

**Синтез новых полимеров 5-толуолсульфонил- и
5-метилсульфонилциклооктена и их сополимеров с циклооктеном**

© 2023 г. О. А. Аджиева^a, А. В. Роевко^a, Ю. И. Денисова^{a,*},

Г. А. Шандрюк^a, Я. В. Кудрявцев^{a,b}

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский пр., 29

^b *ESPCI Paris, PSL Research University*

Paris, 75005 France

**e-mail: denisova@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 10.11.2023 г.

После переработки 29.11.2023 г.

Принята в печать 10.12.2023 г.

Работа посвящена развитию методов синтеза новых функциональных полимеров на основе циклооктена. Получены новые мономеры, содержащие в положении 5 толуолсульфонильную (тозил) либо метилсульфонильную (мезил) группу, которые легко вступают в реакцию бимолекулярного нуклеофильного замещения. Метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла в присутствии катализаторов Граббса синтезированы и охарактеризованы методами ЯМР, ГПХ и ДСК новые гомополимеры поли(5-толуолсульфонилциклооктен) и поли(5-метилсульфонилциклооктен). С помощью межцепного обмена по реакции кросс-метатезиса между полициклооктеном и поли(5-толуолсульфонилциклооктен) получены мультиблок-сополимеры с изолированными функциональными группами, а метатезисной сополимеризацией циклооктена и 5-толуолсульфонил- или 5-метилсульфонилциклооктена – статистические сополимеры. Разработана и апробирована методика прививки этиленгликоля и его монозамещенных производных на поли(5-толуолсульфонилциклооктен) и поли(5-метилсульфонилциклооктен). В ходе такой модификации достигается невысокая степень прививки из-за конкурирующей реакции отрыва тозилых и мезильных функциональных групп, приводящей к образованию дополнительных двойных углеродных связей в основной цепи полимера.

ВВЕДЕНИЕ

Модификация полимеров – достаточно простой и эффективный способ улучшения их характеристик, таких как адгезия, ударная вязкость, совместимость, реологические характеристики и амфифильность [1, 2]. В зависимости от химической природы объекта модификации могут быть использованы ее различные варианты, например функционализация исходного мономера, сополимеризация двух и более мономеров, а также полимераналогичные превращения и межцепные макромолекулярные реакции.

Полиоктенамер, или полициклооктен (ПЦО), представляет собой ненасыщенный аналог полиэтилена, выпускаемый под торговой маркой “Vestenamer”. Благодаря хорошей пластифицирующей способности он используется главным образом в смесях с другими карбоцепными полимерами при создании технической продукции – шлангов, уплотнителей, прокладок и т.п., а также в качестве модификатора асфальта [3].

Наличие ненасыщенных связей $C=C$ в основной цепи ПЦО позволяет также получать на его основе широкий ряд мультиблок-сополимеров с использованием межцепного обмена по механизму кросс-метатезиса. Разработанный нами подход открывает перспективы синтеза статистических мультиблок-сополимеров с регулируемой степенью блочности из гомополимеров [4–7] или непосредственно из мономеров [8], что часто недоступно с помощью иных методов. Впоследствии можно модифицировать

ненасыщенные связи $C=C$ в цепи ПЦО либо его сополимеров путем гидрирования [5, 9, 10], эпоксидирования, дифторциклопропанирования и т.д., таким образом придавая полимерам необходимые функциональные характеристики [6, 11, 12].

Сополимеризация циклооктена также может быть использована для внедрения в цепь ПЦО функциональных блоков с возможностью получения сополимеров различной архитектуры: блочных, случайных, чередующихся, градиентных и т.д. Однако такой подход достаточно сложен и часто ограничен различиями в полимеризационной активности мономеров [13].

Введение функциональных групп (например, сложных эфиров, галогенов, спиртов) [7, 14] в звено циклоолефина позволяет направленно регулировать амфифильные свойства полимеров на его основе. Такой заместитель может улучшить смачиваемость полиолефинов, их окрашиваемость, адгезию. Используется также прививка полимеров типа ПЭГ, обладающих гидрофильными или амфифильными свойствами, что позволяет применять привитые сополимеры в медицинской и косметической отраслях [15].

Однако введение объемного ПЭГ-заместителя как в исходный циклооктен (ЦО), так и в полимер – непростая задача из-за высокого содержания кислорода в цепи ПЭГ и размера функциональной группы в целом, затрудняющего дальнейшую модификацию сополимера [14, 16]. Сополимеры на основе циклооктена и циклооктена с ПЭГ-заместителями получали только сометатезисом мономеров или их последовательной

полимеризацией [16–20]. Выход такой реакции обычно невысок, при этом содержание замещенного ЦО в сополимере всегда ниже, чем в исходной смеси мономеров, что усложняет контроль за составом цепи.

Решением данной задачи может стать разработка подхода, включающего комбинацию методов полимераналогичных и межцепных превращений в полимере. Основной этап – введение функциональных групп в мономер, не оказывающих негативного влияния на полимеризацию и в то же время способных в дальнейшем вступать в реакции замещения. Функциональные заместители ряда сульфонов считаются отличными и наиболее универсальными уходящими группами в реакциях нуклеофильного замещения [21, 22], при помощи которых можно вводить разнообразные функциональные группы не только в низкомолекулярные продукты, но и проводить модификацию полимерных поверхностей [23].

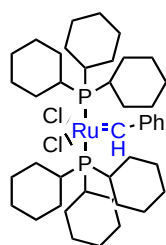
Цель настоящей работы – синтез новых функциональных гомополимеров ЦО, модифицированных сульфонатными группами, изучение их физико-химических свойств и способности к постмодификации путем этерификации монозамещенными этиленгликолями. Кроме того, была исследована реакция макромолекулярного кросс-метатезиса ПЦО с его замещенными аналогами и синтезирован ряд новых сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

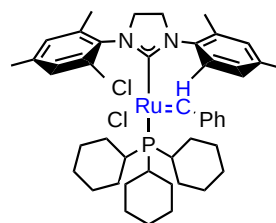
Методы анализа

Все опыты с соединениями, чувствительными к воздуху и влаге, проводили на стандартной вакуумной установке и линии Шленка в атмосфере аргона с использованием абсолютированных растворителей. Циклооктадиен (“Aldrich”), хлороформ и ТГФ (“Химмед”) абсолютировали над CaH_2 . Тозилхлорид, мезилхлорид, ацетилхлорид (“Acros Organics”), алкилфенилполиэтиленгликоль (**Тритон**, “Triton X-100”, “Fluka”), этиленгликоль (ЭГ), моноэтиловый эфир триэтиленгликоля (“Macklin”, Китай), пиридин и триэтиламин использовали без дополнительной очистки.

Ингибитор окисления 2,2'-метилден-бис-(6-*tert*-бутил-4-метилфенол) (“Aldrich”) также использовали без дополнительной очистки. Катализаторы Граббса первого (Г-1) и второго (Г-2) поколения (“Aldrich”) применяли без очистки в виде 0.002–0.022 М растворов в абсолютированном хлороформе.



Г-1



Г-2

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ регистрировали на спектрометрах “Avance 500” и “AvanceIII HD” (“Bruker”) с рабочей частотой 500.13/125.77 и 400/100 МГц соответственно. Параметры съемки спектров ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 30° импульс (3 мкс), время сбора данных 1.3 с, релаксационная задержка 1.4 с, размер фиды 64 К, размер реального спектра 32 К. Химические сдвиги определяли для спектров ЯМР ^1H относительно остаточного сигнала растворителя (7.28 м.д.), для спектров ЯМР ^{13}C – относительно CDCl_3

(77.23 м.д.). По данным ЯМР ^{13}C оценивали состав сополимеров и доли диад различного типа в них.

Молекулярно-массовые характеристики находили методом ГПХ на жидкостном хроматографе “Waters” с рефрактометрическим детектором и колонкой “Waters Styragel HR 5E” (1–5 мкм, $7.8 \times 300 \text{ мм}^2$). Элюентом служил ТГФ, скорость подачи элюента 1 мл/мин, концентрация образца 1 мг/мл, объем пробы 100 мкл, температура 40 °С. Калибровку прибора выполняли по ПС-стандартам (“Polymer Labs”).

Термические свойства исследовали методом ДСК в калориметре “DSC823e” (“Mettler Toledo”). Нагревание и охлаждение образцов осуществляли со скоростью 10 град/мин в атмосфере аргона со скоростью потока 70 мл/мин в диапазоне температур от –100 до +150 °С. Результаты измерений обрабатывали с помощью сервисной программы STARe, поставляемой в комплекте с прибором. Точность измерения температуры $\pm 0.3 \text{ К}$, энтальпии $\pm 1 \text{ Дж/г}$.

ИК-спектры записывали на ИК-спектрометре “Bruker IFS 66v/S” в режиме пропускания в диапазоне $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ (50 сканирований, разрешение 2 см^{-1}) при комнатной температуре. Для обработки экспериментальных данных использовали пакет программ “Bruker OPUS-7”.

Поверхностные характеристики определяли методом сидячей капли. Пленки полимеров наносили из 1%-ного раствора на кремниевые пластины по технологии spin-coating, краевой угол смачивания θ регистрировали с помощью цифрового микроскопа “DigiMicro Mini”. Погрешность измерений

$\pm 2^\circ$. Толщина пленок составляет 50-100 нм. На регулируемый столик помещали пластинку с нанесенной полимерной пленкой. Шприцом отбирали 3 мкл дистиллированной воды и капали на образец. Величину угла рассчитывали по уравнению $\frac{\theta}{2} = \tan^{-1}\left(\frac{h}{d}\right)$, где h – высота капли, d – ее диаметр.

Синтез мономеров

Целевые мономеры – 5-толуолсульфонилциклооктен (**ЦОТs**) и 5-метилсульфонилциклооктен (**ЦОМs**) получали из 5-гидроксициклооктена-1 [24], который синтезировали согласно методике [5]. В колбе с хлоркальциевой трубкой готовили раствор пиридина (170 мл) с хлороформом (170 мл) и приливали 10 г ГЦО (1 экв.). Колбу охлаждали до 0°C и медленно добавляли 3 экв. TsCl/MsCl. Через 5 дней перемешивания при комнатной температуре раствор промывали 6М HCl (pH 4–5), раствором соды и дистиллированной водой, после чего трижды экстрагировали этилацетатом. Органический слой сушили над Na_2SO_4 и концентрировали на вакуумно-ротаторном испарителе. Полученный мономер ЦОТs (ЦОМs) трижды очищали на колонке (элюент для ЦОТs петролейный эфир : этилацетат = 2 : 1, для ЦОМs петролейный эфир : этилацетат = 1 : 1). Выход составил 19.6 г (88.5%) и 12.7 г (65%) для ЦОТs и ЦОМs соответственно.

ЦОТs: ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.77, 7.75 (2H, $\text{HC}^{\text{бенз.кольцо}}$), 7.32, 7.30 (2H, $\text{HC}^{\text{бенз.кольцо}}$), 5.57 (2H, $\text{HC}=\text{CH}$), 4.57 (1H, $\text{HC}^5\text{--OTs}$), 2.43 (3H,

CH₃), 2.33–2.24 (1H, CH₂), 2.14–1.96 (3H, CH₂), 1.89–1.81 (3H, CH₂), 1.75–1.66 (1H, CH₂), 1.61–1.54 (1H, CH₂), 1.32–1.22 (1H, CH₂).

ЦОМs: ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 5.65 (2H, C=C), 4.79 (1H, HC⁵–OMs), 2.97 (3H, CH₃), 2.38 (1H, CH₂), 2.24–1.92 (6H, CH₂), 1.75 (2H, CH₂), 1.55 (1H, CH₂).

Синтез монозамещенных этиленгликолей

2-гидроксиэтил-4-метилбензолсульфонат (ЭГ-Ts) получали взаимодействием предварительно перегнанного ЭГ с тозилхлоридом в присутствии триэтиламина [25]. 2-гидроксиэтилацетат (ЭГ-Ac) синтезировали по методике [26] из этиленгликоля с ацетилхлоридом в диоксане. 2-(третилокси)этан-1-ол (ЭГ-Tr) получали согласно работе [27] из ЭГ и тритилхлорида в пиридине. Все монозамещенные этиленгликоли охарактеризовывали с помощью ЯМР, спектры соответствовали литературным данным.

Синтез гомополимеров

Методика представлена для синтеза поли(5-толуолсульфонилциклооктена) (ПЦОTs), полученного в присутствии катализатора Г-1.

В двугорлую колбу загружали катализатор Г-1 (0.0055 г, 0.0067 ммоль) и абсолютированный хлороформ (0.1 мл). Затем при постоянном перемешивании к катализатору добавляли раствор мономера ЦОTs (0.62 мл,

0.0018 моля) в хлороформе. Реакцию останавливали через 24 ч добавлением винилэтилового эфира (0.2 мл), далее добавляли ингибитор окисления и хлороформ (2 мл) и перемешивали в течение 30 мин. ПЦОТs выделяли осаждением в этанол, сушили при пониженном давлении до постоянной массы. Выход ПЦОТs составил 98% (0.43 г).

ПЦОТs. ЯМР ^1H (600, МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.78–7.76 (2H, C^{9-14}), 7.33–7.31 (2H, C^{9-14}), 5.21–5.20 (2H, $\text{HC}=\text{CH}$), 4.56 (1H, HC^5-O), 2.43 (3H, CH_3), 1.9–1.85 (4H, CH_2), 1.6–1.54 (4H, CH_2), 1.31–1.21 (2H, CH_2).

ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 144.57, 134.75 ($\text{C}^{9,12}$), 130.57, 130.14, 129.73, 129.64, 129.28, 128.76 ($\text{HC}=\text{CH}$), 129.84, 127.79, ($\text{C}^{10,11,13,14}$), 83.84, 83.72, 83.68, 83.64 (HC^5-O), 34.10, 34.22, 34.12, 34.04, 33.72 (CH_2), 32.25, 32.22 (*транс* $\text{C}^{3,8}\text{H}_2$), 27.89, 27.86 (*цис* $\text{C}^{3,8}\text{H}_2$), 26.89, 26.83, 24.66, 24.57, 24.50, 22.81 (CH_2), 21.76 (CH_3).

ПЦОМs. ЯМР ^1H (600, МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 5.44–5.35 (2H, $\text{HC}=\text{CH}$), 4.69 (1H, HC^5-O), 3.00 (3H, CH_3), 2.14–1.99 (4H, CH_2), 1.79–1.64 (4H, CH_2), 1.47–1.40 (2H, CH_2).

ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 130.81, 130.33, 130.29, 129.91, 129.80, 129.41, 128.41 ($\text{HC}=\text{CH}$), 83.43, 83.39, 83.35, 83.32 (HC^5-O), 34.56, 34.49, 34.36, 34.28, 34.10, 34.0, 32.27 (*транс* $\text{C}^{3,8}\text{H}_2$), 26.96 (*цис* $\text{C}^{3,8}\text{H}_2$), 24.96, 24.87, 24.82, 24.78 (CH_2), 22.99 (CH_3).

Синтез привитых гомополимеров ЦОЭГ-R

Прививка этиленгликоля и его производных в присутствии NaH в хлороформе. В трехгорлую колбу, оборудованную мешалкой и капельной воронкой, в инертной атмосфере загружали гидрид натрия (2 экв., 60% в масле) и абсолютированный хлороформ (3 мл). К полученной суспензии прикапывали раствор ЭГ (1.8 экв.) в хлороформе (3 мл). Отдельно готовили раствор полимера в хлороформе (1 экв., 10 мл), который затем прикапывали в реактор при комнатной температуре. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 12 ч. Полимер выделяли осаждением в этиловый спирт и сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Прививка этиленгликоля и его производных в присутствии K_2CO_3 в ДМФА. В трехгорлую колбу, оборудованную мешалкой и капельной воронкой, в инертной атмосфере загружали карбонат калия (7 экв.) и абсолютированный ДМФА (3 мл). К полученной суспензии прикапывали раствор ЭГ-R/Тритона в ДМФА (2 мл). Отдельно готовили раствор полимера в ДМФА (1 экв., 5 мл), который затем прикапывали в реактор при комнатной температуре в течение 1 ч. Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре нужное количество времени (1–9 дней). Полимер выделяли осаждением в воду и сушили при пониженном давлении.

Прививка этиленгликоля и его производных в присутствии $Na_{мет}$ в ТГФ. В двугорлую колбу, оборудованную мешалкой, в инертной атмосфере загружали монометиловый эфир триэтиленгликоля (10 экв.), абсолютированный ТГФ (1 мл) и $Na_{мет}$ (4 экв.). После полного растворения $Na_{мет}$ (раствор мутнел и желтел) добавляли заранее приготовленный раствор

полимера (1 экв.) в ТГФ (3 мл) и небольшое количество ингибитора окисления. Полученную суспензию перемешивали в течение ночи, затем кипятили 3 ч в инертной атмосфере. Полимер выделяли осаждением в диэтиловый эфир и сушили при пониженном давлении.

Прививка этиленгликоля и его производных в присутствии NaH в ДМФА. В двугорлую колбу, оборудованную мешалкой, в инертной атмосфере загружали гидрид натрия (2 экв., 60% в масле) и абсолютированный ДМФА (2 мл). К полученной суспензии прикапывали раствор ЭГ-R/Тритона в ДМФА (2 мл). Отдельно готовили раствор полимера в ДМФА (1 экв., 5 мл), который затем прикапывали в реактор при 0 °С. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре заданное время, затем ДМФА упаривали при пониженном давлении (60 °С, 10 мм рт. ст.). Полимер выделяли осаждением в этиловый спирт и сушили при пониженном давлении.

Полимер П-7¹. ЯМР ¹H (600, МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 7.79, 7.77 (2H, C⁹⁻¹⁴), 7.33, 7.31 (2H, C⁹⁻¹⁴), 7.26, 7.23 (2H, Тритон), 6.82, 6.8 (2H, Тритон), 5.40–5.22 (2H, HC=CH), 4.56 (1H, HC⁵-O), 4.09, 3.83, 3.71, 3.63, 3.57, 2.66 (Тритон), 2.43 (3H, CH₃), 2.07–1.86 (CH₂), 1.7–1.57 (CH₂), 1.37, 1.33 (6H, Тритон), 0.7 (9H, Тритон), 1.31–1.21 (2H, CH₂).

Полимер П-10. ЯМР ¹H (600, МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 7.26, 7.24 (2H, Тритон), 6.83, 6.8 (2H, Тритон), 5.39 (2H, HC=CH), 4.71 (1H, HC⁵-O), 4.10,

¹ Номера полимеров – по табл.2

3.84, 3.71, 3.64, 3.59 (Тритон), 3.00 (3H, CH₃), 2.67 (Тритон), 2.14–1.99 (CH₂), 1.79–1.64 (CH₂), 1.47–1.40 (CH₂), 1.33 (6H, Тритон), 0.73 (9H, Тритон).

Полимер П-11. ЯМР ¹H (600, МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 7.48, 7.46, 7.29, 7.28, 7.23, 7.21(15H, C₆H₅, ЭГ-Tr), 5.40 (HC=CH), 4.73 (1H, HC⁵-O), 3.58 (2H, CH₂, ЭГ-Tr), 3.21 (2H, CH₂, ЭГ-Tr), 3.00 (3H, CH₃), 2.07–2.03 (CH₂), 1.77–1.67 (CH₂), 1.49–1.37 (CH₂).

Макромолекулярный кросс-метатезис

В двугорлую колбу с мешалкой, заполненную аргоном, загружали ПЦО (0.0388 г, 0.35 ммоль), ПЦОTs (0.0991 г, 0.35 ммоль), абсолютированный хлороформ (0.49 мл) и оставляли на ночь. После дегазации полученного раствора полимеров приливали 0.11 мл раствора Г-1 (0.0021 г, 0.0025 ммоль) в хлороформе. Через 24 ч добавляли 0.1 мл винилэтилового эфира и ингибитор окисления. Полученный сополимер выделяли осаждением в этиловый спирт и сушили при пониженном давлении до постоянной массы. Выход составил 90% (0.1246 г).

Сометатезис мономеров

Методика реакции сометатезиса предоставлена для получения сополимера ЦО и ЦОTs.

В двугорлую колбу с мешалкой, заполненную аргоном, последовательно загружали ЦОTs (0.1512 г, 0.54 ммоль), абсолютированный хлороформ (0.4 мл) и ЦО (0.0681 г, 0.62 ммоль). Затем приливали 0.09 мл

раствора Г-1 (0.0017 г, 0.0021 ммоль) в хлороформе. Реакцию останавливали через 2 ч добавлением винилэтилового эфира (0.1 мл), далее добавляли ингибитор окисления. Полученный продукт выделяли осаждением в этиловый спирт и сушили при пониженном давлении до постоянной массы. Выход составил 63% (0.1377 г).

Сополимер ЦО–ЦОТs. ЯМР ^1H (600, МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.79, 7.77 (2H, C^{9-14}), 7.33, 7.31 (2H, C^{9-14}), 5.38–5.21 (4H, $\text{HC}=\text{CH}$), 4.56 (1H, $\text{HC}^5\text{--O}$), 2.44 (3H, CH_3), 1.98–1.88 (8H, CH_2), 1.66–1.53 (4H, CH_2), 1.34–1.23 (10H, CH_2).

ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 144.52, 134.81, 129.81, 127.80 (ПЦОТs, C^{9-14}), 131.67, 131.26, 130.76 (гетеродиады ЦО–ЦОТs, $\text{HC}=\text{CH}$), 130.59 (ПЦОТs, $\text{C}=\text{C}$), 130.46 (ПЦО, *транс* $\text{C}=\text{C}$), 130.15 (ПЦОТs, $\text{C}=\text{C}$), 130.00 (ПЦО, *цис* $\text{C}=\text{C}$), 129.34, 128.89, 128.50 (гетеродиады ЦОТs–ЦО, $\text{C}=\text{C}$), 83.86 (ПЦОТs, $\text{HC}^5\text{--O}$), 34.32, 34.14, 34.04, 33.72, 32.74, 32.67 (CH_2), 32.25 (ПЦОТs, *транс* $\text{C}^{3,8}\text{H}_2$), 29.87, 29.81, 29.76, 29.71, 29.61, 29.32, 29.20 (CH_2) 27.89 (ПЦОТs, *цис* $\text{C}^{3,8}\text{H}_2$), 27.34, 26.85, 26.51, 24.74–24.51, 23.51, 22.81 (CH_2), 21.76 (CH_3).

Сополимер ЦО–ЦОМs. ЯМР ^1H (600, МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 5.44–5.32 (4H, $\text{HC}=\text{CH}$), 4.72 (1H, $\text{HC}^5\text{--O}$), 3.00 (3H, CH_3), 2.01–1.95 (8H, CH_2), 1.78–1.68 (2H, CH_2), 1.32–1.27 (12H, CH_2).

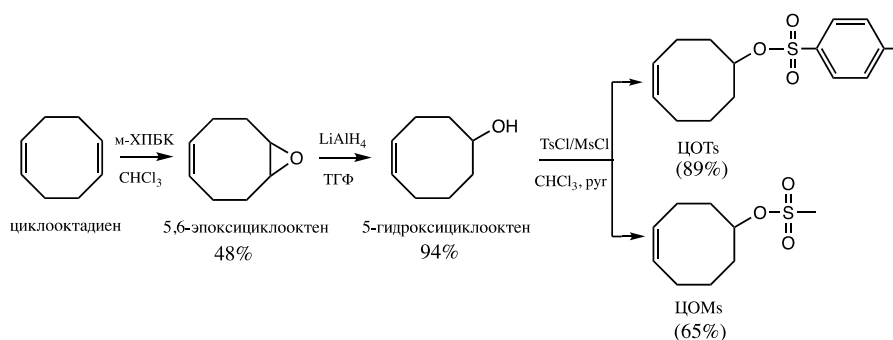
ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 131.98, 131.55, 131.46, 131.00 (гетеродиады ЦО–ЦОМs, $\text{HC}=\text{CH}$) 130.84 (ПЦОМs, $\text{C}=\text{C}$), 130.47 (ПЦО, *транс* $\text{C}=\text{C}$), 130.31 (ПЦОМs, $\text{C}=\text{C}$), 130.00 (ПЦО, *цис* $\text{C}=\text{C}$), 130.00–129.81

(ПЦОМs, C=C) 129.42 (ПЦОМs, C=C), 129.27, 128.80, 128.38, 127.87 (гетеродиады ЦОМs–ЦО, HC=CH), 83.70 (ПЦОМs, HC⁵–O), 38.87, 38.64, 34.99, 34.68, 34.51, 34.39, 34.11, 32.74 (CH₂), 32.34 (ПЦОМs, *транс* C^{3,8}H₂), 29.89, 29.77, 29.35, 29.22, 28.18, 27.45, 27.34 (CH₂), 26.92 (ПЦОМs, *цис* C^{3,8}H₂), 25.10, 24.99, 22.96 (CH₂, CH₃).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез мономеров и гомополимеров

Мономеры ЦОТs и ЦОМs получали в три стадии из циклооктадиена согласно схеме

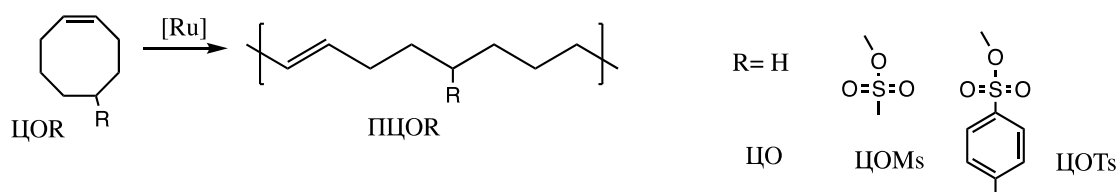


На первой стадии с выходом 65% был синтезирован 5,6-эпоксциклооктен под действием мета-хлорпербензойной кислоты, далее в присутствии литийалюмогидрида получен 5-гидроксициклооктен с выходом 94% [5]. ЦОТs и ЦОМs получали согласно работе [24] в присутствии TsCl/MsCl в смеси пиридин–хлороформ с выходом 88.5 и 65% соответственно. Строение

искомых мономеров ЦОТs и ЦОМs подтверждали с помощью спектроскопии ЯМР ^1H .

Табл. 1

Гомополимеризацию мономеров ЦОТs и ЦОМs осуществляли по схеме метатезиса под действием катализаторов Г-1 и Г-2 (табл. 1; Дополнительные материалы, рис. S1–S4).



Известно, что с введением заместителей в ЦО его полимеризационная активность снижается [13]. Чтобы повысить эффективность реакции и выход полимера, полимеризацию проводили при максимально возможной концентрации мономеров, одновременно снижая выход циклоолигомеров. В случае ЦОМs удалось достичь концентрации 4.5 моль/л (практически в массе). Так как мономер ЦОТs представляет собой белые кристаллы, предварительно готовили его раствор в CHCl_3 , максимально возможная концентрация для ЦОТs составила 2.5 моль/л. Как и ПЦО, полученные ПЦОТs и ПЦОМs растворимы в CHCl_3 , ТГФ, ДМФА, в качестве осадителя использовали этиловый или метиловый спирт. Все синтезированные полимеры были охарактеризованы методами ЯМР, ДСК, ГПХ.

Можно отметить достаточно высокий выход замещенных ЦО (80–98%) вне зависимости от типа катализатора. Изменение мольного соотношения

мономер : катализатор в случае ЦОТs практически не влияет на выход полимера, однако уменьшение концентрации катализатора Г-1 позволяет увеличить ММ в 2 раза, и при этом повышается содержание *транс*-C=C звеньев. Тип катализатора оказывает влияние на конфигурационное строение цепи полимера, причем при использовании катализатора Г-1 преобладает *цис*-, а в случае катализатора Г-2 – термодинамически более выгодная *транс*-конфигурация связей C=C (рис. 1). Замена катализатора Г-1 на Г-2 позволяет получить полимеры с более высокой ММ. Введение тозилльной или мезильной группы практически не влияет на ММ по сравнению с ПЦО, полученные новые гомополимеры аморфны. Для ПЦОТs характерна температура стеклования около 11 °С, в то время как для ПЦОМs она варьируется от –16 до –8 °С.

Поверхностные свойства полученных гомополимеров исследовали методом сидячей капли. Оказалось, что введение групп тозил/мезил в исходный ПЦО снизило значение краевого угла смачивания на 9° (до 88°) и 11° (до 86°) соответственно, что указывает на слабо-гидрофильную природу поверхности.

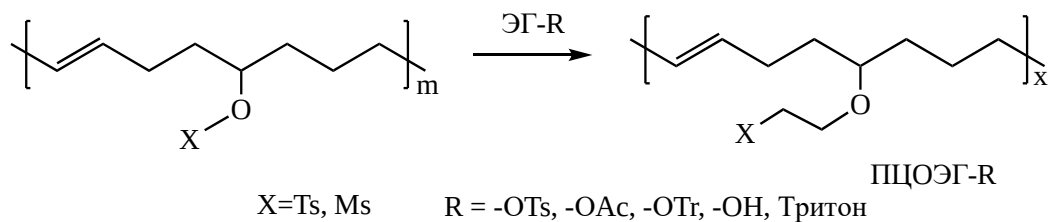
Поскольку молекулы замещенных ЦОТs и ЦОМs несимметричны, в спектрах ЯМР ^{13}C гомополимеров в области связей C=C (рис.1) можно отметить более выраженное расщепление сигналов по сравнению со спектрами ПЦО, что объясняется влиянием изомерии *цис/транс* и голова/хвост.

Соотношение *цис/транс* двойных связей в полученных гомополимерах можно оценить из соотношений интегралов интенсивностей сигналов аллильных атомов углерода (*транс*- 32.23 (ПЦОТs), 32.27 (ПЦОМs), 32.76 (ПЦО), *цис*- 26.88 (ПЦОТs), 26.89 (ПЦОМs), 27.38 (ПЦО)) в спектрах ЯМР ^{13}C .

Поскольку функциональные заместители ряда сульфонатов являются наиболее универсальными уходящими группами в реакциях нуклеофильного замещения [21, 22], мы изучили возможность замены групп толуолсульфоната/метилсульфоната на этиленгликоль и его производные применительно к новым гомополимерам ПЦОТs и ПЦОМs.

Постмодификация гомополимеров ПЦОТs и ПЦОМs

В недавней работе [28] нами были описаны трудности, с которыми связано введение этиленгликоля и его производных в качестве заместителей в ЦО. Альтернативой является постмодификация гомополимеров ПЦОТs/ПЦОМs путем прививки, для которой в данной работе использовали коммерческие ЭГ и Тритон, а также синтезированные нами функциональные производные ЭГ–R (где R = –OTs, –OAc, –OTr).



На основе работ [29–31] было разработано несколько методик модификации ПЦОТs/ПЦОМs. Варьировали такие параметры реакции, как растворитель, время реакции, катализатор, соотношение полимера и ЭГ-R. Результаты представлены в табл. 2.

Реакцию постмодификации между ПЦОТs/ ПЦОМs и ЭГ-R проводили в атмосфере аргона. В качестве растворителей использовали ДМФА, ТГФ и хлороформ, в которых полностью растворялись все реагенты, кроме K_2CO_3 .

Катализаторами этерификации на основе литературных данных были выбраны K_2CO_3 , NaH и металлический натрий. В реакционную смесь добавляли ингибитор окисления для предотвращения снижения молекулярной массы полимеров. Было отмечено, что в ходе синтеза цвет реакционной смеси меняется с прозрачного на светло-желтый. Осажденный модифицированный полимер приобретает светло-желтый оттенок (исходный полимер белого цвета), увеличение времени реакции приводит к полимеру оранжевого цвета.

Модификация ПЦОТs в присутствии незамещенного ЭГ в системе ДМФА/ K_2CO_3 протекает слабо (табл.2, полимеры П-1, П-2). Согласно спектрам ЯМР 1H и ИК (рис.2), конверсия (доля звеньев ПЦО, содержащих привитые группы) очень мала (до 7%), а содержание тозилльных групп снижается почти на 25%. Вместе с тем в протонных спектрах в области связей $C=C$ появляется пик с химическим сдвигом 5.35 м.д., что можно объяснить образованием новых двойных связей (Дополнительные материалы, рис. S10). При этом температура стеклования снижается на 4 и

11 °C соответственно (табл. 2, полимеры П-1, П-2; Дополнительные материалы, рис. S12).

При использовании ЭГ-Ts (табл.2, полимеры П-4, П-5) прививка протекала с близким к 100% выходом, но еще меньшей (около 4%) конверсией по данным ЯМР-спектроскопии. Такое поведение можно объяснить побочной реакцией между молекулами ЭГ-Ts, в ходе которой образуется дипроизводное ЭГ–ЭГ. Тем не менее, T_c для полимера П-5 также уменьшилась на 11 °C (Дополнительные материалы, рис. S12).

При замене в ЭГ группы –OTs на –OAc в присутствии NaH происходит сшивка (табл.2, полимер П-6). По-видимому, группа –OAc легче снимается в щелочных условиях, и в дальнейшем побочные продукты загрязняют реакционную среду, что снижает эффективность процесса в целом. Опыт с металлическим натрием в ТГФ также приводит к сшитому продукту (табл.2, полимер П-8), тем не менее, для полимера П-8 можно отметить значительное снижение T_c с 11 до –64 °C (Дополнительные материалы, рис. S12). Согласно данным ИК-спектроскопии (Дополнительные материалы, рис. S11), количество тозилых групп при этом уменьшилось практически вдвое.

В случае взаимодействия полимеров с Тритоном и ЭГ-Tr в присутствии NaH (табл. 2, полимеры П-7, П-10, П-11) видно, что реакция отщепления сульфонильной группы протекает более интенсивно, и в спектре модифицированного гомополимера появляются химические сдвиги,

характерные для Тритона. Состав образующегося сополимера рассчитывали, используя протонные спектры.

Рис.3

Так, в спектре ЯМР ^1H модифицированного ПЦОМs (рис.3, спектр 2) можно наблюдать хорошо интегрируемые сигналы, характерные как для ПЦОМs ($\text{HC}^5(1\text{H})$ 4.56 м.д., CH_3 (3H, 3 м.д.), так и для Тритона (7.27, 7.25 (2H), 6.82.6.8 (2H *para*-положение ароматич. кольца), 4.09, 3.83, 3.71, 3.63, 3.59, 2.74, 1.68; 1.32 (6H) и 0.69 (9H) м.д. протоны концевых групп CH_3). Степень прививки Тритона составила порядка 5% (рис. 3, табл.2, полимер П-10).

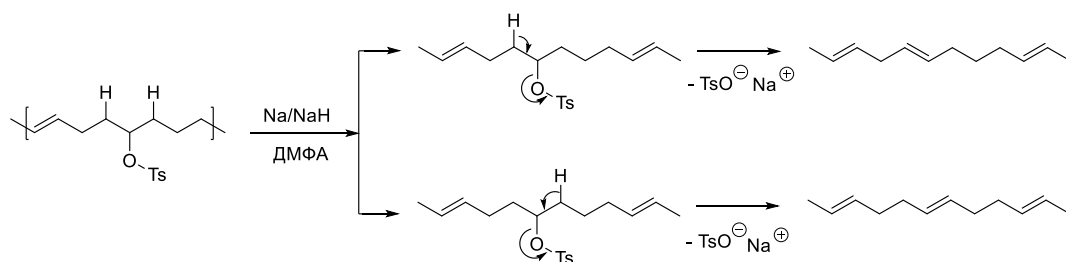
Отметим, что в спектре ЯМР ^1H пик, отвечающий связям $\text{C}=\text{C}$, эффективно сужается, превращаясь из мультиплета 5.45–5.34 м.д. в широкий синглет 5.4 м.д. Как и в экспериментах с тозилем, происходит отрыв мезильных групп, при этом образуется полимер состава ЦОМs : ЦОТритон : циклоолефины = 25 : 5 : 70, где 25% – доля ЦО звеньев с Ms-группами, 5% – доля звеньев, модифицированных Тритоном, и 70% – доля звеньев со связью $\text{C}=\text{C}$. Аналогичный результат и состав полимера получен и при взаимодействии ПЦОТs с Тритоном (рис.4, табл. 2, полимер П-7). В случае замены Тритона на ЭГ-Тг (табл. 2, полимер П-11; Дополнительные материалы, рис. S9) модификация ПЦОМs протекает более эффективно, полученный полимер имеет в своем составе 15% звеньев, модифицированных ЭГ-Тг, и порядка 33% остаточных Ms-групп.

Рис.4

Низкую степень прививки и формирование новых связей $\text{C}=\text{C}$ можно объяснить протеканием реакции элиминирования по Гофману в присутствии

основания [32, 33]. Конкурирующая с этерификацией реакция элиминирования приводит к образованию новых двойных связей в случае, когда группы -OTs/-OMs расположены у вторичного атома углерода.

Возможные пути образования новых двойных связей C=C в основной цепи полимера показаны на схеме



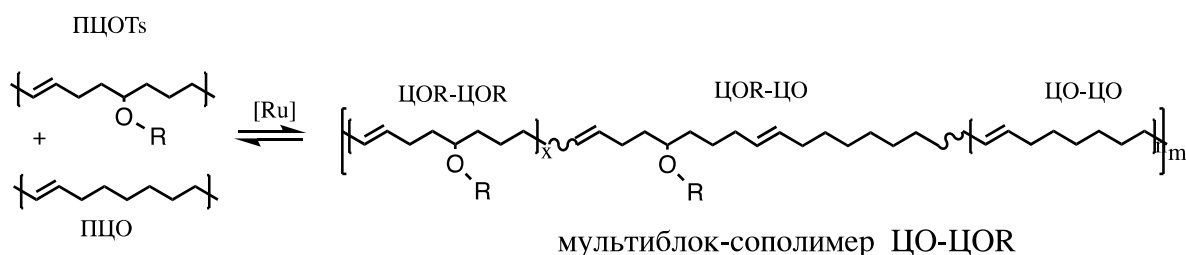
В результате могут появляться пентеновые и бутеновые звенья, при этом химический сдвиг протонов при двойных связях C=C составляет 5.38 м.д. для полициклопентена [34] и 5.4–5.38 м.д. для полибутадиена [35], с чем и связано изменение сигнала связей C=C у модифицированных полимеров. Можно также отметить, что для полибутадиена и полициклопентена характерна существенно более низкая температура стеклования около –93 °C [34, 35] по сравнению с ПЦО (–79 °C), не говоря уже об исходных ПЦОTs (10–11°C)/ПЦОMs (–8...–16 °C). Снижение доли звеньев ЦОTs/ЦОMs и появление дополнительных связей C=C может объяснять снижение значений T_g у всех модифицированных полимеров.

Таким образом, как и в случае мономеров [28], прививка различных гликолей проходит с малой конверсией. Для получения полимеров с

привитыми группами гликоля, скорее всего, необходимо отодвинуть уходящую группу –OTs/–OMs как минимум на одну группу CH₂ [29].

Синтез сополимеров

Сополимеры на основе ЦО и ЦОTs/Ms можно синтезировать двумя способами: с помощью межцепного обмена (макромолекулярный кросс-метатезис) и сополимеризацией (сометатезис). Межцепной обмен по реакции кросс-метатезиса изучали между ПЦО и ПЦОTs в присутствии катализатора Г-1.



В большинстве случаев для данного подхода оптимальной является концентрация исходных гомополимеров 0.5 моль/л, что позволяет снизить долю образующихся циклоолигомеров и обеспечивает достаточно высокий выход сополимера [36–38]. Спустя 20–30 мин после добавления катализатора Г-1 к раствору полимеров наблюдали снижение вязкости, причем реакционная смесь становилась более прозрачной. Такое поведение обусловлено тем, что на первой стадии процесса катализатор взаимодействует с цепями соответствующих гомополимеров, в результате

чего уменьшается ММ и образуются полимерные карбены [Ru]-ПЦО и [Ru]-ПЦОТs – активные центры межцепного обмена [39]. Далее взаимодействие полимерных карбенов с цепями гомополимеров приводит к образованию сополимеров (табл. 3; Дополнительные материалы, рис. S5–S8).

Табл.3

Метатезисной сополимеризацией в присутствии катализатора Г-1 были синтезированы новые статистические сополимеры ЦО–ЦОТs и ЦО–ЦОМs (С1, С2 табл.3, рис. 5, 6).

Рис.5

Рис.6



Реакцию проводили в течение 1 ч в присутствии катализатора Г-1 и концентрации мономеров 0.5 моль/л. Достоинством такого подхода можно считать высокую ММ сополимеров.

Вместе с тем в отличие от кросс-метатезиса доля замещенного ЦО в сополимере оказывается ниже, чем в загрузочной смеси. По данным протонных спектров, в случае загрузки исходных мономеров ЦО : ЦОР = 50 : 50 (моль) были получены сополимеры ЦО–ЦОТs и ЦО–ЦОМs состава 67 : 33 и 78 : 22, что согласуется с литературными данными [18].

Образование сополимеров фиксировали по появлению ряда новых сигналов в области связей C=C спектров ЯМР ^{13}C , а именно, сигналов

гетеродиад с хим. сдвигами 131.67, 131.26, 130.76 м.д. для ЦО–ЦОТs и 129.34, 128.89, 128.50 м.д. для ЦОТs–ЦО (рис. 5).

Для сополимера, полученного сометатезисом ЦО и ЦОМs в области связей С=С спектров ЯМР ^{13}C фиксировали появление сигналов гетеродиад с хим. сдвигами 131.98, 131.55, 131.46, 131.00 м.д. для ЦО–ЦОМs и 129.27, 128.80, 128.38, 127.87 м.д. для ЦОМs–ЦО (рис. 6). Из спектров ЯМР ^{13}C следует, что в сополимере в области связей С=С отсутствуют сигналы гомодиад ЦОМs–ЦОМs, наблюдаются лишь сигналы гомодиад 130.46 и 130.0 м.д., относящиеся к ПЦО, и две группы новых сигналов, которые характеризуют гетеродиады ЦО–ЦОМs и ЦОМs–ЦО (рис.6). Значения средней длины блока $L_{\text{ЦОТs}} = 1.4$ и 1.5 (табл. 3) указывают на то, что в статистическом сополимере отдельные звенья ЦОМs как правило разделены последовательностями звеньев ЦО.

Отнесения выполняли, основываясь на наших предыдущих работах [5, 40, 41]. Соотношение *цис/транс*-связей С=С в полученных сополимерах ЦО–ЦОТs и ЦО–ЦОМs находили из соотношений интегральных интенсивностей сигналов аллильных атомов углерода с хим. сдвигами 32.76 (*транс*) и 27.38 м.д. (*цис*) для ЦО; 32.23 (*транс*), 26.88 м.д. (*цис*) для ЦО–ЦОТs и 32.27 (*транс*), 26.89 м.д. (*цис*) для ЦО–ЦОМs. Доля *транс*-звеньев для сополимеров С1 и С2, полученных сометатезисом, меньше, что характерно для замещенных ЦО [13] и, скорее всего, связано со значительными различиями в реакционной активности и малым временем реакции.

Средняя длина блоков ЦО и замещенного ЦО рассчитана по формулам

$$L_{\text{ЦО}} = [I(\text{C}=\text{C} \text{ ЦО} - \text{ЦОР}) + I(\text{C}=\text{C} \text{ ЦО} - \text{ЦО})] / I(\text{C}=\text{C} \text{ ЦО} - \text{ЦОР})$$

$$L_{\text{ЦОР}} = [I(\text{C}=\text{C} \text{ ЦОР} - \text{ЦО}) + I(\text{C}=\text{C} \text{ ЦОР} - \text{ЦОР})] / I(\text{C}=\text{C} \text{ ЦОР} - \text{ЦО}).$$

Межцепной обмен между ПЦО и ПЦОТs протекает достаточно интенсивно, поскольку в присутствии катализатора Г-1 получен сополимер со средней длиной блоков 3 звена (табл.3). Выход сополимера также достаточно высокий, что указывает на низкое содержание циклоолигомеров в отличие от изученных ранее гомо- и сополимеров ацетоксициклооктена [5].

Как показано в работах [4, 5], снижение ММ сополимеров, получаемых по реакции кросс-метатезиса, можно компенсировать увеличением ММ исходных гомополимеров или снижением концентрации катализатора в кросс-метатезисе. Среднюю длину блоков в сополимере можно легко варьировать путем изменения таких параметров кросс-метатезиса, как время реакции, концентрация катализатора и соотношение исходных гомополимеров.

Таким образом, нами впервые синтезированы новые замещенные полициклооктены – поли(5-толуолсульфонилциклооктен) и поли(5-метилсульфонилциклооктен). Предложены методики их модификации путем прививки этиленгликоля и его замещённых аналогов. Показано, что реакция прививки протекает с низкой конверсией из-за побочной реакции элиминирования защитных групп с образованием новых двойных связей $\text{C}=\text{C}$. Продемонстрированы возможности метода макромолекулярного кросс-

метатезиса и сометатезиса мономеров для синтеза сополимеров со случайным и мультиблочным строением цепи соответственно.

Дополнительные материалы содержат спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C исходных гомополимеров ПЦОТs/ПЦОМs (рис. S1–S4) и сополимеров ЦО–ЦОТs (M1) и ЦО–ЦОМs (C2) (рис. S5–S8); спектры ЯМР ^1H исходного и модифицированного ПЦОМs (рис. S9–S10); ИК-спектры исходного и модифицированного ПЦОТs (полимер П-8) (рис. S11); ДСК-кривые исходного и модифицированных ПЦОТs (полимеры П-2, П-5, П-6, П-8) (рис. S12).

Строение полученных соединений изучено с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” Института нефтехимического синтеза Российской академии наук.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-23-00640).

Таблица 1. Условия полимеризации мономеров ЦО, ЦОТs, ЦОМs и характеристики полученных полимеров

Мономер	Катализатор	Мольное соотношение катализатор : мономер	Выход, %	$M_w \times 10^{-3}$	$\bar{D}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	транс- C=C, %	Θ , град
ЦОТs	Г-1	1 : 200	90	138	1.6	10	–	н.и	88
	Г-1	1 : 240	98	122	1.6	11	–	69	88
	Г-1	1 : 1090	91	333	1.8	11	–	72	88
	Г-2	1 : 190	88	114	1.5	11	–	85	88
ЦОМs	Г-1	1 : 510	81	184	1.7	–16	–	63	86
	Г-2	1 : 860	83	310	1.8	–8	–	84	86
	Г-1**	1 : 750	67	314	2.5	–79	35	64	97
ЦО*	Г-1	1 : 700	88	255	1.7	–78	54	79	97
	Г-2	1 : 4000	91	н.и	н.и	н.о	70	90	97

Примечание. Растворитель CHCl_3 , время реакции 24 ч; н.и – не измеряли, полимер терял растворимость; н.о – не обнаружено.

*[ЦО] = 5 моль/л.

** Время реакции 2 ч.

Таблица 2. Условия модификации гомополимеров ПЦОТs/Мs прививкой ЭГ-R и характеристики продуктов

Полимер	ЭГ-R	Мольное соотношение полимер : ЭГ-R	Условия			$M_w \times 10^{-3}$	$\bar{D}$	T_c , °C	Выход, %
			растворитель	время	катализатор				
ПЦОТs									
П-1	ЭГ	1 : 1	ДМФА	9 д	K ₂ CO ₃	177	2.1	7	67
П-2	ЭГ	1 : 5	ДМФА	9 д	K ₂ CO ₃	373	1.9	0	86
П-3	ЭГ	1 : 1.8	Хлороформ	7 д	NaN	132	1.6	18	н.и.
П-4	ЭГ-ОТs	1 : 1	ДМФА	1 д	K ₂ CO ₃	263	2.5	11	100
П-5	ЭГ-ОТs	1 : 5	ДМФА	9 д	K ₂ CO ₃	74	1.4	−1	90
П-6	ЭГ-ОАс	1 : 2.8	ДМФА	2 д	NaN	Сшитый продукт	7	н.и.	76
П-7	Тритон	1 : 1.2	ДМФА	20 ч	NaN				
П-8*	Монометилловый эфир триглицоля	1 : 10	ТГФ	18 ч	Na	Сшитый продукт	1.3	-64	84
ПЦОМs									
П-9	Тритон	1 : 1.2	ДМФА	24ч	K ₂ CO ₃	Реакция не идет			70
П-10	Тритон	1 : 1.2	ДМФА	20 ч	NaN	166	1.4	н.и.	н.и.
П-11	ЭГ-Tr	1 : 1.2	ДМФА	20 ч	NaN	303	2.1	н.и.	75

Примечание. н.и – не измеряли, полимер терял растворимость.

*Реакционную смесь растворяли в течение 12 ч, затем кипятили 3 ч.

Таблица 3. Условия синтеза сополимеров ЦО-ЦОР с различным строением цепи и их характеристики

Сополимер	Время, ч	Мольное соотношение полимер : катализатор	$M_n \times 10^{-3}$	$\bar{D}$	транс- ЦО/ ЦОР, %	T_c , °C	Состав сополимеров ЦО : ЦОР	Средняя длина блока		Выход, %
								$L_{\text{ЦО}}$	$L_{\text{ЦОТs}}$	
Кросс-метатезис										
ЦО–ЦОТs* (М-1)	24	1 : 280	72	1.6	83/82	–28	52:48	3	3	90
Сометатезис										
ЦО–ЦОТs (С-1)	1	1 : 700	137	1.6	52/46	–47	67:33	4.8	1.4	63
ЦО–ЦОМs (С-2)	1	1 : 700	96	1.6	47/36	–70	78:22	2.8	1.5	38

Примечание. Кросс-метатезис: Г-1, растворитель CHCl_3 , время реакции 24 ч, $C_{\text{пол}} = 0.5$ моль/л, мольное соотношение полимеров ПЦО:ПЦОТs = 1 : 1; сометатезис: мольное соотношение мономеров ЦО : ЦОР = 50 : 50.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hou C., Zhou C., Cheng J. // *Polymer*. 2021. V. 213. P. 123310.
2. Nomura K., Abdellatif M.M. // *Polymer*. 2010. V. 51. P. 1861.
3. Min K.E. // *J. Indust. Eng. Chem.* 2013. V.19. №2. P. 645.
4. Gringolts M.L., Denisova Yu.I., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2019. V. 15. P. 218.
5. Denisova Yu.I., Roenko A.V., Adzhieva O.A., Gringolts M.L., Shandryuk G.A., Peregudov A.S., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V. // *Polym. Chem.* 2020. V. 11. P. 7063.
6. Roenko A.V., Nikiforov R.Y., Gringolts M.L., Belov N.A., Denisova Y.I., Shandryuk G.A., Bondarenko G.N., Kudryavtsev Y.V., Finkelshtein E.S. // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 444.
7. Adzhieva O.A., Gringolts M.L., Denisova Y.I., Shandryuk G.A., Litmanovich E.A., Nikiforov R.Y., Belov N.A., Kudryavtsev Y.V. // *Polymers*. 2023. V. 15. P. 2157.
8. Gringolts M.L., Marchenko A.S., Peregudov A.S., Denisova Yu.I., Kudryavtsev Y.V. // *Doklady Chem.* 2023. V. 510. № 2. P. 131.
9. Kobayashi S., Fukuda K., Kataoka M., Tanaka M. // *Macromolecules*. 2016. V. 49. P. 2493.
10. Naga N., Kikuchi G., Toyota A. // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 6081.
11. Morontsev A.A., Denisova Yu.I., Gringolts M.L., Filatova M.P., Shandryuk G.A., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Ya.V. // *Polymer Science B*. 2018. V. 60. № 5. P. 688.

12. *Morontsev A.A., Zhigarev V.A., Nikiforov R.Yu., Belov N.A., Gringolts M.L., Finkelshtein E.Sh., Yampolskii Yu.P.* // Eur. Polym. J. 2018. V. 99. P. 340.
13. *Ivin K.J., Mol J.C.* Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. London: Acad. Press, 1997.
14. *Martinez H., Ren N., Matta M.E., Hillmyer M.A.* // Polym. Chem. 2014. V. 5. P. 3507.
- 15 *Porfiryeva N.N., Moustafine R.I., Khutoryanskiy V.V.* // Polymer Science C. 2020. V. 61. № 1. P. 62.
16. *Breitenkamp K., Simeone J., Jin E., Emrick T.* // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 9249.
17. *Revanur R., McCloskey B., Breitenkamp K., Freeman B.D., Emrick T.* // Macromolecules. 2007. V.40. №10. P. 3624.
18. *Shi H., Shi D., Yao Z., Luan S., Jin J., Zhao J., Yang H., Stagnaro P., Yin J.* // Polym. Chem. 2011. V. 2. P. 679.
19. *Shi H., Shi D., Yin L., Luan S., Zhao J., Yin J.*// React. Funct. Polymers. 2010. V. 70. P.449.
20. *Yang Y., Shi D., Wang X., Shi H., Jiang T., Yang Y., Luan S., Yin J., Li R. K.Y.* // Mater. Sci. Eng. C . 2014. V.45.P. 539.
21. *Pásztói B., Trötschler T.M., Szabó Á., Szarka G., Kerscher B., Mülhaupt R., Iván B.* // Polymers. 2020. V. 12. P. 2504.
22. *Jung P., Ziegler A.D., Blankenburg J., Frey H.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2019. V. 58. №37. P. 12883.

23. *Torlopov M.A., Martakov I.S., Mikhaylov V.I., Cherednichenko K.A., Sitnikov P.A.* // Carbohydrate Polymers. 2023. V. 319. P. 121169.
24. *Ashby E.C., Coleman D.* // J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 4554.
25. *Popr M, Hybelbauerová S., Jindřich J.* // Beilstein J. Org. Chem. 2014. V. 10. P. 1390.
26. *Sasanuma Y., Nonaka Y., Yamaguchi Y.* // Polymer. 2015. V. 56. P. 327.
27. *Zhang Q., Ren H., Baker G. L.* // J. Org. Chem. 2014. V. 79. P. 9546.
28. *Adzhieva O.A., Finko A.V., Roenko A.V., Denisova Yu.I., Kudryavtsev Y.V.* // Russ. J. Org. Chem. 2023. V. 59. P. 807.
29. *Berda E.B., Lande R.E., Wagener K.B.* // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 8547.
30. *Sun Y., Liang Y., Hao N., Fu X., He B., Han Sh., Cao J., Ma Q., Xue W., Sun Y.* // Nanoscale. 2020. V. 12. P. 5380.
31. *Alentiev D.A., Nikiforov R.Yu., Rudakova M.A., Zarezin D.P., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Alentiev A.Yu., Bolshchikov B.D., Belov N.A., Finkelshtein E.Sh., Bermeshev M.V.* // J. Membr. Sci. 2022. V. 648. P. 20340.
32. *Kostikov R., Khlebnikov A. F., Sokolov V. V.* // Sci. Synth. 2010. V. 47. P. 771.
33. *Cahiez R., Gager O., Moyeux A., Delacroix T.* // Adv. Synth. Catal. 2012. V. 354. P. 1519.
34. *Denisova Yu.I., Zhigarev V.A., Gringolts M.L., Shandryuk G.A., Peregudov A.S., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V.* // Eur. Polym. J. 2022. V. 173. P. 111264.

35. Morontsev A.A., Gringol'ts M.L., Filatova M.P., Denisova Yu.I., Kudryavtsev Ya.V., Peregudov A.S., Akmalov T.R., Masoud S.M., Osipov S.N.// Polymer Science C. 2019. V. 61. № 1. P.65.
36. Denisova Yu.I., Gringol'ts M.L., Krentsel' L.B., Shandryuk G.A., Litmanovich A.D., Finkel'shtein E.Sh., Kudryavtsev Ya.V. // Polymer Science B. 2016. V. 58. № 3. P. 292.
37. Denisova Yu.I., Roenko A.V., Gringol'ts M.L., Krentsel' L.B., Peregudov A.S., Shandryuk G.A., Finkel'shtein E.Sh., Kudryavtsev Ya.V. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 6. P. 735.
38. Denisova Yu.I., Zhigarev V.A., Gringolts M.L., Shandryuk G.A., Finkel'shtein E.Sh., Kudryavtsev Ya.V., Peregudov A.S., // Polymer Science C. 2019. V. 61. №2. P. 120.
39. Denisova Y.I., Gringolts M.L., Peregudov A.S., Krentsel L.B., Litmanovich E.A., Litmanovich A.D., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V. // Beilstein J. Org. Chem. 2015. V. 11. P. 1796.
40. Gringolts M.L., Denisova Y.I., Shandryuk G.A., Krentsel L.B., Litmanovich A.D., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 316.
41. Shandryuk G.A., Denisova Y.I., Gringolts M.L., Krentsel L.B., Litmanovich A.D., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V. // Eur. Polym. J. 2017. V. 86. P. 143.

Подписи к рисункам

Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C (область связей $\text{C}=\text{C}$) ПЦОМs, полученного в присутствии катализаторов Г-1 (1) и Г-2 (2). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Рис. 2. ИК-спектры исходного ПЦОТs (1) и модифицированного этиленгликолем ПЦОТs (2).

Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H , Тритона (1), модифицированного Тритоном ПЦОМs (2), исходного ПЦОМs (3). Пояснения в тексте.

Рис. 4. Спектры ЯМР ^1H Тритона (1), модифицированного Тритоном ПЦОТs (2), исходного ПЦОТs (3). Пояснения в тексте.

Рис. 5. Спектр ЯМР ^{13}C (область связей $\text{C}=\text{C}$) ПЦО (1), ПЦОТs (2), мультиблок-сополимера ЦО–ЦОТs М-1 (3), статистического сополимера ЦО–ЦОТs С-1 (4). Пояснения в тексте.

Рис. 6. Спектр ЯМР ^{13}C (область связей $\text{C}=\text{C}$) ПЦО (1), статистического сополимера С2 ЦО–ЦОМs (2), ПЦОМs (3). Пояснения в тексте.

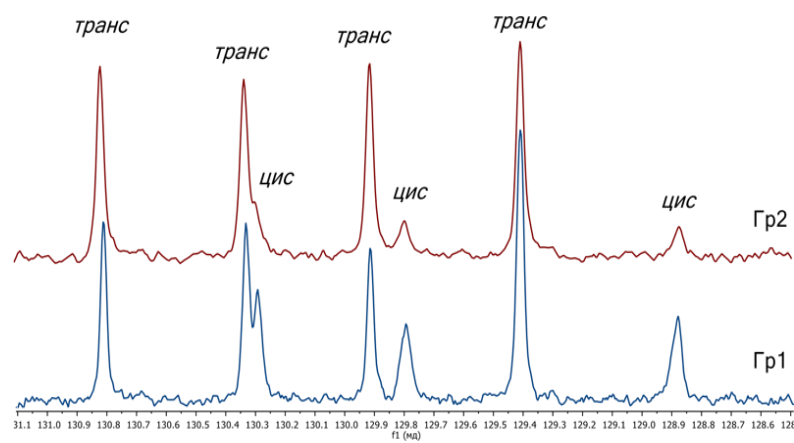


Рис. 1.

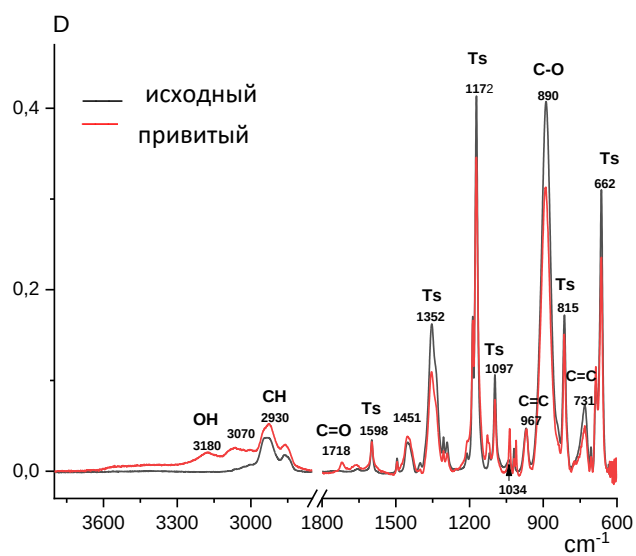


Рис. 2

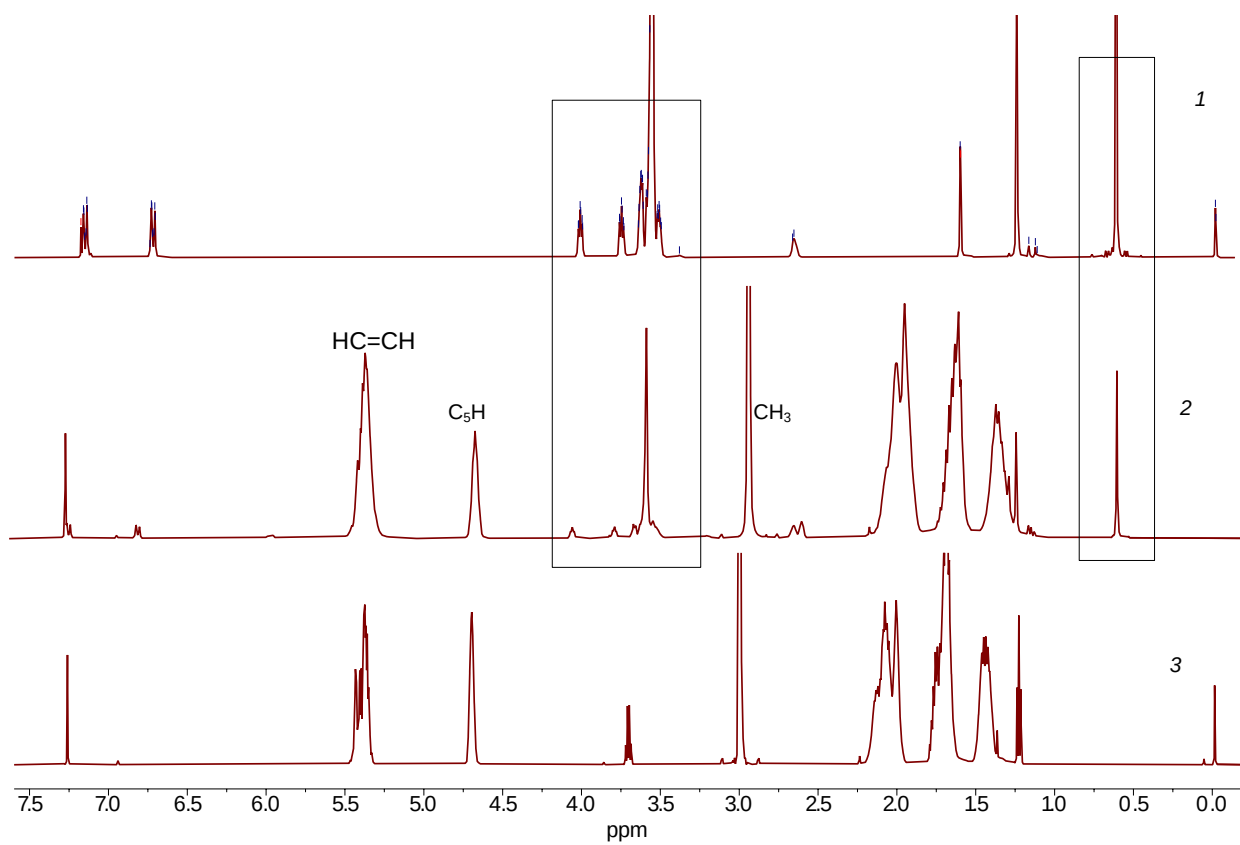


Рис. 3

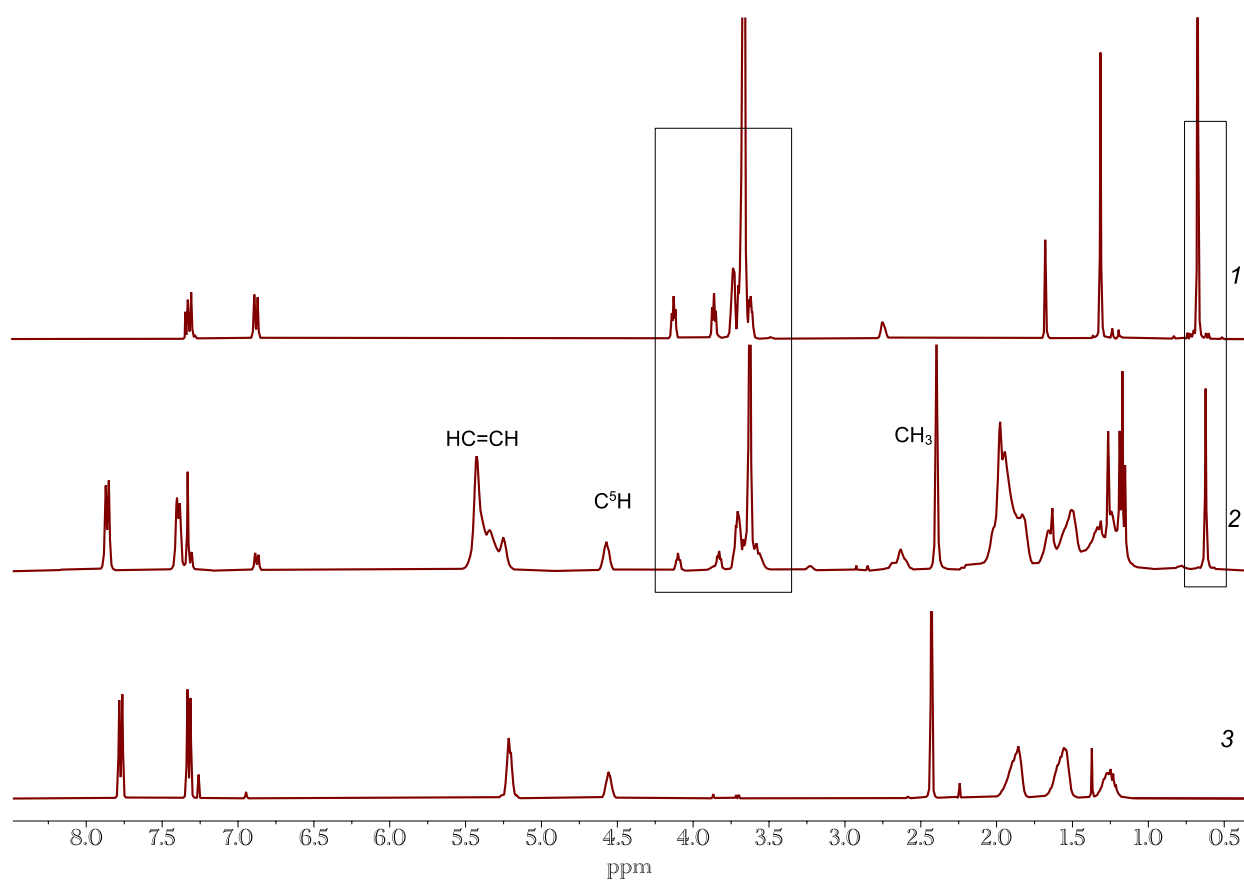


Рис. 4

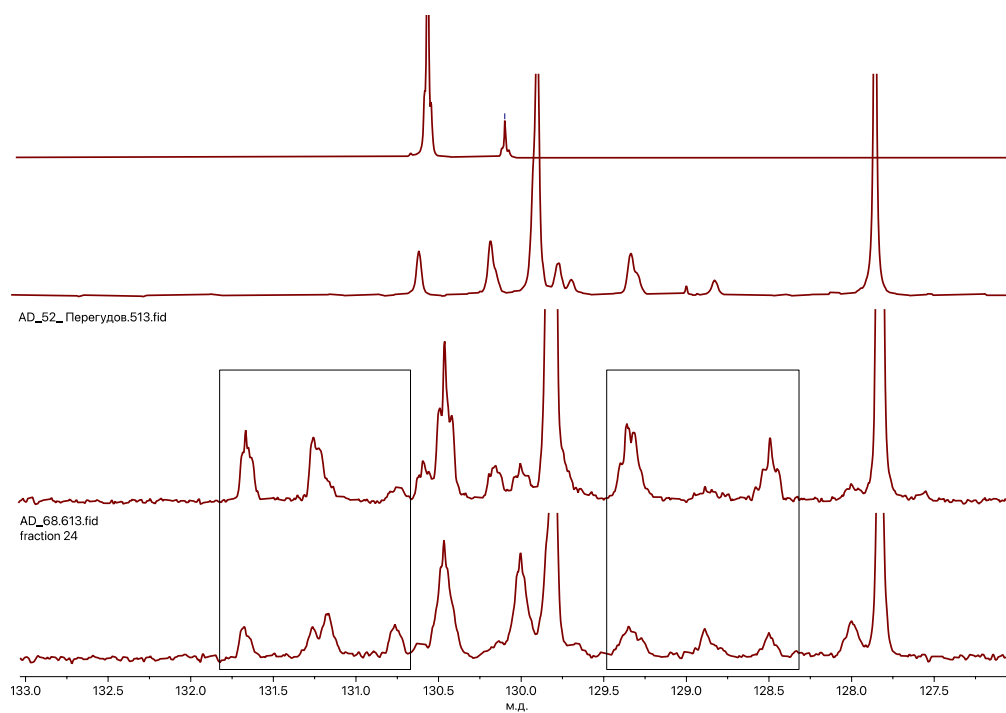


Рис. 5

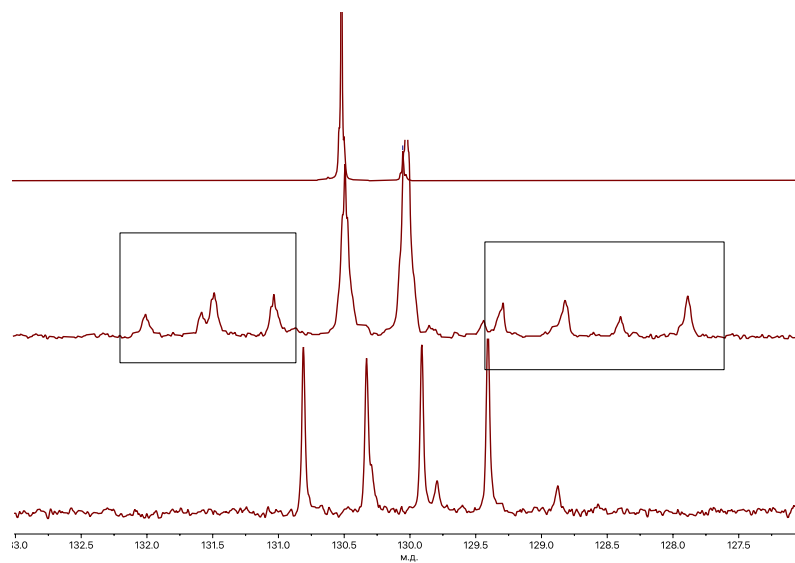


Рис. 6.