

**Тюрмина Елена Сергеевна**

**РУТЕНАКАРБОРАНЫ В КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ (МЕТ)АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

**Автореферат**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата химических наук**

Работа выполнена в Научно-образовательном центре «Контролируемый синтез и химическая термодинамика макромолекул и наноразмерных полимерных структур» Нижегородского государственного университета им.Н.И. Лобачевского (Национальный исследовательский университет)

**Научные руководители:**

Доктор химических наук, профессор,  
член-корреспондент РАН

**Гришин Дмитрий Федорович**

кандидат химических наук

**Гришин Иван Дмитриевич**

**Официальные оппоненты:**

**Бочкарев Леонид Николаевич,**  
доктор химических наук, профессор,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки «Институт  
металлоорганической химии им.Г.А.Разуваева»  
Российской академии наук, зав. лабораторией

**Зайцев Сергей Дмитриевич,**  
доктор химических наук, Федеральное  
государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального  
образования «Нижегородский государственный  
университет им.Н.И.Лобачевского», профессор

**Ведущая организация:**

Московский государственный университет  
им.М.В. Ломоносова, химический факультет

Защита состоится «\_\_\_» ноября 2013 г. в \_\_\_\_\_ час. на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, 603950, пр. Гагарина, 23)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан «\_\_\_» октября 2013 г.

**Ученый секретарь**

диссертационного совета  
кандидат химических наук, доцент

О.Г. Замышляева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Наиболее эффективным инструментом решения проблемы синтеза полимеров с заданным комплексом свойств и характеристик является контролируемая радикальная полимеризация (КРП), позволяющая реализовать пофрагментарный рост цепей, что открывает широкие возможности для макромолекулярного дизайна, включая синтез блок-сополимеров и наноразмерных полимерных структур. Среди методов КРП особое место занимает каталитический синтез макромолекул по механизму с переносом атома (ATRP, Atom Transfer Radical Polymerization), основанный на использовании комплексов металлов переменной валентности в элементарных стадиях полимеризации. К числу металлокомплексов, наиболее эффективно катализирующих процессы ATRP, в первую очередь относятся соединения меди и рутения. При этом исключительно важную роль в активности и эффективности металлокомплекса играет лигандное окружение атома переходного металла.

**Целью данной диссертации** явилась разработка новых эффективных каталитических систем на основе карборановых комплексов рутения различного строения для контролируемого синтеза полимеров, их исследование современными физико-химическими методами анализа, а также изучение реакционной способности указанных металлокомплексов в модельных реакциях для выявления изменений, происходящих в строении катализатора в процессе полимеризации.

Для достижения поставленной цели представлялось необходимым решить следующие задачи:

- разработать новые каталитические системы на основе  $\{C_2B_9\}$ -карборановых комплексов переходных металлов с различным лигандным окружением для получения функциональных полимеров методами КРП в условиях, приближенных к промышленным;
- определить влияние добавок электронодонорного типа на параметры протекания процесса и характеристики получаемых полимеров;
- разработать методики синтеза функциональных полимеров и блок-сополимеров с использованием предложенных металлокомплексов;

• с использованием современных инструментальных и расчетных методов выявить закономерности протекания процессов полимеризации в присутствии разработанных каталитических систем и композиций.

**Объекты исследования.** В качестве катализаторов КРП были исследованы  $\{C_2B_9\}$ -карборановые комплексы рутения *клозо*-строения с дифенилфосфиновыми лигандами. Полимеризацию мономеров в присутствии указанных металлокомплексов изучали на примере метилметакрилата (ММА), изоборнилметакрилата (ИБМА), изоборнилакрилата (ИБА) и трет-бутилметакрилата (ТБМА). Для инициирования процесса были применены четыреххлористый углерод ( $CCl_4$ ) и динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). В качестве активирующих добавок были использованы амины различного строения: алифатические – изопропиламин ( $i\text{-PrNH}_2$ ), трет-бутиламин ( $t\text{-BuNH}_2$ ), диэтиламин ( $Et_2NH$ ), триэтиламин ( $Et_3N$ ), трибутиламин ( $Bu_3N$ ) и ароматические – дифениламин ( $Ph_2NH$ ), метилдифениламин ( $CH_3NPh_2$ ).

**Методы исследования.** При выполнении работы использовался комплексный подход к решению поставленных задач. В частности, в сочетании с классическими методами синтетической химии полимеров активно использовались физико-химические методы анализа, включая метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), гель-проникающую хроматографию (ГПХ), высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ), МАЛДИ масс-спектрометрию, дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и циклическую вольтамперометрию. Радикальная полимеризация мономеров проводилась в массе при температуре  $80^\circ C$ . Кинетику полимеризации изучали гравиметрическим методом.

**Научная новизна и практическая значимость работы.** В качестве регуляторов кинетических параметров полимеризации, а также молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров предложено использовать ряд карборановых комплексов рутения в сочетании с алифатическими и ароматическими аминами различного состава и структуры. Изучена зависимость между строением предложенных металлокомплексов и их эффективностью в контролируемом синтезе полимеров в условиях

радикального инициирования. С использованием рутенакарборанов синтезированы диблок- и триблоксополимеры на основе используемых мономеров. С помощью современных физических методов анализа и квантово-химического моделирования изучены элементарные стадии полимеризации в присутствии указанных металлокомплексных систем.

**На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.**

**Личный вклад автора.** Диссертант принимал непосредственное участие во всех этапах работы, включая планирование и выполнение экспериментов, анализ и интерпретацию полученных данных, написание и оформление публикаций по результатам исследования.

**Апробация работы и публикации.** Материалы диссертации изложены в 4 статьях в реферируемых журналах перечня ВАК и более 13 тезисах докладов на научных конференциях международного, всероссийского и регионального уровня.

Представленные исследования были поддержаны грантами РФФИ (проекты №11-03-00074а и № 16.740.11.0593), а также Аналитической целевой программой Федерального агентства по образованию «Развитие научного потенциала высшей школы» и Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

По результатам исследований, выполненных в рамках диссертации, автору была присуждена стипендия имени Академика Г.А. Разуваева (2012-2013гг.), а также получен персональный грант в рамках программы ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 3-х глав, выводов, списка цитируемой литературы (115 наименований) и приложения. Работа изложена на 143 страницах машинописного текста, включая 11 таблиц и 26 рисунков.

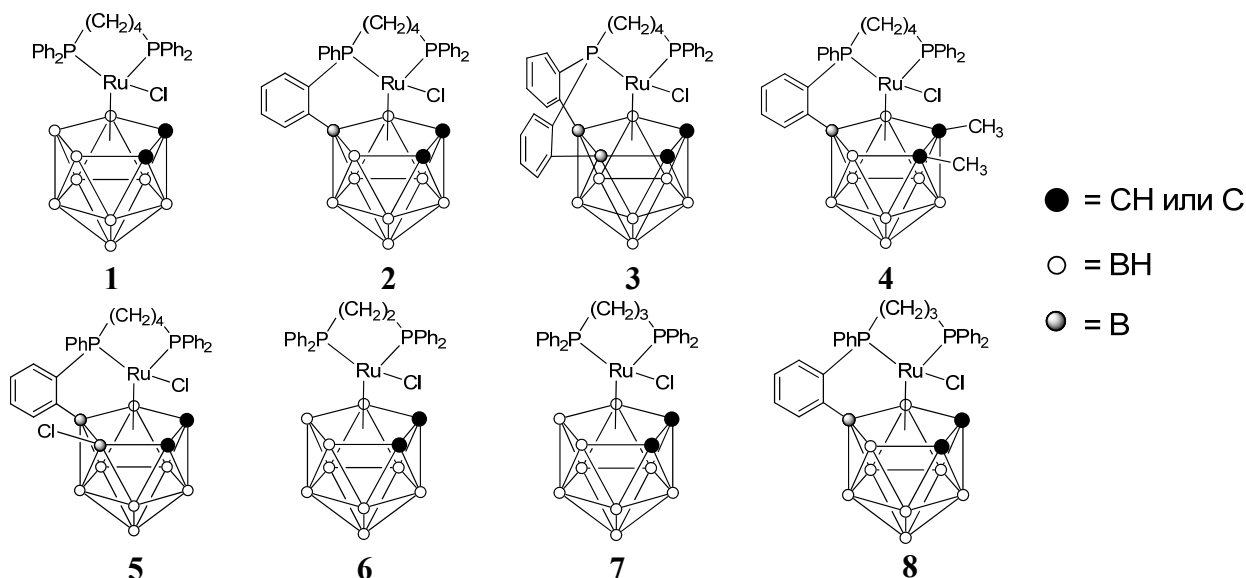
**Соответствие диссертации паспортам специальностей.** Изложенный материал и полученные результаты соответствуют пунктам 1., 2., 9. паспорта специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения и пунктам 3., 7. паспорта специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре проанализированы особенности контролируемого синтеза макромолекул по механизму с переносом атома. Особый акцент сделан на применение комплексов рутения с различным лигандным окружением в качестве регуляторов роста цепи.

### I. Полимеризация виниловых мономеров в режиме «живых» цепей в присутствии карборановых комплексов рутения

Для инициирования полимеризации и регулирования роста полимерной цепи нами предложено использовать парамагнитные комплексы рутения **1-8**, содержащие в своем составе атом галогена, связанный с центральным атомом металла, который способен достаточно легко и обратимо изменять степень окисления.



#### I.1 Влияние строения металлокарборанового катализатора на контролируемую полимеризацию метилметакрилата

Установлено, что системы на основе исследуемых рутенакарборанов и  $\text{CCl}_4$  позволяют синтезировать ПММА с относительно узким молекулярно-массовым распределением (ММР) (табл. 1). Из представленных данных можно сделать следующие выводы:

- процесс полимеризации носит контролируемый характер, о чем свидетельствуют значения коэффициентов полидисперсности образцов;
- наилучший контроль над полимеризацией достигается при использовании в качестве катализаторов комплексов с дифенилфосфино-

**Таблица 1.**  
**Полимеризация ММА в присутствии**  
**клозо-рутенакарборанов**  
**1 - 8 ( $[CCl_4]_0 = 0.25$  мол.%,  $[рутенакарборан]_0 =$**   
 **$0.125$  мол.%.  $T = 80^\circ C$ ).**

Комплекс	Время, [ч]	Выход, [%]	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$
1	80	67	18.8	1.17
2	80	58	15.7	1.15
3	80	62	14.7	1.16
4	80	53	23.0	1.36
5	80	41	13.4	1.20
6	100	29	9.0	1.30
7	100	32	16.4	1.42
8	100	34	10.7	1.26

бутановым лигандом и его производных (комплексы 1-3 и 5);

- наличие о-фениленциклоборированных фрагментов приводит к увеличению степени контроля над процессом (рутенакарбораны 1-3,7,8);
- введение заместителей в

карборановый лиганд (соединения 4 и 5) оказывает негативное влияние на донирующую способность металлокомплекса и, как следствие, на контроль над процессом полимеризации.

### **1.2 Высокоэффективные каталитические системы на основе рутенакарборанов и аминов: активирующее действие аминов на скорость полимеризации**

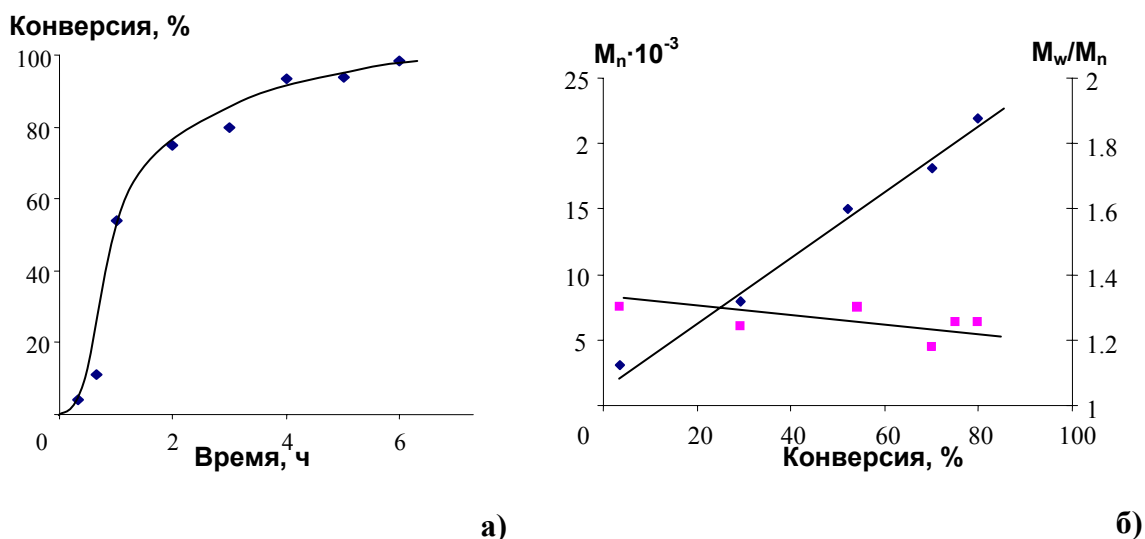
Из представленных в таблице 2 результатов можно сделать вывод о том, что бинарная иницирующая система на основе рутенакарборанов и  $CCl_4$  позволяет проводить радикальную полимеризацию ММА в режиме «живых» цепей.

**Таблица 2.**  
**Полимеризация ММА в присутствии рутенакарборана 2 (0.125 мол.%)**  
**и  $CCl_4$  (0.25 мол.%).  $T=80^\circ C$**

Каталитическая система	Время, ч	$P_{max}, \%$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$
–	25	20	1194.1	2.27
$CCl_4$	35	16	2600.2	2.66
Комплекс 2 + $CCl_4$	80	58	15.7	1.15

С целью повышения эффективности каталитических систем на основе рутенакарборанов нами были использованы в качестве активаторов амины. Установлено, что введение в каталитическую систему  $t-BuNH_2$  позволяет существенно увеличить скорость полимеризации ММА (99% за 6 ч) при сохранении высокой степени контроля над процессом ( $M_w/M_n < 1.2$ ) (рис.1).

Наблюдается рост молекулярной массы (ММ) образцов с конверсией и снижение коэффициентов полидисперсности



**Рис. 1. а)** зависимость конверсии от времени; **б)** зависимости **ММХ** образцов от конверсии.  $[2]_0 = 0.125$  мол.%,  $[CCl_4]_0 = 0.25$  мол.%,  $[t-BuNH_2]_0 = 0.04$  мол.%

Также установлено, что введение аминов позволяет проводить контролируемую полимеризацию даже при снижении концентрации катализатора на порядок - до 0.01 мол.%. Однако скорость процесса уменьшается (60 % за 100 ч.). При этом наблюдается снижение коэффициентов полидисперсности и линейное нарастание ММ ПММА с конверсией, что характерно для процессов полимеризации, протекающих в режиме «живых» цепей. Увеличение скорости полимеризации ММА при использовании низких концентраций металлокомплекса может быть достигнуто за счет увеличения концентрации амина до 0.5 мол.%. В этом случае процесс контролируемого синтеза ПММА протекает практически до полной конверсии мономера уже за 25 часов, приводя к полимерам с достаточно узким молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n$  на уровне 1.3). При этом наблюдается линейное увеличение ММ с конверсией.

### 1.3 Влияние строения амина на контролируемый синтез макромолекул

Установлено, что системы на основе комплекса 2,  $CCl_4$  и аминов различной природы и строения способны инициировать полимеризацию ММА при  $80^\circ C$ , которая в их присутствии в ряде случаев протекает до глубоких конверсий мономера (таблица 3).



**Таблица 3**  
**Результаты полимеризации ММА в**  
**присутствии рутенакарборана 2 и различных**  
**аминов.  $[CCl_4]_0=0.25$  мол.%,  $[2]_0=0.01$  мол.%,**  
 **$[Амин]_0=0.04$  мол.%.  $T=80^\circ C$**

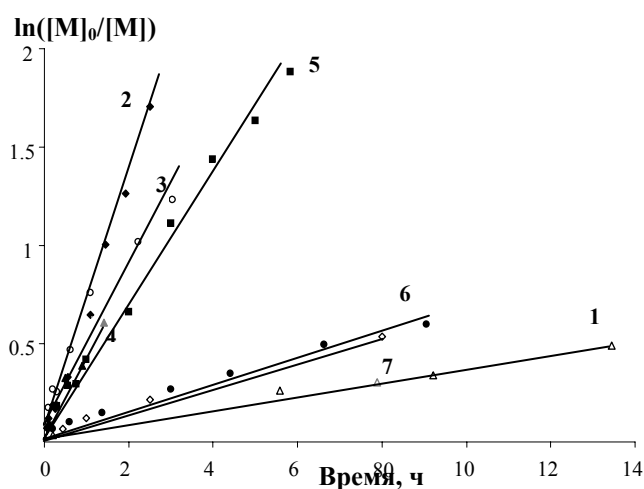
Амин	Время, ч	P, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$
—	135	38.7	16.8	1.36
i-PrNH <sub>2</sub>	25	81.8	32.1	1.33
Et <sub>2</sub> NH	40	84.9	34.9	1.34
Et <sub>3</sub> N	50	83.1	36.3	1.38
Bu <sub>3</sub> N	60	84.3	31.1	1.38
(Ph) <sub>2</sub> NH	80	43.0	23.8	1.50
CH <sub>3</sub> NPh <sub>2</sub>	80	41.0	25.9	1.52

постоянство числа активных центров, на которых протекает процесс полимеризации. При этом наибольшая скорость полимеризации наблюдается при использовании в качестве активатора i-PrNH<sub>2</sub>, тогда как вторичные и третичные, а также ароматические амины, в меньшей степени ускоряют процесс полимеризации.

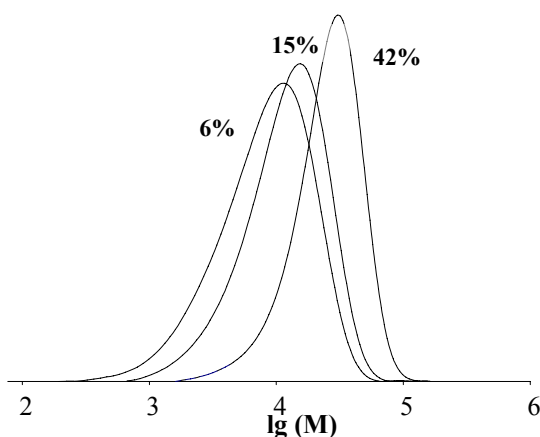
Для всех шести аминов, изученных нами в качестве активаторов полимеризации ММА, наблюдается линейное увеличение ММ полимера с возрастанием степени превращения мономера. Для образцов, синтезированных в присутствии Et<sub>2</sub>NH, коэффициенты полидисперсности варьируются на уровне 1.3-1.5 (рис.3). Кроме того, сравнение кривых ММР, полученных методом ГПХ,

свидетельствует о том, что с возрастанием степени превращения происходит смещение моды в высокомолекулярную область и сужение ММР (на рис. 4 кривые ММР для ПММА, синтезированного в присутствии CH<sub>3</sub>NPh<sub>2</sub>), что характерно для процессов контролируемой радикальной полимеризации.

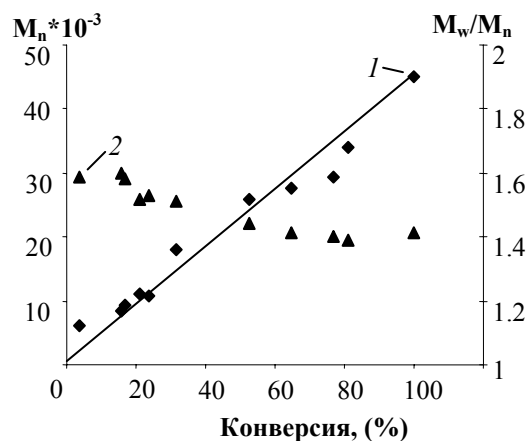
Кинетические зависимости полимеризации ММА в присутствии изучаемых систем (рис.2) свидетельствуют о различии в активирующем влиянии амина в зависимости от его природы и строения. Кинетические зависимости  $\ln([M]_0/[M])$  от времени являются линейными, что указывает на



**Рис. 2.** Зависимость  $\ln([M]_0/[M])$  от времени.  $[2]_0=0.01$  мол.%,  $[CCl_4]_0=0.25$  мол.%,  $[амин]_0=0.04$  мол.%.  $T=80^\circ C$ . Без амина (1), i-PrNH<sub>2</sub> (2), Et<sub>2</sub>NH (3), Et<sub>3</sub>N (4), Bu<sub>3</sub>N (5), Ph<sub>2</sub>NH (6), CH<sub>3</sub>NPh<sub>2</sub> (7).

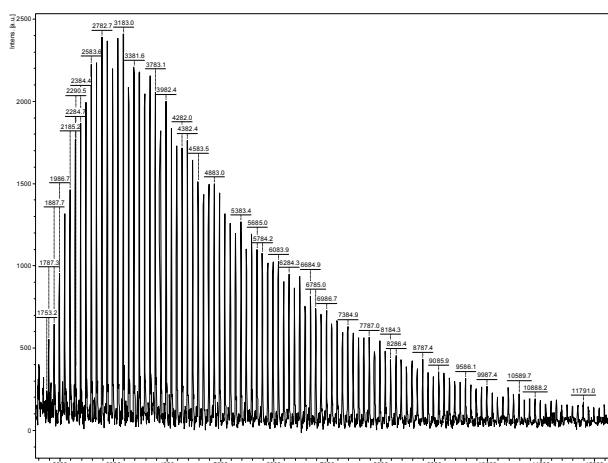


**Рис. 3.** Зависимость  $M_n$  (1) и  $M_w/M_n$  (2) от конверсии мономера.  $[CCl_4]_0 = 0.25$  мол.%;  $[2]_0 = 0.01$  мол.%.  $T=80^\circ C$ .  $[Et_2NH]_0 = 0.04$  мол.%.  $M_n \cdot 10^{-3}$

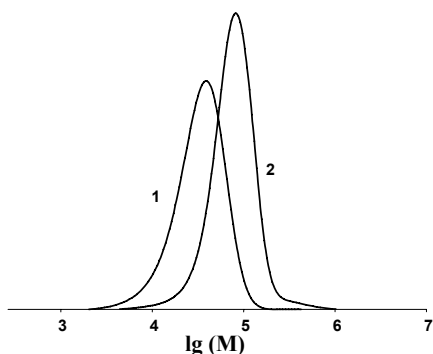


**Рис. 4.** Кривые ММР образцов ПММА,  $[CH_3NPh_2]_0 = 0.04$  мол.%;  $[2]_0 = 0.01$  мол.%;  $[CCl_4]_0 = 0.25$  мол.%.  $T=80^\circ C$ .

Синтезированный ПММА был проанализирован методом МАЛДИ масс-спектрометрии. В спектре, представленном на рисунке 5 видна только одна



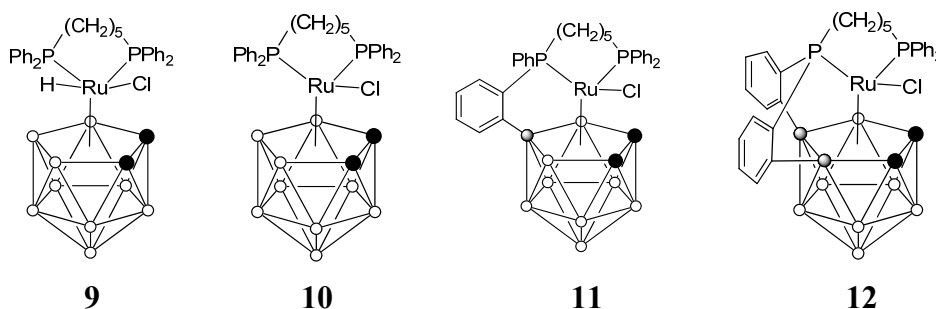
этом сдвиг кривой, соответствующей пост-полимеру, однозначно подтверждает тот факт, что синтезированный образец фактически не содержит «мертвых» цепей.



**Рис. 6.** Кривые ММР исходного макроинициатора (1) и пост-полимера (2) ПММА.  $[i\text{-PrNH}_2]_0 = 0.04$  мол.%;  $[2]_0 = 0.01$  мол.%;  $m(\text{ММА})/m(\text{ПММА}) = 10:1$ .  $T = 80^\circ\text{C}$ .

## II. Рутенакарбораны с длинноцепочечными дифосфиновыми лигандами как эффективные катализаторы контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата

Как уже было показано, увеличение длины метиленового фрагмента от двух до четырех звеньев в дифенилфосфиновом лиганде приводит к ускорению полимеризации и сужению ММР образцов (таб. 1). С целью разработки новых каталитических систем для проведения контролируемого синтеза макромолекул нами были синтезированы карборановые комплексы рутения с 1,5-бис(дифенилфосфино)пентаном и исследована их каталитическая активность в полимеризации ММА.



Для определения влияния строения комплекса на его эффективность в КРП проведен синтез ПММА в присутствии соединений **9–12** с использованием в качестве инициатора  $\text{CCl}_4$ . Также проведено сравнение эффективности их применения с ранее изученными катализаторами, содержащими 1,4-бис(дифенилфосфино)бутановый лиганд (соединения **2** и **3**). Результаты проведенных исследований сведены в таблице **4**.

Все предложенные соединения способны выступать в качестве

Таблица 4. эффективных катализаторов КРП,

Влияние рутенакарборановых катализаторов 9–12 на протекание полимеризации ММА при 80 °С.  $[CCl_4]_0=0.25$  мол.%,  $[рутенакарборан]_0=0.125$  мол.%.  
Время реакции 80 ч.

Комплекс	P, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$
2	58	15.7	1.15
3	62	14.7	1.16
9	97	24.3	1.22
10	98	25.1	1.19
11	82	20.3	1.16
12	20	5.8	1.20

приводя к образованию ПММА с узким ММР. При этом комплексы с 1,5-бис(дифенилфосфино)пентаном позволяют достичь более высоких степеней превращения мономера за одинаковый промежуток времени. Также установлено, что наилучший контроль молекулярно-массовых характеристик синтезированных образцов наблюдается

в случае парамагнитного соединения 11 с *o*-фениленциклоборированным мостиком в структуре. В то же время в присутствии диамагнитного комплекса 9 формируются полимеры с наиболее широким ММР. Этот факт объясняется протеканием побочных процессов с участием комплекса 9, которые более подробно будут рассмотрены ниже.

Парамагнитные металлокарбораны 2, 3, 10–12, содержащие в своем составе атом галогена и неспаренный электрон, могут рассматриваться как потенциальные катализаторы процессов полимеризации с обратным переносом атома (**Reverse ATRP**). Поэтому, нами была изучена полимеризация ММА с их участием в присутствии ДАК, который традиционно используется в качестве инициатора радикальной полимеризации виниловых мономеров (табл. 5). Полученные результаты свидетельствуют о том, что рутенакарборановые комплексы 2,3,10-12 хорошо контролируют протекание процесса полимеризации и в условиях механизма Reverse ATRP.

Таблица 5.

Влияние строения металлокарборанового катализатора на полимеризацию ММА, инициированную ДАК при 80°С.  $[ДАК]_0=0.063$  мол.%,  $[Ru]_0=0.125$  мол.%,  
 $T=80^\circ C$ . Время 30 ч.

Комплекс	P, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_{n,теор} \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$
2	69.9	99.4	56.0	1.16
3	67.4	92.6	54.0	1.21
10	90.7	84.1	72.6	1.19
11	63.7	71.3	51.0	1.21
12	38.4	51.1	30.7	1.14

Однако следует отметить, что экспериментально определенные значения  $M_n$  полученных полимеров выше теоретических значений, рассчитанных из предположения, что молекула инициатора (ДАК) генерирует две полимерные цепи. В то же время, наблюдаемое отличие (в пределах 20–40%) может быть обусловлено эффектом клетки. С учетом эффективности инициирования (для ДАК 0.6-0.7) теоретические значения  $M_n$  практически совпадают с экспериментальными.

Понижение концентрации указанных металлокомплексов до 0.01 мол.% также привело к уменьшению скорости полимеризации (табл. 6). При введении алифатических аминов скорость полимеризации в присутствии рутенакарборанов существенно увеличивается. Установлено, что образцы полимеров, полученные в присутствии металлакарборанов и аминов, характеризуются относительно низкими значениями коэффициента полидисперсности ( $<1.5$ ), что характерно для полимеризации, протекающей в режиме «живых» цепей.

Таблица 6.

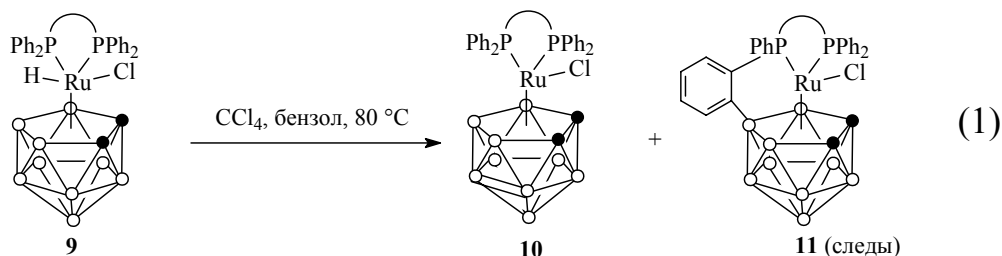
Полимеризация MMA в присутствии  $CCl_4$  и рутенакарборанов.  
 $[металлокомплекс]_0 = 0.01$  мол.%,  $[CCl_4]_0 = 0.25$  мол.%,  $[амин]_0 = 0.04$  мол.%.  $T = 80^\circ C$ .

Комплекс рутения	Амин	Время, ч	P, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$
9	—	15	28	18.3	1.78
	Et <sub>2</sub> NH	15	58	24.3	1.41
10	—	12	9	6.0	1.54
	i-PrNH <sub>2</sub>	11	47	31.2	1.42
	Et <sub>2</sub> NH	12	36	14.9	1.39
11	—	25	8	7.0	1.58
	i-PrNH <sub>2</sub>	12	40	26.2	1.32
	Et <sub>2</sub> NH	23	41	20.7	1.30

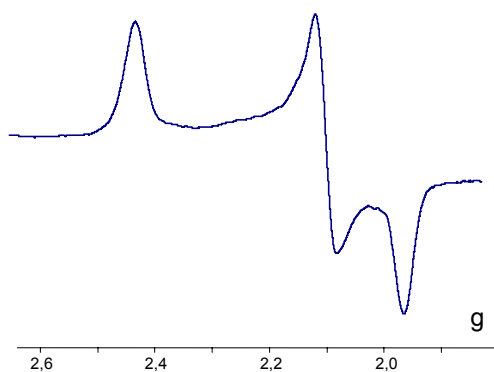
Из данных, приведенных в табл. 6 следует, что при использовании, например, комплекса 11 на основе 1,5-бис(дифенилфосфино)пентана образуется ПММА с чуть более низкими значениями коэффициента полидисперсности, чем в случае его аналога 2 с 1,4-бис(дифенилфосфино)бутаном. Таким образом, строение дифосфинового лиганда, а именно величина угла P–Ru–P оказывает влияние на стадию переноса атома галогена между металлакарборановым катализатором и макрорадикалом.

Таким образом, катализаторами контролируемой радикальной

полимеризации ММА выступают как парамагнитные рутенакарбораны **10-12**, так и их диамагнитный аналог **9**. Следует отметить, что комплекс **9** способен превращаться в соединение **10** по реакции с четыреххлористым углеродом (схема 1):



Для выяснения природы частиц, непосредственно ответственных за протекание полимеризации в присутствии диамагнитного комплекса **9**, было проведено изучение металлокомплекса, выделенного из декантата после высаживания полимера. Согласно проведенным методами ВЭЖХ и ЭПР исследованиям выделенное соединение оказалось комплексом **11**. Его анизотропный спектр (рис. 7) имеет сложную структуру, отвечающую орторомбической симметрии *g*-тензора. Значения *g*-фактора соответственно составляют  $g_1=2.425$ ;  $g_2=2.065$ ,  $g_3=1.959$ .



**Рис. 7.** Анизотропный ЭПР-спектр соединения **11**, зарегистрированный при 150 К в матрице толуол-хлористый метилен 1:1. Значения *g*-фактора:  $g_1=2.425$ ,  $g_2=2.065$ ,  $g_3=1.959$

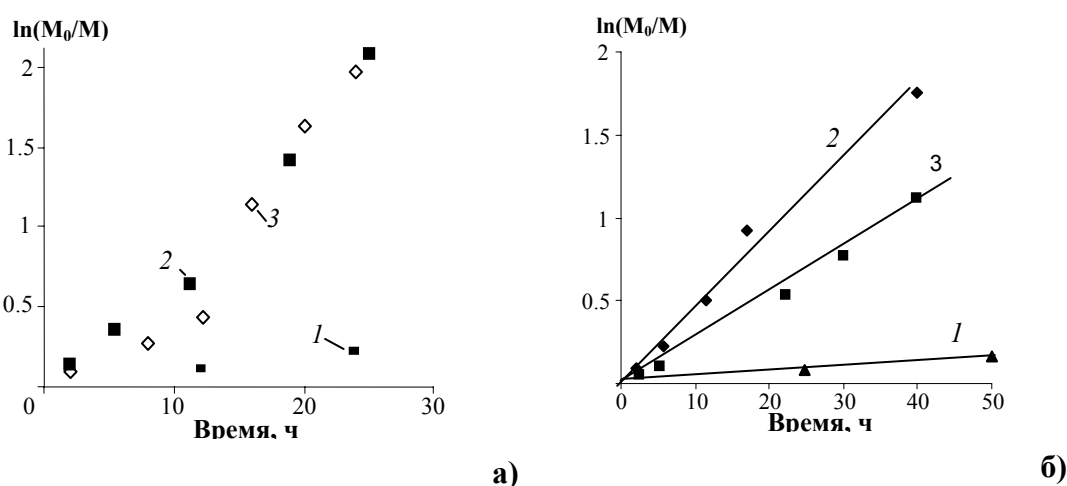
Комплекс **11** также был выделен после полимеризации ММА, протекающей в присутствии соединения **10**. Таким образом, логично предположить, что при протекании полимеризации на начальной стадии процесса под действием четыреххлористого углерода происходит превращение комплекса **9** в **10**, который в дальнейшем, отщепляя молекулу водорода, переходит в комплекс **11**. Именно рутенакарборан **11** катализирует контролируемую радикальную полимеризацию ММА.

Следует отметить более высокую устойчивость металлокарборанов с *орто*-фениленциклоборированным фрагментом по сравнению с их

аналогами, в которых такой мостик отсутствует. Соединения «мостикового» типа позволяют обеспечить лучший контроль процесса АТРР. Основываясь на полученных результатах, нами проведен сравнительный анализ парамагнитных металлокомплексов **10** и **11** на основе 1,5-бис(дифенилфосфино)пентана в процессах КРП.

### II.1 Каталитические системы на основе парамагнитных рутенакарборанов с 1,5-бис(дифенилфосфино)пентаном в контролируемой полимеризации метилметакрилата с участием аминов

Полимеризация ММА в присутствии каталитической системы (комплекс +  $\text{CCl}_4$  + амин) протекает без автоускорения до относительно глубоких конверсий мономера. В случае отсутствия алифатического амина в реакционной среде полимеризация ММА проходит очень медленно (рис.8), тогда как введение алифатических аминов позволяет существенно увеличить скорость протекания процесса.



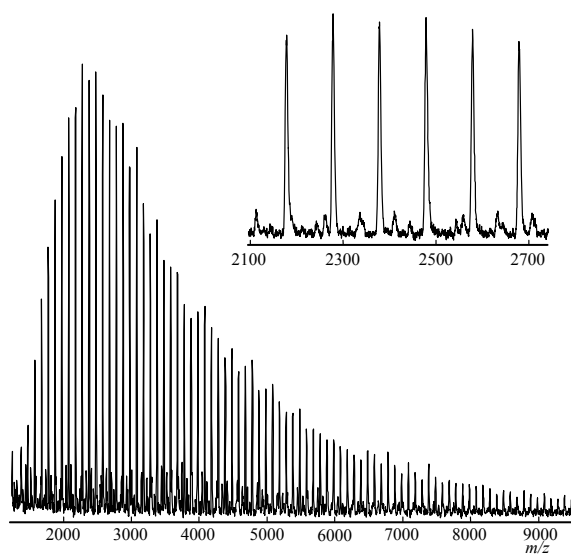
**Рис. 8.** Зависимость  $\ln([M]_0/[M])$  от времени в присутствии комплексов **10** (а) и **11** (б),  $[\text{металлокомплекс}]_0 = 0.01$  мол.%,  $[\text{амин}]_0 = 0.04$  мол.%,  $[\text{CCl}_4]_0 = 0.25$  мол.%. Амин: 1 – без амина, 2 – *i*-PrNH<sub>2</sub>, 3 – Et<sub>2</sub>NH. T=80°C.

Следует отметить различный характер кинетических зависимостей, характеризующих полимеризацию ММА с участием рутенакарборанов **10** и **11**. Так, в случае комплекса **11** с *орто*-фениленциклоборированным фрагментом наблюдаются линейные зависимости логарифма отношения начальной концентрации мономера к текущей  $\ln([M]_0/[M])$  от времени, свидетельствующие о постоянном числе активных центров в процессе синтеза полимеров. В то же время, для соединения **10** наблюдается отклонение зависимости между указанными выше параметрами от линейной.

По-видимому, данный факт обусловлен протеканием побочных процессов с участием металлокомплекса **10**, например, его превращением в соединение **11**, наблюдаемое в процессе реакции. Следует отметить, что высказанное предположение объясняет более высокие значения коэффициентов полидисперсности полимерных образцов, полученных при использовании комплекса **10** в качестве катализатора (см. табл. 6).

Полимеризации **ММА** как при использовании в качестве катализатора комплекса **10**, так и его *o*-фениленциклоборированного аналога **11** сопровождается линейным увеличением **ММ** с ростом конверсии мономера. Полученные экспериментальные значения  $M_n$  хорошо согласуются с теоретически рассчитанными, исходя из предположения, что одна молекула инициатора генерирует одну полимерную цепь. С ростом превращения мономера наблюдается сужение **ММР** синтезированных образцов, а коэффициенты полидисперсности имеют значения 1.3–1.5.

Проведенный анализ концевых групп полимера методом **МАЛДИ** масс-спектрометрии свидетельствует о протекании процесса по механизму **АТРР**. На спектре, представленном на рисунке **9**, видна одна серия пиков, отстающих друг от друга на 100 Да, что соответствует **ММ** одного звена **ММА**. При этом экспериментально полученные значения масс молекулярных ионов соответствуют



**Рис. 9.** Масс-спектр ПММА.  $[10]_0 = 0.01$  мол.%,  $[CCl_4]_0 = 0.25$  мол.%,  $[Et_2NH]_0 = 0.04$  мол.%.  $T=80^\circ C$

теоретически рассчитанным величинам, исходя из предположения, что макрокатион содержит трихлорметильную группу в начале цепи, атом хлора на ее конце и атом натрия, выступающий в роли ионизирующего агента.

Таким образом, изучаемые карборановые комплексы рутения способны выступать катализаторами как прямой **АТРР**, так и процесса с обратным переносом атома. Это обусловлено оригинальным строением используемых



катализаторов: наличием вакантного координационного места для присоединения атома галогена для протекания прямого процесса, с одной стороны, и присутствием в структуре металлокомплекса атома галогена, с другой. Уравнения реакций, описывающих вероятные схемы протекания обоих процессов, можно представить следующим образом (схема 2):

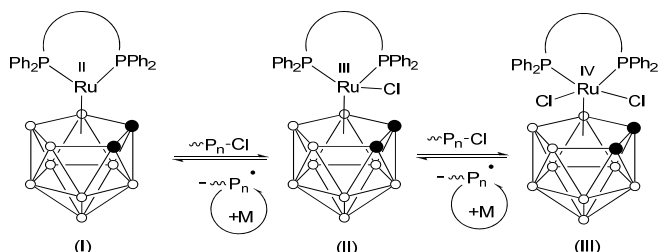


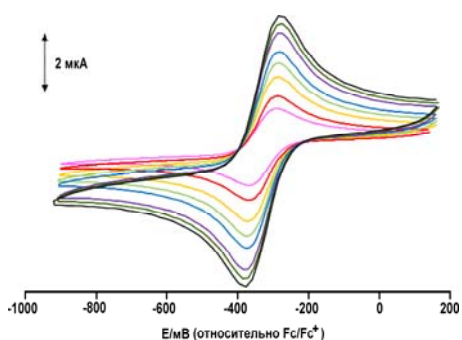
Схема 2

Важно отметить, что истинный механизм процесса может осложняться дополнительными взаимодействиями. Например, восстановительный переход Ru(II)→Ru(III) может протекать

и под действием амина за счет наличия неподеленной электронной пары у атома азота. Образовавшиеся при этом металлокомплексы взаимодействуют с галогенсодержащим инициатором более активно, чем исходные рутенакарбораны, что и приводит к увеличению скорости процесса.

### III. Карборановые комплексы рутения: взаимосвязь строения, электрохимических свойств и реакционной способности в катализе полимеризационных процессов

С целью установления зависимости между строением *клозо*-рутенакарборанов и их активностью в реакциях контролируемой радикальной полимеризации MMA, было проведено электрохимическое исследование комплексов рутения методом циклической вольтамперометрии.



**Рис. 10.** Вольтамперограммы комплекса **2** в 0.5 М растворе Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в ClCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Cl, зарегистрированные на дисковом Pt-электроде. Электрод сравнения - Ag/AgCl электрод.

Эксперименты показали, что для всех комплексов наблюдается обратимый окислительно-восстановительный переход при значении потенциала в диапазоне от -500 до -200 мВ относительно ферроцена как внутреннего стандарта (при скоростях сканирования: от 50 до 800 мВ/с).

На рисунке **10** в качестве примера приведены вольтамперограммы, зарегистрированные для комплекса **2**. Вольтамперограммы имеют

типичную для обратимых процессов форму, и удовлетворяют критериям, предъявляемым к Нернстовским системам: значение электродного потенциала не зависит от скорости развертки. Следует отметить, что при скорости изменения потенциала равной 100 мВ/с разность между потенциалами окисления и восстановления составляет 82 мВ, что близко к такому значению для ферроцена, выбранного в качестве внутреннего стандарта (78 мВ).

Полученные значения окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП) рутенакарборанов 1-4, 6-12 относительно ферроцена приведены в таблице 7.

Таблица 7.

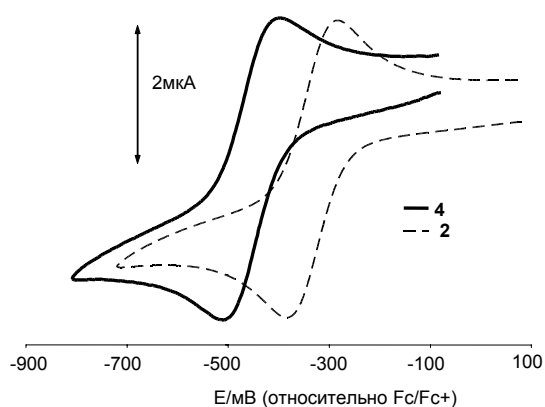
Результаты электрохимических исследований карборановых комплексов рутения, значений «угла укуса» дифосфинового лиганда, определенных методом РСА и эффективностью применения в катализе полимеризации ММА

Комплекс	$E^0$ , мВ	$\Delta E$ , мВ	«Угол укуса» дифосфина	Время, ч	P, %	$M_n$	$M_w/M_n$
1	-283	80	92.06	80	67	18 800	1.17
2	-335	82	92.28	80	58	15 700	1.15
3	-396	88	91.25	80	62	14 700	1.16
4	-456	89	91.10	80	53	23 000	1.36
6	-337	75	82.03	100	29	9 000	1.30
7	-302	83	-	100	32	16 400	1.42
8	-338	82	-	100	34	9 800	1.23
9	-221	65	-	80	97	24 300	1.22
10	-228	71	94.42	80	98	25 100	1.19
11	-295	82	94.73	80	82	20 300	1.16
12	-300	88	95.77	80	20	5 800	1.20

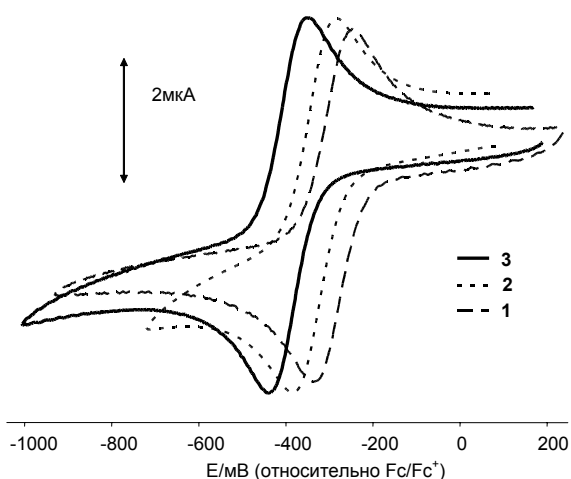
При анализе результатов вольтамперометрических исследований возникает вопрос: какому переходу Ru(II)→Ru(III) или Ru(III)→Ru(IV) соответствуют зарегистрированные значения электродных потенциалов? Судя по начальному значению окислительно-восстановительного потенциала системы, в данном случае наблюдается именно переход Ru(II)→Ru(III), а зарегистрированные переходы соответствуют обратимому восстановлению парамагнитных рутенакарборанов.

Проведенные исследования дают возможность выявить важные закономерности между строением *клозо*-рутенакарборанов и величиной электродного потенциала ( $E^0$ ). Например, сравнение значений  $E^0$  комплексов

с незамещенным и замещенным по углеродным атомам карборановым лигандом, однозначно свидетельствует о том, что присутствие в молекуле метильных заместителей приводит к уменьшению потенциала (рис. 11).



**Рис. 11.** Вольтамперограммы комплексов **4** и **2**, в 0.5 М растворе  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  в  $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ , зарегистрированные на дисковом Pt-электрод. Электрод сравнения - Ag/AgCl электрод. Скорость развертки потенциала  $100 \text{ мВс}^{-1}$ .



**Рис. 12.** ЦВА кривые комплексов **4**, **7**, **9** в 0.5 М растворе  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  в  $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ , зарегистрированные на дисковом Pt-электрод. Электрод сравнения - Ag/AgCl электрод. Скорость развертки потенциала  $100 \text{ мВс}^{-1}$ .

Данная тенденция наблюдается для комплексов с 1,4-бис(дифенилфосфино)бутаном (соединения **4** и **2**). Наблюдаемый сдвиг экспериментально подтверждает, что метильные группы в карборановом лиганде обладают донирующим эффектом, а их введение в металлкарборан повышает электронную плотность на атоме металла.

Наличие *o*-фениленциклоборированных мостиков оказывает влияние на распределение электронной плотности в комплексах. Циклическая вольтамперометрия позволяет количественно оценить этот эффект. Результаты полученные для парамагнитных комплексов с 1,4-бис(дифенилфосфино)бутаном (**1**, **2**, **3**) свидетельствует о том, что появление ковалентного связывания между дифосфиновым и карборановым лигандами в комплексах приводит к последовательному сдвигу их ОВП в отрицательную область (рис. 12). Аналогичные закономерности наблюдаются для комплексов с 1,3-бис(дифенилфосфино)пропаном (**7**, **8**) и 1,5-бис(дифенилфосфино)пентаном (**10**, **11**, **12**). Таким образом, наличие в молекуле рутенакарборана *o*-фениленциклоборированного фрагмента приводит к снижению  $E^0$  (Таб. 7).

Уменьшение электродного потенциала свидетельствует о возрастании электронной плотности на атоме металла.

Результаты вольтамперометрических исследований позволяют сделать вывод и о влиянии длины полиметиленового фрагмента дифосфинового лиганда на величину ОВП. Проведенные измерения показали, что увеличение длины метиленового мостика в дифосфине приводит к росту величины электродного потенциала. Данная тенденция наблюдается как для комплексов **1**, **6**, **7**, **10**, так и для их производных с *орто*-фениленциклоборированным фрагментом **2**, **8**, **11**.

### **III.1 Корреляции между строением, значением потенциала и контролем над молекулярно-массовым распределением синтезированных полимеров**

Анализ полученных данных (табл. 7) позволяет проследить зависимость между строением катализатора и степенью контроля над процессом полимеризации. Так, полимеры, полученные в присутствии диамагнитного комплекса **9**, характеризуются более широким ММР по сравнению с образцами, синтезированными под действием его парамагнитного аналога **10**, хотя их величины потенциалов окисления практически совпадают. По-видимому, различие в степени контроля обусловлено протеканием в случае диамагнитного комплекса **9** побочных реакций, связанных с отрывом терминального гидридного атома водорода от атома рутения и образованием парамагнитных соединений.

При использовании комплексов **1**, **6**, **7**, **10** и **2**, **8**, **11** в качестве катализаторов наблюдается последовательное увеличение степени превращения мономера ММА за заданное время с ростом числа метиленовых групп в цепи дифосфинового лиганда. При этом, однако, возрастает и потенциал окисления исследуемых катализаторов. Данная закономерность кажется несколько нелогичной, поскольку увеличение потенциала окисления должно приводить к осложнению присоединения атома галогена и, как следствие, к снижению скорости полимеризации. Однако необходимо учитывать, что в случае одноэлектронного окисления в электрохимической ячейке стерические факторы не играют существенной роли, тогда как взаимодействие металлокомплекса с инициатором или растущим радикалом

зависит в значительной степени от пространственных затруднений. Присутствие в молекуле «длинноцепочечного» дифосфина ( $n \geq 4$ ) приводит к увеличению валентного угла P-Ru-P (табл. 7), что делает атом металла менее экранированным и доступным для реакции с цепью растущего полимера.

Несмотря на донирующее влияние метильных заместителей (соединение 4), приводящее к сильному снижению потенциала окисления, наибольшая степень контроля полимеризации наблюдается в случае незамещенных *клозо*-рутенакарборанов. Очевидно, что объемные метильные заместители создают дополнительные стерические затруднения для обратимого переноса атома между растущим макрорадикалом и катализатором.

#### **IV. Контролируемый синтез функциональных полимеров и полимерных композиций под действием каталитических систем на основе рутенакарборанов**

Синтез функциональных полимеров является одним из ключевых направлений развития полимеризации в режиме «живых» цепей в последние годы. Особое место занимают высокомолекулярные соединения, успешно используемые в микролитографии в качестве резистов для формирования изображения на полупроводниковой пластине. В этой связи представляло несомненный интерес провести синтез и анализ физико-химических свойств блок-сополимеров на основе ПММА, синтезированного в присутствии разработанной нами каталитической системы «**комплекс 2 + i-PrNH<sub>2</sub>**».

От химического строения мономера зависят не только литографические свойства резиста, но и механизм получения изображения. Так, для получения химически усиленного резиста с высокой чувствительностью, используют мономеры, способные к кислотному гидролизу. В качестве таких мономеров были выбраны ИБМА и ТБМА. Нами был проведен постадийный синтез ди- и три-*б*-сополимеров в присутствии каталитической системы – «**комплекс 2 + i-PrNH<sub>2</sub>**» (Табл. 8). Для синтеза указанных ди-*б*-сополимеров в качестве макроинициатора был взят синтезированный на аналогичной каталитической системе ПММА ( $M_n = 19\ 700$ ,  $M_w/M_n = 1.45$ ), содержащий атом хлора на конце полимерной цепи.

Таблица 8.

Данные о синтезе блок-сополимеров в присутствии каталитической системы «рутенакарборан 2 + изопропиламин» и их молекулярно-массовых характеристиках.  $[амин]_0=0.04$  мол.%;  $[2]_0=0.01$  мол.%.  $T = 80^\circ C$ .

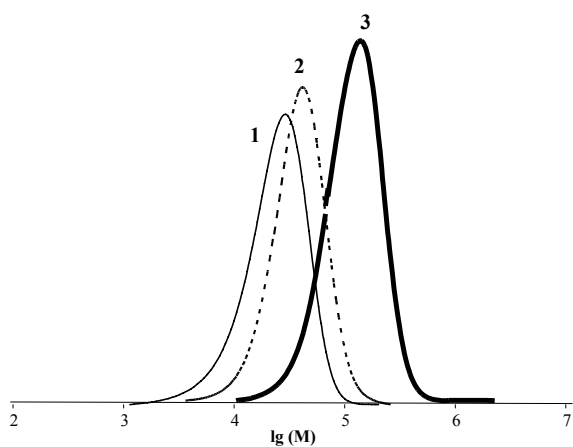
Полимер	P, %	Время, мин	$M_n$	$M_w/M_n$
*ПММА- $\delta$ -ПИБМА	7.2	20	33100	1.33
	15.2	40	35500	1.33
	16.8	50	38900	1.49
	37.4	60	83100	1.50
*ПММА- $\delta$ - ПТБМА	8	60	29300	1.40
	19.7	120	37100	1.41
	72.6	180	89300	1.51
**ПММА- $\delta$ -ПИБМА- $\delta$ - ПТБМА	6.1	150	61100	1.49
	30.5	300	107600	1.48
	49	360	121700	1.53

\*  $n(ПММА): n(ИБМА/ТБМА) = 1:300$ .

\*\*  $n(ПММА-блок-ПИБМА)/n(ТБМА) = 1:3000$ .

В случае блок-сополимеризации с ИБМА на первой стадии был получен сополимер (ПММА- $\delta$ -ПИБМА) с  $M_n = 33100$  и  $M_w/M_n = 1.33$  (при 7.2 %-ой прививке ИБМА). Отметим, что образовавшийся ди- $\delta$ -сополимер

характеризуется унимодальным ММР и не содержал остатков исходного макроинициатора в своем составе (рис. 13).



**Рис. 13.** Кривые ММР исходного макроинициатора ПММА (1), ПММА- $\delta$ -ПИБМА (2) и ПММА- $\delta$ -ПИБМА- $\delta$ -ПТБМА (3).  $[i-PrNH_2]_0=0.04$  мол.%;  $[2]_0=0.01$  мол.%.  $T=80^\circ C$ .

Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что коэффициенты полидисперсности для всех блок-сополимеров имеют значения на уровне или заметно ниже по сравнению с коэффициентом полидисперсности исходного ПММА, а на максимальных конверсиях

наблюдается уширение ММР. Вероятно, это объясняется образованием на конечном этапе процесса побочных продуктов – «мертвых» цепей гомополимера.

На втором этапе полученный ПММА- $\delta$ -ПИБМА ( $M_n = 35500$  и  $M_w/M_n = 1.33$ ) использовали в качестве нового макроинициатора для блок-

сополимеризации с ТБМА в аналогичных условиях. В результате удалось синтезировать тройной блок-сополимер **ПММА - б - ПИБМА - б - ПТБМА** со значениями  $M_n = 107600$  и  $M_w/M_n = 1.48$  при конверсии ТБМА в 31%. Полученный полимер также характеризуется унимодальным ММР и не содержит остатков исходного макроинициатора (рис. 13).

Таким образом, предложенная нами каталитическая система «**комплекс 2 + i-PrNH<sub>2</sub>**» оказалась эффективной для синтеза двойных и тройных блок-сополимеров с достаточно хорошими молекулярно-массовыми характеристикам.

Синтезированный в процессе исследований **ПММА - б - ПИБМА - б - ПТБМА** был опробован в качестве основы для фоторезистивного материала. Низкая полярность полученного образца не позволила использовать его в исходном виде. С целью повышения полярности полимера тройной блок был подвергнут частичному гидролизу раствором соляной кислоты в среде диоксана. На основании модифицированного образца была приготовлена фоторезистивная композиция с использованием в качестве фотогенератора кислоты трифенилсульфоний трифлата. Экспозиция приготовленного фоторезиста и последующее проявление в водно-щелочном растворителе (тетраметиламмоний гидроксид) показало, что химически усиленный резист на основе **ПММА - б - ПИБМА - б - ПТБМА** обладает большей чувствительностью к электронному лучу по сравнению с резистами деструктивного типа (на основе ПММА). Таким образом, подобные резисты представляют несомненный интерес для микролитографии и в перспективе могут найти практическое применение в данной области.

### **Выводы**

1. Синтезирована серия новых диамагнитных и парамагнитных комплексов рутения с  $\{C_2V_9\}$ -орто-карболлильным лигандом и «длинноцепочечными» хелатными дифосфинами, а также изучена их каталитическая активность в контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата.

2. Экспериментально установлено, что каталитические системы на основе карборановых комплексов рутения с дифосфиновыми лигандами в

сочетании с органическими галогенпроизводными способны эффективно инициировать процессы контролируемого синтеза полимеров на основе (мет)акриловых мономеров. При этом парамагнитные (17-электронные) клозо-комплексы рутения являются эффективными катализаторами радикальной полимеризации в режиме «живых» цепей даже при низких концентрациях (на уровне 0.01 мол. %, 100 ppm).

3. Показано, что введение добавок аминов в полимеризат приводит к возрастанию скорости процесса полимеризации на 1-2 порядка при сохранении контроля над стадией роста цепи в сравнительно мягких температурных условиях, соответствующих режимам промышленного синтеза макромолекул.

4. Выявлено, что увеличение длины метиленового мостика в дифосфиновом лиганде, а также наличие орто-фениленциклоборированной связи способствуют улучшению контроля над процессом полимеризации метилметакрилата.

5. С помощью метода циклической вольтамперометрии установлена корреляция между строением клозо-рутенакарборанов и их способностью эффективно катализировать реакцию радикальной полимеризации метилметакрилата в контролируемом режиме. В частности, в ходе проведенных исследований показано, что парамагнитные комплексы рутения клозо-строения характеризуются обратимыми переходами  $Ru(II) \rightarrow Ru(III)$ .

6. С использованием каталитических систем на основе карборановых комплексов рутения разработаны методы получения тройных блок-сополимеров на основе метакриловых мономеров. Синтезированные три-блок-сополимеры могут быть использованы в качестве основы для создания фоторезистивных композиций.

#### **Основные публикации по теме диссертации:**

1. Гришин И.Д., Тюрмина Е.С., Дьячихин Д.И., Перегудова С.М., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф. Карборановые комплексы рутения: взаимосвязь строения, электрохимических свойств и реакционной способности в катализе полимеризационных процессов // **Известия Академии наук. Серия химическая.** – 2013. – Т.62. – №3. – С.691– 698.

2. Гришин И.Д., Тюрмина Е.С., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф. Контролируемый синтез полиметилметакрилата, катализируемый 17-



электронными рутенакарборанами и алифатическими аминами // **Высокомолекулярные соединения.** - 2012. - Т.54В. - №8. - С.1304-1313.

3. Grishin I. D., Dyachihin D.I., Turmina E. S., Dolgushin F.M., Smolyakov A.F., Piskunov A.V., Chizhevsky I.T., Grishin D.F. Mononuclear closo-ruthenacarborane complexes containing a rare eight-membered metal-diphosphine ring // **Journal of Organometallic Chemistry.** - 2012. - V.721-722. - P.113-118.

4. Гришин И.Д., Тюрмина Е.С., Дьячихин Д.И., Виноградов Д.С., Пискунов А.В., Смоляков А.Ф., Долгушин Ф.М., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф. Эффективные каталитические системы на основе парамагнитных *клозо* – рутенакарборанов для контролируемого синтеза полимеров // **Известия Академии наук. Серия химическая.** – 2011. – № 11. – С. 2328 – 2336.

5. Turmina E., Grishin I., Dyatchihi D., Dolgushin F., Smolyakov A., Piskunov A., Chizhevsky I., Grishin D. Synthesis of novel paramagnetic closo-ruthenacarboranes- a perfect catalysts for controlled radical polymerization // **Abstracts of Intern. Conf. "Topical problems of organometallic and coordination chemistry". Nizhny Novgorod. 2010. P. 26.**

6. Тюрмина Е.С., Гришин И.Д. Влияние алифатических аминов на полимеризацию метилметакрилата в присутствии систем на основе рутенакарборанов // **Тезисы докладов XVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» Секция “Химия”. Москва. 2011. С.112.**

7. Grishin I., Turmina E., Chizhevsky I., Grishin D. Effective catalytic systems for Atom Transfer Radical Polymerization based on the carborane complexes of Ruthenium // **Proceedings of the European Polymer Congress 2011. Granada, Spain. 2011. P.178.**

8. Grishin I., Turmina E., D'yachihin D., Chizhevsky I., Grishin D. Atom transfer radical polymerization of vinyl monomers by novel paramagnetic ruthenacarboranes // **Book of Abstracts of XIX EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry. Toluose, France. 2011. OC82.**

9. Тюрмина Е.С., Гришин И.Д., Гришин Д.Ф. Влияние алифатических аминов на полимеризацию метилметакрилата в присутствии систем на основе рутенакарборанов // **Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград. 2011. Т. 1. С. 403.**

10. Тюрмина Е.С., Гришин И.Д. Контролируемый синтез полимеров под действием систем на основе карборановых комплексов рутения // **Тез. докл. Всерос. конференции «Современные проблемы и инновационные перспективы развития химии высокомолекулярных соединений. Уфа. 2012. С.30-31.**

11. Grishin I.D., Turmina E.S., Chizhevsky I.T., Grishin D.F. Catalyst economy ATRP of vinyl monomers in the presence of ruthenium carborane complexes // **Book of Abstracts of Open Ukrainian Conference on Chemistry of High-Molecular Compounds. Kiev. 2012. P. 16.**

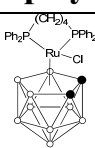
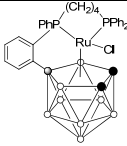
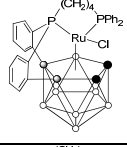
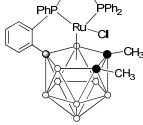
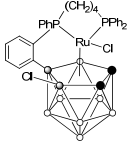
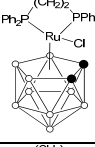
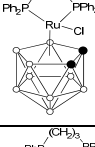
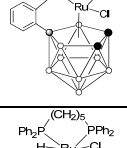
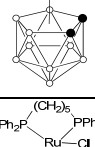
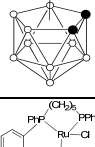

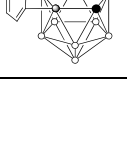
12. Grishin I.D., Turmina E.S. Catalytic systems based on ruthenacarboranes in controlled synthesis of macromolecules // **Book of abstracts of International symposium “Modern trends in organometallic chemistry and catalysis”.**

**Moscow. 2013. P. 94.**

**13. Тюрмина Е.С., Гришин И.Д. Амины как активаторы полимеризации виниловых мономеров в присутствии систем на основе рутенакарборанов // Тезисы докладов 8-й Санкт-Петербургской конференции молодых ученых. Санкт-Петербург. 2012. с.23.**

**14. E. Turmina, N. Kiseleva, I. Grishin, D. Grishin. Catalytic systems based on ruthenacarboranes in the controlled synthesis of perspective polymer materials // Book of abstracts of International Youth School-Conference on Organometallic and Coordination Chemistry. Nizhny Novgorod, Russia. 2013. P91.**

**Структуры используемых в работе соединений рутения и их названия в соответствии с рекомендациями Американского химического общества по номенклатуре полиэдрических гидридов бора**

№	Формула	Название
1		3,3-(1',4'-бис(дифенилфосфино)бутан)-3-хлор-3,1,2-кклозо-дикарболлилрутений
2		3,3-[(1',1'-дифенил-6'-фенил – 6'-(6',8'-μ-(о-фенилен)))-1',6'-дифосфогексан]-3-хлор-3,1,2-кклозо-дикарболлилрутений
3		3,3-[(1',1'-дифенил-6'-(6',7- μ-(о-фенилен)) – 6'-(6',8-μ-(о-фенилен)))-1',6'-дифосфогексан]-3-хлор-3,1,2-кклозо-дикарболлилрутений
4		1,2-диметил-3,3-[(1',1'-дифенил-6'-фенил – 6'-(6',8'-μ-(о-фенилен)))-1',6'-дифосфогексан]-3-хлор-3,1,2-кклозо-дикарболлилрутений
5		3,3-[(1',1'-дифенил-6'-фенил – 6'-(6',8'-μ-(о-фенилен)))-1',6'-дифосфогексан]-3,7-дихлор-3,1,2-кклозо-дикарболлилрутений
6		3,3-(1',2'-бис(дифенилфосфино)этан)-3-хлор-3,1,2-кклозо-дикарболлилрутений
7		3,3-(1',3'-бис(дифенилфосфино)пропан)-3-хлор-3,1,2-кклозо-дикарболлилрутений
8		3,3-[(1',1'-дифенил-5'-фенил – 5'-(5',8-μ-(о-фенилен)))-1',5'-дифосфопентан]-3-хлор-3,1,2-кклозо-дикарболлилрутений
9		3,3-(1',5'-бис(дифенилфосфино)пентан)-3-гидридо-3-хлор-3,1,2-кклозо-дикарболлилрутений
10		3,3-(1',5'-бис(дифенилфосфино)пентан)-3-хлор-3,1,2-кклозо-дикарболлилрутений
11		3,3-[(1',1'-дифенил-7'-фенил – 7'-(7',8-μ-(о-фенилен)))-1',7'-дифосфагептан]-3-хлор-3,1,2-кклозо-дикарболлилрутений
12		3,3-[(1',1'-дифенил-7'-(7',7- μ-(о-фенилен)) – 7'-(7',8-μ-(о-фенилен)))-1',7'-дифосфогептан]-3-хлор-3,1,2-кклозо-дикарболлилрутений