как уже было отмечено выше, проведенные ранее исследования по применению карборановых комплексов рутения с дифосфиновыми лигандами в полимеризации методом ATRP показали, что эффективность контроля над процессом увеличивается с возрастанием числа метиленовых звеньев в цепи дифосфина и угла P–Ru–P, так называемого «угла укуса» лиганда, известного в англоязычной литературе как *bite angle*. Таким образом, в качестве структурных элементов для создания эффективных катализаторов ATRP следует рассматривать именно лиганды с большими «углами укуса».

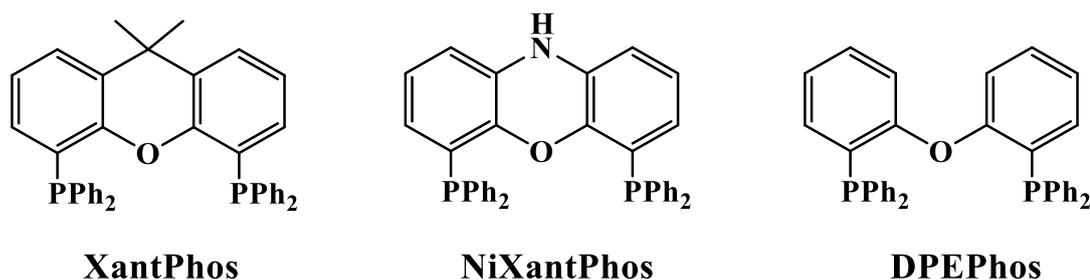
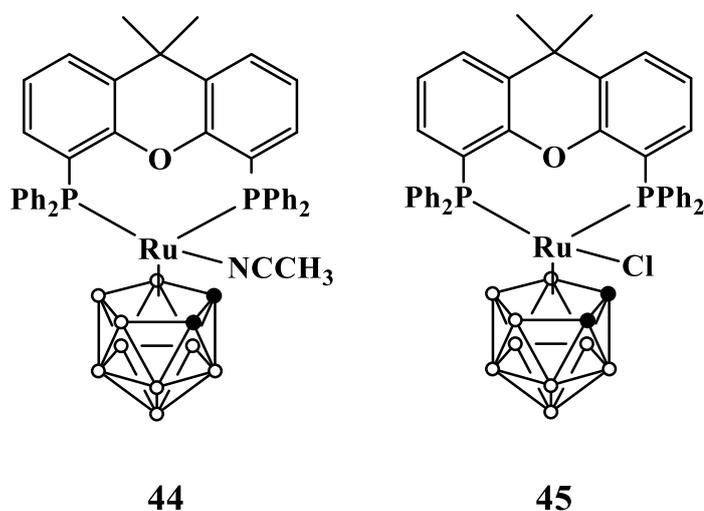


Рисунок 18. Структура POP-лигандов.

Примером лигандов, отвечающих указанному критерию, являются так называемые POP-лиганды, например, 9,9-диметил-4,5-бис(дифенилфосфино)ксантен (XantPhos) [155], 4,6-бис-(дифенилфосфино)феноксазин (NiXantPhos), бис-(2-(дифенилфосфино)фениловый) эфир (DPEPhos)

(рис. 18). Следует отметить, что, несмотря на широкое использование производных переходных металлов с POP-лигандами в катализе различных процессов органического синтеза [156], возможность их применения в радикальной полимеризации ранее не исследовалась.

Комплексы **44** и **45**, содержащие в своей структуре лиганд XantPhos отличаются друг от друга наличием ацетонитрильного или хлорного лиганда. Соответственно, в комплексе **44** атом рутения находится в формальной степени окисления +2, тогда как комплекс **45** является соединением трехвалентного металла.



Полимеризация MMA в присутствии соединений **44** и **45**, как и выше описанные эксперименты, осуществлялась с применением методологии ARGET ATRP, являющейся наиболее эффективным инструментом проведения КРП по механизму с переносом атома. В качестве активатора полимеризации использовался изопропиламин, добавленный в количестве 0.04 мол.%, а источником углеродцентрированных радикалов, инициирующих полимеризацию, являлся четыреххлористый углерод.

Результаты проведенных экспериментов отражены в таблице 3. Как видно из представленных данных, использование комплексов **44** и **45** в предложенных условиях позволяет добиться хорошей степени контроля над процессом. Протекание полимеризации сопровождается возрастанием среднечисловой молекулярной массы полимера и снижением дисперсности, что характерно для контролируемой радикальной полимеризации. При этом использование

хлорсодержащего комплекса **45** позволяет получать полимеры с более узким молекулярно-массовым распределением. Этот факт логично объясняется меньшей гибелью цепей на начальной стадии полимеризации.

Таблица 3. Результаты экспериментов по полимеризации MMA в массе под действием комплексов **44** и **45**. [MMA] : [CCl₄] : [Ru] : [i-PrNH₂]= 1000 : 25 : 1 : 4.
T = 80 °C.

Комплекс	Время, ч	Конверсия, %	$M_n, \times 10^{-3}$	Đ	$M_{th}, \times 10^{-3}$
44	1.2	12	7.5	1.61	4.8
	4.4	23	10.7	1.63	9.3
	13.6	29	11.9	1.61	11.8
	30.0	37	14.0	1.58	14.7
45	1.2	2	7.4	1.56	0.8
	4.4	7	7.6	1.58	2.7
	12.6	16	8.6	1.56	6.2
	29.3	32	10.5	1.51	12.8

Как следует из кинетических кривых, представленных на рисунке 19, полимеризация MMA в присутствии комплексов **44** и **45** имеет разный характер. Линейная зависимость логарифма отношения начальной концентрации мономера к текущей $\ln(M_0/M)$ от времени, свидетельствующая о постоянном числе активных центров, наблюдается лишь для комплекса трехвалентного рутения **45**. В случае использования его двухвалентного аналога **44** данная зависимость не является линейной. Процесс протекает с высокой начальной скоростью, а затем происходит его постепенное замедление. Отмеченные особенности кинетики соотносятся с предполагаемым механизмом ARGET ATRP. Обратимый характер процесса обусловлен переносом атома галогена между комплексом рутения(II) и «спящей» полимерной цепью по аналогии с процессами, показанными на схеме 14 и протекающими с участием подобных комплексов. При введении в систему комплекса рутения в низшей степени окисления в начальный момент времени образуется достаточно большое число активных центров за счет взаимодействия с

инициатором, что приводит к быстрому протеканию процесса. Со временем, вследствие побочного процесса необратимого обрыва цепи, в системе накапливается комплекс металла в высшей степени окисления, вступающий в реакцию обратимого обрыва цепи, а концентрация комплекса в низшей степени окисления, реинициирующего полимеризацию, снижается, что приводит к замедлению процесса.

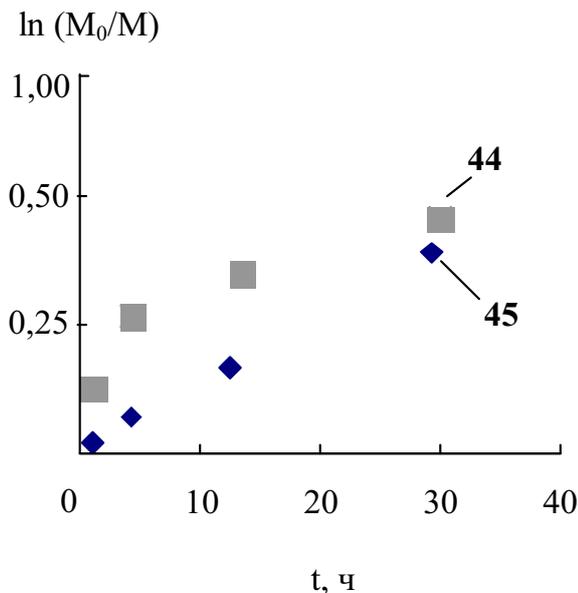


Рисунок 19. Кинетические кривые полимеризации MMA в массе при 80 °С в присутствии комплексов **44** и **45**. [MMA] : [CCl₄] : [Ru] : [i-PrNH₂] = 10000 : 25 : 1 : 4.

При использовании в качестве исходного соединения комплекса трехвалентного рутения **45** образование истинного катализатора процесса происходит за счет взаимодействия с изопропиламином (см. схему 14). При этом в начальный момент времени в системе отсутствует большое количество активатора, что обуславливает стационарную концентрацию цепей уже на начальной стадии процесса.

Несмотря на отмеченное увеличение скорости процесса при использовании комплексов двухвалентного рутения по сравнению с их трехвалентными аналогами, в целом полимеризация MMA в указанных условиях протекает достаточно медленно. Максимальная конверсия мономера за 30 ч не превышает 40 %, что не позволяет применять указанные системы на практике. С целью

повышения скорости полимеризации была увеличена концентрация изопропиламина как активатора и восстановителя, переводящего катализатор в активную форму.

Проведение полимеризации при соотношении [комплекс] : [амин], равном 1 : 40, привело к существенному увеличению скорости полимеризации, что позволило проводить процесс до конверсии выше 90 % за достаточно короткий для контролируемых процессов промежутков времени (порядка 2-3 часов).

Как следует из приведенных кинетических зависимостей полимеризации ММА в присутствии комплекса **44**, содержащего ацетонитрильный лиганд (рис. 20а), на начальных стадиях процесса наблюдается линейная зависимость логарифма отношения начальной концентрации мономера к текущей от времени. Полимеризация сопровождается ростом молекулярной массы образцов с увеличением конверсии. Значения молекулярных масс полученных полимеров незначительно превышают теоретически рассчитанные значения. В то же время ММР является унимодальным, а дисперсность снижается с ростом степени превращения ММА (рис. 20б).

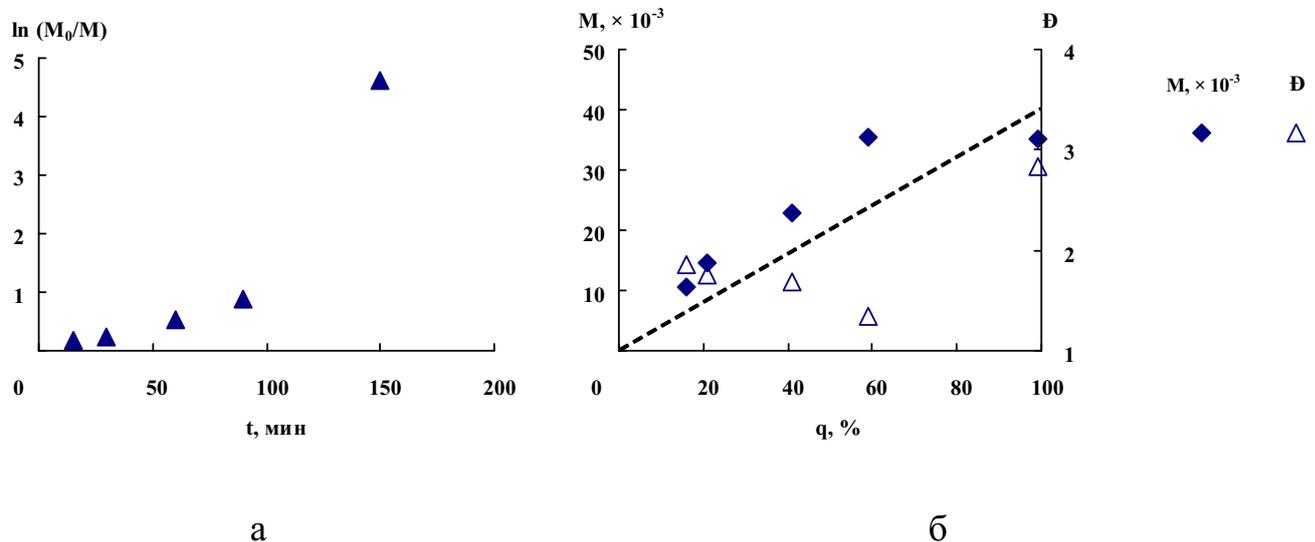


Рисунок 20. Кинетические зависимости (а) и зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров от конверсии (б) при полимеризации ММА в массе при 80 °С под действием каталитической системы на основе комплекса **44**. $[MMA] : [CCl_4] : [Ru] : [i-PrNH_2] = 10000 : 25 : 1 : 40$. Пунктирная линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы.

Стоит отметить, что при достижении высокой степени превращения наблюдается ускорение процесса полимеризации и уширение молекулярно-массового распределения. По-видимому, это связано с возрастанием вязкости системы, приводящим к потере контроля над процессом.

С целью снижения вязкости системы на высокой степени превращения в систему в качестве растворителя был введен толуол в количестве 25 об.%. При этом для более точного дозирования инициатора был приготовлен 0.1 М раствор четыреххлористого углерода в толуоле, который непосредственно вводили в полимеризационную систему. Данная методика проведения полимеризации уже описывалась выше при исследовании каталитической активности карборановых комплексов рутения с дифенилфосфиновыми лигандами.

Проведение полимеризации в присутствии соединения **44** в указанных условиях приводит к незначительному снижению скорости синтеза макромолекул, однако позволяет добиться более высокой степени контроля над процессом (рис. 21а). Установлено, что полимеризация в таких условиях сопровождается ростом молекулярной массы полимера и снижением дисперсности образцов с ростом степени превращения мономера (рис. 21б). Следует отметить, что при высоких степенях превращения ускорение процесса также наблюдается, однако оно не приводит к нежелательному уширению ММР полимера.

Полимеризация ММА в присутствии хлорного комплекса **45** в аналогичных условиях также протекает в соответствии с предложенным механизмом ARGET ATRP. В данном случае скорость полимеризации несколько ниже по сравнению с процессом, происходящим в присутствии ацетонитрильного комплекса **44**. Это может быть связано с необходимостью первичной активации соединения **45** путем его восстановления амином до соответствующего производного двухвалентного рутения.

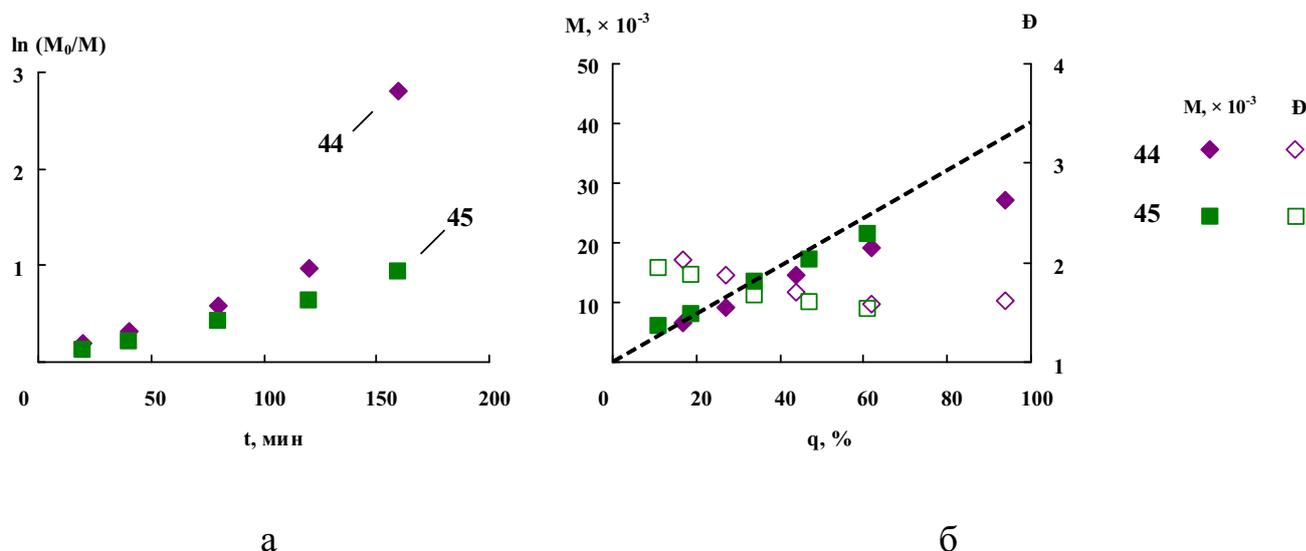


Рисунок 21. Кинетические зависимости (а) и зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров от конверсии (б) при полимеризации ММА при 80 °С под действием каталитической системы на основе комплексов **44** и **45** в присутствии 25 об.% толуола. $[MMA] : [CCl_4] : [Ru] : [i-PrNH_2] = 10000 : 25 : 1 : 40$. Пунктирная линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы.

Контролируемый характер полимеризации, протекающей по механизму с переносом атома, подтверждается проведенным нами анализом концевых групп синтезированного полиметилметакрилата методом времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии. В качестве примера на рисунке 22 приведен масс-спектр ПММА, полученного в присутствии комплекса **45**. В спектре отчетливо наблюдается основная серия сигналов, которая соответствует «живым» цепям, имеющим группу CCl_3 в голове цепи, атом хлора на ее конце и катион натрия, выступающий ионизирующим агентом. Вторая, менее интенсивная серия сигналов соответствует «мертвым» цепям, образовавшимся в результате диспропорционирования радикалов или элиминирования молекулы HCl и содержащим на конце цепи атом водорода или двойную связь. Сопоставление интенсивностей сигналов позволяет сделать вывод о том, что доля «живых» цепей составляет не менее 90 %. Это является признаком протекания процесса в контролируемом режиме. Масс-спектры, зарегистрированные для полимеров,

которые получены в присутствии комплекса **44**, имеют аналогичную структуру [146].

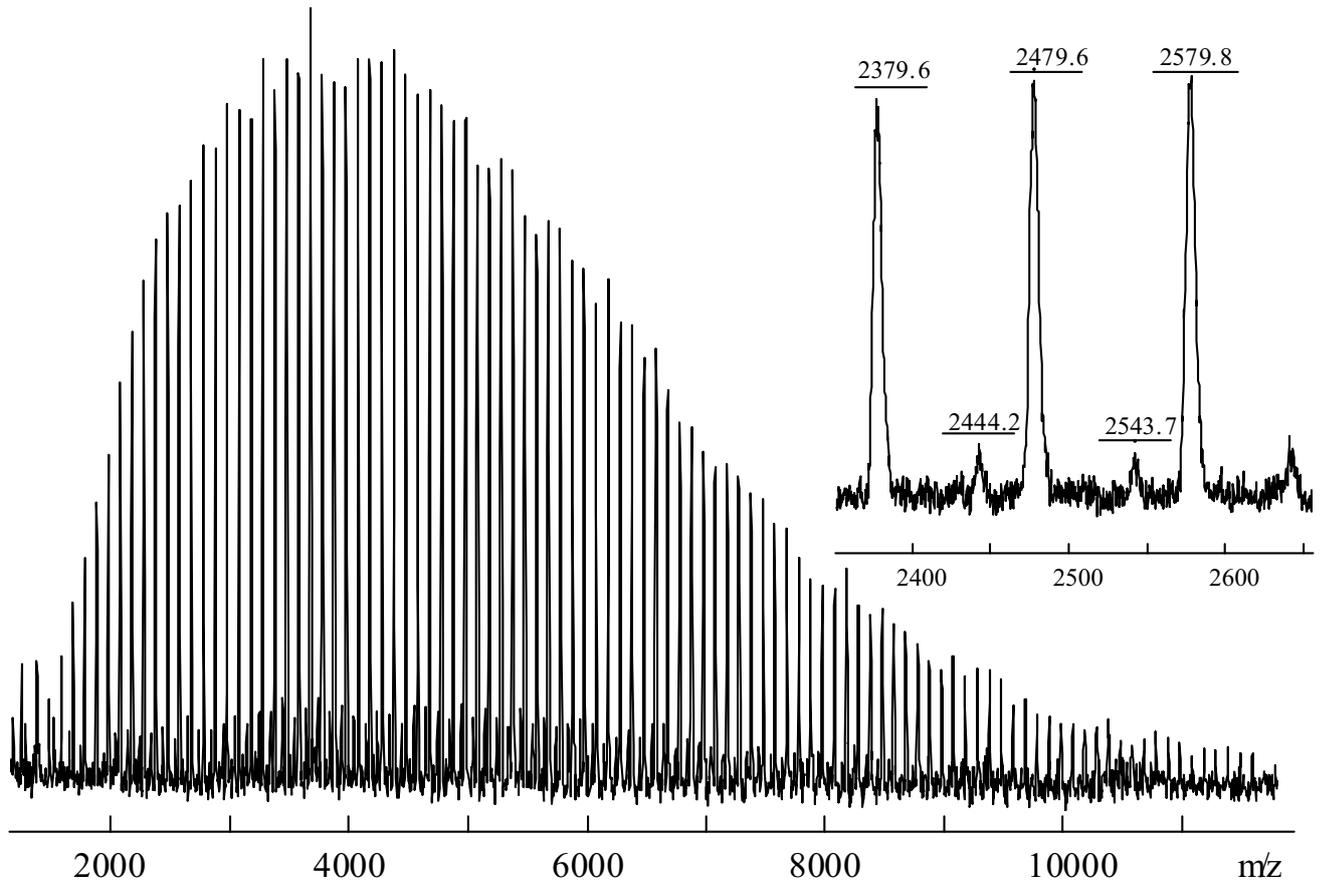
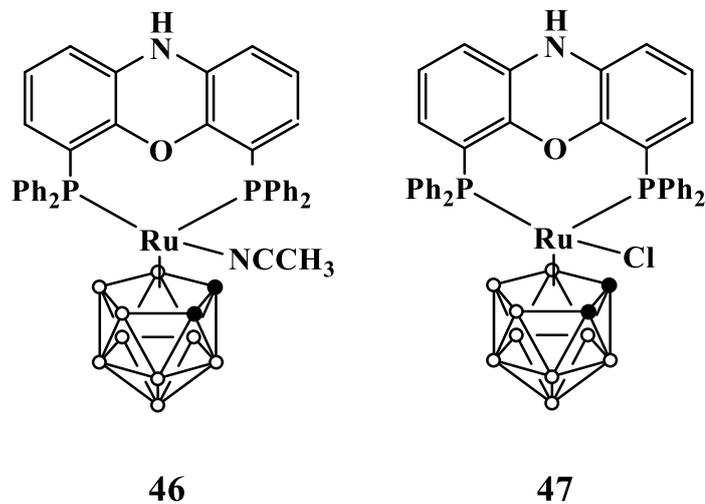


Рисунок 22. МАЛДИ масс-спектр ПММА, полученного в присутствии каталитической системы на основе комплекса **45** при 80 °С. [MMA] : [CCl₄] : [Ru] : [i-PrNH₂] = 10000 : 25 : 1 : 40.



Карборановые комплексы рутения **46** и **47** с лигандом NiXantPhos в аналогичных условиях способны катализировать процесс полимеризации ММА

по механизму с переносом атома. Так, в присутствии 0.1 М раствора четыреххлористого углерода в толуоле, используемого в качестве инициатора, и изопропиламина, выполняющего роль активатора, наблюдается линейная кинетическая зависимость, свидетельствующая о постоянном числе активных центров на протяжении всего процесса. При этом стоит отметить, что протекание полимеризации в присутствии соединений **46** и **47** характеризуется отсутствием индукционного периода (рис. 23а). Кроме того, скорость процесса одинакова при использовании как ацетонитрильного, так и хлорного комплекса с лигандом NiXantPhos, – степень превращения мономера составляет 70 % за 2,5 часа (рис. 23б).

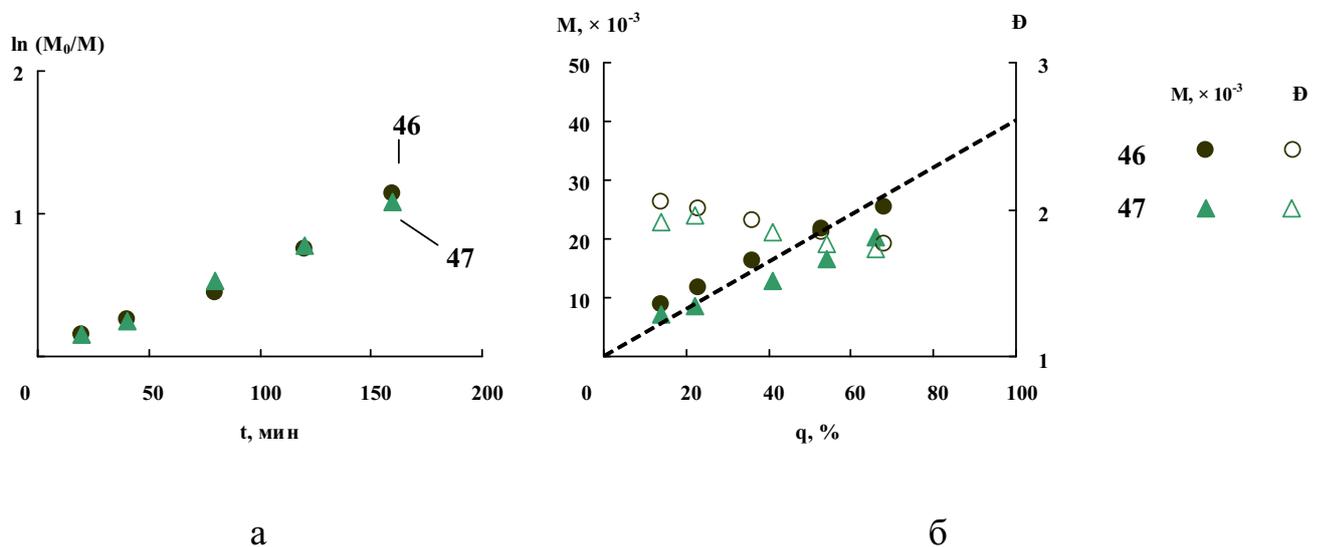
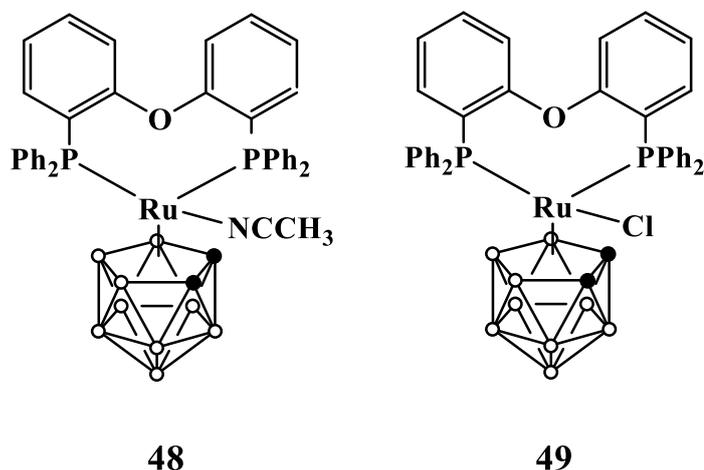


Рисунок 23. Кинетические зависимости (а) и зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров от конверсии (б) при полимеризации MMA при 80 °С под действием каталитической системы на основе комплексов **46** и **47** в присутствии 25 об.% толуола. $[MMA] : [CCl_4] : [Ru] : [i-PrNH_2] = 10000 : 25 : 1 : 40$. Пунктирная линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы.

На рисунке 23б показаны зависимости ММ полученных образцов полимеров и значений дисперсности от конверсии. Как видно из представленных данных, наблюдается линейный рост среднечисловой молекулярной массы с увеличением степени превращения MMA, при этом значения полученных масс практически полностью совпадают с теоретически рассчитанными. Однако важно

отметить, что величины дисперсности, несмотря на их снижение по ходу процесса, превышают значения, характерные для процессов КРП. Так, например, использование хлорного комплекса **47** с лигандом NiXantPhos позволяет получать образцы с дисперсностью на уровне 1.7, в то время как применение каталитической системы на основе сходного по строению комплекса **45**, содержащего лиганд XantPhos, дает возможность синтеза ПММА со значением дисперсности, равной 1.5. Такое отличие, вероятно, связано с меньшей стабильностью комплексов с лигандом NiXantPhos в условиях полимеризационного процесса, а также с побочными реакциями, обусловленными наличием в структуре соединений NH-фрагмента, реакционноспособного по отношению к свободным радикалам за счет подвижного атома водорода [157].



Полимеризация ММА в присутствии соединений **48** и **49**, представляющих собой комплексы с лигандом DPEPhos, протекает с одинаковой скоростью, причем зависимость логарифма отношения начальной концентрации мономера к текущей от времени носит линейный характер при отсутствии индукционного периода (рис. 24). Несмотря на линейную кинетическую зависимость, свидетельствующую о постоянном числе активных центров, контроль над ММР получаемых образцов полимера отсутствует.

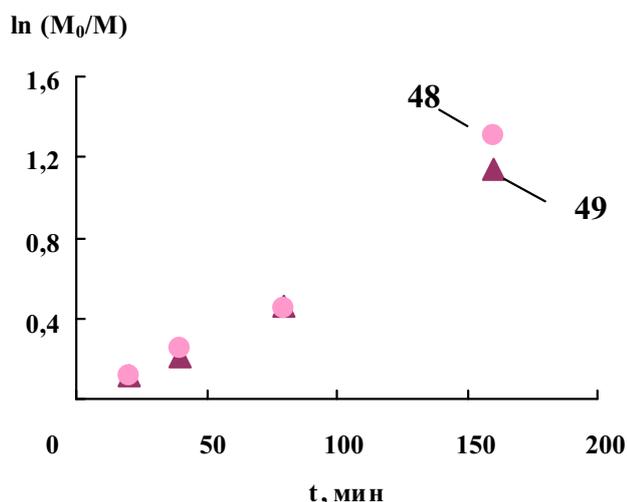


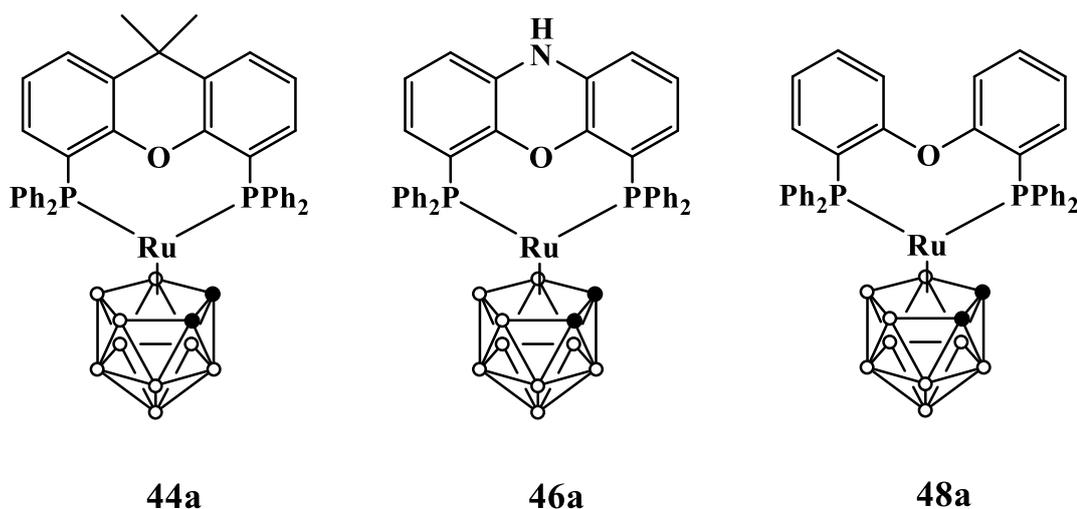
Рисунок 24. Кинетические кривые полимеризации ММА при 80 °С под действием комплексов **48** и **49** в присутствии 25 об.% толуола. [ММА] : [ССl₄] : [Ru] : [i-PrNH₂] = 10000 : 25 : 1 : 40.

Значения молекулярных масс значительно превышают теоретически рассчитанные, а ММ от степени превращения мономера имеет нелинейный характер (табл. 4). Значения дисперсности существенно превышают показатели, характерные для процессов, протекающих по механизму с переносом атома, и практически не изменяются по ходу протекания полимеризации.

Таблица 4. Результаты экспериментов по полимеризации ММА под действием комплексов **48** и **49** в присутствии 25 об.% толуола. [ММА] : [ССl₄] : [Ru] : [i-PrNH₂] = 1000 : 25 : 1 : 40. Т = 80 °С.

Комплекс	Время, мин	Конверсия, %	$M_n, \times 10^{-3}$	Đ	$M_{th}, \times 10^{-3}$
48	20	11	45.7	1.98	4.4
	40	22	54.3	1.95	8.8
	80	36	53.5	1.98	14.4
	160	73	59.3	2.45	30.0
49	20	11	33.5	1.97	4.4
	40	19	34.0	1.93	7.6
	80	37	46.3	1.97	14.8
	160	68	52.6	2.18	27.2

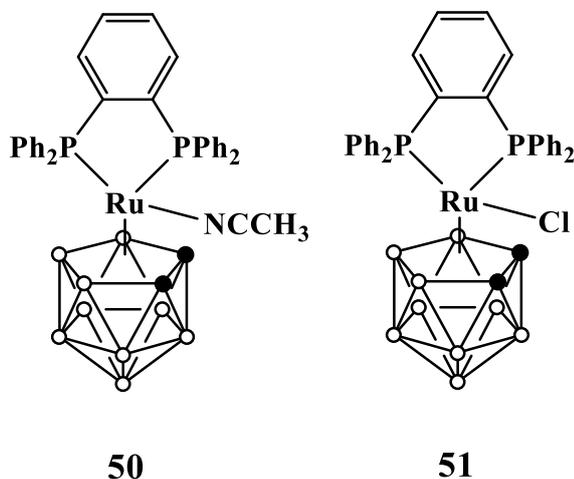
Отсутствие контроля над процессом при его проведении в присутствии комплексов **48** и **49** связано со способностью DPEPhos выступать в роли тридентантного лиганда, что было подтверждено квантово-химическими расчетами. Оптимизированная методом функционала плотности структура интермедиата **48a**, являющегося «активной» формой катализатора в полимеризации с переносом атома, характеризуется длиной связи Ru – O 2.434 Å, что значительно короче, чем в аналогичных рутениевых комплексах **44a** (3.297 Å) и **46a** (3.240 Å) с лигандом XantPhos и NiXantPhos соответственно [157]. Следовательно, проведенные расчеты указывают на возможность стабилизации 16-электронного комплекса **48a** за счет координации атома кислорода лиганда DPEPhos на атом рутения. Более высокая стабильность приводит к снижению каталитической активности рутенакарборана в процессе полимеризации, что согласуется с результатами экспериментов, представленных в таблице 4.



Таким образом, среди рассмотренных соединений, содержащих POP-лиганды, наибольшую каталитическую активность в исследуемых процессах проявляют карборановые комплексы рутения **44** и **45** с XantPhos, что объясняется их высокой стабильностью в условиях полимеризации. Данные соединения в условиях ARGENT ATRP позволяют получать образцы заданной массы с узким молекулярно-массовым распределением за небольшой промежуток времени, что делает их перспективными катализаторами для проведения контролируемой полимеризации.

2.1.5. Полимеризация ММА в присутствии карборановых комплексов рутения, содержащих 1,2-бис(дифенилфосфино)бензол в качестве лиганда

Рассмотренные выше соединения рутения(II) и (III), содержащие в своей структуре бидентатные фосфиновые лиганды, позволяют проводить полимеризацию ММА с высокой степенью контроля над процессом. Как уже было показано, природа дифосфинового лиганда оказывает существенное влияние на эффективность комплекса в каталитических превращениях. Комплексы **50** и **51** могут быть рассмотрены в качестве структурных аналогов ранее рассмотренных соединений, в котором метиленовый мостик замещен за *орто*-фениленовый фрагмент.



Протекание полимеризации ММА в присутствии комплексов, содержащих 1,2-бис(дифенилфосфино)бензол, характеризуется отсутствием индукционного периода и линейной кинетической зависимостью, свидетельствующей о постоянном числе активных центров (рис. 25а). Интересно, что скорость полимеризации, протекающей в присутствии ацетонитрильного комплекса **50**, практически в 2 раза ниже, чем при использовании его хлорного аналога. Однако ранее полученные результаты полимеризации ММА в присутствии сходных по строению рутенакарборанов показали, что активация процесса протекает быстрее в случае использования комплексов с лабильными лигандами. Такое anomalous поведение комплекса **50**, вероятно, вызвано его низкой растворимостью в мономере и толуоле, приводящей к уменьшению его фактической концентрации.

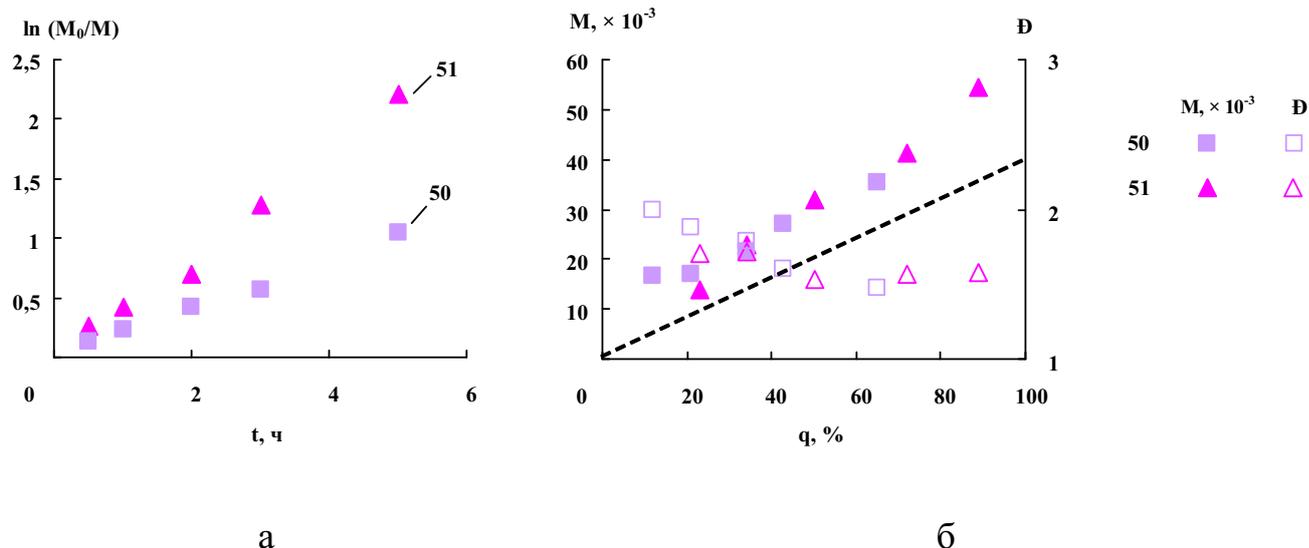


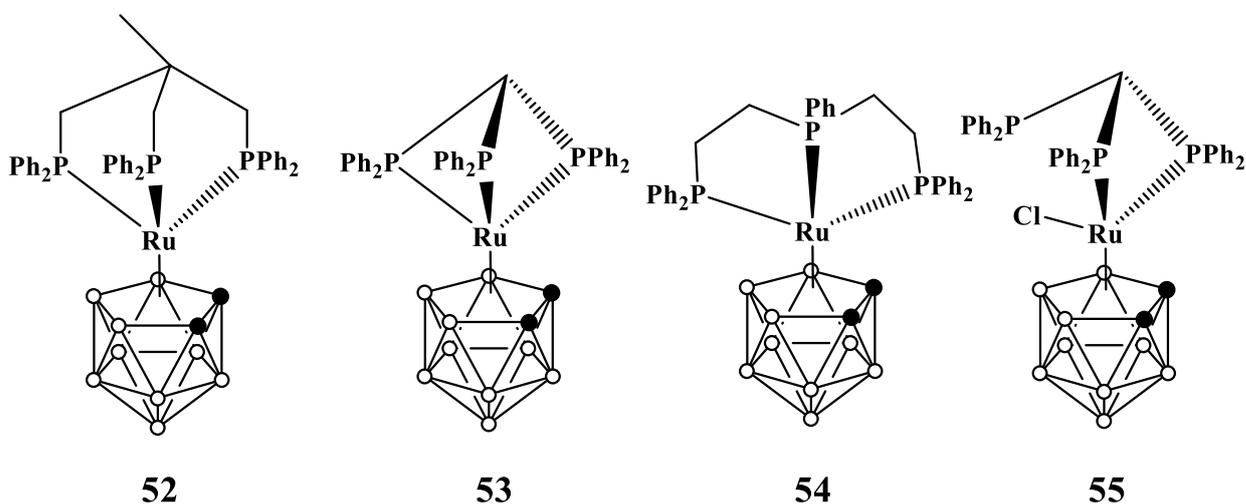
Рисунок 25. Кинетические зависимости (а) и зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров от конверсии (б) при полимеризации ММА при 80°C под действием каталитической системы на основе комплексов **50** и **51**. $[\text{MMA}] : [\text{CCl}_4] : [\text{Ru}] : [\text{i-PrNH}_2] = 10000 : 25 : 1 : 40$. Пунктирная линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы.

Применение комплексов **50** и **51** не позволяет добиться высокой степени контроля над процессом полимеризации. Молекулярные массы образцов линейно возрастают с ростом степени превращения, однако несколько превышают теоретически рассчитанные. При этом дисперсность является высокой, несмотря на ее снижение по ходу процесса (рис. 25б).

В целом поведение рутенакарборанов, содержащих 1,2-бис(дифенилфосфино)бензоловый лиганд, в полимеризации ММА сопоставимо с характером процесса, протекающего в присутствии неборированных комплексов рутения с 1,2-бис(дифенилфосфино)этановым фрагментом, которые были рассмотрены выше. Данный факт согласуется со схожими физико-химическими характеристиками данных соединений [158].

2.1.6. Полимеризация ММА в присутствии карборановых комплексов рутения с тридентатными фосфиновыми лигандами

Как было показано, рутенакарбораны, содержащие в своем составе бис(дифенилфосфиновые) лиганды, могут быть успешно применимы в качестве катализаторов полимеризации ММА по механизму с переносом атома, протекающей до глубокой конверсии. К особому классу таких соединений относятся рассмотренные выше рутениевые комплексы, содержащие ацетонитрильный или трифенилфосфиновый лиганд. Несмотря на высокую скорость протекания процесса полимеризации в присутствии данных соединений, вызванную легкой диссоциацией связи металл – лабильный лиганд в полимеризационной среде, вышеупомянутые комплексы способны к быстрому разложению и окислению в процессе хранения и пробоподготовки. Этот факт обуславливает необходимость поиска новых катализаторов среди карборановых комплексов рутения, в частности содержащих тридентатные фосфиновые лиганды, которые отличаются высокой стабильностью в реакционных средах [159].



Недавно синтезированные комплексы **52** – **55** были апробированы в качестве катализаторов контролируемой полимеризации ММА. Для оценки потенциальной каталитической активности было проведено исследование указанных рутенакарборанов методом ЦВА. Исследование показало, что комплекс **52**, содержащий трис(дифенилфосфинометил)этановый лиганд, и рутенакарборан на основе трис(дифенилфосфино)метана **53**, характеризуются

необратимым окислением до Ru(III) при 480 и 420 мВ относительно ферроцена соответственно, что позволяет предположить их низкую каталитическую активность в процессах полимеризации по механизму ATRP (рис. 26).

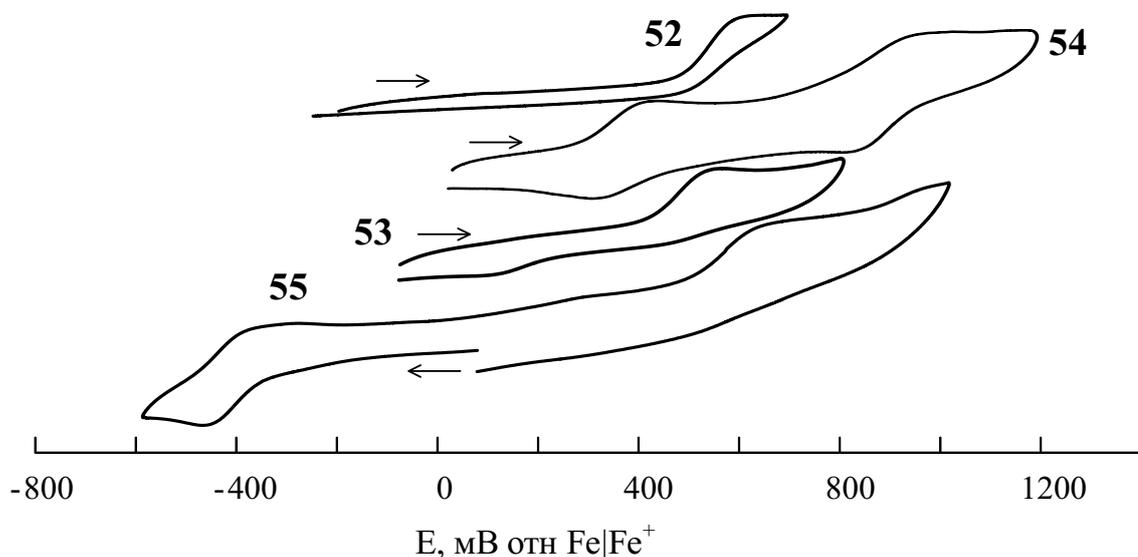


Рисунок 26. Кривые ЦВА, зарегистрированные для комплексов **52** – **55** в 1,2-дихлорэтане ($C = 3 \times 10^{-3}$ М). Фоновый электролит – $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.2 М). Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

Для комплекса **54** с бис(дифенилфосфиноэтил)фенилфосфиновым лигандом наблюдается две обратимые волны окисления, что свидетельствует о большей устойчивости комплекса по сравнению с соединениями **52** и **53**. Обратимый переход Ru(II)/Ru(III) происходит при величине $E_{1/2}$, равной 380 мВ, что существенно превышает значения окислительно-восстановительных потенциалов комплексов с дифосфиновыми лигандами, способных успешно катализировать процесс по механизму ATRP. Тем не менее, более низкое значение окислительного потенциала перехода Ru(II)/Ru(III) в **54** по сравнению с комплексами **52** и **53** свидетельствует о более высокой электронной плотности на рутениевом центре за счет сильного донирования на металл от атомов фосфора.

Хлорсодержащий комплекс **55** подвергается обратимому восстановлению до частиц Ru(II) при -410 мВ и необратимому окислению до состояния Ru(IV). Аналогичный вид кривых ЦВА наблюдался ранее для рутенакарборанов с дифосфиновыми лигандами, описанных выше. Учитывая полученные данные, можно сделать заключение, что комплекс **55** потенциально является наиболее

эффективным катализатором среди всех рассмотренных комплексов рутения с тридентатными лигандами.

Полимеризация ММА в массе протекала в присутствии четыреххлористого углерода, используемого в качестве инициатора процесса. Роль восстановителя и активатора выполнял изопропиламин. Результаты экспериментов приведены в таблице 5.

Таблица 5. Результаты экспериментов по полимеризации ММА в массе под действием комплексов **52** – **55**. $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^a $[\text{MMA}] : [\text{CCl}_4] : [\text{Ru}] : [\text{i-PrNH}_2] = 1000 : 25 : 1 : 40$

^b $[\text{MMA}] : [\text{CCl}_4] : [\text{Ru}] : [\text{i-PrNH}_2] = 1000 : 25 : 5 : 200$.

Комплекс	Время, ч	Конверсия, %	$M_n, \times 10^{-3}$	Đ	$M_{th}, \times 10^{-3}$
52 ^a	1.0	1	1000	3.55	0.4
	6.0	5	1300	3.32	2.0
	15.0	16	1600	3.08	6.5
53 ^a	1.0	20	40	2.02	8.0
	4.0	36	32	1.94	14.0
	8.0	58	28	2.05	23.0
54 ^a	2.0	3	1290	3.15	1.2
	4.0	5	1520	3.10	2.0
	15.0	20	1030	3.29	8.0
55 ^a	1.0	12	74	1.66	5.0
	4.0	35	36	1.84	14.0
	8.5	94	98	1.56	38.0
55 ^b	1.0	32	19	1.98	13.0
	4.0	65	31	1.67	26.0
	7.0	90	30	1.75	36.0

Как видно из представленных данных, при соотношении компонентов $[\text{MMA}] : [\text{CCl}_4] : [\text{Ru}] : [\text{i-PrNH}_2] = 1000 : 25 : 1 : 40$ системы на основе комплексов **52** и **54** в сочетании с CCl_4 способны инициировать полимеризацию ММА, однако

необходимый контроль над процессом не обеспечивается. Полученные образцы характеризуются очень широким ММР, при этом ММ полимеров значительно превышают теоретически рассчитанные значения. Степень превращения мономера не превышает 20 % даже спустя 15 часов, что указывает на довольно низкую скорость инициирования. Использование **53** и **55** в качестве катализаторов полимеризации в этих же условиях приводит к достижению более высокой конверсии и получению образцов с более узким ММР, однако значения ММ по-прежнему превышают теоретически рассчитанные.

Тем не менее, согласно данным, представленным в таблице 5, наилучшая степень контроля над полимеризацией наблюдается в случае использования рутенакарборана **55**. Увеличение концентрации амина и металлокомплекса в 5 раз в реакционной смеси позволило увеличить скорость протекания практически в 2 раза и улучшить контроль над протеканием процесса – полученные образцы ПММА, характеризовались значениями ММ, близкими к теоретически рассчитанным. Несмотря на это образующиеся полимеры имеют более широкое молекулярное распределение, чем образцы, полученные в присутствии выше рассмотренных рутенакарборанов с дифосфиновыми лигандами. По-видимому, такое поведение комплексов с тридентатными лигандами **52** – **55** связано с их низкой реакционной способностью, вызванной повышенной устойчивостью комплексов в условиях полимеризации. Стабильность указанных рутенакарборанов вызвана координацией атома фосфора на металлический центр, что ограничивает взаимодействие с алкилгалогенидом. Очевидно, это способствует осложнению протекания процесса полимеризации [160]. Следует отметить, что похожие результаты были получены выше при рассмотрении комплексов рутения **48** и **49** с лигандом DPEPhos, которые показали низкую каталитическую активность в полимеризационных процессах, – реакция переноса галогена оказалась затруднена из-за координации атома кислорода на рутений. Таким образом, поведение рутенакарборанов **52** – **55** с тридентатными лигандами в ATRP оказалось схожим за счет аналогичного строения активного центра катализатора.

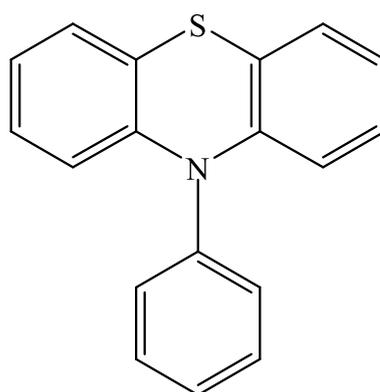
Таким образом, проведенные исследования полимеризации ММА в присутствии новых карборановых комплексов рутения позволяют сделать вывод, что строение стабилизирующего хелатного фосфинового лиганда, входящего в состав металлокарборана, существенно влияет на молекулярно-массовые характеристики получаемых в его присутствии образцов. Наилучший контроль над ММР образцов полимеров среди рассматриваемых комплексов обеспечивается при использовании каталитической системы на основе рутенакарборанов с двумя *орто*-фениленциклоборированными фрагментами, содержащих два метильных заместителя в нижнем поясе карборановой корзины. Высокая устойчивость комплексов рутения, содержащих *орто*-фениленциклоборированные фрагменты, в условиях полимеризации в сочетании с донированием электронной плотности со стороны фениленовых заместителей позволяют добиться лучшей степени контроля над процессом полимеризации. Вместе с тем, применение комплексов с XantPhos-лигандом, не содержащих *орто*-фениленциклоборированных фрагментов, позволяет добиться существенно лучшего контроля над полимеризацией ММА по сравнению с аналогичными производными на основе бис(дифенилфосфино)алкильных лигандов, содержащих цепочки из метиленовых звеньев. Установленный факт говорит о более высокой стабильности данных соединений и позволяет также рассматривать дифосфиновые лиганды типа XantPhos в качестве удобных строительных блоков для создания новых высокоэффективных рутенакарборановых катализаторов полимеризации.

2.2. Фотоконтролируемая полимеризация виниловых мономеров в присутствии систем на основе арильных производных фенотиазина и феноксазина

Анализ литературных данных, приведенный в главе 1, показывает, что проведение КРП в условиях фотооблучения с применением чисто органических катализаторов, не содержащих атомов металла, является перспективным направлением синтетической химии высокомолекулярных соединений.

Актуальность проведения методологии Metal-Free ATRP объясняется в первую очередь высокой стоимостью современных эффективных металлокомплексных катализаторов. Кроме вопросов коммерческой целесообразности немаловажным является экологический аспект использования комплексов переходных металлов в процессах промышленного масштаба, связанный с трудоемкостью удаления остатков катализатора из полимерного продукта, а также их дальнейшей переработки и утилизации. Помимо этого отказ от металлсодержащих катализаторов в пользу органических соединений позволяет не только существенно снизить нагрузку на окружающую среду, но и расширить спектр применения полимерных материалов, синтезированных с помощью метода Metal-Free ATRP, в частности в таких отраслях, как микроэлектроника и биомедицина.

Как было отмечено выше, одним из первых органических катализаторов, который дал возможность обеспечить такую же высокую каталитическую активность в процессах с переносом атома, как и комплексы переходных металлов, является 10-фенилфенотиазин (РТН). Несмотря на то, что на сегодняшний день получено большое количество соединений, способных осуществлять процесс Metal-Free ATRP, арильные производные фенотиазина и феноксазина остаются одними из наиболее эффективных органических катализаторов в полимеризации с переносом атома.



10-фенилфенотиазин
РТН

Большинство опубликованных к настоящему времени работ в этой области посвящены исследованию полимеризации тестовых мономеров, например, ММА, тогда как возможность полимеризации других мономеров практически не

исследована. Такой подход наиболее интересен для функциональных мономеров, полимеры на основе которых наиболее востребованы в высокотехнологичных отраслях промышленности.

2.2.1. Полимеризация метакриловых мономеров в присутствии 10-фенилфенотиазина

С целью подбора оптимального растворителя для проведения процесса Metal-Free ATRP была проведена полимеризация MMA при использовании в качестве фотокатализатора РТН в среде N,N-диметилформамида (ДМФА) и диметилсульфоксида (ДМСО), традиционно применяемых при проведении процессов данного типа. Выбор данных соединений обусловлен способностью апротонных полярных растворителей стабилизировать катион-радикал фотокатализатора, образующийся в результате отрыва атома галогена от инициатора или «спящей» полимерной цепи возбужденной молекулой катализатора (см. схему 11) [120]. В качестве инициатора был использован этил-2-бромизообутират (ЕВіВ); объемное отношение растворителя к мономеру составляло 1 : 1. Облучение полимеризационной смеси осуществлялось источником с $\lambda_{\text{max}} \sim 365$ нм.

При полимеризации MMA в присутствии РТН как фотокатализатора логарифмическая зависимость отношения начальной концентрации мономера к текущей от времени носит линейный характер как в ДМФА, так и ДМСО (рис. 27а), что характерно для полимеризации, протекающей в режиме «живых цепей». При этом полимеризация в ДМСО протекает с большей скоростью по сравнению с процессом, где в качестве растворителя используется ДМФА.

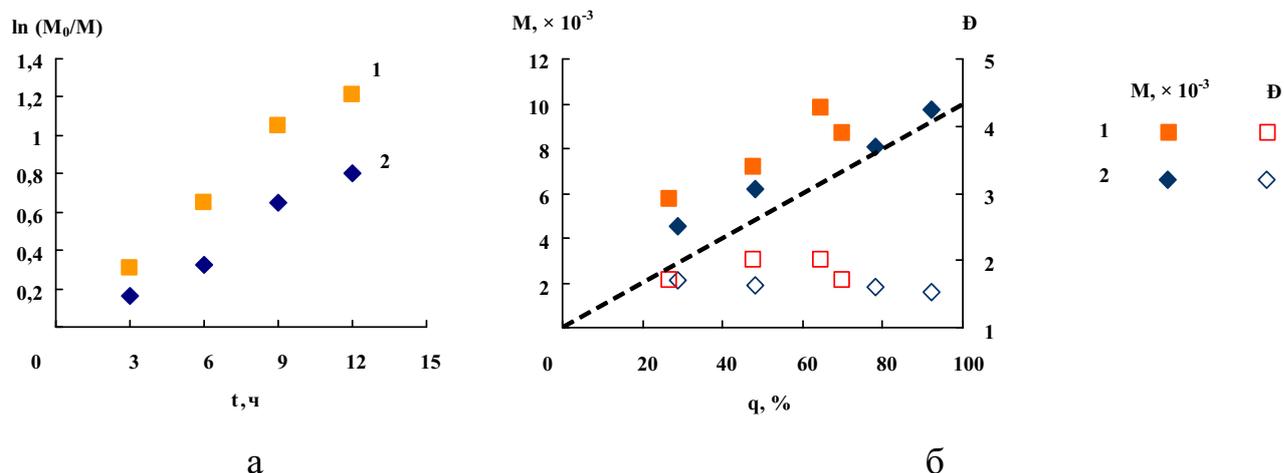


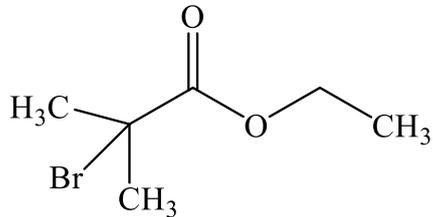
Рисунок 27. Кинетические зависимости (а) и зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров от конверсии (б) при полимеризации ММА в присутствии РТН в среде ДМСО (1) и ДМФА (2), $[MMA] : [EViB] : [PTN] = 100 : 1 : 0.1$, $\lambda = 365$ нм. Пунктирная линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы.

В случае использования ДМСО наблюдается существенно большее отклонение среднечисловых молекулярных масс полученных образцов от теоретически рассчитанных значений, что свидетельствует о низкой эффективности инициирования при проведении процесса в этом растворителе. Полученные образцы характеризуются высокой для КРП дисперсностью, которая практически не изменяется с увеличением степени превращения мономера (рис. 27б).

Полимеризации ММА в среде ДМФА в условиях фотокатализа протекает с линейным возрастанием молекулярной массы полимера и уменьшением значений дисперсности с ростом конверсии. При этом хорошее соответствие практически полученных и теоретических рассчитанных ММ позволяет говорить о достаточной степени контроля над процессом (рис. 27б). Учитывая полученные данные, в дальнейших экспериментах роль растворителя при полимеризации в условиях Metal-Free ATRP выполнял именно ДМФА.

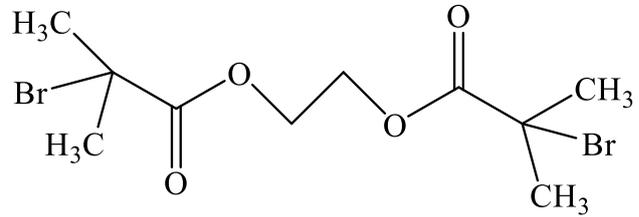
Для оценки эффективности инициирования полимеризацию ММА проводили в присутствии моно- и бифункционального инициаторов: этил-2-бромизообутирата (EViB), 2-бромфенилуксусной кислоты (BPA), диэтил-2-бром-

2-метилмалоната (dEBMM), этилен-бис-(2-бromoизобутирата) (2F-BiB) (рис. 28), успешно применяемых в процессах данного типа, а также четыреххлористого углерода при мольном отношении реагентов [ММА] : [инициатор] : [РТН] = 100 : 1 : 0.1 в среде ДМФА в течение 9 ч (табл. 6).



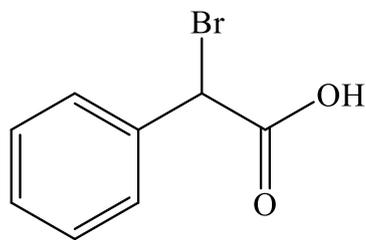
этил-2-бромизобутират

EViB



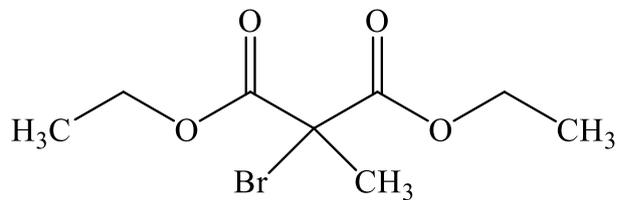
этилен-(бис-2-бромизобутират)

2F-BiB



2-бромфенилукусная кислота

BPA



диэтил-2-бromo-2-метилмалонат

dEBMM

Рисунок 28. Бромсодержащие инициаторы, используемые в Metal-Free ATRP.

Применение EViB и 2F-BiB (табл. 6, эксперименты 1 и 2 соответственно) в качестве инициаторов процесса позволило получить образцы ПММА, масса которых соответствовала теоретически рассчитанным, при их дисперсность соответствует значениям, характерным для процессов Metal-Free ATRP. Процесс полимеризации, инициированный BPA (табл. 6, эксперимент 3) несмотря на узкое ММР, характеризуется более низкой эффективностью инициирования, что выражается в несоответствии практически полученных масс теоретически рассчитанным значениям. Использование в качестве инициатора dEBMM (табл. 6, эксперимент 4) привело к образцам с высокой дисперсностью, не характерной для процесса КТР.

Таблица 6. Результаты экспериментов по полимеризации ММА за 9 часов в присутствии РТН, $[MMA] : [инициатор] : [РТН] = 100 : 1 : 0.1$, $\lambda = 365$ нм.

Номер эксперимента	Инициатор	Конверсия, %	$M_n, \times 10^{-3}$	$M_{th}, \times 10^{-3}$	Đ
1	ЕВіВ	77	8.1	7.7	1.80
2	2F-ВіВ	78	8.1	7.8	1.55
3	ВРА	69	9.5	6.9	1.48
4	dEBMM	89	11.5	8.9	2.31
5	CCl ₄	50	8.3	5.0	2.40

При использовании в качестве инициатора четыреххлористого углерода полимеризация ММА протекала в неконтролируемом режиме, о чем свидетельствует отличие значений молекулярных масс полученных образцов от теоретически рассчитанных (табл. 6, эксперимент 5), а также высокие значения дисперсности, увеличивающиеся с ростом степени превращения ММА. Вероятно, большее значение энергии связи С – Cl по сравнению с С – Br обуславливает низкую эффективность инициирования, что и приводит к потере контроля над процессом. Данный факт подтверждает предпочтительность использования бромсодержащих инициаторов для проведения процесса полимеризации в условиях Metal-Free ATRP с использованием РТН в качестве катализатора.

Особенностью полимеров, получаемых в контролируемом режиме по механизму ATRP, является наличие на конце полимерной цепи атомов галогена, обуславливающих реиницирование полимеризации. С целью определения строения концевых групп макромолекул полученного полимера, был проведен анализ образцов методом времяпролетной МАЛДИ МС. Масс-спектр образца, полученного с использованием ЕВіВ в качестве инициатора (табл. 6, эксперимент 1), содержит серию сигналов, отстоящих друг на друга на 100 Да, что соответствует молекулярной массе звена метилметакрилата (рис. 29).

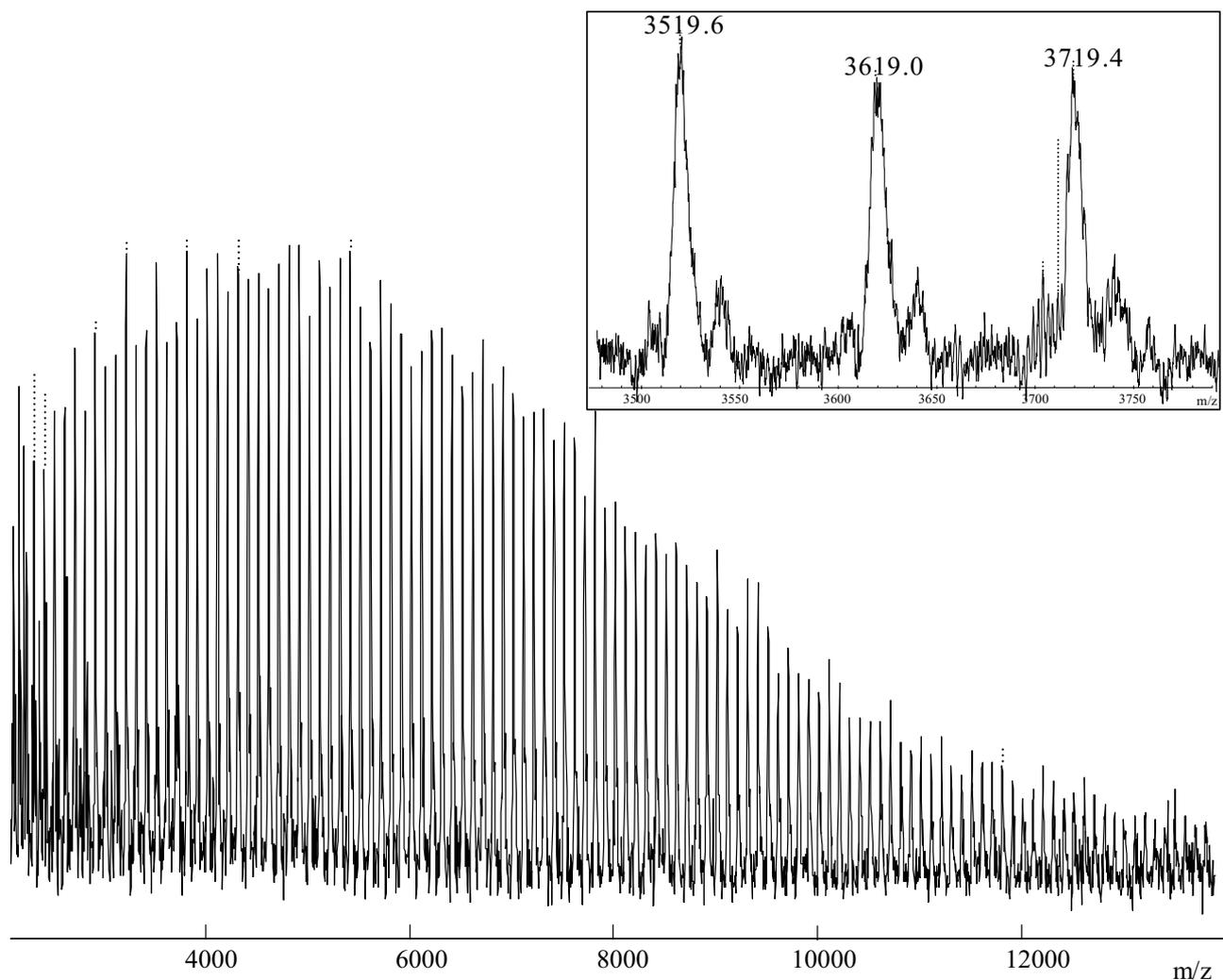
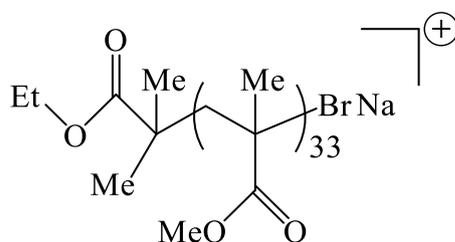


Рисунок 29. МАЛДИ масс-спектр ПММА, синтезированный в присутствии РТН как фотокатализатора. [ММА] : [ЕВiВ] : [РТН] = 100 : 1 : 0.1, $\lambda = 365$ нм.

Абсолютные значения m/z сигналов в спектре совпадают с теоретически рассчитанными для макрокатионов живых цепей. Так, сигнал с m/z , равным 3519.6, соответствует иону с $m/z_{\text{теор}} = 3518$:



Следует отметить, что масс-спектры образцов ПММА, полученных при применении других бромсодержащих инициаторов, имеют аналогичную структуру, что позволяет говорить о протекании процесса в соответствии с предложенным механизмом.

Из представленных в таблице 6 данных видно, что использование 2F-BiB, бифункционального инициатора, позволяет достичь высокой конверсии мономера и добиться хорошего контроля молекулярно-массовых характеристик ПММА.

В большинстве работ в исследуемой области описан синтез полимеров с относительно невысокими (порядка 10^4) значениями молекулярной массы. С целью повышения ММ был использован бифункциональный инициатор. Его выбор обусловлен возможностью сохранения способности цепей к реиницированию даже в случае потери одного из реакционных центров в результате необратимого обрыва, что важно при проведении процесса до высоких конверсий.

Так, при мольном соотношении $[MMA] : [2F-BiB] = 400 : 1$ наблюдается линейная зависимость логарифма отношения начальной концентрации мономера к текущей от времени (рис. 30а), что свидетельствует о постоянстве числа активных центров на протяжении всего процесса. Среднечисловая молекулярная масса ПММА линейно повышается с ростом степени превращения мономера (рис. 30б). В то же время дисперсность ПММА относительно высокая и слабо изменяется с увеличением конверсии, что, вероятно связано с протеканием побочных процессов.

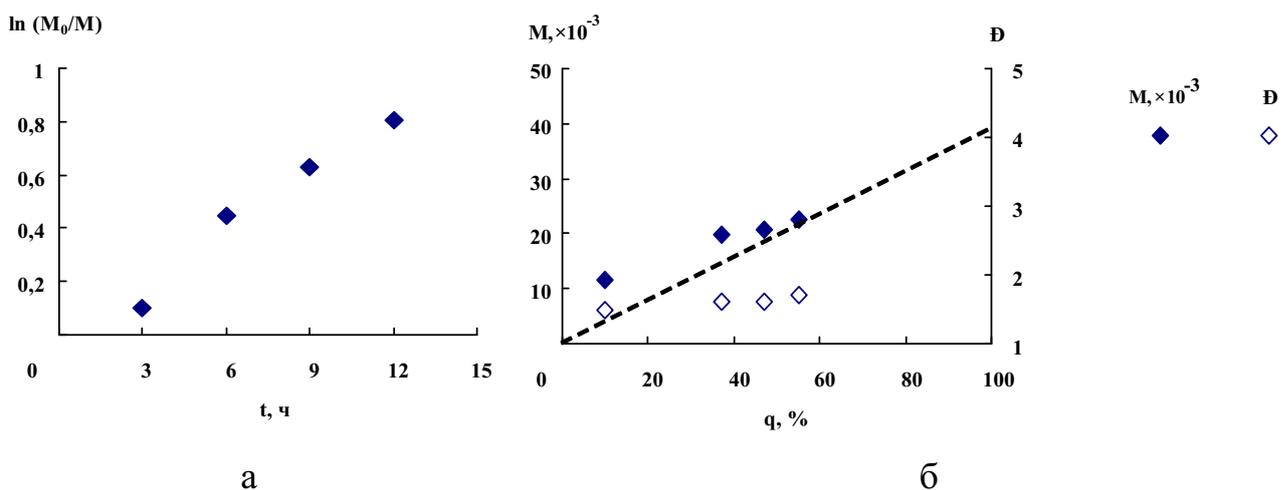


Рисунок 30. Кинетические зависимости (а) и зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров от конверсии (б) при полимеризации ММА в присутствии РТН и 2F-BiB $[MMA] : [2F-BiB] : [РТН] = 400 : 1 : 0.4$, $\lambda = 365$ нм. Пунктирная линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы.

При увеличении отношения концентрации мономера к концентрации инициатора до 800 : 1 и 1600 : 1 полимеризация также характеризуется постоянной концентрацией макрорадикалов, о чем свидетельствует линейная кинетическая зависимость в полулогарифмических координатах (рис. 31). Наблюдается равномерный рост среднечисловой молекулярной массы полимера с увеличением конверсии (рис. 32).

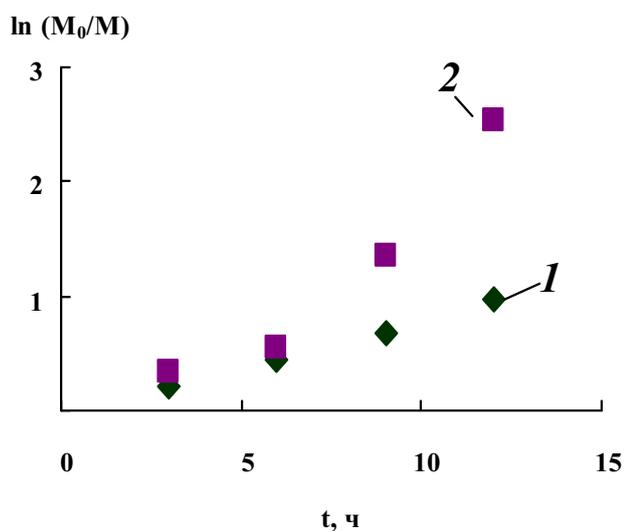


Рисунок 31. Кинетические кривые полимеризации MMA в присутствии РТН и 2F-BiB, [MMA] : [2F-BiB] : [РТН] = 800 : 1 : 0.8 (1), 1600 : 1 : 1.6 (2), $\lambda = 365$ нм.

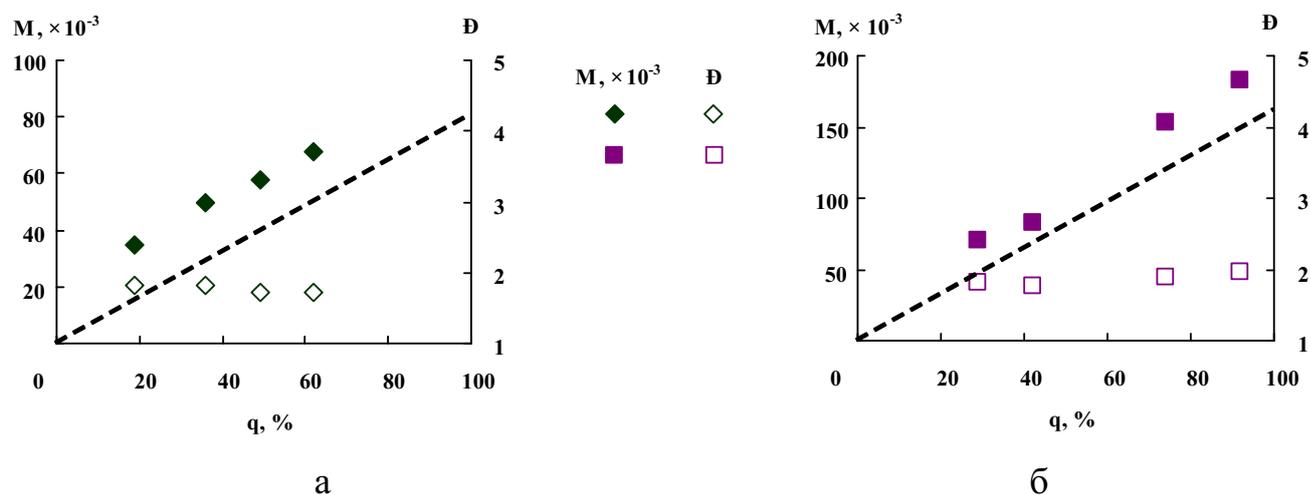


Рисунок 32. Зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров от конверсии при полимеризации MMA в присутствии РТН и 2F-BiB [MMA] : [2F-BiB] : [РТН] = 800 : 1 : 0.8 (а), 1600 : 1 : 1.6 (б), $\lambda = 365$ нм. Пунктирные линии – теоретически рассчитанные значения молекулярной массы.

Высокая эффективность инициирования обуславливает хорошее соответствие молекулярных масс полученных образцов теоретически рассчитанным значениям. Таким образом, использование 2F-BiB и позволяет осуществлять синтез полимеров в контролируемом режиме с ММ, изменяющимися в широком диапазоне.

Возможность получения полимеров с заданными значениями молекулярной массы особенно важна для синтеза функциональных полимеров на основе этилметакрилата (ЭМА), *трет*-бутилметакрилата (ТБМА), глицидилметакрилата (ГМА) и изоборнилметакрилата (ИБМА), сополимеры которых применяются для создания фоторезистивных композиций в микроэлектронике.

Полимеризация ЭМА и ТБМА, инициированная 2F-BiB, проведенная в среде ДМФА, характеризуется постоянством числа активных центров, на что указывает линейный характер полулогарифмических кинетических зависимостей (рис. 33). При этом скорость полимеризации ТБМА несколько выше скорости процесса с участием ЭМА.

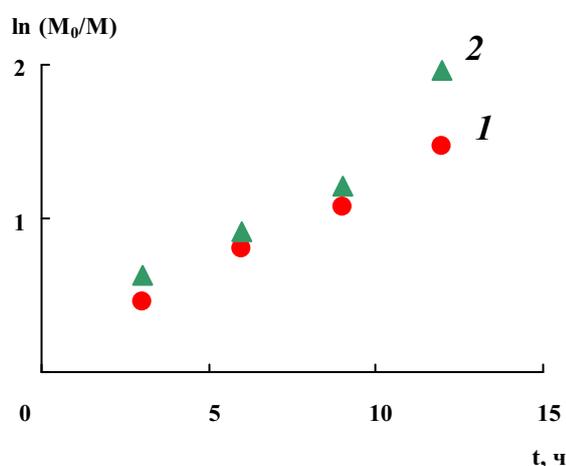


Рисунок 33. Зависимость $\ln(M_0/M)$ от времени полученных полимеров от конверсии при полимеризации ЭМА (1) и ТБМА (2) в присутствии РТН и 2F-BiB [мономер] : [2F-BiB] : [РТН] = 400 : 1 : 0.4, $\lambda = 365$ нм.

Молекулярные массы полученных образцов в обоих случаях линейно возрастают с увеличением конверсии и хорошо коррелируют с теоретически рассчитанными значениями (рис. 34). Вместе с тем дисперсность получаемых полимеров достаточно высокая, что не позволяет говорить о хорошей степени контроля над процессом.

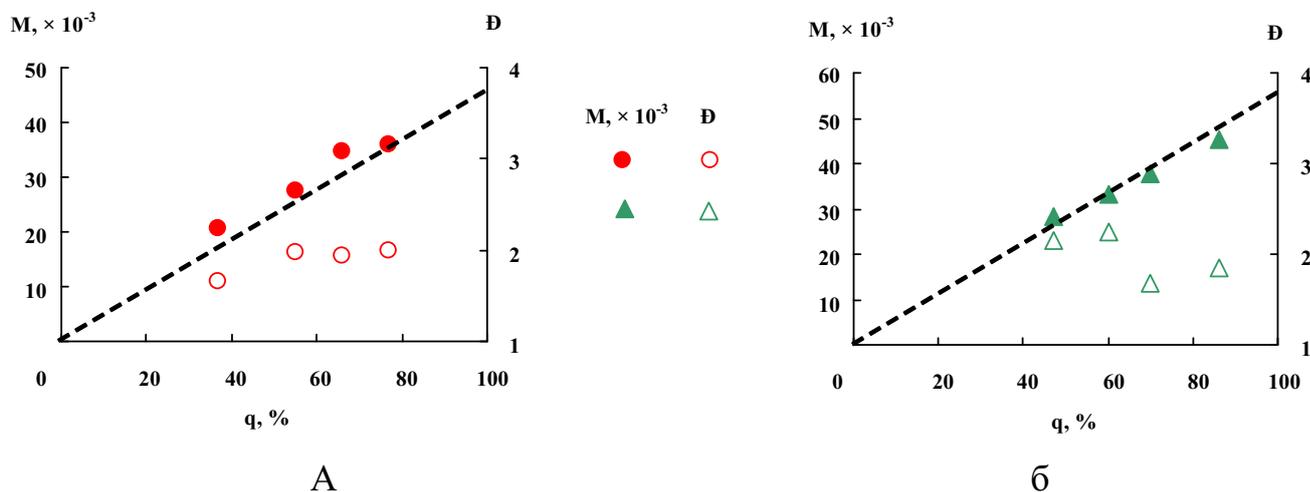


Рисунок 34. Зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров от конверсии при полимеризации ЭМА (а) и ТБМА (б) в присутствии РТН и 2F-BiB, [мономер] : [2F-BiB] : [РТН] = 400 : 1 : 0.4, $\lambda = 365$ нм. Пунктирные линии – теоретически рассчитанные значения молекулярной массы.

Процессы полимеризации ГМА и ИБМА с использованием бифункционального инициатора и РТН при соотношении [мономер] : [2F-BiB] : [РТН] = 400 : 1 : 0.4 протекают с более высокой скоростью, чем в случае использования ММА, ЭМА и ТБМА (табл. 7), однако характеризуются более низкой степенью контроля. Это выражается в отсутствии линейной зависимости между среднечисловой молекулярной массой и степенью превращения мономера, а также высокой дисперсностью, указывающей на протекание побочных процессов.

Таблица 7. Результаты экспериментов по полимеризации ГМА и ИБМА в присутствии 2F-BiB и РТН, [мономер] : [2F-BiB] : [РТН] = 400 : 1 : 0.4, $\lambda = 365$ нм.

Мономер	Время, ч	Конверсия, %	$M_n, \times 10^{-3}$	$M_{th}, \times 10^{-3}$	Đ
ГМА	3	58	37.5	32.9	2.1
	6	78	47.2	44.3	2.3
	9	86	47.0	48.8	2.3
	12	99	48.3	56.2	2.5
ИБМА	3	40	29.9	35.5	1.8
	6	55	21.3	48.8	2.2
	9	78	29.8	69.3	1.9
	12	90	28.4	79.9	1.8

Практически ценным свойством полимеров, полученных методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома, является возможность их применения в качестве макроинициаторов для синтеза блок-сополимеров. Описанные выше результаты масс-спектрометрического анализа полученных образцов ПММА (рис. 29) свидетельствуют о наличии на концах макромолекул атомов галогена. Использование синтезированных полимеров в качестве макроинициатора позволило увеличить массу полимера с 4.7×10^3 до 21.3×10^3 за 10 часов. Полученный пост-полимер характеризуется унимодальной кривой ММР, которая смещена в высокомолекулярную область относительно кривой макроинициатора (рис. 35, кривые **1** и **2**).

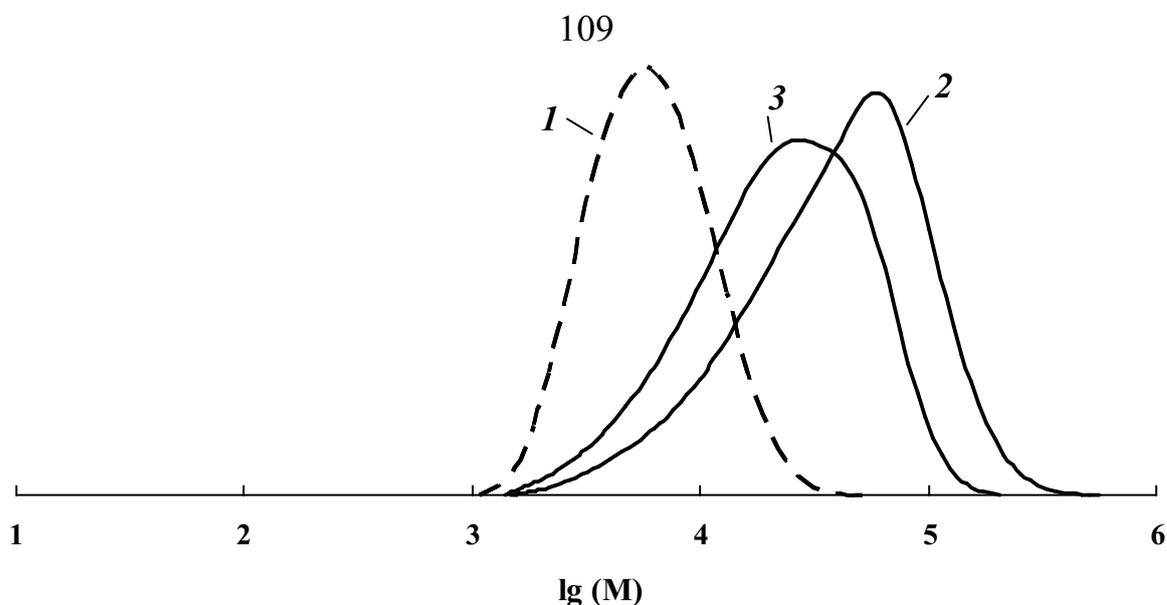


Рисунок 35. Кривые ММР макроинициатора (1), постполимера (2); ПММА–блок–ПГМА (3), полученных в присутствии РТН и 2F-BiB. $M_n \times 10^{-3} = 4.7$ (1), 21.3 (2) и 13.2 (3); $D = 1.43$ (1), 2.4 (2) и 2.2 (3).

Добавление к макроинициатору в качестве второго мономера ГМА привело к образованию блок-сополимера с молекулярной массой 13.2×10^3 (рис. 35, кривая 3). При этом следует отметить уширение ММР постполимера и блок-сополимера по сравнению с ММР исходного макроинициатора [161].

Таким образом, проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что использование каталитических систем на основе 10-фенилфенотиазина в присутствии бромсодержащих моно- и бифункциональных инициаторов позволяет проводить полимеризацию метакриловых мономеров в контролируемом режиме в соответствии с механизмом Metal-Free ATRP.

Как уже было отмечено выше, сополимеры ГМА с метакриловыми мономерами широко используются в литографии для создания фоторезистов – полимерных светочувствительных материалов, востребованных в фотолитографии. В данной работе была также проведена сополимеризация ММА и ГМА в условиях фотокатализа в присутствии РТН и бифункционального инициатора 2F-BiB. Мольное соотношение вводимых сомономеров составило 1 : 1. Результаты проведенного эксперимента представлены в таблице 8.

Таблица 8. Результаты эксперимента по сополимеризации MMA с ГМА в присутствии 2F-BiV и РТН. MMA : ГМА = 1 : 1 (мол.), [ГМА + MMA] : [2F-BiV] : [РТН] = 100 : 1 : 0.1, $\lambda = 365$ нм.

Время, ч	Конверсия, %	$M_n, \times 10^{-3}$	$M_{th}, \times 10^{-3}$	Đ
3	40	5.6	4.8	1.67
6	59	8.7	7.1	1.55
9	74	8.9	9.0	1.52
12	90	13.9	10.9	1.43

Как видно из данных, представленных в таблице 8, сополимеризация MMA и ГМА под действием УФ-света в присутствии системы на основе РТН успешно протекает в контролируемом режиме, о чем свидетельствует хорошее соответствие экспериментально полученных значений M_n теоретически рассчитанным. Полученные образцы характеризуются узким молекулярно-массовым распределением, причем дисперсность уменьшается с ростом степени превращения мономеров, что характерно для процессов полимеризации по механизму с переносом атома. Стоит отметить, что концентрация активных макрорадикалов в течение сополимеризации в выбранных условиях практически не изменяется, о чем свидетельствует приведенная на рисунке 36 кинетическая зависимость в полулогарифмических координатах.

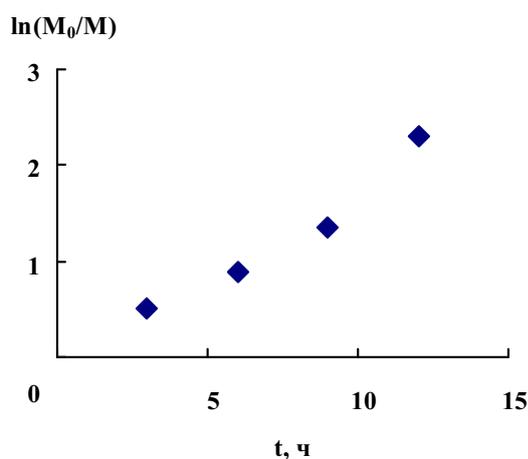


Рисунок 36. Зависимость $\ln (M_0/M)$ от времени полученных полимеров при сополимеризации MMA с ГМА в присутствии 2F-BiV и РТН. MMA : ГМА = 1 : 1 (мол.), [ГМА + MMA] : [2F-BiV] : [РТН] = 100 : 1 : 0.1, $\lambda = 365$ нм.

Для установления состава образующегося сополимера полученные образцы были исследованы методом протонного магнитного резонанса (^1H -ЯМР). На рисунке 37 приведен зарегистрированный спектр ЯМР ^1H . Сигнал в районе 1.80 – 2.4 м.д. характерен для резонирующих протонов метиленовых групп звеньев ММА и ГМА в основной полимерной цепи. Атомы водорода метильных групп проявляются в сильном поле в виде мультиплетов 0.79 – 1.7 м.д.

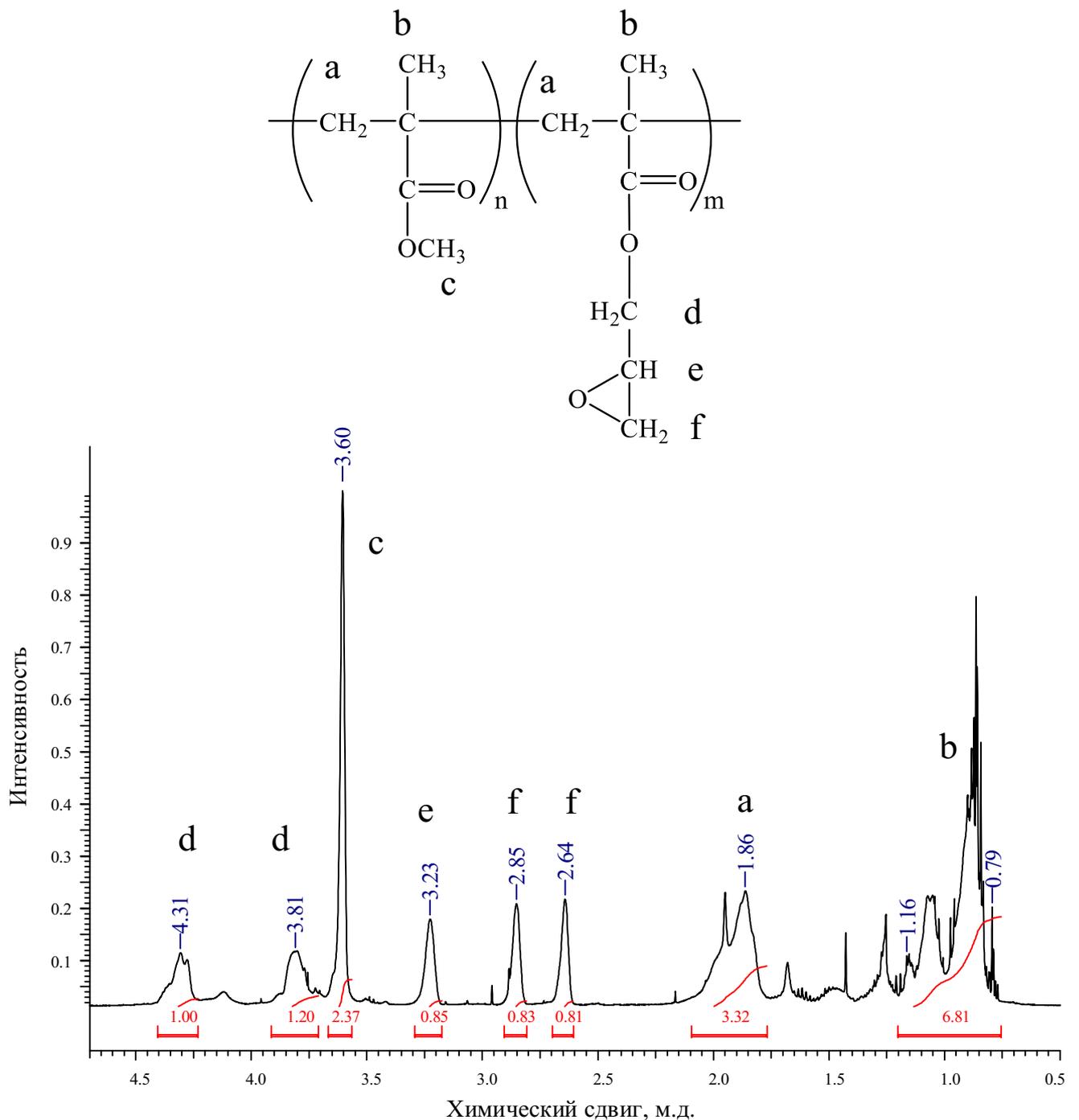


Рисунок 37. Спектр ЯМР ^1H сополимера ММА – ГМА. Растворитель CDCl_3 . ММА : ГМА = 1 : 1 (мол.), [ГМА + ММА] : [2F-BiB] : [PTH] = 100 : 1 : 0.1.

Характерный синглет 3.60 м.д. соответствует эквивалентным протонам метокси-групп, расположенных в звеньях ММА. Неэквивалентные протоны метиленовой группы, связанной с эпоксидным кольцом в структуре звеньев ГМА, проявляются в виде сигналов, химический сдвиг которых равен 3.81 и 4.81 м.д. соответственно, при этом сигналы в районе 2.64 – 3.23 отвечают атомам водорода оксиранового фрагмента.

Анализ интегральных интенсивностей сигналов спектра свидетельствует о том, что содержание звеньев ММА и ГМА в полученном сополимере практически одинаково. Это позволяет сделать вывод, что состав сополимера близок к составу мономерной смеси. Отмеченный факт хорошо согласуется с приведенными в литературе значениями относительных активностей ММА и ГМА, равными 0.86 и 1.19 соответственно (метод Майо – Льюиса), при их сополимеризации по механизму с переносом атома в присутствии каталитической системы на основе комплексов меди [162].

2.2.2. Полимеризация акрилонитрила в присутствии 10-фенилфенотиазина

Полиакрилонитрил (ПАН), а также сополимеры на его основе, за счет своей способности к циклизации в определенных условиях являются прекурсором для получения углеродного волокна – химически инертного, термостойкого и прочного материала, используемого в авиационной и космической промышленности. ММ и дисперсность используемого ПАН напрямую влияют на свойства конечного углепластика. Традиционно для этих целей применяют ПАН с высокой ММ (порядка 10^5) и низкими значениями дисперсности [163].

Проведение полимеризации акрилонитрила (АН) в условиях Metal-Free ATRP с использованием в качестве катализатора РТН в присутствии бромсодержащих инициаторов уже была проведена группой исследователей под руководством Matyjaszewski [140], однако применение бифункционального инициатора 2F-BiB не рассматривалось.

Полимеризация АН протекала в аналогичных условиях, описанных выше при рассмотрении процессов полимеризации метакриловых мономеров по

механизму Metal-Free ATRP. При соотношении $[AN] : [2F-BiB] : [PTN] = 400 : 1 : 0.4$ наблюдается линейная зависимость логарифма отношения начальной концентрации АН к текущей от времени (рис. 38а), что свидетельствует о постоянстве числа активных центров на протяжении процесса.

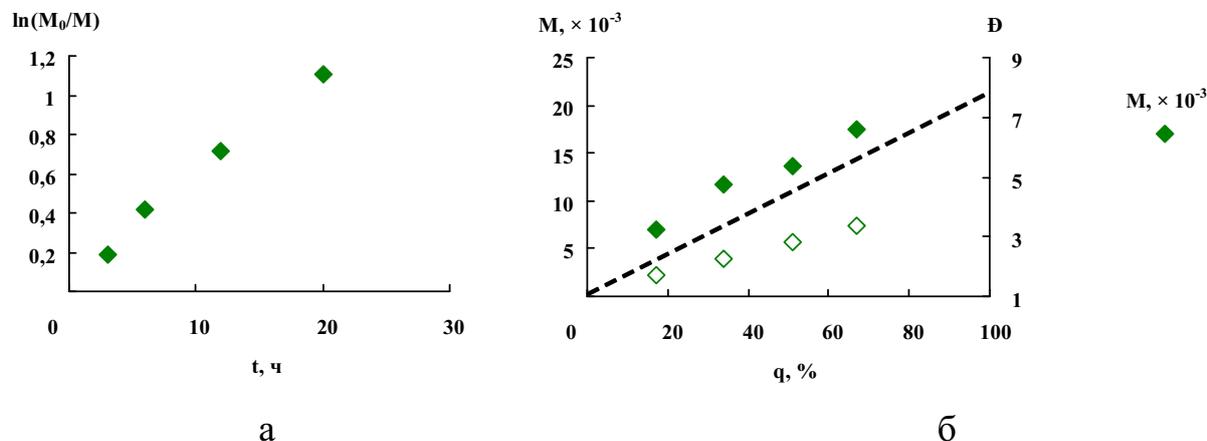


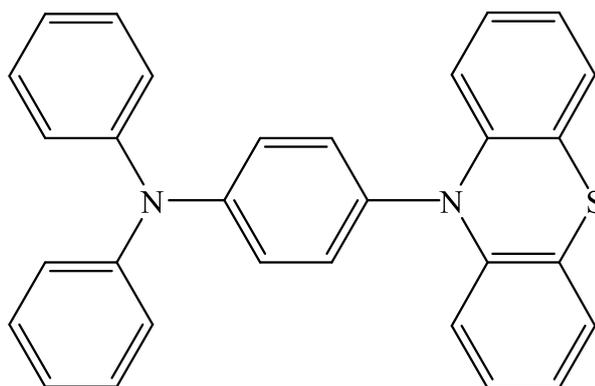
Рисунок 38. Кинетические зависимости (а) и зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров от конверсии (б) при полимеризации АН в присутствии РТН и 2F-BiB, $[AN] : [2F-BiB] : [PTN] = 400 : 1 : 0.4$, $\lambda = 365$ нм. Пунктирная линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы.

Среднечисловые ММ линейно возрастают с увеличением степени превращения мономера и хорошо согласуются с теоретически рассчитанными. Вместе с тем, ММР полученных образцов является широким, кроме того дисперсность возрастает по мере протекания полимеризации, что не позволяет утверждать о контролируемом характере процесса (рис. 38б). Таким образом, система на основе РТН и 2F-BiB в предложенных условиях позволяет получать образцы ПАН с нужным значением среднечисловой молекулярной массы, однако их дисперсность является высокой.

2.2.3. Полимеризация ММА в присутствии 4-(10Н-фенотиазин-10-ил)-N,N-дифениланилина

Как было отмечено в литературном обзоре, в качестве органических катализаторов контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома могут быть использованы различные производные фенотиазина. В частности, к

ним относится 4-(10*H*-фенотиазин-10-ил)-*N,N*-дифениланилин (PDPA). Ранее он был исследован в качестве катализатора полимеризации ММА в присутствии фенил-2-бromo-2-метилпропионата, выполняющего роль инициатора процесса [113], при этом эффективность других иницирующих систем не исследована. Вместе с тем, наличие сопряженного дифениланилинового фрагмента делает данное вещество перспективным фотокатализатором исследуемого процесса.



4-(10*H*-фенотиазин-10-ил)-*N,N*-дифениланилин
PDPA

В настоящей работе в качестве инициаторов полимеризации, катализируемой PDPA, были использованы EBiB, dEBMM и BPA. Полимеризация в присутствии данных систем протекала в условиях, аналогичных описанным выше для РТН. В случае EBiB и BPA кинетические кривые спрямляются в координатах первого порядка, т.е. постоянство числа активных центров не зависит от природы фотокатализатора (рис. 39а, зависимости 1 и 3). Хорошее соответствие экспериментальных значений среднечисловых ММ полимеров теоретически рассчитанным наблюдается для всех трех инициаторов, что свидетельствует о высокой эффективности инициирования. Стоит отметить, что дисперсность ПММА низкая, что характерно для контролируемых процессов (рис. 39б).

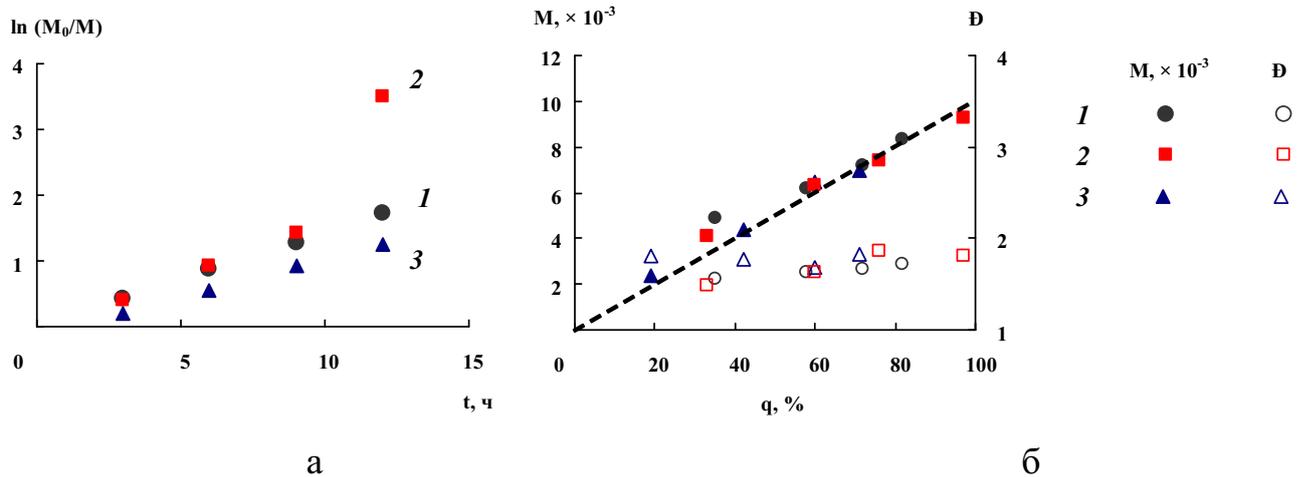


Рисунок 39. Кинетические зависимости (а) и зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров от конверсии (б) при полимеризации ММА в присутствии PDPA и бромсодержащих инициаторов EBiB (1), dEBMM (2), ВРА (3), $[MMA] : [инициатор] : [PDPA] = 400 : 1 : 0.4$, $\lambda = 365$ нм. Пунктирная линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы.

В случае использования бифункционального инициатора 2F-BiB при соотношении компонентов $[MMA] : [2F-BiB] : [PDPA] = 100 : 1 : 0.1$ полимеризация также протекает в контролируемом режиме, о чем свидетельствуют низкие значения дисперсности и соответствие практически полученных среднечисловых ММ теоретически рассчитанным значениям (рис. 40).

Уменьшение количества инициатора по отношению к количеству мономера привело к увеличению значений среднечисловой молекулярной массы, однако этот эффект оказался существенно меньше ожидаемого (табл. 9). Во всех рассмотренных случаях среднечисловые ММ полученных образцов меньше теоретически рассчитанных значений, а дисперсность находится на уровне 2.0. По-видимому, это связано с протеканием побочных процессов, приводящих к появлению радикалов, начинающих новые цепи.

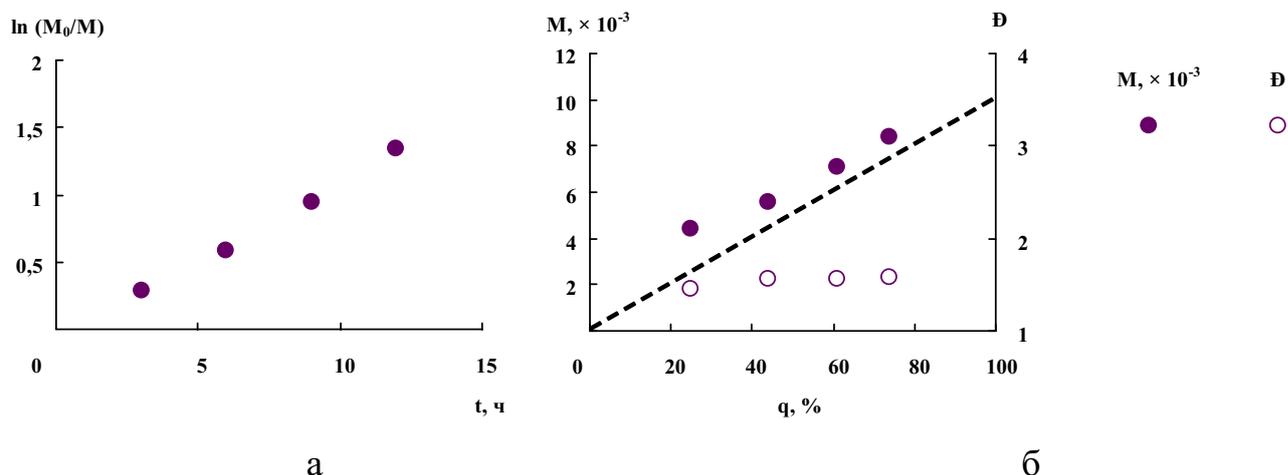


Рисунок 40. Кинетические зависимости (а) и зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров от конверсии (б) при полимеризации MMA в присутствии PDPA и 2F-BiB, $[MMA] : [2F-BiB] : [PDPA] = 100 : 1 : 0.1$, $\lambda = 365$ нм. Пунктирная линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы.

Таблица 9. Результаты экспериментов по полимеризации MMA в присутствии PDPA и 2F-BiB, $[MMA] : [2F-BiB] : [PDPA] = 400 : 1 : 0.4$, $\lambda = 365$ нм.

Время, ч	Конверсия, %	$M_n, \times 10^{-3}$	$M_{th}, \times 10^{-3}$	Đ
3	30	10.9	12.0	1.78
6	56	13.4	22.4	1.92
9	70	14.6	28.0	1.91
12	82	16.1	32.8	1.94

Образцы ПММА, полученные в присутствии PDPA, могут быть использованы в качестве макроинициаторов для проведения пост-полимеризации MMA. Как видно из данных, представленных на рисунке 41, протекание указанного процесса в течение 5 часов приводит к сдвигу кривой ММР полученного пост-полимера (кривая 2) относительно макроинициатора (кривая 1), что свидетельствует о присутствии на конце цепи атомов брома и способности реиницировать полимеризацию. Этот факт подтверждает протекание полимеризации MMA в присутствии PDPA по механизму с переносом атома.

Кривая 3 иллюстрирует возможность протекания блок-сополимеризации при введении порции ГМА к этому же макроинициатору за 5 часов. Полученный сополимер имеет более высокую молекулярную массу по сравнению с исходным полимером, однако характеризуется большим значением дисперсности и наличием плеча в низкомолекулярной области, что может свидетельствовать о неполном вступлении макроинициатора в процесс сополимеризации.

В целом процессы в присутствии PDPA и РТН сопоставимы между собой по скорости и способности обеспечивать оптимальный контроль над ММР образцом полимеров, синтезированных на их основе в присутствии монофункциональных бромсодержащих инициаторов. Между тем использование PDPA в сочетании с бифункциональным инициатором 2F-BiB не позволяет получать полимеры в контролируемом режиме в широком диапазоне ММ.

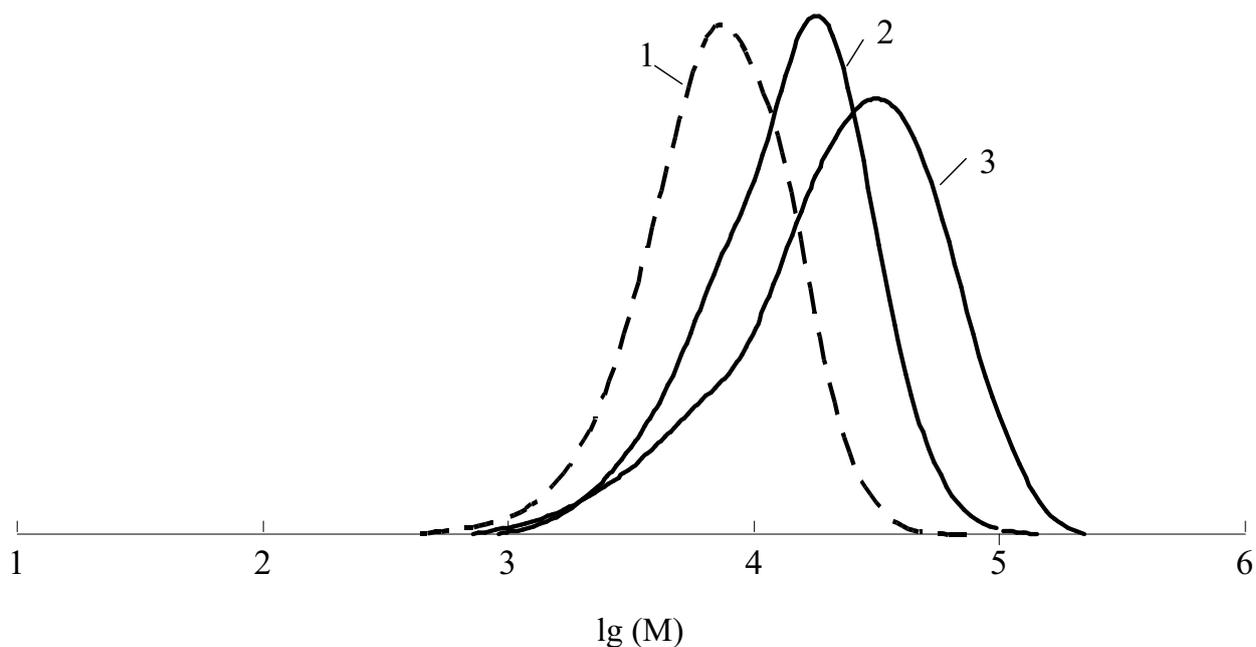
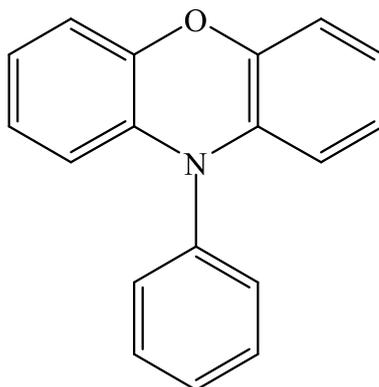


Рисунок 41. Кривые ММР макроинициатора (1), постполимера (2); ПММА–блок–ПГМА (3), полученных в присутствии PDPA и 2F-BiB; $M_n \times 10^{-3} = 5.6$ (1), 9.8 (2) и 12.5 (3); $\mathcal{D} = 1.56$ (1), 1.72 (2) и 2.4 (3).

Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что такие арильные производные фенотиазина как РТН и PDPA могут быть использованы в качестве органических катализаторов фотоконтролируемой полимеризации метакрилатов с переносом атома.

2.2.4. Полимеризация ММА в присутствии 10-фенилфеноксазина

Согласно литературным данным, отмеченным в главе 1, производные феноксазина, кислородсодержащего аналога фенотиазина, также способны выступать в качестве катализаторов полимеризации по механизму Metal-Free ATRP. 10-фенилфеноксазин (POZ) был успешно апробирован в катализе фотополимеризации по механизму с переносом атома в сочетании с применением dEBMM в качестве инициатора.



10-фенилфеноксазин
POZ

В настоящей работе была проведена фотополимеризация ММА в течение 9 часов под действием POZ в присутствии таких бромсодержащих инициаторов как EBiB, 2F-BiB и ВРА. Условия протекания процесса аналогичны описанным выше. Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 10.

Таблица 10. Результаты экспериментов по полимеризации ММА за 9 часов в присутствии POZ, [ММА] : [инициатор] : [POZ] = 100 : 1 : 0.1, $\lambda = 365$ нм.

Номер эксперимента	Инициатор	Конверсия, %	$M_n, \times 10^{-3}$	$M_{th}, \times 10^{-3}$	Đ
1	EBiB	73	7.6	7.3	1.80
2	2F-BiB	90	7.5	9.0	1.95
3	ВРА	63	6.4	6.3	2.00

Как видно из полученных данных, использование POZ в качестве фотокатализатора в сочетании с выбранными инициаторами позволяет осуществлять полимеризацию ММА. В целом ММР образцов полимеров шире,

чем при использовании РТН в аналогичных системах, – дисперсность находится на уровне 2, что говорит о протекании побочных реакций передачи цепи [164]. Полимеры, полученные при использовании EBiB и ВРА (эксперимент 1 и 3), характеризуются полным соответствием практически полученных масс с теоретически рассчитанными, что является подтверждением протекания процесса в контролируемом режиме. При этом применение 2F-BiB (эксперимент 2) несмотря на высокую скорость протекания полимеризации, приводит к получению образцов с молекулярными массами ниже теоретически рассчитанных значений, что свидетельствует о недостаточном контроле.

Таким образом, согласно данным, представленным в таблице 10, применение EBiB в качестве инициатора позволяет добиться лучшего контроля над ММР получаемых образцов при использовании каталитической системы на основе POZ, поэтому данный процесс был рассмотрен подробнее. Так, линейная кинетическая зависимость в полулогарифмических координатах, приведенная на рисунке 42а, свидетельствует о постоянной концентрации макрорадикалов на протяжении всей полимеризации. Среднечисловые молекулярные массы возрастают с ростом конверсии, а дисперсность при этом уменьшается, что характерно для процессов КРП с переносом атома (рис. 42б).

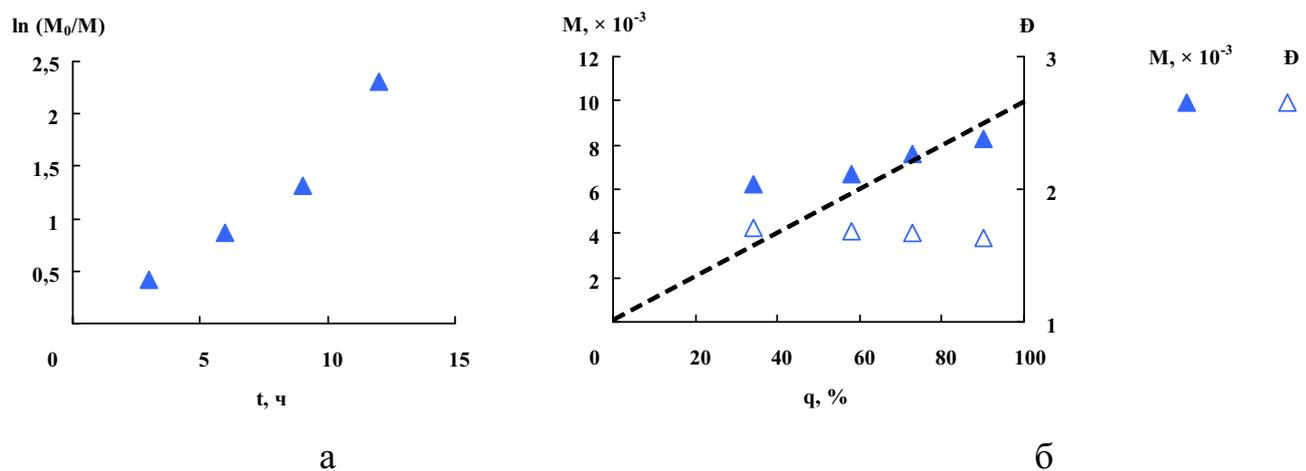


Рисунок 42. Кинетические зависимости (а) и зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров от конверсии (б) при полимеризации MMA в присутствии POZ и EBiB, $[MMA] : [EBiB] : [POZ] = 100 : 1 : 0.1$, $\lambda = 365$ нм. Пунктирная линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы.

Кривые молекулярно-массового распределения образцов, зафиксированные методом ГПХ, имеют унимодальный характер и смещаются в высокомолекулярную область с ростом степени превращения MMA (рис. 43).

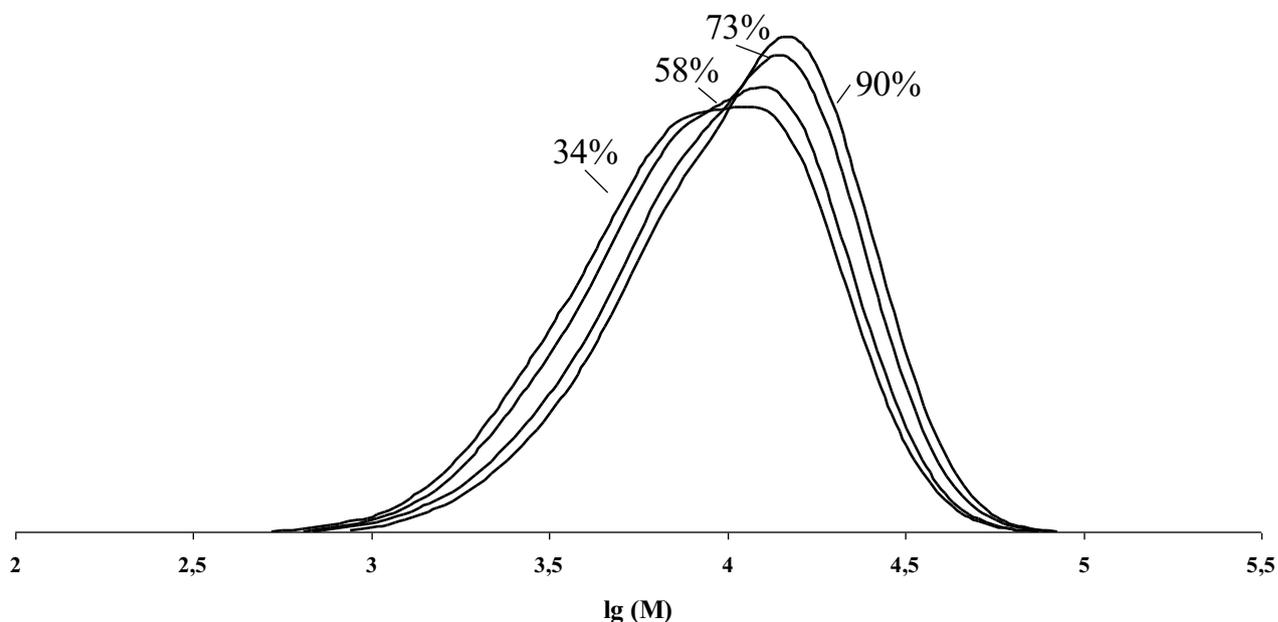


Рисунок 43. Кривые молекулярно-массового распределения образцов, полученных при полимеризации MMA в присутствии POZ и EBiB, $[MMA] : [EBiB] : [POZ] = 100 : 1 : 0.1$, $\lambda = 365$ нм.

Таким образом, каталитические системы на основе 10-фенилфеноксазина могут быть использованы для контролируемой полимеризации MMA в условиях фотооблучения. По сравнению с арильными производными фенотиазина, рассмотренными выше, применение POZ приводит к получению образцов с более широким молекулярно-массовым распределением, что свидетельствует о недостаточном контроле над процессом полимеризации.

Проведенное исследование показало, что системы на основе арильных производных фенотиазина и феноксазина в качестве катализаторов в сочетании с использованием бромсодержащих инициаторов является эффективным инструментом для получения образцов ПММА с заданным молекулярно-массовым распределением в условиях фотокатализа по механизму Metal-Free

ATRP. Разработанные в ходе данной работе методики были успешно применены для получения полимеров на основе других метакриловых мономеров, таких как ТБМА, ЭМА, ГМА и ИБМА, сополимеры на основе которых широко используются в микроэлектронике. Достоинством предложенных систем на основе использованием бифункционального инициатора 2F-ViB является потенциальная возможность получения триблок-сополимеров, а также макромолекулярных объектов сложной архитектуры.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Подготовка исходных веществ

N,N-диметилформамид и диметилсульфоксид сушили над твердым гидроксидом калия и перегоняли при пониженном давлении. Хлористый метилен, н-гексан, петролейный эфир, а также четыреххлористый углерод перегоняли над гидридом кальция. Толуол перегоняли над натрием. Физико-химические характеристики используемых растворителей соответствовали литературным данным [165].

Метилметакрилат предварительно отмывали от ингибитора 10%-ным водным раствором гидроксида натрия, затем дистиллированной водой. Далее последовательно сушили над прокаленным хлористым кальцием и гидридом кальция, после чего перегоняли при пониженном давлении. Этилметакрилат, *трет*-бутилметакрилат, глицидилметакрилат и изоборнилметакрилат производства Sigma Aldrich сушили над гидридом кальция и перегоняли при пониженном давлении. Акрилонитрил сушили над гидридом кальция и перегоняли при атмосферном давлении.

Инициаторы – этил-2-бромизобутират, 2-бромфенилукусная кислота, диэтил-2-бromo-2-метилмалонат производства Sigma Aldrich перегоняли при пониженном давлении.

Изопропиламин производства Sigma Aldrich использовали без дополнительной очистки.

Карборановые комплексы рутения были ранее получены сотрудниками кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) ННГУ им. Н.И. Лобачевского по известным методикам [146, 150, 157].

3.1.1. Синтез этилен-бис(2-бромизобутирата)

Синтез бифункционального инициатора проводили по известной методике [166] в атмосфере аргона. Используемые для синтеза реагенты являются

коммерчески доступными реактивами, и были использованы без предварительной очистки.

В двугорлой круглодонной колбе смешали 11.6 мл (0.084 моль) триэтиламина, 2.2 мл (0.04 моль) этиленгликоля и 100 мл хлористого метилена. Полученную смесь охладили с помощью ледяной бани. Далее в образовавшийся раствор прибавляли по каплям в течение 2 часов раствор 14.8 мл (0.12 моль) бромангидрида 2-бромпропионовой кислоты в 80 мл хлористого метилена. Реакционную смесь оставили перемешиваться при комнатной температуре на 24 ч. Образовавшийся осадок отфильтровали под вакуумом с помощью фильтра Шотта. В делительной воронке фильтрат промыли 1 М раствором соляной кислоты эквивалентного объема, затем 2 раза 5% раствором бикарбоната натрия и 2 раза дистиллированной водой. Органический слой просушили над безводным сульфатом натрия в течение 24 часов. После этого избыток хлористого метилена отогнали с помощью роторного испарителя и оставшийся раствор пропустили через хроматографическую колонку под аргоном с использованием элюента этилацетат : гексан = 15 : 1, собирая единственную фракцию желто-коричневого цвета. В качестве неподвижной фазы использовали силикагель марки «ACROS» 0.035-0.070 мм. Из полученной смеси удалили элюент отгонкой с помощью роторного испарителя. Для выделения целевого продукта содержимое фракции очистили перекристаллизацией из метанола. Полученное вещество представляло собой белые кристаллы (7.4 г, 65 %) с температурой плавления 75-79 °С.

3.1.2. Синтез органических катализаторов

Используемые для синтеза органических катализаторов (\pm)-2,2'-бис-(дифенилфосфино)-1,1'-бинафталин (ДАЛХИМ, Россия), *трет*-бутоксид калия (Sigma Aldrich) являются коммерчески доступными реактивами и использовались без предварительной очистки. Фенилйодид (Sigma Aldrich) перегоняли при пониженном давлении. Фенотиазин и феноксазин (Sigma Aldrich) очищали перекристаллизацией из бензола.

Трис(дибензилиденацетон)дипалладий (0) был получен из коммерчески доступного дихлорида палладия и дибензилиденацетона по методике [167]. Дибензилиденацетон синтезировали по методике [168].

3.1.2.1. Синтез 4-бром-N,N-дифениланилина

Реакцию проводили в атмосфере аргона. В колбе Шленка приготовили раствор 610 мг (2.5 ммоль) трифениламина в 9 мл N,N-диметилформаида. Полученную смесь охладили с помощью ледяной бани до 0 °С. Затем по каплям в течение 10 минут с помощью капельной воронки добавили в колбу раствор N-бромсукцинимид (500 мг, 2.8 ммоль) в 3 мл N,N-диметилформаида. Реакционную смесь оставили в темноте при перемешивании на 5 часов, поддерживая температуру 0 °С. После этого содержимое колбы залили 50 мл дистиллированной воды и трижды экстрагировали хлористым метиленом (по 30 мл). Объединенные органические слои просушили в течение 2 часов над безводным сульфатом натрия. Затем растворитель упарили с помощью роторного испарителя, а оставшееся густое масло залили изопропиловым спиртом и убрали на ночь в морозильную камеру. Выпавший белый осадок отделили от раствора путем декантации и просушили под вакуумом. Выход целевого продукта составил 86%.

3.1.2.2. Синтез арильных производных фенотиазина и феноксазина

Синтез арильных производных фенотиазина и феноксазина осуществлялся по известным методикам [104, 105, 113]. В ампулу помещали 500 мг (2.5 ммоль) фенотиазина или 500 мг (2.7 ммоль) феноксазина, 140 мг (0.15 ммоль) трис(дибензилиденацетон)дипалладия (0), 300 мг (0.5 ммоль) (\pm)-2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафталина, 490 мг (4.4 ммоль) *трет*-бутоксидка калия, 3 мл свежеперегнанного толуола и 0.3 мл (3 ммоль) фенилиодида (для синтеза РТН и РОЗ), либо 1 г (3 ммоль) 4-бром-N,N-дифениланилина (для синтеза РДРА). Ампулу трижды дегазировали и запаивали, после чего смесь нагревали при 130 °С в течение 30 ч. Затем ампулу охлаждали, вскрывали и содержимое растворяли в

30 мл хлористого метилена. Смесь поместили в делительную воронку и экстрагировали трижды с водой и один раз с концентрированным раствором хлорида натрия. Органический слой сушили над безводным сульфатом натрия и разделяли на хроматографической колонке, элюентом служила смесь гексан : хлористый метилен = 4 : 1, адсорбентом – силикагель марки «ACROS» 0.035 – 0.070 мм. После этого продукт перекристаллизовывали из гексана и получали белые кристаллы, чистоту которых подтверждали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, используя хроматограф фирмы «Knauer» (Германия). Анализ проводили с применением колонки с силикагелем, модифицированным прививкой нитрильных групп (Kromasil 60 – 5CN; 5 мкм; 250 × 4.6 мм), и УФ-детектора с диодной матрицей. В качестве элюента использовали смесь гексан : хлористый метилен = 6 : 1. Скорость элюента составляла 0.7 мл/мин, объем вводимой пробы 20 мкл. Выход арильных производных составлял 55 – 70%.

3.2. Методики проведения экспериментов

3.2.1. Полимеризация MMA по механизму ATRP

Образцы готовили по следующей методике: в круглодонную колбу помещали рассчитанное количество мономера, инициатора – четыреххлористого углерода (либо 0.1 М раствор четыреххлористого углерода в толуоле), восстановителя – изопропиламина и комплекса рутения. Приготовленную смесь разливали в стеклянные ампулы и освобождали ее от кислорода, трижды дегазируя в жидком азоте до остаточного давления ниже 1.3 Па. Ампулы запаивали и помещали в термостат, нагретый до 80 °С, на заданное время. Для прекращения полимеризации ампулу с реакционной смесью замораживали в жидком азоте. Затем полученный раствор полимера разбавляли хлористым метиленом и высаживали в избыток петролейного эфира, затем переосаждали.

3.2.2. Полимеризация виниловых мономеров по механизму *Metal-Free ATRP*

В круглодонную колбу помещали расчетное количество мономера, инициатора, органического катализатора и растворителя и приготовленную смесь разливали в стеклянные ампулы. Далее смесь освобождали от кислорода, трижды дегазируя замороженную ампулу в жидком азоте до остаточного давления ниже 1.3 Па, и запаивали. Подготовленные таким образом ампулы помещали на заданное время в темную непрозрачную коробку, внутренние стенки которой обклеены фольгой, под светодиодный источник УФ-излучения с $\lambda_{\max} \sim 365$ нм. Интенсивность излучения в точке нахождения образца составляла 2.4 мВт/см².

По окончании полимеризации содержимое ампулы растворяли в хлористом метиле и высаживали в избыток петролейного эфира (при полимеризации ММА, ГБМА, ЭМА), либо в избыток изопропилового спирта (при полимеризации ИБМА), либо растворяли в небольшом количестве ДМФА и высаживали в дистиллированную воду (при полимеризации АН).

3.2.3. Сополимеризация ММА и ГМА в условиях *Metal-Free ATRP*

В круглодонной колбе растворили 10 мг (0.037 ммоль) 10-фенилфенотиазина и 135 мг (0.37 ммоль) бифункционального инициатора 2F-BiB. в 4 мл N,N-диметилформаида. К полученному раствору добавили 2 мл (18.8 ммоль) ММА и 2.56 мл (18.8 ммоль) ГМА. Приготовление ампул осуществлялось способом, аналогично описанному выше в 3.2.2.

3.2.4. Пост-полимеризация ММА в условиях *Metal-Free ATRP*

В круглодонной колбе приготовили раствор 37,5 мг макроинициатора ПММА ($M_n = 4700$, $D = 1.43$) и 1.5 мг 10-фенилфенотиазина в 1 мл N,N-диметилформаида. К полученному раствору добавили 0.5 мл ММА. Приготовление ампул осуществлялось способом, аналогично описанному выше в 3.2.2.

3.2.5. Синтез ПММА-б-ПГМА в условиях Metal-Free ATRP

В круглодонную колбу поместили 150 мг макроинициатора ПММА ($M_n = 4700$, $D = 1.43$), 4,6 мг 10-фенилфенотиазина и 2 мл N,N-диметилформамида. К полученному раствору прилили 1 мл ГМА. Приготовление ампул осуществлялось способом, аналогично описанному выше в 3.2.2.

3.3. Анализ органических соединений и полученных полимеров

3.3.1. Анализ кинетики полимеризации гравиметрическим методом

После осаждения полученные полимеры и сополимеры фильтровали и сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы. Массу образца определяли гравиметрическим методом. Степень превращения мономера рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{m(\text{полимера})}{m(\text{мономера})} \cdot 100\%$$

Степень превращения пост-полимеров и блок-сополимеров определяли по формуле:

$$q = \frac{m(\text{полимера}) - m(\text{макроинициатора})}{m(\text{мономера})} \cdot 100\%$$

Для расчета теоретической среднечисловой молекулярной массы применяли формулу:

$$M_{th} = M(\text{инициатора}) + \frac{[\text{мономер}]}{[\text{инициатор}]} \cdot q \cdot M(\text{мономера})$$

3.3.2. Определение молекулярно-массовых характеристик методом гель-проникающей хроматографии

Молекулярно-массовые характеристики метакриловых полимеров и сополимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии в растворе ТГФ при температуре 25 °С на приборе фирмы «Knauer» (Германия) с каскадом из

двух колонок (Phenomenex, Phenogel с размером пор 10^3 и 10^5 Å). Для определения молекулярной массы и дисперсности полиакрилонитрила в качестве элюента использовали 0.1 М раствор бромид лития в N,N-диметилформамиде, при этом анализ проводился при 40 °С. В качестве детекторов использовались дифференциальный рефрактометр RI Detektor K-2301 и УФ-детектор UV Detektor K-2501. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты на основе полиметилметакрилата (Polymer Standards Service, Phenomenex, США). Хроматографические данные обрабатывали с помощью программы ChromGate.

3.3.3. Анализ полимеров масс-спектрометрическим методом

Анализ полимеров методом времяпролетной масс-спектрометрией с применением матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ МС) проводили в линейном режиме на приборе «Bruker Microflex LT» (Германия), снабженном азотным лазером (длина волны 337.1 нм). В качестве матрицы использовали транс-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенил-илиден]малонитрил, ионизирующего агента – трифторацетат натрия. Растворы наносили на подложку из нержавеющей стали. Калибровку спектрометра осуществляли по сигналам $(\text{PMMA} + \text{Na})^+$ узкодисперсных стандартов ПММА («Waters», $M_n = 2.58 \times 10^3$ и 8.2×10^3). Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения «Bruker FlexControl» и «FlexAnalysis».

3.3.4. Анализ сополимеров методом протонного магнитного резонанса

Анализ состава полученного сополимера проводился путем регистрации спектров ^1H -ЯМР на спектрометре «Agilent DD2 NMR 400NB» (рабочая частота 400 МГц) при комнатной температуре. В качестве дейтерированного растворителя использовали CDCl_3 . Подстройка поля проводилась по сигналу ядер дейтерия растворителя (7.26 м.д.).

Состав поли(ММА-со-ГМА) определяли по соотношению интегральных интенсивностей сигналов резонирующих протонов в структуре сополимера, которые соответствуют разным мономерам с учетом их количества по формуле:

$$\text{мол. \% MMA} = \frac{I(\text{MMA}) / \text{кол-во протонов MMA}}{I(\text{MMA}) / \text{кол-во протонов MMA} + I(\text{ГМА}) / \text{кол-во протонов ГМА}}$$

3.3.5. Исследование карборановых комплексов рутения методом циклической вольтамперометрии

Исследование карборановых комплексов рутения методом ЦВА проводили в трехэлектродной ячейке с платиновым индикаторным и вспомогательным электродом с использованием потенциостата IPC Pro. В качестве фонового электролита использовали тетрафторборат тетрабутиламмония. Потенциалы измеряли относительно серебряного электрода (серебряная проволока в 0,1 М растворе AgNO₃ в MeCN). Ферроцен, используемый в качестве внутреннего стандарта, вводили непосредственно в электрохимическую ячейку после снятия ЦВА-кривой исследуемого комплекса.

ВЫВОДЫ

1. Предложены новые каталитические системы на основе карборановых комплексов рутения(II) и (III), способные проводить полимеризацию метилметакрилата по механизму ATRP в контролируемом режиме при введении в концентрации 0,01 мол. %.
2. Установлено, что наиболее перспективными рутенакарборановыми катализаторами полимеризации являются комплексы с *орто*-фениленциклоборированными фрагментами, содержащие метильные заместители в нижнем поясе карборанового лиганда, а также соединения, содержащие в структуре XantPhos.
3. Показано, что рутенакарбораны с тридентатными фосфиновыми лигандами не способны проявлять высокую каталитическую активность в полимеризации с переносом атома ввиду высокой стабильности в условиях процесса.
4. Установлено, что этилен-бис(2-бromoизобутират) является эффективным инициатором фотоконтролируемой гомо- и сополимеризации метакриловых мономеров по механизму с переносом атома, катализируемой арильными производными фенотиазина.
5. Показано, что применение разработанных каталитических систем является перспективным с точки зрения получения полимеров в условиях контролируемого синтеза в рамках концепции зеленой химии в соответствии с методологиямиARGET ATRP и Metal-Free ATRP.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

A(R)GET ATRP	<i>англ.</i> Activator (Re)Generated by Electron Transfer ATRP
ATRP	<i>англ.</i> Atom Transfer Radical Polymerization
2F-BiB	этилен-бис-(2-бромизообутират)
BPA	2-бромфенилуксусная кислота
D	дисперсность
dEBMM	диэтил-2-бromo-2-метилмалонат
DPEPhos	бис(2-(дифенилфосфино)фениловый) эфир
EBiB	этил-2-бромизообутират
ICAR ATRP	<i>англ.</i> Initiators for Continuous Activator Regeneration ATRP
IUPAC	<i>англ.</i> International Union of Pure and Applied Chemistry
M_n	среднечисловая молекулярная масса
M_{th}	теоретическая среднечисловая молекулярная масса
M_w	средневесовая молекулярная масса
NHC	N-гетероциклические карбеновые лиганды
NiXantPhos	4,6-бис-(дифенилфосфино)феноксазин
NMR	<i>англ.</i> Nitroxide Mediated Polymerization
PDPA	4-(10H-фенотиазин-10-ил)-N,N-дифениланилин
POZ	10-фенлфеноксазин
PRE	<i>англ.</i> Persistent Radical Effect
PTH	10-фенлфенотиазин
RAFT	<i>англ.</i> Reversible Addition Fragmentation chain Transfer
RDRP	<i>англ.</i> Reversible Deactivation Radical Polymerization
SFRP	<i>англ.</i> Stable Free Radical Polymerization
SR&NI ATRP	<i>англ.</i> Simultaneous Reverse & Normal ATRP
TEMPO	(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил
XantPhos	9,9-диметил-4,5-бис(дифенилфосфино)ксантен
АН	акрилонитрил
ГМА	глицидилметакрилат

ГПХ	гель-проникающая хроматография
ДМАЭМА	2-(диметиламино)этилметакрилат
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФА	N,N-диметилформаид
ИБ(М)А	изоборнил(мет)акрилат
КРП	контролируемая радикальная полимеризация
МАЛДИ МС	времяпролетная масс-спектрометрия с применением матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации
ММ	молекулярная масса
ММА	метилметакрилат
ММР	молекулярно-массовое распределение
ОПЦ	обратимая передача цепи
ПАН	полиакрилонитрил
ПГМА	полиглицидилметакрилат
ПММА	полиметилметакрилат
ПСт	полистирол
РП	радикальная полимеризация
ТБМА	<i>трет</i> -бутилметакрилат
ТГФ	тетрагидрофуран
ЦВА	циклическая вольтамперометрия
ЭМА	этилметакрилат
ЯМР	ядерный магнитный резонанс

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Radical Polymerization / edit. by K. Matyjaszewski, T. Davis. – New York: Wiley & Sons, Inc. Publication, 2002. – 923 p.
2. Gao, Y. Complex polymer architectures through free-radical polymerization of multivinyl monomers / Y. Gao, D. Zhou, J. Lyu, Sigen A, Q. Xu, B. Newland, K. Matyjaszewski, H. Tai, W. Wang // Nature Reviews Chemistry. – 2020. – V. 4. – P. 194 – 212.
3. Mavroudakos, E. On the Use of Quantum Chemistry for the Determination of Propagation, Copolymerization, and Secondary Reaction Kinetics in Free Radical Polymerization / E. Mavroudakos, D. Cuccato, D. Moscatelli // Polymers. – 2015. – V. 7. – № 9. – P. 1789 – 1819.
4. Szwarc, M. ‘Living’ Polymers / M. Szwarc // Nature. – 1956. – V. 178. – № 4543. – P. 1168 – 1169.
5. Szwarc, M. Polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block copolymers / M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – V. 78. – № 11. – P. 2656 – 2657.
6. Szwarc, M. Carbanions Living Polymers and Electron Transfer Processes / M. Szwarc. – New York: Wiley & Sons, Inc. Publication, 1968. – 695 p.
7. Webster, O.W. Living polymerization methods / O.W. Webster // Science. – 1991. – V. 251. – № 4996. – P. 887 – 893.
8. Гришин, Д.Ф. Современные методы контролируемой радикальной полимеризации для получения новых материалов с заданными свойствами / Д.Ф.Гришин, И.Д. Гришин. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 48 с.
9. Grishin, I.D. New Approaches to Atom Transfer Radical Polymerization and Their Realization in the Synthesis of Functional Polymers and Hybrid Macromolecular Structures / I.D. Grishin // Polymer Science, Series C. – 2022. – V. 64. – P. 82 – 94.

10. Miura, Y. Controlled polymerization for the development of bioconjugate polymers and materials / Y. Miura // *J. Mater. Chem. B.* – 2020. – V. 8. – № 10. – P. 2010 – 2019.
11. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / Ю.Д.Семчиков. – 5-е изд., стер. – М. : Издательский центр «Академия», 2010. – 368 с.
12. Hawker, C.J. Molecular Weight Control by a "Living" Free-Radical Polymerization Process / C.J. Hawker // *J. Am. Chem. Soc.*, 1994. – V. 116. – № 24. – P. 11185 – 11186.
13. Oudian, G. Principles of Polymerization / G. Oudian. – New York: Wiley & Sons, Inc. Publication, 2004. – 812 p.
14. Matyjaszewski, K. 50 years of living polymerization / K. Matyjaszewski, A.H.E. Muller // *Prog. Polym. Sci.* – 2006. – № 12. – V. 31. – P. 1039 – 1040.
15. Parkatzidis, K. Recent Developments and Future Challenges in Controlled Radical Polymerization: A 2020 Update / K. Parkatzidis, H.S. Wang, N.P. Truong, A. Anastasaki // *Chem.* – 2020. – V. 6. – № 7. – P. 1575 – 1588.
16. Destarac, M. Controlled Radical Polymerization: Industrial Stakes, Obstacles and Achievements / M. Destarac *Macromolecular Reaction Engineering.* – 2010. – V. 4. – № 3-4. – P. 165 – 179.
17. Matyjaszewski, K. Naming of controlled, living and 'living' polymerizations / K. Matyjaszewski, A.H.E. Muller // *Polym. Prepr.* – 1987. – V. 38. – № 1. – P. 6 – 16.
18. Matyjaszewski, K. Controlled radical polymerization / K. Matyjaszewski // *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* – 1996. – V. 1. – № 6. – P. 769 – 776.
19. Jenkins, A.D. Terminology for reversible-deactivation radical polymerization previously called "controlled" radical or "living" radical polymerization (IUPAC Recommendations 2010) / A.D. Jenkins, R.G. Jones, G. Moad // *Pure Appl. Chem.* – 2010. – V. 82. – № 2. – P. 483 – 491.

20. Гришин, Д.Ф. Современные тенденции контролируемого синтеза функциональных полимеров: фундаментальные аспекты / Д.Ф. Гришин, И.Д. Гришин // *Успехи химии*. – 2021. – Т. 90. – № 2. – С. 231 – 264.
21. Matyjaszewski, K. 'Living' and controlled radical polymerization / K. Matyjaszewski, S. Gaynor, D. Greszta, D. Mardare, T. Shigemoto // *J. Phys. Org. Chem.* – 1995. – V. 8. – № 4. – P. 306 – 315.
22. Hawker, C.J. New polymer synthesis by nitroxide mediate living radical polymerization / C.J. Hawker, A.W. Bosman, E. Harth // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101. – № 12. – P. 3661 – 3688.
23. Braunecker, W.A. Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives // W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski // *Progress in Polymer Science.* – 2007. – V. 32. – № 1. – P. 93 – 146.
24. Precise synthesis, materials, properties, applications. Macromolecular engineering / edit. by K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler. – Weinheim: Wiley-VCH, 2007. – 564 p.
25. Stepto, R.F.T. Dispersity in polymer science (IUPAC Recommendations 2009) / R.F.T. Stepto // *Pure Appl.Chem.* – 2009. – V. 81. – № 2. – P. 351 – 353.
26. Matyjaszewski, K. Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization // *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials.* – New York: Wiley & Sons, Inc. Publication, 2012. – 28 p.
27. Corrigan, N. Reversible-deactivation radical polymerization (Controlled/living radical polymerization): From discovery to materials design and applications / N. Corrigan, K.Jung, G. Moad, C.J. Hawker, K. Matyjaszewski, C. Boyer // *Progress in Polymer Science.* – 2020. – V. 111. – P.101311.
28. Liu, D. 100th Anniversary of Macromolecular Science Viewpoint: Heterogenous Reversible Deactivation Radical Polymerization at Room Temperature. Recent Advances and Future Opportunities / D. Liu, J. He, L. Zhang, J. Tan // *ACS Macro Lett.* – 2019. – V. 8. – № 12. – P. 1660 – 1669.

29. Hansen, K.-A. Nitroxide radical polymers – a versatile material class for high-tech applications / K.-A. Hansen, J.P. Blinco // *Polym. Chem.* – 2018. – V. 9. – № 13. – P. 1479 – 1516.
30. Audran, G. New Variants of Nitroxide Mediated Polymerization / G. Audran, E.G. Bagryanskaya, S.R.A. Margue, P. Postnikov // *Polymers.* – 2020. – V. 12. – № 7. – P. 1481.
31. Zaremski, M. Yu. Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Boroxyl Radicals. Synthesis of Block Copolymers / M.Yu. Zaremski, V.V. Odintsova, A.V. Bol'shakova, E.S. Garina, M.E. Gurskii, Yu.N. Bubnov // *Polymer Science, Series B.* – 2018. – V. 60. – № 4. – P. 436 – 444.
32. Rayner, G. A comparison of verdazyl radicals modified at the 3-position as mediators in the living radical polymerization of styrene and n-butyl acrylate / G. Rayner, T. Smith, W. Barton, M. Newton, R.J. Deeth, I. Prokes, G.J. Clarkson, D.M. Haddleton // *Polymer Chemistry.* – 2012. – V. 3. – № 8. – P. 2254 – 2260.
33. RAFT Polymerization: Methods, Synthesis, Applications / edit. by G. Moad and E. Rizzardo. – New York: Wiley-VCH, Weinheim, 2022. – 1280 p.
34. Nothling, M.D. Progress and Perspectives Beyond Traditional RAFT Polymerization / M.D. Nothling, Q. Fu, A. Reyhani, S. Allison-Logan, K. Jung, J. Zhu, M. Kamigaito, C. Boyer, G.G. Qiao // *Advanced Science.* – 2020. – V. 7. – № 20. – P. 2001656.
35. Semsarilar, M. Polymerizations by RAFT: Developments of the Technique and Its Application in the Synthesis of Tailored (Co)polymers / M. Semsarilar, V. Abetz // *Macromolecular Chemistry and Physics.* – 2021. – V. 222. – № 1. – P. 2000311.
36. Lorandi, F. Atom Transfer Radical Polymerization: A Mechanistic Perspective / F. Lorandi, M. Fantin, K. Matyjaszewski // *J. Am. Chem. Soc.* – 2022. – V. 144. – № 34. – P. 15413 – 15430.
37. Grishin, I.D. New Approaches to Atom Transfer Radical Polymerization and Their Realization in the Synthesis of Functional Polymers and Hybrid Macromolecular Structures / I.D. Grishin // *Polymer Science, Series C.* – 2022. – V. 64. – № 2. – P. 82 – 94.

38. Wang, J.-S. Controlled «living» radical polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the presence of transition-metal complexes / J.-S. Wang, K. Matyjaszewski // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – № 20. – P. 5614 – 5615.
39. Kamigaito, M. Metal-catalyzed living radical polymerization / M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101. – № 12. – P. 3689 – 3745.
40. Ouchi, M. Transition metal-catalyzed living radical polymerization: toward perfection in catalysis and precision polymer synthesis / M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto // *Chem. Rev.* – 2009. – V. 109. – № 11. – P. 4963 – 5050.
41. Percec, V. "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuI(bpy)_nCl / V. Percec, B. Barboiu // *Macromolecules.* – 1995. – V. 28. – № 23Ю – P. 7970 – 7972.
42. Matyjaszewski, K. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene / K. Matyjaszewski, T.E. Patten, J. Xia // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – № 4. – P. 674 – 680.
43. Patten, T.E. Polymers with Very Low Polydispersities from Atom Transfer Radical Polymerization / T.E. Patten, J. Xia, T. Abernathy, K. Matyjaszewski // *Science.* – 1996. – V. 272. – № 5263. – P. 866 – 868.
44. Bortolamei, N. Thermodynamic properties of copper complexes used as catalysts in atom transfer radical polymerization / N. Bortolamei, A.A. Isse, V.B. Di Marco, A. Gennaro, K. Matyjaszewski // *Macromolecules.* – 2010. – V. 43. – № 22. – P. 9257 – 9267.
45. Bradi, N. Unusual Cross-Linked Polystyrene by Copper-Catalyzed ARGET ATRP Using a Bifunctional Initiator and No Cross-Linking Agent / N. Braidì, M. Buffagni, V. Buzzoni, F. Ghelfi, F. Parenti, M.L. Focarete, C. Gualandi, E. Bedogni, L. Bonifaci, G. Cavalca, A. Ferrando, A. Longo, I. Morandini, N. Pettenuzzo // *Macromolecular Research.* – 2021. – V. 29. – № 4. – P. 280 – 288.
46. Bosari, M. Copper-catalyzed ARGET ATRP of styrene from ethyl α -haloisobutyrate in EtOAc/EtOH, using ascorbic acid/Na₂CO₃ as reducing system /

- M. Borsari, N. Braidì, M. Buffagni, F. Ghelfi, F. Parenti, N. Porcelli, G. Serafini, A.A. Isse, L. Bonifaci, G. Cavalca, A. Longo, I. Morandini, N. Pettenuzzo // *European Polymer Journal*. – 2021. – V. 157. – P. 110675.
47. Dadashi-Silab, S. Conjugated Cross-linked Phenothiazines as Green or Red Light Heterogeneous Photocatalysts for Copper-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization / S. Dadashi-Silab, F. Lorandi, M.J. DiTucci, M. Sun, G. Szczepaniak, T. Liu, K. Matyjaszewski // *J. Am. Chem. Soc.* – 2021. – V. 143. – № 25. – P. 9630 – 9638.
48. Stakhi, S.A. Tandem catalysis of Atom Transfer Radical Polymerization of acrylonitrile based on simultaneous use of two copper complexes / S.A. Stakhi, D.F. Grishin, I.D. Grishin // *J. Polym. Research*. – 2021. – V. 28. – P. 457.
49. Stakhi, S.A. Determination of Monomer Reactivity Ratios in Controlled Copolymerization of Acrylonitrile with Unsaturated Methyl Esters / S.A. Stakhi, D.F. Grishin, I.D. Grishin // *Polymer Science, Series B*. – 2020. – V. 62. – № 3. – P. 169 – 175.
50. Kolyakina, E.V. Ruthenium carborane complexes in the controlled radical polymerization of methyl methacrylate / E.V. Kolyakina, I.D. Grishin, D.N. Cheredilin, F.M. Dolgushin, I.T. Chizhevsky, D.F. Grishin // *Russian Chemical Bulletin*. – 2006. – V. 55. – P. 89 – 93.
51. Afonso, M.B.A. Synthesis of poly(ethyl methacrylate-*co*-methyl methacrylate) obtained via ATRP using ruthenium benzylidene complexes / M.B.A. Afonso, L. G. Gonçalves, T.T. Silva, J.L.S. Sá, N.C. Batista, B.E. Goi, V.P. Carvalho Júnior // *Polímeros*. – 2018. – V. 28. – № 3. – P. 220 – 225.
52. Cruz, T.R. Dual catalytic performance of arene-ruthenium amine complexes for norbornene ring-opening metathesis and methyl methacrylate atom-transfer radical polymerizations / T.R. Cruz, E.A. Silva, D.P. Oliveira, D.M. Martins, P.D.S. Gois, A.E.H. Machado, P.I.S. Maia, B.E. Goi, B.S. Lima-Neto, V.P. Carvalho-Jr // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2020. – V. 34. – № 5. – P. e5602.
53. García Vargas, M. Living Radical Polymerization of Hydrophobic Monomers Catalyzed by Cyclometalated Ruthenium(II) Complexes: Improved Control and

- Formation of Block Co-polymers / M. García Vargas, G. Mendoza Aquino, C. Aguilar Lugo, S. López Morales, J.E. Torrez González, R. Le Lagadec, L. Alexandrova // *European Polymer Journal*. – 2018. – V. 108. – P. 171 – 181.
54. Dadashi-Silab, S. Iron Catalysts in Atom Transfer Radical Polymerization / S. Dadashi-Silab, K. Matyjaszewski // *Molecules*. – 2020. – V. 25. – № 7. – P. 1648.
55. Rolland, M. Tailoring Polymer Dispersity in Photoinduced Iron-Catalyzed ATRP / M. Rolland, N.P. Truong, R. Whitfield, A. Anastasaki // *ACS Macro Lett.* – 2020. – V. 9. – № 4. – P. 459 – 463.
56. Fors, B.P. Control of a living radical polymerization of methacrylates by light / B.P. Fors, C.J. Hawker // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – № 35. – P. 8850 – 8853.
57. Braunecker, W.A. Osmium-mediated radical polymerization / W.A. Braunecker, Y. Itami, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38. – № 23. – P. 9402 – 9404.
58. Krys, P. Kinetics of Atom Transfer Radical Polymerization/ P. Krys, K. Matyjaszewski // *European Polymer Journal*. – 2017. – V. 89. – P. 482 – 523.
59. Matyjaszewski, K. Determination of Activation and Deactivation Rate Constants of Model Compounds in Atom Transfer Radical Polymerization / K. Matyjaszewski, H. Paik, P. Zhou, S.J. Diamanti // *Macromolecules*. – 2001. – V. 34. – № 15. – P. 5125 – 5131.
60. Matyjaszewski, K. Advanced Materials by Atom Transfer Radical Polymerization / K. Matyjaszewski // *Advanced Materials*. – 2018. – V. 30. – № 23. – P. 1706441.
61. Fung, A.K.K. A Mechanistic Perspective on Atom Transfer Radical Polymerization / A.K.K. Fung, M.L.A. Coote // *Polymer International*. – 2020. – V. 70. – № 7. – P. 918 – 926.
62. Li, M. Preparation of Linear and Star-Shaped Block Copolymers by ATRP Using Simultaneous Reverse and Normal Initiation Process in Bulk and Miniemulsion / M. Li, N. M. Jahed, K. Min, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2004. – V. 37. – № 7. – P. 2434 – 2441.

63. Gromada, J. Simultaneous Reverse and Normal Initiation in Atom Transfer Radical Polymerization / J. Gromada, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2001. – V. 34. – № 22. – P. 7664 – 7671.
64. Jakubowski, W. Activator Generated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization / W. Jakubowski, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38. – № 10. – P. 4139 – 4146.
65. Szczepaniak, G. Making ATRP More Practical: Oxygen Tolerance / G. Szczepaniak, L. Fu, H. Jafari, K. Kapil, K. Matyjaszewski // *Acc. Chem. Res.* – 2021. – V. 54. – № 7. – P. 1779 – 1790.
66. Awad, M. Atom transfer radical polymerization initiated by activator generated by electron transfer in emulsion media: a review of recent advances and challenges from an engineering perspective / M. Awad, R. Dhib, T. Duever // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2021. – V. 85. – P. 1 – 22.
67. Min, K. AGET ATRP in the Presence of Air in Miniemulsion and in Bulk / K. Min, W. Jakubowski, K. Matyjaszewski // *Macromol. Rapid Commun.* – 2006. – V. 27. – № 8. – P. 594 – 598.
68. Shao, M. Regulating Gelation Time and Kinetics Analysis Based on the ARGET ATRP Mechanism / M. Shao, X. Yue, T. Yue, J. He // *Journal of Polymer Science*. – 2020. – V. 58. – № 4. – P. 519 – 527.
69. Lorandi, F. Why Do We Need More Active ATRP Catalysts? / F. Lorandi, K. Matyjaszewski // *Israel Journal of Chemistry*. – 2019. – V. 60. – № 1-2. – P. 108 – 123.
70. Yuan, M. Development of Environmentally Friendly Atom Transfer Radical Polymerization / M. Yuan, X. Cui, W. Zhu, H. Tang // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – № 9. – P. 1987.
71. D'Hooge, D.R. Kinetic modeling of ICAR ATRP / D.R. D'Hooge, D. Konkolewicz, M.-F. Reyniers, G.B. Marin, K. Matyjaszewski // *Macromol. Theory Simul.* – 2012. – V. 21. – № 1. – P. 52 – 69.

72. Tang, W. Kinetic Modeling of Normal ATRP, Normal ATRP with $[\text{Cu}^{\text{II}}]_0$, Reverse ATRP and SR&NI ATRP / W. Tang, K. Matyjaszewski // *Macromolecular Theory and Simulations*. – 2008. – V. 17. – № 7 – 8. – P. 359 – 375.
73. Kato, M. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride / Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II) / Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization / M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura // *Macromolecules*. – 1995. – V. 28. – № 5. – P. 1721 – 1723.
74. Ando, T. Design of Initiators for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Mediated by Ruthenium(II) Complex / T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto // *Tetrahedron*. – 1997. – V. 53. – № 45. – P. 15445 – 15457.
75. Ando, T. Silyl Enol Ethers: End-Capping Agents for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with Ruthenium Complex / T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31. – № 19. – P. 6708 – 6711.
76. Takahashi, H. $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$: An Active Catalyst for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate at or above Room Temperature / H. Takahashi, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto // *Macromolecules*. – 1999. – V. 32. – № 20. – P. 6461 – 6465.
77. Takahashi, H. Half-Metallocene-Type Ruthenium Complexes as Active Catalysts for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene / H. Takahashi, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto // *Macromolecules*. – 1999. – V. 32. – № 11. – P. 3820 – 3823.
78. Fuji, Y. Controlled radical polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate with a hydrophilic ruthenium complex and the synthesis of amphiphilic random and block copolymers with methyl methacrylate / Y. Fuji, K. Watanabe, K.-Y. Baek, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto // *J. Polym. Sci.: Part A: Polym Chem*. – 2002. – V. 40. – № 12. – P. 2055 – 2065.
79. Watanabe, Y. $\text{Ru}(\text{Cp}^*)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$: A Versatile Catalyst for Living Radical Polymerization of Methacrylates, Acrylates, and Styrene / Y. Watanabe, T. Ando,

- M. Kamigaito, M. Sawamoto // *Macromolecules*. – 2001. – V. 34. – № 13. – P. 4370 – 4374.
80. Simal, F. Kharasch addition and controlled atom transfer radical polymerisation (ATRP) of vinyl monomers catalysed by Grubbs' ruthenium carbene complexes / F. Simal, A. Demonceau, A.F. Noels // *Tetrahedron Letters*. – 1999. – V. 40. – № 31. – P. 5689 – 5693.
81. Simal, F. Evaluation of ruthenium-based catalytic systems for the controlled Atom Transfer Radical Polymerisation of vinyl monomers / F. Simal, S. Sebille, L. Hallet, A. Demonceau, A.F. Noels // *Macromol. Symp.* – 2000. – V. 161. – № 1. – P. 73 – 86.
82. Simal, F. Ruthenium Alkylidenes: Modulation of a New Class of Catalysts for Controlled Radical Polymerization of Vinyl Monomers / F. Simal, S. Delfosse, A. Demonceau, A.F. Noels, K. Denk, F.J. Kohl, T. Weskamp, W.A. Herrmann // *Chemistry – A European Journal*. – 2002. – V. 8. – № 13. – P. 3047 – 3052.
83. Delaude, L. Tuning of ruthenium N-heterocyclic carbene catalysts for ATRP / L. Delaude, S. Delfosse, A. Richel, A. Demonceau, A.F. Noels // *Chem. Commun.* – 2003. – № 13. – P. 1526 – 1527.
84. Kim, S. N-heterocyclic Carbene Containing Homogeneous Ru Catalyst for Aqueous Atom Transfer Radical Polymerization of Water-soluble Vinyl Monomers / S. Kim, C. Kim, H. Chung // *Polymer*. – 2022. – V. 241. – P. 124537.
85. Simal, F. Radical reactions catalysed by ruthenium(II) complexes with anionic carborane phosphine ligands: Kharasch addition to olefins and controlled polymerization / F. Simal, S. Sebille, A. Demonceau, A.F. Noels, R. Nunes, M. Abad, F. Teixidor, C. Vinas // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – V. 41. – № 28. – P. 5347 – 5351.
86. Grishin, I.D. Specifics of radical polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of ruthenium carborane complexes / I.D. Grishin, E.V. Kolyakina, D.N. Cheredilin, I.T. Chizhevskii, D.F. Grishin // *Polymer Science Series A*. – 2007. – V. 49. – № 10. – P. 1079 – 1085.

87. 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 // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. – 2012. – Т. 54. – № 8. – С. 1304 – 1313.
88. Гришин, И.Д. Влияние аминов на процесс контролируемого синтеза полиметилметакрилата в присутствии рутенакарборанов / И.Д. Гришин, И.Т. Чижевский, Д.Ф. Гришин // Доклады Академии Наук. – 2008. – Т. 423. – № 3. – С. 340 – 344.
89. 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 // Inorganic Chemistry. – 2011. – V. 50. – № 16. – P. 7574 – 7585.
90. 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 // Известия Академии Наук – Серия Химическая. – 2011. – № 11 – С. 2328.
91. 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 // Известия Академии наук – Серия химическая. – 2013. – № 3. – С. 691.
92. 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 // *Высокомолекулярные соединения, Серия Б.* – 2015. – Т. 57. – № 1. – С. 3 – 10.
93. 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 // *Известия Академии Наук – Серия Химическая.* – 2015. – № 8. – С. 1942.
94. Грушин, П.Н. Влияние активирующих агентов на процесс контролируемого синтеза полиметилметакрилата под действием каталитических систем на основе рутенакарборанов / П.Н. Грушин, И.Д. Гришин. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* – 2018. – Т. 60. – № 4. – С. 275 – 284.
95. Matyjaszewski, K. Removal of Cooper-Based Catalyst in Atom Transfer Radical Polymerization Using Ion Exchange Resins / K. Matyjaszewski, T. Pintauer, S. Gaynor // *Macromolecules.* – 2000. – V. 33. – № 4. – P. 1476 – 1478.
96. Dworakowska, S. Toward Green Atom Transfer Radical Polymerization: Current Status and Future Challenges / S. Dworakowska, F. Lorandi, A. Gorczyński, K. Matyjaszewski // *Advanced Science.* – 2022. – V. 9. – № 19. – P. 2106076.
97. Dao, J. A Versatile and Efficient Synthesis of Alkoxyamine LFR Initiators via Manganese Based Asymmetric Epoxidation Catalysts / J. Dao, D. Benoit, C.J. Hawker // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 1998. – V. 36. – № 12. – P. 2161 – 2167.
98. Chen, M. Light-Controlled Radical Polymerization: Mechanisms, Methods, and Applications / M. Chen, M. Zhong, J.A. Johnson // *Chem. Rev.* – 2016. – V. 116. – № 17. – P. 10167 – 10211.
99. Dadashi-Silab, S. Photoinduced Electron Transfer Reactions for Macromolecular Syntheses / S. Dadashi-Silab, S. Doran, Y. Yagci // *Chem. Rev.* – 2016. – V. 116. – № 17. – P. 10212 – 10275.
100. Trotta, J.T. Organic Catalysts for Photocontrolled Polymerizations / J.T. Trotta, B.P. Fors // *Synlett.* – 2016. – V. 27. – P. 702 – 713.

101. Ryan, M.D. Impact of Light Intensity on Control in Photoinduced Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization / M.D. Ryan, R.M. Pearson, T.A. French, G.M. Miyake // *Macromolecules*. – 2017. – V. 50. – № 12. – P. 4616 – 4622.
102. Discekici, E.H. A Highly Reducing Metal-Free Photoredox Catalyst: Design and Application in Radical Dehalogenations / E.H. Discekici, N.J. Treat, S.O. Poelma, K.M. Mattson, Z.M. Hudson, Y. Luo, C.J. Hawker, J. Read de Alaniz // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51. – № 58. – P. 11705 – 11708.
103. Mattson, K.M. Metal-Free Removal of Polymer Chain Ends Using Light / K.M. Mattson, C.W. Pester, W.R. Gutekunst, A.T. Hsueh, E.H. Discekici, Y. Luo, B.V.K.J. Schmidt, A.J. McGrath, P.G. Clark, C.J. Hawker // *Macromolecules*. – 2016. – V. 49. – № 21. – P. 8162 – 8166.
104. Treat, N.J. Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization / N.J. Treat, H. Sprafke, J.W. Kramer, P.G. Clark, B.E. Barton, J. Read de Alaniz, B.P. Fors, C.J. Hawker // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – № 45. – P. 16096 – 16101.
105. Pearson, R.M. Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization Using N-Aryl Phenoxazines as Photoredox Catalysts / R.M. Pearson, C.-H. Lim, B.G. McCarthy, C.B. Musgrave, G.M. Miyake // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – № 35. – P. 11399 – 11407.
106. Pan, X. Metal-Free ATRP Mechanism of Photoinduced Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization: Experimental and Computational Studies / X. Pan, C. Fang, M. Fantin, N. Malhotra, W. Young So, L.A. Peteanu, A.A. Isse, A. Gennaro, P. Liu, K. Matyjaszewski // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – № 7. – P. 2411 – 2425.
107. Allushi, A. Conventional Type II photoinitiators as activators for photoinduced metal-free atom transfer radical polymerization / A. Allushi, C. Kutahya, C. Aydogan, J. Kreutzer, G. Yilmaz, Y. Yagci // *Polymer Chemistry*. – 2017. – V. 8. – № 12. – P. 1972 – 1977.
108. Yilmaz, G. Photoinduced metal-free atom transfer radical polymerizations: state-of-the-art, mechanistic aspects and applications / G. Yilmaz, Y. Yagci // *Polymer Chemistry*. – 2018. – V. 9. – № 14. – P. 1757 – 1762.

109. Theriot, J.C. Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization: Perspectives on Catalyst Design and Performance / J.C. Theriot, B.G. McCarthy, C.-H. Lim, G.M. Miyake // *Macromol. Rapid Commun.* – 2017. – V. 38. – № 13. – P. 1700040.
110. Poelma, S.O. Chemoselective Radical Dehalogenation and C – C Bond Formation on Aryl Halide Substrates Using Organic Photoredox Catalysts / S.O. Poelma, G.L. Burnett, E.H. Discekici, K.M. Mattson, N.J. Treat, Y. Luo, Z.M. Hudson, S.L. Shankel, P.G. Clark, J.W. Kramer, C.J. Hawker, J. Read de Alaniz // *J. Org. Chem.* – 2016. – V. 81. – № 16. – P. 7155 – 7160.
111. Jockusch, S. The Active Role of Excited States of Phenothiazines in Photoinduced Metal Free Atom Transfer Radical Polymerization: Singlet or Triplet Excited States? / S. Jockusch, Y. Yagci // *Polym. Chem.* – 2016. – V. 7. – № 39. – P. 6039 – 6043.
112. Koyama, D. Ultrafast Observation of a Photoredox Reaction Mechanism: Photoinitiation in Organocatalyzed Atom-Transfer Radical Polymerization / D. Koyama, H.J.A. Dale, A.J. Orr-Ewing // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – V. 140. – № 4. – P. 1285 – 1293.
113. Tran, H.M. Phenothiazine Derivative as Organic Photocatalyst for Metal Free / H.M. Tran, L.N.T. Phan, T.V. Le, T.T. Truong, T.H. Nguyen, K.T. Truong, L.-T. T. Nguyen, M.T. Phong, H.T. Nguyen // *Polymer (Korea)*. – 2019. – V. 43. – № 4. – P. 496 – 502.
114. Sartor, S.M. Effects of Naphthyl Connectivity on the Photophysics of Compact Organic Charge-Transfer Photoredox Catalysts / S.M. Sartor, Y.M. Latke, B.G. McCarthy, G.M. Miyake, N.H. Damrauer // *J. Phys. Chem. A.* – 2019. – V. 123. – № 22. – P. 4727 – 4736.
115. Park, J.H. Photocatalysis by Phenothiazine Dyes: Visible-Light-Driven Oxidative Coupling of Primary Amines at Ambient Temperature / J.H. Park, K.C. Ko, E. Kim, N. Park, J.H. Ko, D.H. Ryu, T.K. Ahn, J.Y. Lee, S.U. Son // *Org. Lett.* – 2012. – V. 14. – № 21. – P. 5502 – 5505.

116. Zhao, Z. Phenothiazine-Based 2D Covalent Organic Framework for Efficient Visible-Light-Induced Free Radical Polymerization / Z. Zhao, J. Ren, Y. Yuan, Z. Sun, W. Chen, X. Su, G. Zhang, L. Chen // *ACS Appl. Polym. Mater.* – 2023. – V. 5. – № 2. – P. 1577 – 1584.
117. Lattke, Y.M. Interrogation of O-ATRP Activation Conducted by Singlet and Triplet Excited States of Phenoxazine Photocatalysts / Y.M. Lattke, D.A. Corbin, S.M. Sartor, B.G. McCarthy, G.M. Miyake, N.H. Damrauer // *J. Phys. Chem. A.* – 2021. – V. 125. – № 15. – P. 3109 – 3121.
118. McCarthy, B. Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization Catalyzed by Core Modified N-Aryl Phenoxazines Performed under Air / B. McCarthy, G.M. Miyake // *ACS Macro Lett.* – 2018. – V. 7. – № 8. – P. 1016 – 1021.
119. Theriot, J.C. Organocatalyzed atom transfer radical polymerization driven by visible light / J.C. Theriot, C.-H. Lim, H. Yang, M.D. Ryan, C.B. Musgrave, G.M. Miyake // *Polymer Chemistry.* – 2016. – V. 352. – № 6289. – P. 1082 – 1086.
120. Lim, C.-H. Intramolecular Charge Transfer and Ion Pairing in N,N-Diaryl Dihydrophenazine Photoredox Catalysts for Efficient Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization / C.-H. Lim, M.D. Ryan, B.G. McCarthy, J.C. Theriot, S.M. Sartor, N.H. Damrauer, C.B. Musgrave, G.M. Miyake // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – № 1. – P. 348 – 355.
121. Ryan, M.D. Solvent Effects on the Intramolecular Charge Transfer Character of N,N-Diaryl Dihydrophenazine Catalysts for Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization / M.D. Ryan, J.C. Theriot, C.-H. Lim, H. Yang, A.G. Lockwood, N.G. Garrison, S.R. Lincoln, C.B. Musgrave, G.M. Miyake // *Polymer Chemistry.* – 2017. – V. 55. – № 18. – P. 3017 – 3027.
122. Corbin, D.A. Radical Addition to N,N-Diaryl Dihydrophenazine Photoredox Catalysts and Implications in Photoinduced Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization / D.A. Corbin, K.O. Puffer, K.A. Chism, J.P. Cole, J.C. Theriot, B.G. McCarthy, B.L. Buss, C.-H. Lim, S.R. Lincoln, B.S. Newell, G.M. Miyake // *Macromolecules.* – 2021. – V. 54. – № 10. – P. 4507 – 4516.

123. Miyake, G.M. Perylene as an Organic Photocatalyst for the Radical Polymerization of Functionalized Vinyl Monomers through Oxidative Quenching with Alkyl Bromides and Visible Light / G.M. Miyake, J.C. Theriot // *Macromolecules*. – 2014. – V. 47. – № 23. – P. 8255 – 8261.
124. Allushi, A. Photoinitiated Metal-Free Controlled/Living Radical Polymerization Using Polynuclear Aromatic Hydrocarbons / A. Allushi, S. Jockusch, G. Yilmaz, Y. Yagci // *Macromolecules*. – 2016. – V. 49. – № 20. – P. 7785 – 7792.
125. Huang, Z. Metal - Free Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with ppm Level of Organic Photocatalyst / Z. Huang, Y. Gu, X. Liu, L. Zhang, Z. Cheng, X. Zhu // *Macromol. Rapid Commun.* – 2017. – V. 38. – № 10. – P. 1600461.
126. Kutahya, C. Photoinduced Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization Using Highly Conjugated Thienothiophene Derivatives / C. Kutahya, A. Allushi, R. Isci, J. Kreutzer, T. Ozturk, G. Yilmaz, Y. Yagci // *Macromolecules*. – 2017. – V. 50. – № 17. – P. 6903 – 6910.
127. Buss, B. Dimethyl-dihydroacridines as Photocatalysts in the Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylate Monomers / B.L. Buss, C.-H. Lim, G.M. Miyake // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – V. 59. – № 8. – P. 3209 – 3217.
128. Ma, Q. BINOLs as visible light photocatalysts for metal-free atom transfer radical polymerization / Q. Ma, X. Zhang, L. Ji, S. Liao // *Polymer Chemistry*. – 2019. – V. 10. – № 48. – P. 6662 – 6668.
129. Ma, Q. Metal-free atom transfer radical polymerization with ppm catalyst loading under sunlight / Q. Ma, J. Song, X. Zhang, Y. Jiang, L. Ji, S. Liao // *Nature Communications*. – 2021. – V. 12. – № 1. – P. 492.
130. Gonçalves, S. de Á. Metal-Free Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization: Synthesis, Applications, and Future Perspectives / S. de Á. Gonçalves, P.R. Rodrigues, R.P. Vieira // *European Polymer Journal*. – 2021. – V. 142. – № 15. – P. 2100221.

131. Xu, X. Insight into the effects of reaction condition on metal-free surface-initiated atom transfer radical polymerization of methylmethacrylate from SBA-15 / X. Xu, Y. Zou, J. He, Y. Zeng, C. Yu, F. Zhang // *J. Appl. Phys.* – 2020. – V. 127. – № 11. – P. 115102.
132. Bian, C. Aqueous Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization: Experiments and Model-Based Approach for Mechanistic Understanding / C. Bian, Y.-N. Zhou, J.-K. Guo, Z.-H. Luo // *Macromolecules.* – 2018. – 51. – № 6. – P. 2367 – 2376.
133. Kutahya, C. LED and visible light-induced metal free ATRP using reducible dyes in the presence of amines / C. Kutahya, F. S. Aykac, G. Yilmaz, Y. Yagci // *Polym. Chem.* – 2016. – V. 7. – № 39. – P. 6094 – 6098.
134. Liu, Q. Metal-Free Photoinduced Atom Transfer Radical Polymerization for Highly Sensitive Detection of Lung Cancer DNA / Q. Liu, L. Jian, R. Liu, H. Yang, J. Kong, X. Zhang // *Chemistry – A European Journal.* – 2020. – V. 26. – № 7. – P. 1633 – 1639.
135. Jiang, X. Surface-initiated PET-ATRP and mussel-inspired chemistry for surface engineering of MWCNTs and application in self-healing nanocomposite hydrogels / X. Jiang, M. Xi, L. Bai, W. Wang, L. Yang, H. Chen, Y. Niu, Y. Cui, H. Yang, D. Wei // *Mater. Sci. Eng.: C.* – 2020. – V. 109. – P. 110553.
136. Ma, A. Surface-Initiated Metal-Free Photoinduced ATRP of 4-Vinylpyridine from SiO₂ via Visible Light Photocatalysis for Self-Healing Hydrogels / A. Ma, J. Zhang, N. Wang, L. Bai, H. Chen, W. Wang, H. Yang, L. Yang, Y. Niu, D. Wei // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2018. – V. 57. – № 51. – P. 17417 – 17429.
137. Wang, L. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) Catalyzed by Visible Light-Absorbed Small Molecule Organic Semiconductors / L. Wang, R. Li, K.A.I. Zhang // *Macromol. Rapid Commun.* – 2018. – V. 39. – № 18. – P. 1800466.
138. Magenau, A.J.D. Electrochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization / A.J.D. Magenau, N.C. Strandwitz, A. Gennaro, K. Matyjaszewski // *Science.* – 2011. – V. 332. – № 6025. – P. 81 – 84.

139. Nguyen, J.D. Engaging unactivated alkyl, alkenyl and aryl iodides in visible-light-mediated free radical reactions / J.D. Nguyen, E.M. D'Amato, J.M.R. Narayanam, C.R.J. Stephenson // *Nature Chemistry*. – 2012. – V. 4. – № 10. – P. 854 – 859.
140. Pan, X. Photoinduced Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile / X. Pan, M. Lamson, J. Yan, and K. Matyjaszewski // *ACS Macro Lett.* – 2015. – V. 4. – № 2. – P. 192 – 196.
141. Dadashi-Silab, S. Phenyl benzo[b]phenothiazine as a visible light photoredox catalyst for metal-free atom transfer radical polymerization / S. Dadashi-Silab, X. Pan, K. Matyjaszewski // *Chemistry*. – 2017. – V. 23. – № 25. – P. 5972 – 5977.
142. Corbin, D.A. Photoinduced Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization (O-ATRP): Precision Polymer Synthesis Using Organic Photoredox Catalysis / D.A. Corbin, G.M. Miyake // *Chem. Rev.* – 2022. – V. 122. – № 2. – P. 1830 – 1874.
143. Wu, C. Rational Design of Photocatalysts for Controlled Polymerization: Effect of Structures on Photocatalytic Activities / C. Wu, N. Corrigan, C.-H. Lim, W. Liu, G. Miyake, C. Boyer // *Chem. Rev.* – 2022. – V. 122. – № 6. – P. 5476 – 5518.
144. Cole, J.P. Photoinduced Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization Using Low ppm Catalyst Loading / J.P. Cole, C.R. Federico, C.-H. Lim, G.M. Miyake // *Macromolecules*. – 2019. – V. 52. – № 2. – P. 747 – 754.
145. Nagao, H. Nitrosylruthenium Complexes as Polymerization Catalysts for Acrylonitrile in DMF / H. Nagao, T. Misawa-Suzuki, N. Tomioka, H. Ohno, M. Rikukawa // *Chem. Asian J.* – 2018. – V. 13. – № 20. – P. 3014 – 3017.
146. Гришин, И.Д. Новые карборановые комплексы рутения(II) и (III) с дифосфиновыми лигандами и их применение в радикальной полимеризации / И.Д. Гришин, Н.А. Князева, А.М. Пенкаль // *Известия академии наук. Серия химическая*. – 2020. – Т. 8. – С. 1520 – 1529.
147. Зими́на, А.М. Комплексы рутения на основе 5-МеС₂В₉-карборанового лиганда: синтез и применение в катализе полимеризационных процессов / А.М. Зими́на, С.А. Ануфриев, М.А. Дерендяева, Н.А. Князева, Н.В. Сомов,

- Ю.Б. Малышева, И.Б. Сиваев, И.Д. Гришин // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2021. – Т. 498. – № 1. – С. 34 – 41.
148. Grishin I.D. Synthesis and catalytic properties of novel ruthenacarboranes based on nido-[5-Me-7,8-C₂B₉H₁₀]²⁻ and nido-[5,6-Me₂-7,8-C₂B₉H₉]²⁻ dicarbollide ligands / I.D. Grishin, A.M. Zimina, S.A. Anufriev, N.A. Knyazeva, A.V. Piskunov, F.M. Dolgushin, I.B. Sivaev // Catalysts. – 2021. – V.11. – № 11. – P. 1409.
149. Tang, W. Understanding atom transfer radical polymerization: Effect of ligand and initiator structures on the equilibrium constants / W. Tang, Y. Kwak, W. Braunecker, N.V. Tsarevsky, M.L. Coote, K. Matyjaszewski // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130. – № 32. – P. 10702 – 10713.
150. Зими́на, А.М. Новый 5-н-С₄Н₉-С₂В₉-карборановый лиганд и комплексы рутения на его основе / А.М. Зими́на, Т.В. Колпакова, С.А. Ануфриев, Е.И. Зуева, Н.В. Сомов, И.Б. Сиваев, И.Д. Гришин // Координационная химия. – 2023. – Т. 49. – № 6. – С. 323 – 332.
151. Гришин, И.Д. Исследование парамагнитных металлокарборанов 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.
152. Zimina, A.M. Revising the chemistry of κ^2 -dppe-closo-RuC₂B₉H₁₁ fragment: Synthesis of novel diamagnetic complexes and its transformations / A.M. Zimina, N.A. Knyazeva, E.V. Balagurova, F.M. Dolgushin, N.V. Somov, D.L. Vorozhtsov, Yu.B. Malysheva, I.D. Grishin // Journal of Organometallic Chemistry. – 2021. – V. 946 – 947. – P. 121908.
153. Penkal', A.M. Synthesis of novel closo-carborane complexes of ruthenium (II) with triphenylphosphine or acetonitrile ligands via reduction of paramagnetic Ru(III) derivatives / A.M. Penkal', D.I. D'yachihin, N.V. Somov, E.S. Shchegravina, I.D. Grishin // Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – V. 872. – P. 63 – 72.

154. 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 // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2014. – Т. 56. – № 1. – С. 3 – 12.
155. Adams, G.M. POP-type ligands: Variable coordination and hemilabile behaviour / G.M. Adams, A.S. Weller // Coord. Chem. Rev. – 2018. – V. 355. – P. 150 – 172.
156. Van Leeuwen, P.W.N.M. Featuring Xantphos / P.W.N.M. van Leeuwen, P.C.J. Kamer // Catal. Sci. Technol. – 2018. – V. 8. – № 1. – P. 26 – 113.
157. Zimina, A.M. 12-Vertex *closo*-3,1,2-Ruthenadecaboranes with Chelate POP-Ligands: Synthesis, X-ray Study and Electrochemical Properties / A.M. Zimina, N.V. Somov, Yu.B. Malysheva, N.A. Knyazeva, A.V. Piskunov, I.D. Grishin // Inorganics. – 2022. – V. 10. – № 11. – P. 206.
158. Кальтенберг, А.А. Особенности взаимодействия 5,6,10- $\{Cl(Ph_3P)_2Ru\}$ -[5,6,10-(μ -H)₃-10-H-экзо-нидо-7,8-C₂B₉H₁₀] с бис(дифенилфосфино)метаном и 1,2-бис(дифенилфосфино)бензолом / А.А. Кальтенберг, А.М. Зими́на, А.Д. Башилова, Ю.Б. Малышева, Д.Л. Ворожцов, А.В. Пискунов, Н.В. Сомов, И.Д. Гришин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – Т. 72. – № 4. – С. 912.
159. Kaltenberg, A.A. The synthesis of 3,3,3-(Ph₂P)₃CH-*closo*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁, a novel ruthenacborane complex with a chelate tridentate ligand / A.A. Kaltenberg, A.M. Penkal', N.V. Somov, I.D. Grishin // Russian Chemical Bulletin. – 2019. – V. 68. – № 4. – P. 770 – 776.
160. Kaltenberg, A.A. Novel carborane complexes of ruthenium with tridentate phosphine ligands: Synthesis and application in Atom Transfer Radical Polymerization / A.A. Kaltenberg, N.V. Somov, Y.B. Malysheva, N.A. Knyazeva, A.V. Piskunov, I.D. Grishin // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – V. 917. – P. 121291.
161. Князева, Н.А. Особенности фотоконтролируемой радикальной полимеризации метакриловых мономеров под действием систем на основе

- арильных производных фенотиазина / Н.А. Князева, И.Д. Гришин // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2022. – Т. 64. – № 5. – С. 313 – 321.
162. Neugebauer, D. Atom Transfer Radical Copolymerization of Glycidyl Methacrylate and Methyl Methacrylate / D. Neugebauer, K. Bury, M. Wlazło // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – V. 124. – № 3. – P. 2209 – 2215.
163. Grishin, I.D. Novel Copper-Based Catalytic Systems for Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile / I.D. Grishin, E.I. Zueva, Yu.S. Pronina, D.F. Grishin // Catalysts. – 2023. – V. 13. – № 2. – P. 444.
164. Князева, Н.А. Полимеризация метакриловых мономеров в условиях Metal-Free ATRP под действием систем на основе фенилфенотиазина и фенилфеноксазина / Н.А. Князева, И.Д. Гришин // ИНЭОС OPEN SELECT. – 2019. – С. 222 – 225.
165. Вайсбергер, А. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э.Тупс. – М.: ИЛ, 1958. – 520 с.
166. Zhang, C. Radical Addition-Coupling Polymerization (RACP) toward Periodic Copolymers / C. Zhang, J. Ling, Q. Wang // Macromolecules. – 2011. – V. 44. – № 22. – P. 8739 – 8743.
167. Kapdi, A.R. The Elusive Structure of Pd₂(dba)₃. Examination by Isotopic Labeling, NMR Spectroscopy, and X-ray Diffraction Analysis: Synthesis and Characterization of Pd₂(dba-Z)₃ Complexes / A.R. Kapdi, A.C. Whitwood, D.C. Williamson, J.M. Lynam, M.J. Burns, T.J. Williams, A.J. Reay, J. Holmes, I.J.S. Fairlamb // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135. – № 22. – P. 8388 – 8399.
168. Joshi, R. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of some 2,4-dibromo-1,5-dimorpholino/dipiperidino-pentane-3-ones / R. Joshi, J. Sharma, Anita, R.T. Pardasani // Indian Journal of Chemistry. – 2017. – V. 56B. – P. 183 – 191.