МЕТАТЕЗИСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-Н-БУТИЛ-2-НОРБОРНЕНА В ПРИСУТСТВИИ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2023 г. В. Р. Степанянц, В. Р. Наземутдинова, В. А. Жигарев, К. С. Садовников, А. И. Возняк, А. А. Моронцев*, М. В. Бермешев

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский пр., 29

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

Поступила в редакцию 16.11.2023 г.

После доработки 28.11.2023 г.

Принята в печать 12.12.2023 г.

Исследовано взаимодействие катализатора Граббса второго поколения и диметилмалеата. Продемонстрировано образование в результате данного взаимодействия нового рутений-карбенового комплекса, способного участвовать в реакции метатезиса. Детально изучена метатезисная полимеризация циклооктена и 5-н-бутил-2-норборнена под действием катализатора Граббса первого или второго поколения в присутствии диметилмалеата, выступающего в качестве агента передачи цепи. Оптимизированы условия синтеза ранее неизвестного телехелика поли(5н-бутил-2-норборнена). Продемонстрировано образование гетеродиад между блоком полиена и фрагментами диметилмалеата. Рассмотрено влияние концентрации исходных реагентов, их соотношения, доступности двойной связи основной цепи полиена, типа катализатора, температуры и времени реакции на молекулярную массу и глубину протекания реакции кросс-метатезиса. Показана эффективность использования диметилмалеата в качестве агента передачи цепи.

ВВЕДЕНИЕ

Полимеризация циклоолефинов по схеме метатезиса является мощным инструментом органической и полимерной химии. Она дает возможность получать полимеры различной структуры и топологии, зависящей, главным образом, от строения исходного мономера и природы используемого катализатора. Это позволяет управлять характеристиками синтезируемого полимера на молекулярном уровне. Например, введение в боковую цепь полинорборнена алкильного заместителя понижает стеклования полинорборнена, температуру И чем больше длина углеводородного заместителя, тем существеннее падение температуры стеклования [1, 2]. Такая закономерность объясняется пластификацией полимерной матрицы боковыми углеводородными заместителями, что приводит к повышению гибкости материала на его основе [3], а также придает ему гидрофобные свойства и уменьшает его набухаемость в воде. Эти свойства были использованы при разработке анион-обменных мембран топливных элементов, иономеров и поверхностных покрытий [4-6], полученных на основе метатезисных гомо- и сополимеров 5-н-бутил-2-норборнена. Мономеры данного типа также представляют интерес в качестве модельного соединения для оценки каталитической активности различных рутений-карбеновых комплексов в реакции полимеризации замещенного циклоолефина ПО схеме метатезиса с раскрытием цикла [1, 7, 8].

Благодаря сохранению двойных связей в основной цепи метатезисные полимеры могут подвергаться постполимеризационной модификации, в качестве которой чаще всего используют гидрирование [4]. Известно, что двойные полиенов ΜΟΓΥΤ участвовать кросс-метатезисе связи В с функционализированными ациклическими алкенами [9–11]. рассматривать как альтернативный способ реакцию онжом модификации, постполимеризационной приводящей К телехеликам, характеризующимся наличием новых функциональных групп на концах цепей макромолекул. Этот подход также позволяет контролировать молекулярную массу продукта. Считается, что активному использованию данного метода модификации препятствует низкая метатезисная активность электронно-дефицитных функционализированных олефинов.

Одним из решений данной проблемы может быть применение олефинов, двойная связь которых отдалена от электронно-акцепторных функциональных групп метиленовой группой [12, 13]. Другое решение было найдено в результате разработки рутений-карбеновых комплексов, выступающих в роли высокоэффективных катализаторов метатезиса [14]. Хорошо известно, что катализаторы Граббса первого и второго поколения, а также родственные комплексы отличаются от катализаторов метатезиса, бо́льшей полученных переходных на основе других металлов, стабильностью толерантностью К влаге И кислороду воздуха, функциональным группам, синтетической коммерческой К И

Появление модифицированных доступностью. рутений-карбеновых комплексов, которые способны вовлекать В метатезис олефины, содержащие электронно-акцепторные группы, непосредственно связанные с двойными связями, привело к очередному толчку в изучении метатезиса. действием Например, под рутений-карбеновых комплексов была каучука осуществлена переработка натурального реакцией электронно-дефицитным метатезиса между ним И этилакрилатом коммерчески доступным диметилмалеатом образованием И \mathbf{c} низкомолекулярного полимера [9, 10, 15]. Альтернативным способом получения телехелика полимера служит циклораскрывающая метатезисная полимеризация циклоолефинов, в частности циклооктена в присутствии электронно-дефицитного диметилмалеата, выступающего в агента передачи цепи [16]. Для интенсификации кросс-метатезиса в реакционную массу добавляют сокатализатор. В зависимости от его наличия и природы среднечисловая молекулярная масса M_n продукта может варьироваться в широких пределах (например, для циклооктена (0.5-53.5) х 10^3 [16]). Еще одним интересным примером синтеза телехелика является метатезисная полимеризация циклооктена ПОД действием катализатора Граббса второго поколения, в присутствии малеиновой кислоты [17], и метатезисная полимеризация присутствии циклооктена акрилоильного производного В глицеринкарбоната, выступающего в качестве агента передачи цепи [18].

Авторами было показано, реакция кросс-метатезиса ЧТО между образующимся полиоктеномером и агентом передачи цепи протекает существенно быстрее среде тетрагидрофурана, В чем среде дихлорметана. Данное обстоятельство объясняется вытеснением трициклогексилфосфинового лиганда из координационной сферы металлакомплексообразователя, которое приводит к формированию каталитически активного центра. Это подтверждается и другими примерами метатезисной циклооктена в присутствии электронно-дефицитных полимеризации олефинов [19].

Вместе с тем опубликован ряд работ, посвященных полимеризации производных норборнена по схеме метатезиса с раскрытием цикла в присутствии агентов передачи цепи, двойная связь которых отдалена электронно-дефицитной сложноэфирной группы OT метиленовым фрагментом [20, 21]. Недавно была представлена работа, где проведена метатезисная полимеризация незамещенного норборнена под действием катализатора Граббса второго поколения в присутствии малеиновой кислоты [22]. Авторы работы убедительно доказали, что в данных условиях образуется телехелик. В продолжении исследования была осуществлена сополимеризация норборнена и циклооктена в присутствии малеиновой кислоты, однако доказательств формирования гетеродиад норборнена и агента передачи цепи не представлено. Кроме того, известна работа, которой осуществляется сополимеризация циклооктена и норборнена или метил-5-норборнен-2-карбоксилата, инициированная катализатором Граббса второго поколения [19]. В данном случае анализ спектров ЯМР ¹³С полученных продуктов не выявил сигналов гетеродиад норборненового фрагмента и остатка электронно-дефицитного агента передачи цепи.

сегодняшний день Таким образом, на отсутствуют сведения о возможности осуществления кросс-метатезиса между алкил-замещенным электронно-дефицитным норборненом И ациклическим алкеном, приводящего к телехеликам с контролируемой молекулярной массой. Поэтому целью настоящей работы стало исследование возможности поли(5-*н*-бутил-2-норборнена) синтеза телехелика ПОД действием катализатора Граббса первого или второго поколения в присутствии электронно-дефицитного диметилмалеата, выступающего в агента передачи цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы анализа

Одномерные спектры ЯМР ¹Н и ЯМР ¹³С растворов полимеров в дейтерохлороформе регистрировали спектрометром "Bruker Avance DRX 400" с рабочей частотой 400.1 и 100.6 МГц соответственно. Химический

сдвиг определяли относительно сигнала остаточного протона хлороформа (7.26 м.д. для спектра ЯМР 1 Н и 77.16 м.д. для спектра ЯМР 13 С). Каждый образец готовили, растворяя \sim 20 мг полимера в 0.6 мл дейтерированного растворителя. Для получения спектра ЯМР 1 Н записывали 2 скана ядерного магнитного резонанса протонов растворенного образца с задержкой релаксации 1 с, для спектра ЯМР 13 С - 1024 или 2048 сканов ядерного магнитного резонанса углеродов растворенного образца с задержкой релаксации 2 с.

ИК-спектры регистрировали с помощью "IFS-66 v/s" фурьеспектрометра ("Bruker") методом нарушенного полного внутреннего отражения. Регистрацию осуществляли на кристалле из ZnSe в диапазоне от 4000 до 600 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹, количество сканов поглощения образцом инфракрасного спектра 15.

Гельпроникающую хроматографию сополимеров выполняли установке "Agilent 1280 Infinity II" с тремя последовательно соединенными колонками 250 × 4.6 мм "PLgel 10 мкм MiniMIX-В" и рефрактометрическим детектором. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран (не менее 99.9%; "Panreac Química SLU"), скорость потока 0.3 мл/мин, объем пробы 50 мкл, концентрация образца 1 мг/мл. Молекулярную дисперсность рассчитывали массу И на основе калибровочной молекулярной зависимости времени массы otor Tудерживания, построенной с применением полистирольных стандартов ("Sigma-Aldrich"): $M_w = 1.1 \times 10^3$ (кат. номер 81402), 2.8 х 10^3 (кат. номер 327719), 9.8 х 10^3 (кат. номер 81406), 27.1 х 10^3 (кат. номер 81408), 67.6 х 10^3 (кат. номер 81409), 269.5 х 10^3 (кат. номер 81413), 482 х 10^3 (кат. номер 327794), 729.5 х 10^3 (кат. номер 327808), 1074 х 10^3 (кат. номер 81416), 1956 х 10^3 (кат. номер 327816), 9260 х 10^3 (кат. номер 81419). Полученная зависимость была линейной в диапазоне 0.001–9 МДа. Хроматограммы обрабатывали с применением программного комплекса "Agilent GPC/SEC Software".

Дифференциально-сканирующую калориметрию проводили с помощью "TA 4000" ("Mettler") при скорости изменения температуры 20 град/мин от -100 до +100 °C в атмосфере аргона (99.99%; Общество с ограниченной ответственностью "Аргон"), скорость потока газа значения 70 мл/мин. Для определения составляла температуры стеклования $T_{\rm c}$ использовали данные, полученные после повторного образца. Температуру плавления $T_{\text{пл}}$ нагревания устанавливали соответствовал ПО положению пика, которому максимальный эндотермический эффект. Результаты измерений обрабатывали сервисной программой "STARe", поставляемой в комплекте с прибором. Точность измерения $\Delta T = \pm 0.3$ °C, $\Delta H = \pm 1$ Дж/г.

Термогравиметрический анализ полимеров осуществляли в атмосфере аргона на приборе "TGA 7 Thermogravimetric Analyzer" ("Perkin Elmer") со скоростью измерения температуры 10 град/мин и скоростью потока газа

10 мл/мин при нагревании от 30 до 1000 °C. Образцы с массой 10 мг предварительно термостатировали при 30 °C.

Реагенты и растворители

Гексен-1 (квалификация Общество ограниченной х.ч.; \mathbf{c} ответственностью Торговый дом "ХИММЕД"), циклооктен (не менее 98%; "Sigma-Aldrich") кипятили, перегоняли над натрием в токе аргона и хранили в атмосфере аргона. Дихлорметан и хлороформ (квалификация "Компонент-Реактив") 000дейтерохлороформ (доля х.ч.; И дейтеробензола 99.60%, тетраметилсилана 0.03%; "Shandong Zhi Shang Chemical Co., Ltd."), диметилмалеат (не менее 98%; "Jiangsu Ambition New Materials Co., Ltd.") перегоняли над CaH₂ в токе аргона и хранили в атмосфере аргона. Этиловый спирт (квалификация х.ч.; "ХИММЕД"), ингибитор 2,2'-метилен-*бис*-(6-*трет*-бутил-4-метилфенол) окисления (не менее 96%; "Sigma-Aldrich"), катализаторы Граббса первого (не менее 98%; "Suzhou Leah New Material Technology Co., Ltd.") и второго (не менее 98%; "Shaanxi Dideu Medichem Co. Ltd.") поколений, дициклопентадиен (не менее 96%; "Jiangsu Juming Chemical Process Technology Co., Ltd."), этилвиниловый эфир (не менее 98%; "Jiangsu Ambition New Materials Co., Ltd.") использовали без дополнительной очистки. 5-Бутил-2-норборнен синтезировали по реакции Дильса—Альдера при 220 °C согласно методике [23]. Доля экзо-изомера составила 25% [2].

Методы синтеза

Все операции, связанные с синтезом поли(5-*н*-бутил-2-норборнена) или полиоктенамера по схеме метатезиса в отсутствии или присутствии диметилмалеата, а также мониторинг ЯМР ¹Н реакции взаимодействия катализатора Граббса второго поколения с диметилмалеатом осуществляли в среде аргона с абсолютизированными растворителями и мономерами.

Мониторинг взаимодействия катализатора Граббса второго поколения и диметилмалеата ЯМР ¹Н проводили in situ в ампуле ЯМР, снабженной винтовой крышкой и септой. Перед основным экспериментом регистрировали спектр ЯМР ¹Н раствора 57.5 мг (0.40 ммоля) диметилмалеата в 0.55 мл дейтерохлороформа. После чего в ампулу ЯМР с помощью аргонового шприца вводили раствор 15.6 мг (0.02 ммоля) катализатора Граббса второго поколения в 0.18 мл дейтерохлороформа, перемешивали и продолжали регистрировать спектры ЯМР ¹Н при 50 °С с увеличивающимися интервалами времени между записями.

Синтез полиоктенамера по схеме метатезиса с раскрытием цикла осуществляли в колбе объемом 20 мл, снабженной магнитной мешалкой. К раствору 0.3446 г (3.13 ммоля, 0.39 мл) циклооктена в 1.1 мл хлороформа при постоянном перемешивании с помощью аргонового шприца вводили раствор 1.7 мг (0.002 ммоля) катализатора Граббса второго поколения в 0.3 мл хлороформа. Через 1 ч реакцию останавливали добавлением 0.1 мл этилвинилового эфира. Раствор полимера разбавляли 15 мл хлороформа. Полимер осаждали в этиловом спирте заправленным 0.1% ингибитором окисления. Выход продукта составил 0.3274 г (95%); $M_n = 277 \times 10^3$, D = 1.9. Спектр ЯМР ¹Н соответствовал спектру, представленному в работе [24]. Доля связей μuc -C=C равна 19%.

Синтез поли(5-*н*-бутил-2-норборнена) по схеме метатезиса с раскрытием цикла вели аналогично синтезу полиоктенамера. Отличия заключались в том, что перед осаждением раствор поли(5-*н*-бутил-2-норборнена) разбавляли 25 мл хлороформа. Выход полимера составил 0.4557 г (97%); $M_n = 112 \times 10^3$, D = 9.1. Спектр ЯМР ¹Н соответствовал спектру, представленному в работе [3]. Мольная доля связей *цис*-С=С равна 55%.

Мониторинг кросс-метатезиса между 5-и-бутил-2-норборненом и диметилмалеатом с отбором проб. К раствору 1.2125 г (8.0 ммоль, 1.37 мл) 5-бутил-2-норборнена и 1.2189 г (8.46 ммоля, 1.06 мл) диметилмалеата в 1.75 мл хлороформа в 15-миллиметровом двухгорловом реакторе, снабженном магнитной мешалкой и помещенном в силиконовую баню, нагретую до 60 °С, при активном перемешивании добавляли раствор 4.3 мг (0.005 ммоля) катализатора Граббса второго поколения в 0.57 мл

хлороформа. Через 5 мин образовывался блок, который медленно растворялся. Через 20 мин с помощью аргонового шприца с широкой иглой начинали отбирать пробы объемом 0.2 мл, которые смешивали с этанолом для осаждения полимера. По истечении 3 ч нагревание реакционной массы прекращали и оставляли ее на ночь. На следующий день реакцию останавливали добавлением 0.3 мл этилвинилового эфира. Оставшуюся реакционную массу разбавляли 0.5 мл хлороформа. Продукт осаждали в этаноле, заправленном ингибитором окисления; $M_n = 3.2 \times 10^3$, D = 1.4.

Спектр ЯМР ¹Н соответствовал спектру поли(5-бутил-2-норборнена), представленному в работе [3], за исключением наличия новых сигналов концевых групп ЯМР ¹Н (400 МГц, CDCl₃; $\delta_{\rm H}$, м.д.): 7.0–6.9 (ш.м., 1H, –CH=CH–(C=O)–), 5.82–5.72 (ш.м., 1H, –CH=CH–(C=O)–), 3.75–3.68 (ш.м., 3H,–(C=O)O–CH₃). Мольная доля связей *цис*-C=C равна 55%.

Спектр ЯМР ¹³С (101 МГц, CDCl₃; δ_C, м.д.): 167.54 (C=O), 154.28 (-CH=CH-(C=O)-), 154.17 (-CH=CH-(C=O)-), 135.42 (цис-C=C), 134.67 (транс-C=C), 134.52 (цис-C=C), 134.13 (цис-/транс-C=C), 133.51 (транс-C=C), 132.88 (транс-C=C), 131.98 (цис-C=C), 131.24 (транс-C=C), 131.05 (транс-C=C), 130.94 (цис-C=C), 130.53 (транс-C=C), 129.64 и 128.19 (цис-/транс-C=C), 119.05 (-CH=CH-(C=O)-), 118.92 (-CH=CH-(C=O)-), 51.52 (-(C=O)-CH₃), 50.93 (-(C=O)-CH₃), 50.69 (-(C=O)-CH₃), 48.49 (CH), 46.16 (CH), 45.96 (CH), 45.74 (CH), 45.46 (CH), 45.32 (CH), 45.18 (CH),

45.02 (CH), 43.72 (CH), 43.57 (CH), 43.37 (CH), 42.50 (CH), 42.23 (CH), 42.0 (CH), 41.57 (CH₂), 41.01 (CH₂), 40.50 (CH₂), 40.26 (CH₂), 40.04 (CH), 39.85 (CH₂), 39.37 (CH₂), 38.80 (CH₂), 38.52 (CH₂), 37.66 (CH), 37.47 (CH), 37.21 (CH), 36.45 (CH), 36.25 (CH), 34.95 (CH₂), 34.75 (CH₂), 31.79 (CH₂), 31.60 (CH₂), 31.48 (CH₂), 31.34 (CH₂), 31.15 (CH₂), 31.06 (CH₂), 30.89 (CH₂), 30.83 (CH₂), 30.71 (CH₂), 23.18 (CH₂), 23.14 (CH₂), 23.10 (CH₂), 14.32 (-CH₂-CH₃).

ИК-спектр: 1728 (C=O терминальной сложноэфирной группы), 967 (*mpaнc*-C=C), 756 см⁻¹ (*цис*-C=C).

Выход других телехелатных поли(5-n-бутил-2-норборненов) рассчитывали как отношение практической к теоретически возможной массе продукта, характеризующегося M_n , которую можно получить в данных условиях реакции. Теоретическая масса продукта равна сумме массы мономера и диметилмалеата (I). Массу агента передачи цепи вычисляли по уравнению Майо:

Выход продукта =
$$\frac{\text{масса продукта} \times (M_n - M(I)) \times 100\%}{(M_n - M(I)) \times (mM - n \text{кат} \times M(I)) + M(I) \times mM},$$
 (1)

где M_n — среднечисловая молекулярная масса продукта; M(I) — молярная масса диметилмалеата, равная 144.125 г/моль; $m_{\rm M}$ — масса мономера циклоолефина, г; $n_{\rm kar}$ — количество катализатора, моль.

Выход продукта составил 91-97%.

Кросс-метатезис между циклооктеном и диметилмалеатом осуществляли аналогично кросс-метатезису 5-*н*-бутил-2-норборнена и диметилмалеата; $M_n = 2.6 \times 10^3$, D = 1.4. Выход продукта составил 47%.

Спектр ЯМР ¹Н телехелика полиоктенамера соответствовал спектру, представленному в работе [16].

ИК-спектр: 1726 (C=O терминальной сложноэфирной группы), 967 (*mpaнc*-C=C), 717 см⁻¹ (*цис*-C=C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для того чтобы диметилмалеат мог выступать в качестве агента передачи цепи в процессе полимеризации циклоалкена по схеме метатезиса с раскрытием цикла, необходимо соблюдение двух условий: первое, он должен взаимодействовать с катализатором метатезиса с образованием нового карбенового комплекса, и второе, полученный новый карбеновый комплекс должен реагировать с циклоолефином или с двойной связью основной цепи полиена. Предположительно, близкое расположение двойной I электронно-акцепторной связи К сложноэфирной группе может препятствовать активному участию данного алкена в реакции метатезиса. Поэтому большинство экспериментов было проведено с использованием катализатора Граббса второго поколения

(**Гр-2**), отличающегося бо́льшей активностью по сравнению с катализатором Граббса первого поколения (**Гр-1**):

Схема 1.

На первом этапе работы было изучено взаимодействие I с Гр-2, проходящее согласно схеме 1 при температуре 25 и 50 °С. Контроль реакции осуществлялся с помощью спектроскопии ЯМР ¹Н по изменению интегральных интенсивностей сигналов карбеновых протонов комплексов Гр-2 и II (рис. 1). Конверсия Гр-2 вычислена на основании данных анализа ЯМР ¹Н с использованием формулы

Рис. 1

Степень конверсии
$$\Gamma p\text{-}2 = \frac{I_{19.08-19.05}}{I_{19.21-19.16} + I_{19.08-19.05}} \times 100\%$$
 (2)

Здесь $I_{19.21-19.16}$ и $I_{19.08-19.05}$ — интегральные интенсивности сигнала карбенового протона комплексов Гр-2 и II соответственно.

Эффективность взаимодействия комплекса Гр-2 с I существенно зависит от температуры. Например, при 50 °C оно протекает более интенсивно, чем при комнатной температуре. Однако количественного превращения комплекса Гр-2 в II достичь не удалось. Это может быть связано как с низкой активностью I в реакции метатезиса, так и с равновесным характером самой реакции метатезиса.

Относительную активность образующегося рутений-карбенового комплекса II в реакции метатезиса можно оценить в модельной реакции метатезисной полимеризации циклоолефина в присутствии I. В качестве циклоолефина был выбран 5-*н*-бутил-2-норборнен (**III**), поскольку его двойная связь легко доступна для рутений-карбенового комплекса, в то время как двойная связь основной цепи полимера будет экранирована заместителями. Наша гипотеза заключалась в следующем. Если после добавления комплекса Гр-2 к эквимольной смеси I и III сразу будет образовываться олигомер IV, то значит комплекс II характеризуется высокой активностью. Если после добавления инициатора образуется высокомолекулярный полимер, молекулярная масса которого не изменится со временем, то значит комплекс II полностью не активен в метатезисе. Если же молекулярная масса продукта будет уменьшаться со временем, I возможно цепи, TO использовать В качестве агента передачи а молекулярную массу, в данном случае, можно контролировать временем реакции.

$$n$$

$$\Gamma p-2, \mathbf{I}$$

$$0$$

$$0$$

$$1$$

$$1$$

Схема 2.

Для проверки этой гипотезы был проведен мониторинг ex situ

полимеризации III под действием комплекса Гр-2 в присутствии I в среде хлороформа при 60 °C. Добавление катализатора к эквивалентной смеси **I** и III привело к образованию блока полимера. По данным анализа ${\rm MMP}^{-1}{\rm H}$ после 20 мин в реакционной массе не осталось III, в то время как доля I находилась на прежнем уровне. С течением времени полученный полимер IV очень медленно растворялся в среде реакционной массы, что можно объяснить уменьшением его молекулярной массы (подтверждено данными ГПХ; рис. 2). Для сравнения была проведена полимеризация в условиях мониторинга ex situ (но в отсутствии I) и при комнатной температуре. В результате получен полимер, молекулярная масса которого в несколько раз выше молекулярной массы продуктов, образующихся в присутствии І. Для наглядности значение его молекулярной массы на рис. 2 было поставлено в момент добавления Гр-2, как если бы в начале реакции образовывался высокомолекулярный полимер IV, который после участвовал в кросс-метатезисе с І.

Рис. 2

На основании представленных на рис. 2 данных можно однозначно заключить, что I может быть использован в качестве агента передачи цепи. Также следует отметить, что молекулярная масса IV в ходе реакции изменяется нелинейно: первые 20 мин синтеза она возрастает, потом уменьшается. Предположительно, это связано с полимеризацией III под действием комплекса Гр-2, а также с образованием и накапливанием в системе комплекса II, который является менее реакционноспособным, чем комплекс Гр-2. Таким образом, на начальном участке наблюдаемое увеличение молекулярной массы свидетельствует о том, что на первом этапе синтеза существенный вклад вносит реакция полимеризации циклоолефина большей частью под действием комплекса Гр-2. Затем комплекс II реагирует с двойными связями основной цепи полимера, и получается полимерный продукт меньшей молекулярной массы.

Задействуемая концентрация III (1.7 моль/л) в реакционной смеси оказалась достаточно высокой, что привело к очень большой величине D(IV). Тем не менее уменьшение концентрации мономера представлялось не целесообразным, поскольку ЭТО МОГЛО негативно отразиться последующем кросс-метатезисе. Тем более увеличение на что продолжительности синтеза приводит к усреднению $M_n(IV)$ и $M_w(IV)$, а как следствие, к достаточно узкому значению D(IV). Согласно уравнению Майо [25], среднечисловая степень полимеризации связана с концентрацией мономера, катализатора и агента передачи цепи. Применяя это уравнение, была рассчитана доля I, которая должна прореагировать в кросс-метатезисе, чтобы полимер IV характеризовался как $M_n(IV) = 3.2 \times 10^3$ (последняя точка на рис. 2a). Как оказалась, она составила меньше 5 мол.%, т.е. это достаточно низкий показатель для того, чтобы надежно подтвердить количественный расход I с помощью анализа ЯМР 1 H.

Высокие значения температуры полимеризации могут способствовать

Табл. 1

деструкции рутений-карбеновых комплексов. Это может препятствовать нормальному протеканию реакции кросс-метатезиса между полиеном IV и I. Поэтому далее полимеризация III под действием комплекса Гр-2 в присутствии I осуществлялась в хлористом метилене при 40 °C. В результате, получен продукт трихлорметан ($n(III): n(\Gamma p-2) = 1600: 1$; 6 ч при 60 °C, затем 17 ч при комнатной температуре), характеризующийся $M_n = 19.8 \times 10^3$ и D = 2.5 (табл. 1, опыт 1). Для интенсификации кроссметатезиса, была проведена реакция в хлороформе при 60 °C, что привело к трехкратному падению M_n (опыт 2). Дополнительное увеличение времени реакции, которую далее вели при комнатной температуре, позволило еще больше снизить M_n (опыт 3). Скорее всего, равновесие кросс-метатезиса III и I в сторону продукта реакции можно сместить, добавив в реакционную массу двух- и четырехкратное количество I (опыты 4 и 5 относительно опыта 3). Однако, это приводит к пятии трехкратному возрастанию M_n соответственно. При этом, с увеличением количества I, критично возросла дисперсность (опыты 3-5). Как оказалось, І является плохим растворителем для IV. На протяжении всей реакции (опыт 5) формирующийся полимер не смог образовать гомогенного раствора. В данном случае реакция кросс-метатезиса протекала на границе раздела фаз. Макромолекулы, перешедшие в раствор, интенсивно участвовали в реакции кросс-метатезиса, что привело к формированию фракции с низкой M_n , которая понизила общую M_n продукта, но полученное значение не отражает в полной мере степень кросс-метатезиса. Кроме того, было обнаружено, что чистые I и III не смешиваются друг с другом. Добавление растворителя позволяло получать гомогенный раствор. Разбавление реакционной массы хорошим растворителем должно обеспечить растворение полимера IV, а значит, облегчить доступ II к двойным связям основной цепи IV. Действительно, дисперсность продукта при разбавлении реакционной массы уменьшилась (опыт 6), однако M_n сохранила свое значение, что свидетельствует 0 равномерном протекании кросс-метатезиса по всему объему реакционной массы. Двухкратное уменьшение количества добавляемого комплекса Гр-2 или замена его на менее реакционноспособный Гр-1 способствовало существенному увеличению M_n и D (опыты 7 и 8 соответственно), что объясняется снижением интенсивности реакции кросс-метатезиса.

Для оценки влияния доступности двойной связи основной цепи полиена на глубину протекания реакции кросс-метатезиса с участием I

была изучена полимеризация циклооктена (V) под действием Γ р-2 в присутствии I:

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & \Gamma p-2, \mathbf{I} \\
\mathbf{V} & \mathbf{V} & \mathbf{V} & \mathbf{V} & \mathbf{V} \\
\end{array}$$

Схема 3.

Полимер VI (табл. 1, опыт 9), полученный в условиях опыта 1, M_n , характеризовался двумя соответствующих ДВУМ пикам на хроматограмме ГПХ. Доля более низкомолекулярной оказалась равной ~80%. Образование неоднородного по составу продукта кросс-метатезиса (см. опыт 5) может свидетельствовать о протекании реакции в гетерогенных условиях: те макромолекулы, которые уже вступили в реакцию и растворились в реакционной массе, в дальнейшем реагируют активнее, чем коагулированный полимер. Вероятно, это приводит к образованию настолько низкомолекулярной фракции, что она не способна коагулировать в плохом растворителе – этаноле в процессе выделения VI. В свою очередь, это резко снижает выход полимера (опыт 9). Замена дихлорметана на хлороформ, увеличение температуры и времени реакции привело к более однородному продукту с узкой D(опыт 10). Таким образом, даже в более мягких условиях взаимодействия V и I (опыт 9) достигается высокая конверсия реагентов в кросс-метатезисе по сравнению с взаимодействием III и I (см. опыт 1). Данный результат указывает на то, что полиены с более доступными двойными связями основной цепи реагируют с I более активно, чем полиены с экранированными двойными связями.

Полимеризация V в отсутствии I привела к продукту с M_n на два порядка больше, чем в присутствии I, что еще раз подтверждает возможность использования I в качестве электронно-дефицитного агента передачи цепи.

Поскольку полимер VI имеет более простое строение, чем полимер IV, а его спектры ЯМР легче поддаются интерпретации и отнесении сигналов протонов и углеродов, то далее сначала будут рассмотрены данные ЯМР спектроскопии полимера VI.

Следует отметить, что сигналы протонов двойных связей концевых групп для полученных образцов (табл. 1, опыты 9 и 10) хорошо разрешаются с сигналами протонов двойных связей основной цепи. Это позволило определить число мономерных звеньев и среднечисловую молекулярную массу полимера VI по данным спектра ЯМР ¹Н:

$$M_n^{\text{SMP}} = \frac{M(V) \times (2 \times I_{5.71 - 5.03} + I_{7.01 - 6.90} + I_{5.82 - 5.72})}{(I_{7.01 - 6.90} + I_{5.82 - 5.72})} + M(I), \tag{3}$$

Рис. 3

где M(V) — молекулярная масса мономера V, равная 110 г/моль; M(I) — молекулярная масса агента передачи цепи I, равная 144 г/моль; $I_{5.71-5.03}$ — интегральная интенсивность сигналов протонов связей C=C основной цепи VI; $I_{7.01-6.90}$ и $I_{5.82-5.72}$ — интегральная интенсивность сигналов протонов связей C=C концевых групп VI.

Для опытов 9 и 10 (табл. 1) она составила (1.3-1.4) х 10^3 , что подтверждает предположение о глубине реакции кросс-метатезиса. Несмотря на простую структуру VI, сигналы протонов *цис-/транс*двойных связей в олефиновой и аллильной областях в спектрах ЯМР 'Н оказались слабо разрешенными, что препятствует определению микроструктуры продукта. Спектры ЯМР ¹³С были более разрешенными, чем ЯМР ¹Н. Для правильного отнесения сигналов углерода на спектрах ЯМР 13 С был записан гетеро-ядерный корреляционный ЯМР 1 Н-ЯМР 13 С (HSQC-DEPT(135)) (рис. 3). Таким образом, удалось соотнести сигналы углеродов в спектре ЯМР ¹³С с атомами углерода в структуре VI.

Хорошо известно, что рутений-карбеновые комплексы Граббса первого и второго поколения, как правило, формируют преимущественно *транс*-двойные связи в продуктах цикло-раскрывающей метатезисной полимеризации циклоолефинов, а сама реакция раскрытия цикла протекает достаточно быстро, что не позволяет достичь термодинамического равновесия между *цис*- и *транс*-конфигурациями. Повышение

Рис. 4

температуры и продолжительное время реакции способствует побочному процессу межцепного метатезиса, и таким образом благоприятствует достижению термодинамического равновесия между *цис*- и *транс*двойными связями. Поэтому мы предполагаем, что наблюдаемая доля связей *цис*-С=С основной цепи VI, равная 13% (табл. 1, опыт 9), обусловлена меньшим временем и температурой реакции. В то же время, в среде хлороформа при большем времени и температуре реакции мольная доля связей *цис*-С=С достигает 20% (опыт 10). Конечно, нельзя исключать специфического влияния растворителя на формирование *цис*-двойных связей основной цепи VI.

Структура полимера IV, полученного в присутствии I, ранее не была методом ЯМР-спектроскопии. Структура ЭТОГО полимера характеризуется большим числом неэквивалентных атомов, а также *цис-/транс-*изомерией двойных связей основной цепи, эндо-/экзо-5 расположением заместителя положении возможностью В И присоединения мономерных звеньев "голова к голове" и "голова к хвосту", что осложняет интерпретацию одномерных спектров ЯМР ¹Н и ЯМР ¹³С. Поэтому отнесение сигналов протонов и углеродов было сделано двумерной на основании данных гетеро-ядерной корреляционной спектроскопии ЯМР 1 H-ЯМР 13 С HSQC-DEPT(135) (рис. 4) и анализа спектров ЯМР ¹Н и ЯМР ¹³С соединений поли(5-метил-2-норборнена) и поли(5-(4-бромбутил)-2-норборнена) [26, 27]. На основании кросс-пиков

протон–углерод определено, какие сигналы олефиновых углеродов на спектре ЯМР ¹³С (рис. 4в) относятся к *цис*-, а какие к *транс*-С=С-связям. Тем не менее мольная доля связей *цис*-С=С была вычислена на основании данных интегральных интенсивностей аллильных протонов спектра ЯМР ¹Н (рис. 4б)

Мольная доля связей цис — С = С =
$$\frac{I_{2.68-2.27}}{I_{3.02-2.27} + I_{2.68-2.27}} \times 100\%$$
 (4)

Здесь $I_{2.68-2.27}$ — интегральная интенсивность сигналов аллильных протонов связей μuc -C=C, $I_{3.02-2.27}$ — интегральная интенсивность сигналов протонов из аллильной области спектра ЯМР 1 Н.

В отличии от полимера VI (опыты 9, 10), полимеры IV, полученные под действием комплекса Гр-2 в среде хлороформа или хлористого метилена, в основной цепи содержали 54–58 мол.% связей *цис*-С=С (опыты 1–7). Замена Гр-2 на Гр-1 привела к IV, характеризующегося 28 мол.% связей *цис*-С=С (опыт 8). Очевидно, что различие в соотношении *цис*- и *транс*-С=С-связей основной цепи IV и VI обусловлено ассиметричным строением мономера III и наличием в его структуре объемного бокового заместителя, экранирующего связь С=С. Следовательно, на конечное соотношение связей *цис-/транс*-С=С

основной цепи IV напрямую влияет как природа катализатора метатезисной полимеризации, так и строение мономера.

Спектр ЯМР ¹Н полимера IV характеризуется наличием разрешенных сигналов протонов С=С-связей концевых групп, что позволило рассчитать среднечисловую молекулярную массу полимера, полученного на основе III $(M_n^{\rm SMP})$ по формуле (3). Значение $M_n^{\rm SMP}$ для IV оказалось сопоставимо с молекулярной массой, определенной по данным ГПХ, за исключением случаев (табл. 1, опыты 5 и 8), при которых не удалось создать гомогенные условия реакции кросс-метатезиса. Неравномерное протекание реакции привело к формированию низко- и высокомолекулярных фракций (первая резко понизила среднечисловую молекулярную массу, установленную с помощью ГПХ). В то время как значение $M_n^{\text{ЯМР}}$ было вычислено по количеству мономерных звеньев, ограниченных концевыми группами, без учета численной доли полимерных фракций различной массы. Поэтому значение $M_n^{\text{ ЯМР}}(\text{IV})$ продукта, полученного в условиях опыта 5, оказалось между значениями $M_n(IV)$ и $M_w(IV)$. Синтез полимера IV в условиях опыта 8 дал продукт, протонный спектр которого характеризовался низкой интенсивностью сигналов С=С-связей концевых групп, обусловленной малой интенсивностью реакции кросс-метатезиса I и IV, что не позволило рассчитать $M_n^{\text{ЯМР}}$ (IV).

В ИК-спектре образцов полимера VI, синтезированного в присутствии и отсутствии I (рис. 5, спектр 1 и 2 соответственно), фиксируются полосы

поглощения при 2918 (валентные колебания связи С–H в алканах), 2850 (–CH₂— этиленовых звеньев), 1468 (–CH₂— в алканах), 967 и 718 см $^{-1}$ (связей *транс-/цис*-С=С соответственно). Стоит отметить, что интенсивность полосы поглощения при 967 выше, чем при 718 см $^{-1}$, что соответствует бо́льшему содержанию связей *транс*-С=С.

В ИК-спектре полимера VI, содержащего концевые сложноэфирные группы, присутствуют полосы поглощения при 1726 см⁻¹, относимые C=Oтерминальных фрагментов диметилмалеата, подтверждает протекание реакции кросс-метатезиса между полиеном и I. ИК-спектр полимеров IV отличается от ИК-спектра полимеров VI наличием полос поглощения при 2952 и 2870-2866 (валентные колебания С-Н из циклов) и 1456 см⁻¹ (циклопентилена). Интенсивности полос поглощения при 967–968 (*транс*-) и 756–750 см⁻¹ (связей *иис*-С=С) на ИК-спектрах 3, 4 и 6 (рис. 5) полимеров IV, синтезированных в присутствии комплекса Гр-2, почти равны, что указывает на примерно равное соотношение связей транс- и цис-С=С. В то время как на ИК-спектре 5 полимера IV, полученного под действием комплекса Гр-1, интенсивность полосы поглощения связи иис-С=С существенно ниже интенсивности поглощения связи транс-С=С, что соответствует ранее полученному результату анализа спектра ЯМР ¹Н. Несмотря на то что на спектре ЯМР ¹Н полимера IV, синтезированного в условиях опыта 8, отсутствуют сигналы протонов концевых групп, на ИК-спектре данного

полимера имеются полосы поглощения при 1730 см⁻¹ связей C=O из терминальных групп, что подтверждает протекание кросс-метатезиса между полиеном и I под действием комплекса Гр-1, но в меньшей степени, чем при использовании комплекса Гр-2.

Хорошо известно, что полиоктенамер, полученный по схеме метатезиса, отличается низкой температурой стеклования $T_{\rm c}$ равной -81 °С [28, 29]. Вместе с тем, в зависимости от соотношения *цис*- и *транс*-С=С-связей при комнатной температуре он твердый, что объясняется укладкой полимерных цепей В кристаллиты, характеризующиеся различной температурой плавления $T_{\pi\pi}$ [28]. Уменьшение молекулярной массы и введение полярного заместителя в структуру полиоктенамера должно имеет противоположное влияние на $T_{\rm c}$ и $T_{\rm nn}$. В нашем случае, по данным ДСК, телехелик VI (M_n (VI) = 2.6 x10³, D = 1.4) характеризуется $T_{\rm c} = -33~{\rm ^{\circ}C}$ (рис. 6, кривая 1). Данное значение существенно выше, чем $T_{\rm c}$ немодифицированного полиоктенамера, что, вероятно, объясняется полярных групп. На термограммах ДСК полимера VI, наличием I, имеются полученного присутствии пики, соответствующие эндотермическим эффектам. Наличие данных пиков связано с плавлением кристаллитов. Известно, что метатезисный поли(5-н-бутил-2-норборнен) является аморфным соединением с одной T_c [1, 2]. Модификация поли(5-*н*бутил-2-норборнен) путем введения в его структуру полярных концевых групп сохраняет его аморфный характер. ДСК-термограмма данного

Рис. 6

полимера содержит один температурный, соответствующий переход $T_{\rm c}=9$ °C (рис. 6, кривая 2). Повышение молекулярной массы полимера IV приводит к увеличению $T_{\rm c}$ (кривая 3).

Рис. 7

По термогравиметрического телехелатик VI данным анализа в атмосфере аргона начинает разлагаться при температуре 366 °C (рис. 7а), что свидетельствует о его высокой термической стабильности. Полимер IV ПО данным анализа TΓA начинает разлагаться при температуре 384 °C, что также свидетельствует о его высокой термической стабильности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что диметилмалеат взаимодействует с катализатором Граббса второго поколения, образуя новый рутений-карбеновый комплекс. Данный комплекс способен участвовать далее в реакции метатезиса. Изучена реакция кросс-метатезиса между циклооктеном или 5-н-бутил-2-норборненом и диметилмалеатом в присутствии катализатора Граббса первого и второго поколения. На первом этапе реакции происходит метатезисная полимеризация циклоолефина с раскрытием цикла, за которой протекает кросс-метатезис полиена и диметилмалеата. Впервые получен телехелик поли(5-н-бутил-2-

норборнен), содержащий на концах цепей фрагменты диметилмалеата. Установлено влияние условий кросс-метатезиса между 5-н-бутил-2норборненом, образующим полимер с экранированными двойными связями, и диметилмалеатом, двойная связь которого непосредственно связана с электронно-акцепторными функциональными группами, на молекулярную массу и глубину протекания реакции кросс-метатезиса. Следует отметить, что использованный электронно-дефицитный олефин смешивается с исходными циклоолефинами. Установлено, повышение температуры, разбавление реакционной массы хорошим растворителем или уменьшение количества диметилмалеата приводит интенсификации К реакции кросс-метатезиса между полиеном последний И диметилмалеатом, a может выступать качестве эффективного агента передачи цепи.

Работа выполнена в рамках Госзадания Института нефтехимического синтеза РАН и при поддержке гранта Российского научного фонда (проект №23-73-00126, а именно, в части синтеза 5-н-бутил-2-норборнена, его полимеризации под действием катализаторов Граббса первого и второго поколения в присутствии диметилмалеата, анализа продуктов полимеризации) с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Центр исследования полимеров ИСПМ РАН".

Авторы выражают благодарность Г.А. Шандрюку (ИНХС РАН) за проведение анализа ДСК и ТГА.

Таблица 1. Полимеризация 5-*н*-бутил-2-норборнена (III) и циклооктена (V) по схеме метатезиса с раскрытием цикла в присутствии диметилмалеата (I)

Опыт,		Выход	$M_n \times 10^{-3}$	Ð	$M_n^{\text{MMP}} \times 10^{-3}$	Мольная доля связей цис-(С=С)
№	диметилмалеат : Гр-2	продукта, %				по данным ЯМР ¹ Н, %
1	1600 : 1	91	19.8	2.5	19.2	58
2	1600 : 1	96	5.2	2.1	4.6	54
3	1600:1	_	3.2	1.4	5.8	54
4	3200 : 1	94	15.4	2.7	16.5	55
5	6400 : 1	94	9.6	5.3	36.9	55
6	1600:1	92	9.8	2.1	9.6	54
7	3000:1	93	13.6	3.2	15.7	55
8	1600:1	97	22.4	5.1	_	28
9	1600 : 1	30	20.7	1.4	1.5	13
			1.9	1.4	1.5	13
10	1600:1	47	2.6	1.4	1.4	20
11	-: 1	90	277.0	1.9	_	19

Примечание. Опыты №1, №9 – 6 ч при 40 °С в дихлорметане; №2 и №11 – 6 ч при 60 °С и 1 ч при комнатной температуре соответственно. Опыт №3 – последняя точка мониторинга ех situ кросс-метатезиса I и III, $C_M(\text{III}) = 1.7-1.8$ моль/л; №5 и №6 – $C_M(\text{III}) = 1.3$ и 0.8 моль/л соответственно. Опыты №7 – $n(\text{III}) : n(\Gamma \text{p-2}) = 3000 : 1$; №8 – $n(\text{III}) : n(\Gamma \text{p-1}) = 1600 : 1$; №9– $11-n(\text{V}) : n(\Gamma \text{p-2}) = 1600 : 1$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Clercq B.De, Lefebvre F., Verpoort F. // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V.
 № 2. P. 345.
- 2. Hatjopoulos J.D., Register R.A. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 24.P. 10320.
- 3. *Seo J.Y., Kang S.H., Lee M.R., Choi C.-H., Lee S.-H., Cho S., Lee J.-H., Baek K.-Y.* // Macromol. Res. 2022. V. 30. № 3. P. 205.
- 4. *Chen W., Mandal M., Huang G., Wu X., He G., Kohl P.A.* // ACS Appl. Energy Mater. 2019. V. 2. № 4. P. 2458.
- 5. Berron B.J., Faulkner C.J., Fischer R.E., Payne P.A., Jennings G.K. //
 Langmuir. 2009. V. 25. № 21. P. 12721.
- 6. *Berron B.J.*, *Graybill E.P.*, *Jennings G.K.* // Langmuir. 2007. V. 23. № 23. P. 11651.
- 7. *Clercq B.De, Verpoort F.* // Adv. Synth. Catal. 2002. V. 344. № 6–7. P. 639.
- 8. *Opstal T.*, *Verpoort F.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 200. № 1–2. P. 49.
- 9. *Abbas M., Neubauer M., Slugovc C.* // Polym. Chem. 2018. V. 9. № 14. P. 1763.
- 10. Gutierrez S., Tlenkopatchev M.A. // Rev. Latin. Am. Metal. Mater. 2009.V. S1. № 4. P. 1463.

- 11. *Mahmoud Z.*, *Bray F.*, *Hubert-Roux M.*, *Sablier M.*, *Afonso C.*, *Rolando C.* // Anal. Chem. 2020. V. 92. № 24. P. 15736.
- 12. Morita T., Maughon B.R., Bielawski C.W., Grubbs R.H. //
 Macromolecules. 2000. V. 33. № 17. P. 6621.
- 13. Banik S.M., Monnot B.L., Weber R.L., Mahanthappa M.K. //
 Macromolecules. 2011. V. 44. № 18. P. 7141.
- 14. *Grubbs R.H.*, *Khosravi E.* Handbook of Metathesis, V. 3: Polymer Synthesis. Weinheim: Wiley, 2015.
- 15. Martínez A., Tlenkopatchev M.A., Gutiérrez S., Burelo M., Vargas J., Jiménez-Regalado E. // Curr. Org. Chem. 2019. V. 23. № 12. P. 1356.
- 16. *Si G., Tan C., Chen M., Chen C.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61. № 29. ID e202203796.
- 17. *Pitet L.M.*, *Hillmyer M.A.* // Macromolecules. 2011. V. 44. № 7. P. 2378.
- 18. Diallo A.K., Annunziata L., Fouquay S., Michaud G., Simon F., Brusson J.-M., Guillaume S.M., Carpentier J.-F. // Polym. Chem. 2014. V. 5. № 7. P. 2583.
- 19. Vanbiervliet E., Fouquay S., Michaud G., Simon F., Carpentier J.-F., Guillaume S. // Polymers. 2018. V. 10. № 11. P. 1241.
- 20. *Cramail H., Fontanille M., Soum A.* // J. Mol. Catal. 1991. V. 65. № 1–2. P. 193.
- 21. Bielawski C.W., Benitez D., Morita T., Grubbs R.H. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 25. P. 8610.

- 22. *Wang X., Dai L., Jie S., Bu Z., Li B.* // Chemistry Select. 2020. V. 5. № 28. P. 8512
- 23. Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Borisov I.L., Volkov A.V., Petukhov D.I., Gavrilova N.N., Shantarovich V.P., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Finkelshtein E.S., Bermeshev M.V. // J. Membr. Sci. 2022. V. 641. P. 119848.
- 24. Alonso- Villanueva J., Cuevas J.M., Laza J.M., Vilas J.L., León L.M. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 115. № 4. P. 2440.
- 25. *Odian G.* Principles of Polymerization. Hoboken: Wiley, 2004.
- 26. *Ivin K.*, *Laverty D.T.*, *Rooney J.* // Die Makromol. Chem. 1977. V. 178. № 5. P. 1545.
- 27. *Ivin K.J.*, *Łapienis G.*, *Rooney J.J.* // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 436.
- 28. *Martinez H., Ren N., Matta M.E., Hillmyer M.A.* // Polym. Chem. 2014. V. 5. № 11. P. 3507.
- 29. Morontsev A.A., Denisova Y.I., Gringolts M.L., Filatova M.P., Shandryuk G.A., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 5. P. 688.

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ к ст. Степанянц

Рис. 1. а — Область карбеновых протонов спектра ЯМР ¹Н реакционной массы по истечению 3 ч взаимодействия комплекса Гр-2 с I в дейтерохлороформе при 50 °C. б — Зависимость конверсии комплекса Гр-2 от времени в реакции с I при температуре 50 (1) и 25 °C (2).

Рис. 2. Изменение $M_n(IV)$ (а) и $\mathcal{D}(IV)$ (б) во времени при полимеризации III в отсутствии (1) и присутствии (2) I в эквимольном по отношению к III количестве. Положение 1 на оси ОХ выбрано из предположения, что в отсутствии I, Γ p-2 сразу же полимеризует III.

Рис. 3. Двумерный гетеро-ядерный корреляционный спектр ЯМР 1 H– ЯМР 13 С (HSQC-DEPT(135)) продукта VI: а – одномерный спектр ЯМР 13 С; б, в – аллильная, алифатическая (б) и олефиновая (в) область спектра ЯМР 13 С в увеличенном масштабе; г – одномерный спектр ЯМР 1 H.

Рис. 4. Двумерный гетеро-ядерный корреляционный спектр ЯМР 1 Н– ЯМР 13 С (HSQC-DEPT(135)) продукта IV: а, б – одномерные спектры ЯМР 13 С и ЯМР 1 Н соответственно; б, г – олефиновая область спектров ЯМР 1 Н–ЯМР 13 С (HSQC-DEPT(135)) и ЯМР 13 С в увеличенном масштабе соответственно. Звездочками показаны сигналы протонов диметилмалеата.

Рис. 5. ИК-спектры полимера VI, полученного в присутствии I с содержанием $M_n(\text{VI}) = 2.6 \times 10^3$ и D = 1.4 (*I*) и отсутствии I с содержанием $M_n(\text{VI}) = 277 \times 10^3$ и D = 1.9 (2), а также полимера IV, полученного в присутствии I с содержанием $M_n(\text{IV}) = 3.2 \times 10^3$ и D = 1.4 (*3*), $M_n(\text{IV}) = 15.4 \times 10^3$ и D = 2.7 (*4*), $M_n(\text{IV}) = 22.4 \times 10^3$ и D = 5.1 (*5*), и в отсутствии I с содержанием $M_n(\text{IV}) = 112 \times 10^3$ и D = 9.1 (*6*).

Рис. 6. ДСК-термограмма второго нагревания телехелатиков VI с содержанием $M_n(\text{VI}) = 2.6 \times 10^3$ и D = 1.4 (I), IV с содержанием $M_n(\text{IV}) = 3.2 \times 10^3$, D = 1.4 (I) и I0 и I1 и I2 и I3.2 х I3 и I3 и I4 и I5 и I7 и I9 и I9

Рис. 7. Термограммы разложения телехелатных полимеров VI с содержанием $M_n(\text{VI}) = 2.6 \times 10^3$, D = 1.4 (a) и IV с содержанием $M_n(\text{IV}) = 15.4 \times 10^3$, D = 2.7 (б).

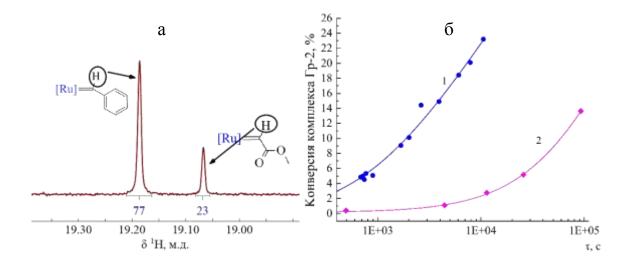


Рис. 1. Степанянц

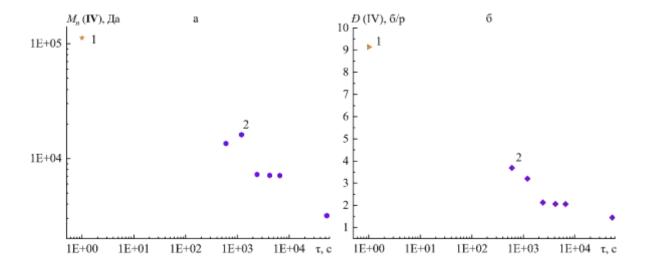


Рис. 2. Степанянц

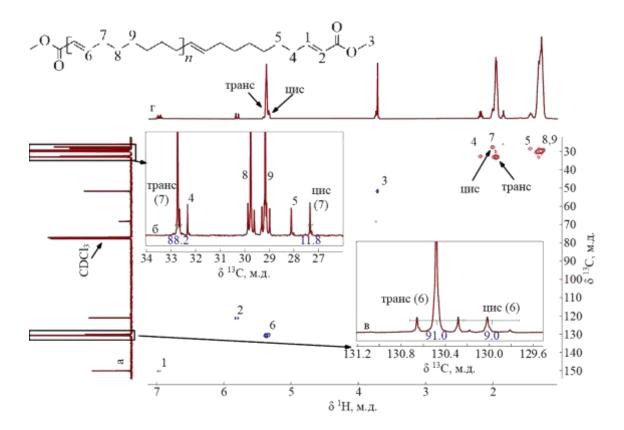


Рис. 3. Степанянц

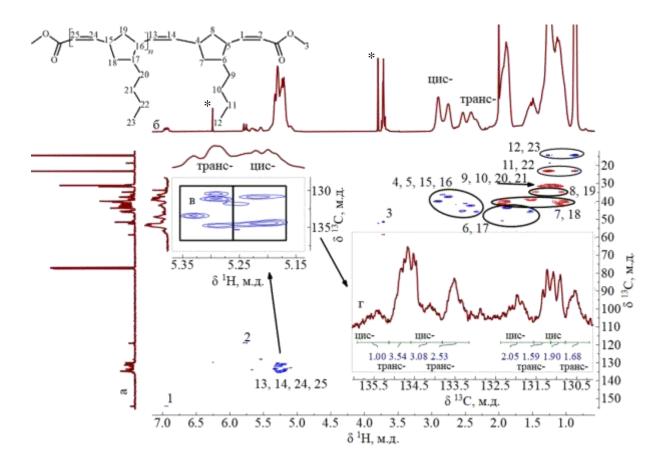


Рис. 4. Степанянц

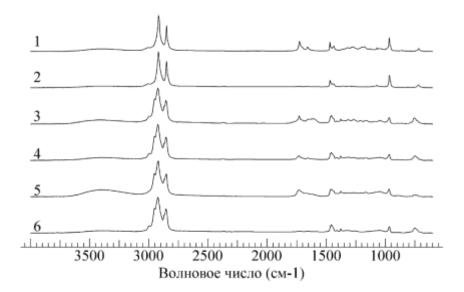


Рис. 5. Степаянц

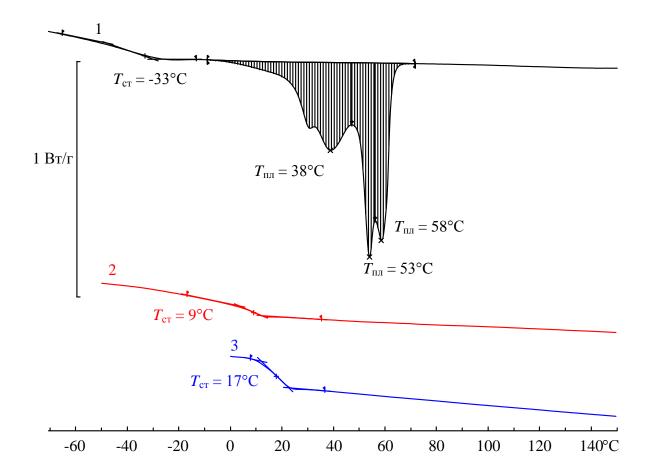


Рис. 6. Степанянц

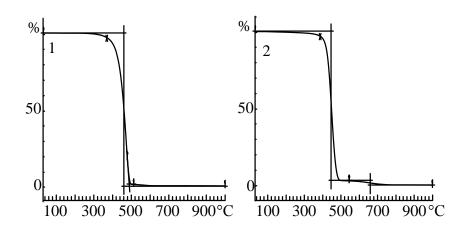


Рис. 7. Степанянц

Annotation

In this work, the interaction of the second generation Grubbs catalyst and dimethyl maleate is studied. The formation as this interaction result of a new ruthenium-carbene complex, participating capable in the metathesis reaction, is demonstrated. The ring-opening metathesis polymerization of cyclooctene and 5-n-butyl-2-norbornene under the a first or second generation Grubbs catalyst action in the presence of dimethyl maleate acting as a chain transfer agent is studied in detail. The conditions for the synthesis of the previously unknown telehelic poly(5-n-butyl-2-norbornene) have been optimized. The heterodyad formation between the polyene block and dimethyl maleate fragments was demonstrated. The influence of the starting reagent concentration, their ratio, double bond accessibility of the polyene backbone, catalyst type, temperature and reaction time on the molecular weight and the cross-metathesis reaction depth is studied. The effectiveness of using dimethyl maleate as a chain transfer agent has been demonstrated.

Keywords: cross-metathesis, metathesis ring-opening polymerization, molecular weight control by chain transfer agent, telechelic poly(5-butyl-2-norbornene).