

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи



Киселев Станислав Андреевич

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭФИРОВ 2,3-
НОРБОРНЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССЕ
МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА КАТАЛИЗАТОРЕ ТИПА
ХОВЕЙДА-ГРАББСА II**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Аширов Роман Витальевич

Томск – 2015

Оглавление

Список принятых сокращений и обозначений.....	5
Введение.....	6
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Метатезис олефинов	11
1.1.1 Краткая история развития метатезиса олефинов.....	11
1.1.2 Основные виды реакций метатезиса.....	15
1.1.3 Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла	16
1.1.4 Промышленное применение ROMP	19
1.2 Катализаторы метатезиса	22
1.2.1 История развития well-defined рутениевых катализаторов.....	23
1.2.3 Преимущества рутениевых катализаторов	24
1.3 Механизм реакции метатезиса, катализируемой рутениевыми комплексами	25
1.4 Активность рутениевых катализаторов.....	32
1.4.1 Строение каталитического комплекса.....	33
1.4.2 Влияние добавок и растворителя	37
1.4.3 Влияние строения мономера на ROMP	39
1.5 Стереохимические аспекты ROMP	40
1.6 Кинетика как инструмент для исследования химических реакций.....	46
1.7 ЯМР метод исследования ROMP	47
Заключение к литературному обзору.....	49
Глава 2. Экспериментальная часть.....	52
2.1 Характеристики используемых веществ	52
2.1.1 Рутениевый комплекс	52

2.1.2 Диэфиры бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3 дикарбоновых кислот.....	52
2.2 Используемое оборудование и реактивы	55
2.2.1 Используемое оборудование	55
2.2.2 Характеристики исходных веществ.....	56
2.3 Кинетические зависимости полимеризации	56
2.3.1 Получение и обработка ЯМР спектров	56
2.3.2 Полимеризация эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты.....	58
2.4 Сополимеризация пространственных изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты.....	58
2.5 Методика анализа молекулярно-массовых характеристик	60
2.6 Методика исследование структуры полимеров.....	60
Глава 3 Реакционная способность эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты в процессе метатезисной полимеризации	61
3.1 Способ оценки реакционной способности.....	61
3.1.1 Условия проведения экспериментов.....	61
3.1.2 Методика оценки реакционной способности посредством эффективных констант	65
3.2 Связь реакционной способности и строения эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты.....	71
3.2.1 Влияние длины и разветвленности алифатического радикала на реакционную способность и активационные параметры диэфиров экзо,экзо-2,3-норборнендикарбоновой кислоты.....	71
3.2.2 Влияние положения заместителей относительно норборненового кольца на реакционную способность и активационные параметры пространственных изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты.....	78

3.3 Структура полимеров	81
Заключение к главе 3	86
Глава 4 Относительная реакционная способность пространственных изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты	88
4.1 Взаимное влияние строения мономеров на реакционную способность	89
4.2 Характер распределения звеньев в сополимерах	90
Заключение к главе 4	93
Выводы	94
Список используемой литературы	96
Приложение А	113
Приложение Б	121
Приложение В	127
Приложение Г	130

Список принятых сокращений и обозначений

ROMP - Ring-Opening Metathesis Polymerization (метатезисная полимеризация с раскрытием цикла)

RIM - Reaction Injection Molding (реакционное инжекционное формование)

ДЦПД - дициклопентадиен

ЯМР - ядерно-магнитный резонанс

DANTE - Delays Alternating with Nutations for Tailored Excitation (чередование задержками с нутациями для ограниченного возбуждения)

DFT - Density Functional Theory (теория функционал плотности)

ММХ - молекулярно-массовые характеристики

ММР - молекулярно-массовое распределение

M_n - среднечисловая молекулярная масса

M_w - средневесовая молекулярная масса

ННС - N-гетероциклический карбен

H_2IMes - N-гетероциклический карбен, (N,N-бис(мезитил)4,5-дигидроимидазол-2-илиден)

$IMes$ - N-гетероциклический карбен, (N,N-бис(мезитил)4,5-имидазол-2-илиден)

RCEYM - Ring-Closing Enyne Metathesis (алкиновый метатезис с закрытием цикла)

Введение

За последние годы метатезис олефинов зарекомендовал себя как мощный инструмент для создания углерод-углеродных связей и нашел многочисленные применения в органическом синтезе и полимерной химии [1-4]. Одним из важных направлений метатезиса является метатезисная полимеризация с раскрытием цикла. Разработка рутениевых катализаторов, устойчивых к влиянию многих функциональных групп, открыла возможность синтеза функционализированных полимеров, обладающих уникальными свойствами. Благодаря этому существенно возрос интерес к производным 2,3-дикарбокси-5-норборнена как к возможному и доступному сырью, предназначенному для получения полимеров посредством метатезисной полимеризации с раскрытием цикла [5]. С использованием полимеров, полученных на основе ROMP-процесса, в настоящее время изготавливают клеи, электрические изделия, изоляционные материалы, конструкционные пластмассы и даже материалы, используемые в стоматологии [6-10].

Определяющим параметром процесса получения полимеров является скорость полимеризации. Так, например, для получения ROMP полимеров посредством технологии RIM необходимы точные данные о скорости полимеризации. Поэтому изучение связи реакционной способности со строением эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты является актуальной научной задачей.

Для российской нефтехимической промышленности данная работа может иметь высокую практическую ценность, поскольку исходным сырьем для получения эфиров норборнендикарбоновой кислоты является дициклопентадиен (ДЦПД) - побочный продукт парового пиролиза [10] и малеиновый ангидрид, являющийся крупнотоннажным продуктом основного органического синтеза [11]. Фактически данная работа может послужить

промышленному освоению производства нового нефтехимического мономера и полимеров на его основе.

Доступность и дешевизна эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты, с одной стороны, и стойкость к действию эфирных групп комплекса типа Ховейда-Граббса II (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)-дихлоро(орто-N,N-диметиламино-метилфенилметиле)нрутения, позволяющая получать полимер в массе мономера, с другой, определяют возможность промышленного производства полимеров на основе данного сырья, что и обуславливает необходимость изучения закономерностей этих процессов.

Цель работы

Установление связи между строением диэфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты и их реакционной способностью в процессе метатезисной полимеризации с раскрытием цикла под действием катализатора метатезиса типа Ховейда-Граббса II. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. обосновать условия (соотношение исходных реагентов, температура) проведения полимеризации диметилового эфира экзо,экзо-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты на катализаторе типа Ховейда-Граббса II с N-хелатирующим лигандом, используя метод ^1H ЯМР-спектроскопии и подобрать критерий для сравнения реакционной способности;

2. установить влияние структуры заместителя в сложноэфирных группах в положениях 2 и 3 норборненового кольца на реакционную способность и величины энергии активации и предэкспоненциального множителя в реакции полимеризации эфиров экзо,экзо-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты;

3. изучить влияние ориентации сложноэфирных заместителей относительно норборненового кольца на реакционную способность и величины энергии активации и предэкспоненциального множителя в реакции

полимеризации трех пространственных изомеров 2,3-дикарбометокси-5-норборнена;

4. установить относительную активность трех пространственных изомеров диметилового эфира норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты в процессе сополимеризации.

Научная новизна

Впервые исследованы закономерности метатезисной полимеризации с раскрытием цикла отличающихся по строению эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты с использованием в качестве катализатора комплекса Ховейда-Граббса II с N-хелатирующим лигандом - (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)дихлоро-(о-N,N-диметиламино-метилфенил-метилен)рутения:

- Обосновано использование эффективной константы k_e , равной частному наблюдаемой константы полимеризации k_o и произведению начальных концентраций мономера и катализатора, в качестве критерия сравнения реакционной способности.
- Установлено, что удлинение алифатического радикала не приводит к существенному изменению реакционной способности, однако вызывает рост активационных параметров полимеризации рассмотренных мономеров, в свою очередь, включение в молекулу мономера разветвленный заместитель оказывает значительное влияние, как на реакционную способность, так и на активационные параметры
- Впервые исследована сополимеризация изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты, определены константы относительной активности, установлен статистический характер распределения мономерных звеньев в сополимерах, получаемых из бинарных смесей изомеров 2,3-дикарбометокси-5-норборнена.

Практическая ценность

Результаты, полученные в работе, могут быть использованы для выбора технологической схемы процесса и подбора оптимальных условий процесса полимеризации. Используя полученные физико-химические закономерности можно оценивать реакционную способность и активационные параметры полимеризации других функционализированных производных норборнена.

Показана принципиальная возможность получения сополимера (о чем свидетельствуют значения констант сополимеризации) из мономерной смеси, состоящей из экзо,экзо- и эндо,эндо-2,3-дикарбометокси-5-норборненов, что несет высокую практическую ценность, так как именно смесь данных эфиров является наиболее доступным и дешевым нефтехимическим сырьем.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на конференциях: II Всероссийская научная школа-конференция молодых учёных «Катализ: от науки к промышленности» (Томск, 2012); Международная научно-практическая конференция «Наука и образование без границ» (Пшемысль, 2013); Шестая всероссийская Каргинская конференция «Полимеры - 2014» (Москва, 2014); VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев-2014» (Санкт-Петербург, 2014); III Международная научной школы-конференция молодых ученых «катализ: от науки к промышленности» (Томск, 2014).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных для размещения материалов диссертаций.

Благодарность. Соискатель благодарит ООО «НИОСТ» за предоставление материальной базы для выполнения экспериментальной части диссертационной работы. Соискатель также благодарит канд. хим. наук, доцента кафедры ТОВПМ Национального исследовательского

Томского политехнического университета Ляпкова Алексея Алексеевича за активное участие в планировании и обсуждении работы.

Объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 132 страниц, в том числе 49 рисунков, 10 таблиц и библиографии из 148 наименования.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Метатезис олефинов

1.1.1 Краткая история развития метатезиса олефинов

В переводе с греческого «метатезис» означает *meta* - обмен *tithemi* - позициями. В случае ациклических олефинов метатезис можно рассматривать как обмен атомами углерода между парой молекул, содержащих двойную связь. Впервые термин метатезис в 1967 году в своей работе употребил Калдерон [12].

Открытие метатезиса проложило путь не только к возможности получать новые органические соединения, а также позволило значительно упростить получение тех веществ, для синтеза которых, ранее приходилось использовать сложные многостадийные процессы [14].

Так же как открытие большинства каталитических реакций, открытие метатезиса произошло по счастливой случайности. В 50-ых годах прошлого столетия. Циглер с сотрудниками в рамках работы, которая впоследствии привела к появлению катализаторов Циглера-Натта, наблюдали полимеризацию олефинов в присутствии переходных металлов [15]. Во время использования циклопентена, помимо ожидаемого полимера, не содержащего ненасыщенных С-С связей в основной цепи, протекала конкурирующая реакция, в результате которой получался ненасыщенный полимер [16].

История промышленной реализации процесса метатезиса началась с работ Банка и Бейли, которые в 1964 году впервые описали реакцию превращения пропилена в этилен и смесь изомеров бутена-2 под действием катализатора на основе оксида или карбонила молибдена, нанесенного на окись алюминия [17]. Превращение пропилена в смесь этилена и бутенов было реализовано в промышленности как *Phillips Triolefin process* [18]. С

1966 по 1972 в Варене (Канада) функционировал завод мощностью до 50000 т/год по пропилену.

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла развивалась независимо от метатезиса ациклических олефинов. Началом ее истории можно считать первую заявку на патент, сделанную в 1957 году от компании *Du Pont* [19]. В этом документе описывается полимеризация циклоалкенов, протекающая с раскрытием цикла, на каталитической системе, содержащей оксид молибдена в нормальных условиях. В 1960 году в журнале американского химического общества была опубликована первая работа, посвященная полимеризации олефинов с раскрытием цикла. Труэтт с соавторами описал процесс необычной полимеризации норборнена в присутствии литий-алюмотетрагептила и четыреххлористого титана как процесс координационной полимеризации (схема 1.1).

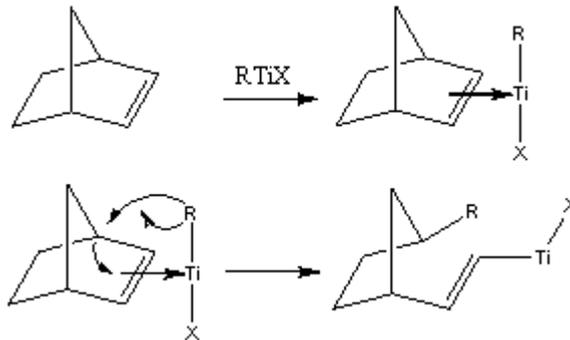


Схема 1.1

Позже авторы показали, что процесс протекает с высокой стереоселективностью и полимер состоит из циклопентановых фрагментов (схема 1.2), связанных в основном -CH=CH- связями в транс-конфигурации.

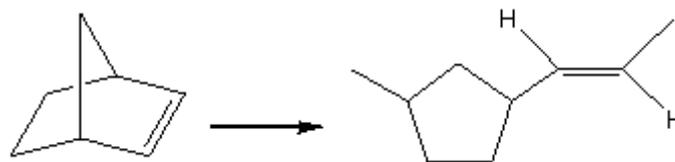


Схема 1.2

Интересен тот факт, что связь между двумя направлениями метатезиса (метатезисная полимеризация с раскрытием цикла и кросс-метатезис) была установлена не сразу. Сложилась такая ситуация в основном из-за того, что в этих процессах использовали различные типы каталитических систем. В полимеризации, в основном, применяли гомогенные катализаторы Циглера-Натта ($\text{MoCl}_5/\text{Et}_3\text{Al}$), в то время как для метатезиса ациклических олефинов использовали гетерогенные катализаторы на основе оксидов металлов ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$). Объединению двух направлений способствовало открытие катализатора ($\text{WC}_{16}/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$), под действием которого осуществляются оба процесса - как полимеризации (циклооктена и 1,5-циклооктадиена), так и диспропорционирование (2-пентена) [21].

Длительное время механизм метатезиса оставался спорным. Выдвигались различные гипотезы: образование циклобутанового комплекса (схема 1.3а), реакция с участием тетраметиленового комплекса (схема 1.3b), металлциклопентановая перегруппировка (схема 1.3) [22].

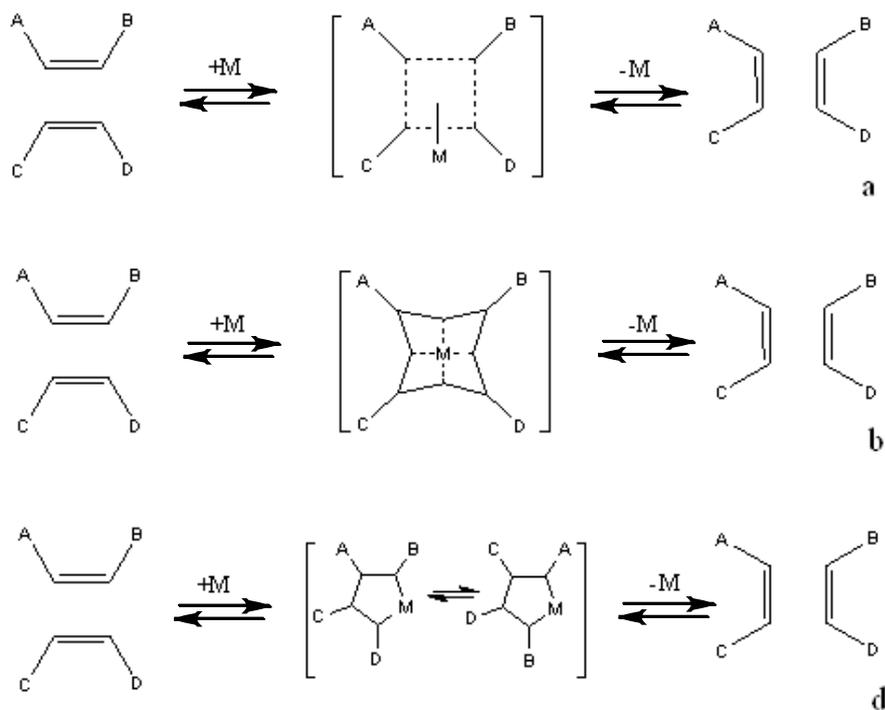


Схема 1.3

Лишь в 1971 году, по истечению десяти лет после открытия, дискуссиям положил конец француз Ив Шовен, предложивший механизм, в котором ключевая роль была отведена металлоциклобутановому комплексу, образуемому в результате взаимодействия двойных связей олефина с металл-карбеновым комплексом [23] (схема 1.4).

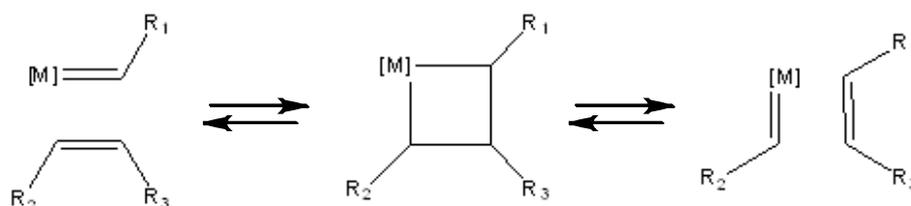


Схема 1.4

В дальнейшем в работах Катца и Шрока предложенный механизм был подтвержден [24-26]. Сейчас процесс обмена атомами углерода между двумя молекулами, содержащими двойную связь, принято изображать так, как показано на схеме 1.5.

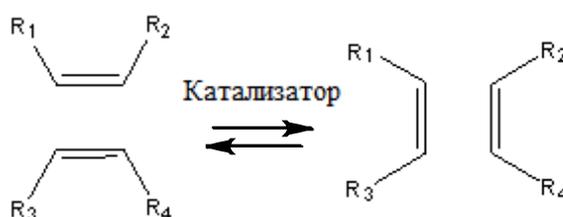


Схема 1.5

Совместно с Граббсом Шрок и Шовен в 2005 году получили нобелевскую премию «За вклад в развитие метода метатезиса в органическом синтезе» [27].

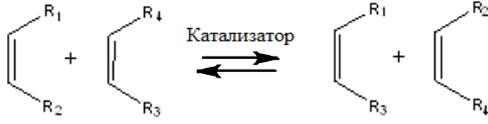
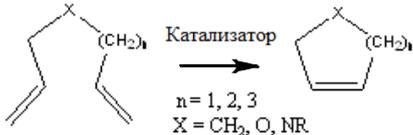
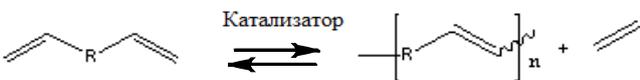
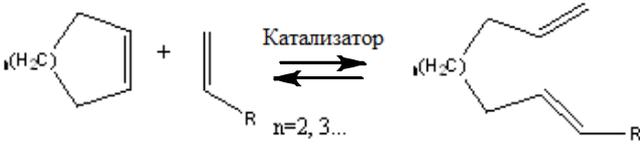
Ранее в тексте, описывая развитие процесса метатезиса, мы говорили только об исследованиях зарубежных ученых. В нашей стране метатезис олефинов получил активное развитие на базе Института Нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева. Впервые в 1970 году в работах отечественных ученых [28,29] была показана каталитическая деструкция цис-полибутадиена

при комнатной температуре под действием катализаторов метатезиса. В работе [30] советскими учеными установлено, что состояние равновесия зависит от начальной концентрации двойных связей в реакциях деструктивной циклизации полиалкенамеров. В работах научной группы Б. А. Долгопоска был предложен механизм метатезисной полимеризации с раскрытием цикла, ведущую роль в котором играл металл-карбеноый комплекс, поэтому справедливо было бы считать, что верный механизм кросс-метатезиса предложил Шовен, в то время как механизм метатезисной полимеризации с раскрытием цикла впервые был предложен отечественными учеными.

1.1.2 Основные виды реакций метатезиса

Можно выделить несколько основных видов реакций метатезиса. Первый тип - кросс-метатезис, его можно описать как межмолекулярный обмен алкилиденовых частей между двумя молекулами с двойной связью, проходящий под действием металлокарбенового комплекса [31]. Метатезис с замыканием цикла можно описать как реакцию двух олефиновых фрагментов одной молекулы в присутствии металлокарбенового комплекса, в результате которой образуется циклическое соединение и происходит выброс ациклического олефина [32]. Метатезис ациклических диенов представляет собой превращение молекулы, содержащей две двойные связи с образованием высокомолекулярного соединения и низкомолекулярного олефина [33]. Метатезис с раскрытием цикла представляет собой межмолекулярный обмен алкилиденовыми фрагментами циклического и ациклического олефина, приводящий к образованию одной молекулы ациклического олефина [34]. Полимеризация с раскрытием цикла, так же, как метатезис с раскрытием цикла, представляют собой межмолекулярный обмен алкилиденовыми группами между молекулами металл-карбенового комплекса и олефином за исключением того, что ROMP приводит к образованию полимера [35].

Таблица 1.1 - Основные виды метатезисных реакций

Вид метатезиса	Схема реакции	Аббревиатура
Кросс-метатезис		CM
Метатезис с замыканием цикла		RCM
Метатезис ациклических диенов		ADMET
Метатезис с раскрытием цикла		ROM
Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла		ROMP

1.1.3 Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла - это процесс, в котором один или несколько циклических олефинов под действием металл-карбенового соединения превращается в полимер. Отличительной особенностью этого процесса является то, что количество двойных связей в полимере равно количеству двойных связей, вступивших в реакцию. Как и любой другой процесс полимеризации, ROMP можно разделить на несколько стадий схема 1.5.

Инициирование начинается с координирования циклоолефина двойной связью на металл-карбеновом комплексе. Затем формируется металл-циклобутановый интермедиат, образующийся в каждом акте присоединения мономера в процессе роста цепи. Интермедиат распадется с образованием нового металл-карбенового комплекса, в котором растущая цепь является лигандом, присоединенным к металлу через двойную связь.

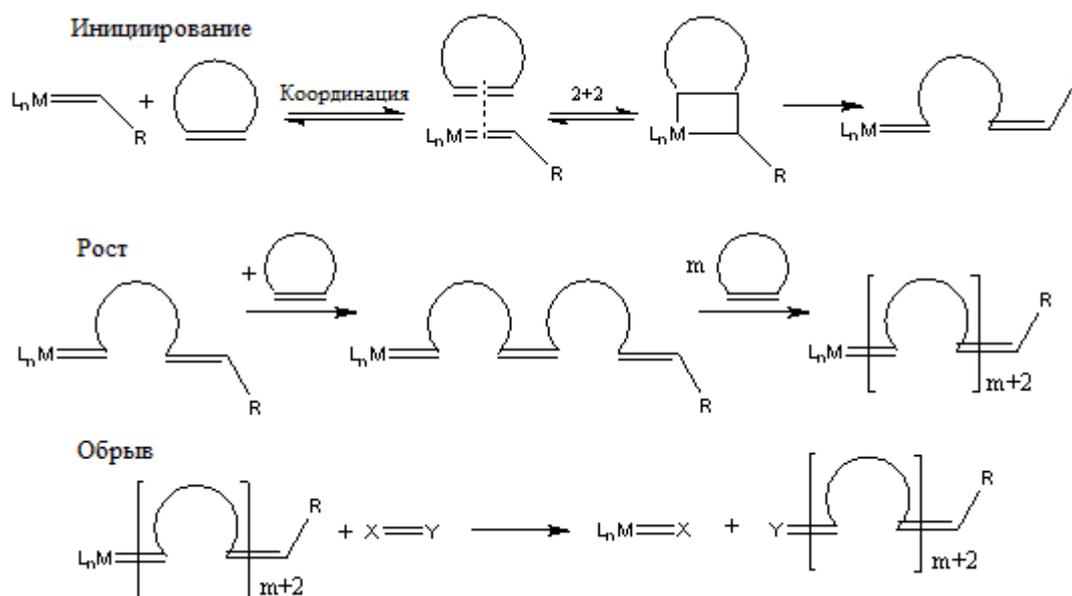


Схема 1.5

В процессе роста цепи описанная серия превращений повторяется, каждый раз удлиняя цепь на одно мономерное звено. Полимеризация продолжается до того момента, пока полностью не израсходуется весь мономер или будет достигнуто равновесное состояние или же реакция будет прервана добавлением специального реагента, блокирующего катализатор. Живую полимеризацию с раскрытием цикла, как правило, останавливают преднамеренно путем удаления переходного металла с конца растущей цепи и его последующей дезактивацией. Дезактивация в данном случае предполагает образование комплекса, неспособного вновь инициировать полимеризацию [35,36]. Для большинства рутениевых катализаторов хорошим стоппером является этилвиниловый эфир, образующий очень

устойчивый комплекс типа $[\text{Ru}]=\text{CHOEt}$ и обеспечивающий функционализацию концевое звена полимера. Остановить рост макромолекулы также возможно при использовании акрилатов, производных 2-бутен-1,4-диола, ангидрида янтарной кислоты или бутилакрилата [37,38].

Направление ROMP можно предсказать, используя значения энергии Гиббса :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.1)$$

В ROMP существенный вклад вносит энтальпийный фактор. Это связано с тем, что в полимеризации участвуют циклические ненасыщенные соединения, обладающие высокой энергией напряжения цикла [39]. Для большинства циклоалкенов энергия напряжения цикла имеет значение выше 20 кДж/моль. Норборнен имеет энергию около 100 кДж/моль [40]. Энергия напряжения цикла высвобождается в процессе распада металл-циклобутанового комплекса, обеспечивая протекание реакции в прямом направлении. Однако, если энергия напряжения кольца невелика, то вклад энтропийного фактора в энергию Гиббса на фоне малого энтальпийного фактора становится более существенным. Тогда для осуществления прямого процесса необходимо должным образом уменьшить энтропийный фактор: повышая концентрацию мономера или снижая температуру процесса [41].

В процессе полимеризации помимо основных описанных реакций могут происходить вторичные (побочные) реакции метатезиса. Выделяют две основные побочные реакции ROMP: межмолекулярный и внутримолекулярный перенос цепи (схема 1.6).

В межмолекулярном переносе активный металл-карбеновый комплекс, находящийся на конце одной макромолекулы, взаимодействует с двойной связью соседней макромолекулы, что приводит к обмену их фрагментами. Реакция проходит сразу в двух направлениях.

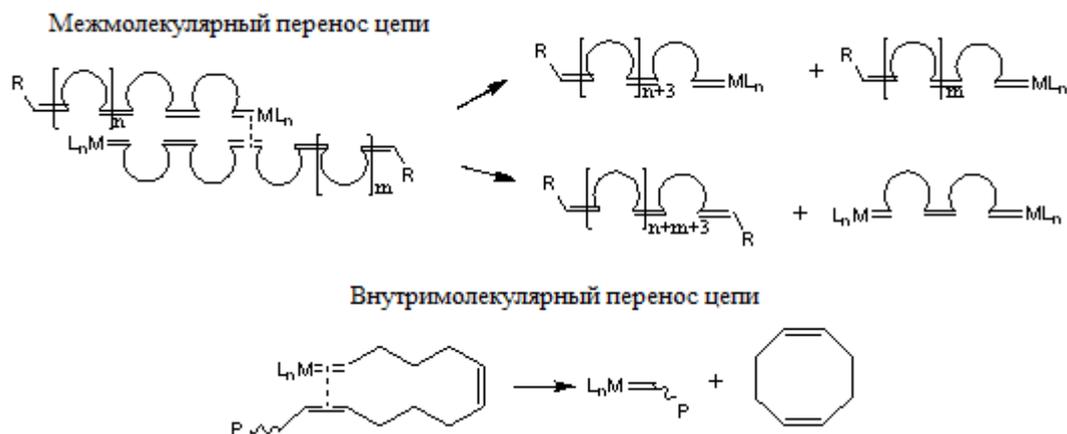


Схема 1.6

Одно из них обеспечивает две полимерные цепи, на каждой из которых расположен активный рутений. Второе же приводит к появлению одной неактивной цепи и одной цепи, имеющей сразу два активных центра.

При внутримолекулярном переносе активный металл-карбеновый комплекс реагирует с двойной связью собственной макромолекулы, что приводит к циклизации полимерной цепи. Перечисленные побочные реакции, так или иначе, приводят к уширению ММР и снижению молекулярного веса полимера [42].

Передача цепи, так же, как и самопроизвольный обрыв растущей цепи маловероятны, поэтому ROMP является процессом живой полимеризации. Как и для других видов живой полимеризации, для ROMP полимеров характерны высокие молекулярные массы и узкий показатель ММР [43].

1.1.4 Промышленное применение ROMP

Несмотря на то, что ROMP-процесс сравнительно недавно появился в химии полимеров, он уже зарекомендовал себя как широко используемый метод для получения полимерных материалов. Особенно привлекательными являются процессы, в результате которых образуются линейные и циклические полимеры. Эти полимеры имеют уникальные эксплуатационные характеристики. В настоящее время разработано и внедрено в

нефтехимическую промышленность несколько процессов с использованием гомогенных катализаторов, в которых применяется принцип ROMP.

Первым коммерчески реализованным продуктом ROMP был полинорборнен, разработанный компанией *CdF-Chimie* во Франции в 1976 году. На рынках США и Японии с 1978 этот продукт известен под торговым названием *Norsorex*® [44]. На данный момент лицензиаром на технологию получения полинорборнена является японская компания *Nippon Zeon Co.* Полимер получают полимеризацией норборнена в присутствии RuCl_3/HCl на воздухе, в качестве растворителя используется бутанол-1.

Полинорборнен имеет высокую молекулярную массу ($>3,0$ МДа), температуру стеклования -37 °С, может перерабатываться при температуре до 185 °С, содержит 90 % двойных связей в транс-конфигурации. Данный эластомер используется для сбора разлитой нефти, в качестве шумоизолятора, а также в виде совулканизатов с другими каучуками при производстве морозостойких резин [45].

Полиоктеномер с 1980 года под торговой маркой *Vestenamer*® 8012 выпускается компанией *Degussa-Huls AG*. Продукт получают метатезисной полимеризацией циклооктена в гексане в присутствии катализатора на основе WCl_6 , выход полимера составляет почти 100 %. Данный полимер состоит из двух различных фракций: высокомолекулярной фракции с молекулярной массой более 100 тысяч Дальтон и низкомолекулярной фракции (25 мас.%), представляющей собой смесь циклических олигомеров. Молекулярная масса *Vestenamer*® 8012 составляет 75000, при этом содержание транс-звеньев – 80 %, степень кристалличности составляет 30 %. *Vestenamer*® 8012 обладает нехарактерными для эластомеров свойствами. При 20 °С он является жестким и имеет исключительно высокие показатели ударной вязкости, а при температуре выше 60 °С он становится текучим. Это особенное свойство позволяет использовать его в качестве совулканизата, придающего высокие прочностные характеристики и эластичность, а также термическую, окислительную и фотохимическую стойкость. Основное

практическое применение данный продукт нашел в качестве присадки для битума при строительстве автомобильных дорог[45].

Полидициклопентадиен - продукт ROMP дициклопентадиена, сопутствующего продукта парового пиролиза углеводородного сырья. Молекулу ДЦПД можно представить как сочлененные циклы норборнена и циклопентена. Получаемый на основе поли-ДЦПД продукт представляет собой жесткий, негнущийся реактопласт с высоким значением ударной вязкости. Изделия производятся с использованием RIM-технологии. Коммерческая реализация формованных изделий из ДЦПД, основанная на RIM-технологии, была разработана компанией *BFGoodrich Co*, продукт выпускался под торговой маркой *Telene*®, в то же время компания *Hercules Inc* разработала свой продукт под маркой *Metton*®.

В RIM-технологии используется два мономерных потока. При производстве *Metton*® один поток содержит ДЦПД мономер, каталитическую систему $WCl_6 + WOCl_4$, нонилфенол (для растворения катализатора в мономере), антиоксидант, и наполнители. Другой поток содержит мономер ДЦПД, сокатализатор $EtAlCl_2$, ингибитор, добавки и наполнитель. Два потока смешиваются и затем смесь попадает в форму, где происходит полимеризация, протекающая с высокой скоростью [46]. В технологии *Telene*® катализатором является тетракис(тридодециламмония)окта-молибдат, активируемый смесью $AlEtCl_2$, пропанола и $SiCl_4$. До 10% тримеров циклопентадиена добавляется к мономеру для увеличения разветвленности в полимере и уменьшения температуры кристаллизации мономерного ДЦПД. Температура стеклования полученного полимера составляет около 150 °С. *BFGoodrich Co* передала право на производство компаниям *Cymetech* и *Nippon Zeon*, которые производят его под торговой маркой *Pentam*®.

Компания *Materia* (Пасадена, США) производит поли-ДЦПД с использованием катализаторов Граббса. Поли-ДЦПД на основе рутения не обладает запахом. Катализатор менее чувствителен к влаге и воздуху.

Компания *Cymetech* освоила технологию получения поли-ДЦПД с использованием рутениевого катализатора под торговой маркой *Prometa*®. В Японии, *Hitachi Chemocal Co*, поставляет на рынок рутениевый поли-ДЦПД, полученный по технологии, принадлежащей компании *Cymetech*, под торговой маркой *Metathene*®, полученный на рутениевом катализаторе.

С 1991 года компания ZEON производит полимер под торговой маркой *Zeonex*® - гидрированный полинорборнен, полученный с помощью ROMP. Продукт представляет собой прозрачный полимер, с температурой стеклования 140 °С и малым показателем влагопоглощения, что делает его прекрасным материалом в производстве оптики [47].

1.2 Катализаторы метатезиса

Вплоть до середины 70-х годов прошлого столетия о строении активного центра катализаторов метатезиса олефинов не было ничего известно. Каталитические системы представляли собой смеси различных соединений, содержащих переходный металл. Так, например, в конце 60-х годов Калдерон и сотрудники *Goodyear* опубликовали серию работ с использованием катализатора, состоящего из WCl_6 , $AlEtCl_2$, и этанола [48,49]. В присутствии этого катализатора циклические олефины образуют полимеры (сополимеры) высокой тактичности [50]. В метатезисной полимеризации с раскрытием цикла использовали каталитические системы, приготовленные из соединений на основе переходных металлов: ванадия $VCl_4/Al(Hex)_3$; $V(Ac)_3/AlCl(C_2H_5)_2$; титана $TiCl_4/Al(C_2H_5)_3$ и $TiCl_4/AlCl_3/Al(C_2H_5)_3$ [51]; молибдена $MoCl_5/Al(C_2H_5)_3$ [52]; а также катализаторы на основе хлоридов осмия, рутения и иридия [53,54].

В 1976 году на примере катализатора Фишера - $WCPhR(CO)_5$ (где R= Ph или $-OCH_3$), описанным Кейси и Фишером [55,56] Катц одним из первых указал на способность металл-карбенового комплекса самостоятельно без дополнительных соединений катализировать процесс метатезисной полимеризации [57]. В истории метатезиса каталитические комплексы с

четко определенной структурой называют «well-defined» катализаторами. Открытие «well-defined» катализаторов позволило существенно расширить возможность ROMP получать полимеры, обладающие уникальными свойствами.

1.2.1 История развития well-defined рутениевых катализаторов

Первый «well-defined» рутениевый катализатор был получен Граббсом в 1992 году. Алкиледеновым источником являлся 3,3-дифенилциклопропен [58] (схема 1.7)

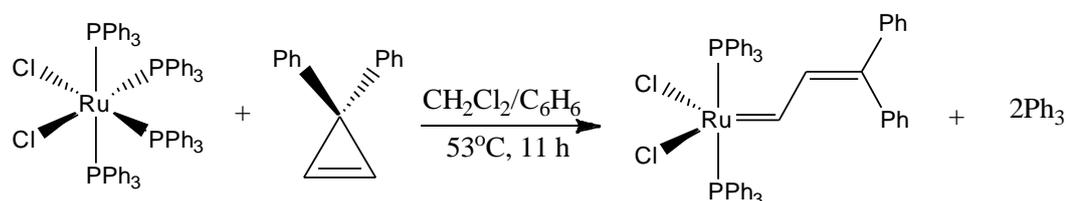


Схема 1.7

С использованием этого катализатора можно было получать полимеры, однако он имел низкую активность по сравнению с уже имеющимися катализаторами метатезиса. Активность катализатора удалось значительно повысить путем замены лигандов трифенилфосфина на трициклогексилфосфин (рис. 1.1 1, 2).

Немного позже в 1995 году с применением фенилдиазометана были получены каталитические комплексы, известные как катализаторы Граббса 1-го поколения (рис. 1.1 3, 4). Эти катализаторы не только не уступали по активности молибденовым катализаторам, но и были индифферентны к наличию функциональных групп в мономере [59,60]. В 1999 году Граббс сообщает о синтезе катализаторов 2-го поколения (рис. 1.1 5).

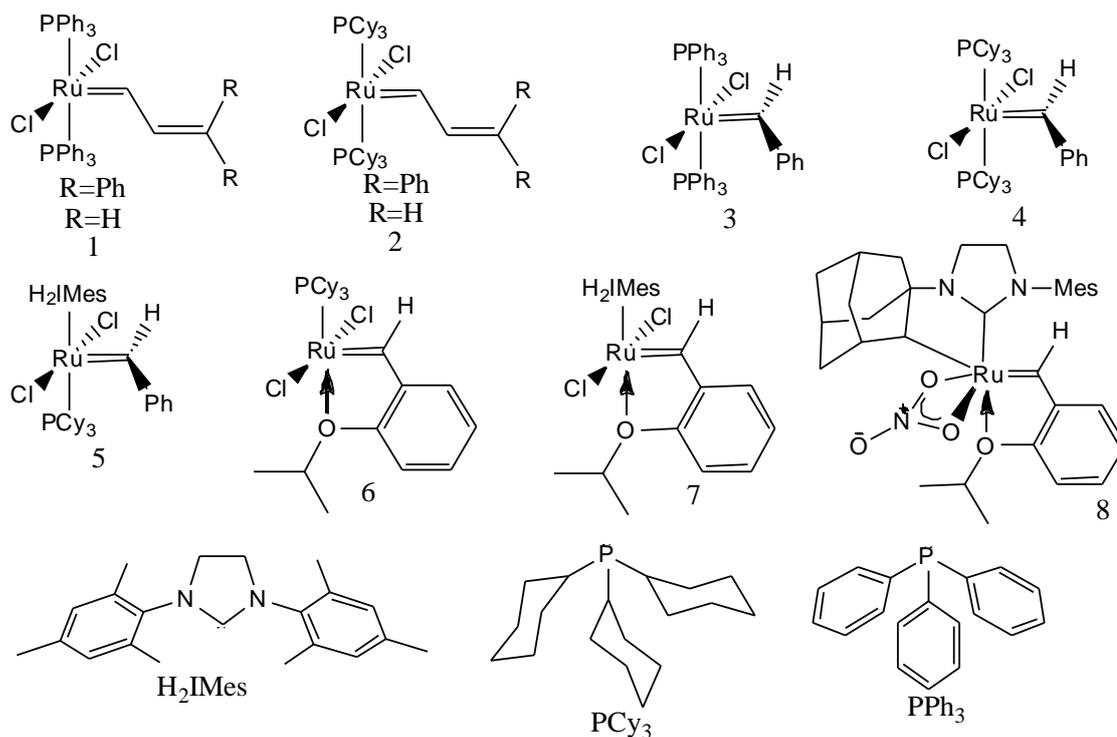


Рисунок 1.1 - Основные виды рутениевых катализаторов

Этот катализатор был получен в результате замены одного трициклогексилфосфина на N-гетероциклический карбеновый лиганд [61]. Катализаторы 2-го поколения имеют большую активность по сравнению с первым, а также являются более устойчивыми на воздухе. Спустя год группа под руководством Ховейда сообщила о получении нового типа каталитической системы на основе катализаторов Граббса 1 и 2-го поколений (рис. 1.1 6, 7). В этих комплексах используется хелатирующий эфирный лиганд [62]. Не так давно появился новый тип рутениевых катализаторов, в которых N-гетероциклический карбеновый лиганд хелатирует металл через связь Ru-C (рис. 1.1 8). Такие комплексы обладают высокой цис-селективностью в ROMP [63].

1.2.3 Преимущества рутениевых катализаторов

Любая каталитическая система помимо целевых реакционных групп субстрата может взаимодействовать с другими функциональными группами реакционной смеси, что может привести к снижению активности каталитической системы или вовсе приведет к ее разрушению. В этом плане

появление однокомпонентных каталитических систем метатезиса позволило установить прямую взаимосвязь между строением катализатора и его устойчивостью к различным типам соединений [64].

Катализаторы метатезиса на основе титана и вольфрама крайне нестойки к действию кетонов, эфиров, альдегидов, воды и кислот. В сравнении с ними молибденовые соединения является более устойчивым, однако, он все же они неустойчивы к действию альдегидов кислот и в целом малоустойчивы к соединениям с полярными группами (рис. 1.2).

	Титан	Вольфрам	Молибден	Рутений	
Реакционная способность ↑	Спирты, вода	Спирты, вода	Спирты, вода	Олефины	Устойчивость ↓
	Кислоты	Кислоты	Кислоты	Спирты, вода	
	Альдегиды	Альдегиды	Альдегиды	Кислоты	
	Кетоны	Кетоны	Олефины	Альдегиды	
	Эфиры, амиды	Олефины	Кетоны	Кетоны	
	Олефины	Эфиры, амиды	Эфиры, амиды	Эфиры, амиды	

Рисунок 1.2 - Устойчивость и реакционная способность каталитических систем на основе переходных металлов

Катализаторы на основе рутения являются самыми устойчивыми - они индифферентны к спиртам, альдегидам, кислотам, кетонам, эфирам и амидам, проявляют высокую реакционную способность с олефинами, что делает их одними из лучших претендентов в использовании в ROMP с участием мономеров, имеющих в своей структуре полярные функциональные группы [65].

1.3 Механизм реакции метатезиса, катализируемой рутениевыми комплексами

Одной из причин высокой стойкости и активности рутениевых комплексов является тщательно подобранное лигандное окружение металла, которое, в свою очередь, построено опираясь на особенности механизма

метатезиса. Особенности протекания каталитического процесса, активность катализатора, селективность и стабильность его работы во времени тесно взаимосвязаны друг с другом и в первую очередь определяются строением каталитического комплекса. В этом подразделе рассмотрены особенности механизма метатезиса олефинов, протекающего с участием рутениевых катализаторов.

Одной из первых работ, в которой детально рассматривается механизм метатезиса, является статья Граббса и др., посвященная исследованию каталитической активности целого ряда рутениевых комплексов Граббса I в метатезисной реакции с закрытием цикла на примере ациклического диена – диэтилаллилмалоната [66]. В присутствии исследуемых катализаторов кинетика расходования диена имела сложный характер. При добавлении трициклогексилфосфина, помимо снижения каталитической активности комплекса, реакция принимала строго первый порядок. Исходя из этого, авторы предложили два механизма, один из которых назван диссоциативным, а другой ассоциативным. Эти два механизма принципиально отличаются друг от друга наличием диссоциации фосфина, происходящей непосредственно перед образованием металлоциклобутанового интермедиата (схема 1.8).

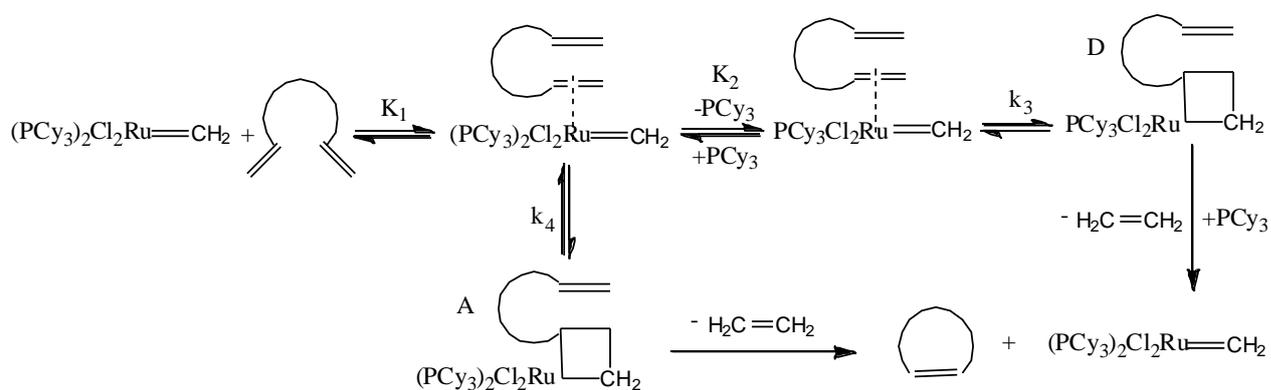


Схема 1.8

Таким образом, в реакции принимают участие сразу две формы активного рутения, образующие металлоциклобутан с 14(D)-и-16(A)-электронными конфигурациями. Скорость убыли диена описывается уравнением:

$$-\frac{d[diene]}{dt} = \left(k_3 \frac{K_1 K_2}{[PCy_3]} + k_4 K_1 \right) [cat][diene]. \quad (1.2)$$

Из уравнения видно, что скорость диссоциативного пути, в отличие от ассоциативного, находится в обратнопропорциональной зависимости от концентрации фосфина (схема 1.8). Добавление фосфина в реакционную смесь подавляет диссоциативный путь, снижая каталитическую активность и обеспечивая протекание процесса, описываемое кинетическим уравнением первого порядка.

Позже Граббс и др [67,68] исследовали механизм активации бис-фосфиновых и имидазольных монофосфиновых рутениевых катализаторов в реакции с этилвиниловым эфиром. Было показано, что для этих рутениевых комплексов характерен диссоциативный механизм активации. Свои заключения авторы сделали исходя из того факта, что даже в условиях высокого насыщения реакционной смеси олефином, лимитирующей стадией реакции является диссоциация фосфина (схема 1.9). Подтверждением явилось то, что константы инициирования хорошо коррелировали с величинами констант диссоциация фосфина, измеренными при помощи метода ЯМР DANTE.

Из схемы 1.9 видно, что диссоциация фосфина предшествует присоединению олефина. Таким образом, встраивание олефина происходит к четырех-координированной форме рутения с образованием 14-электронного металлоциклобутана. Исходя из соотношения констант k_{-1}/k_2 , установили, что замещение одного фосфинового лиганда на N-гетероциклический карбеновый лиганд облегчает присоединение олефина к четырех-координированному соединению рутения.

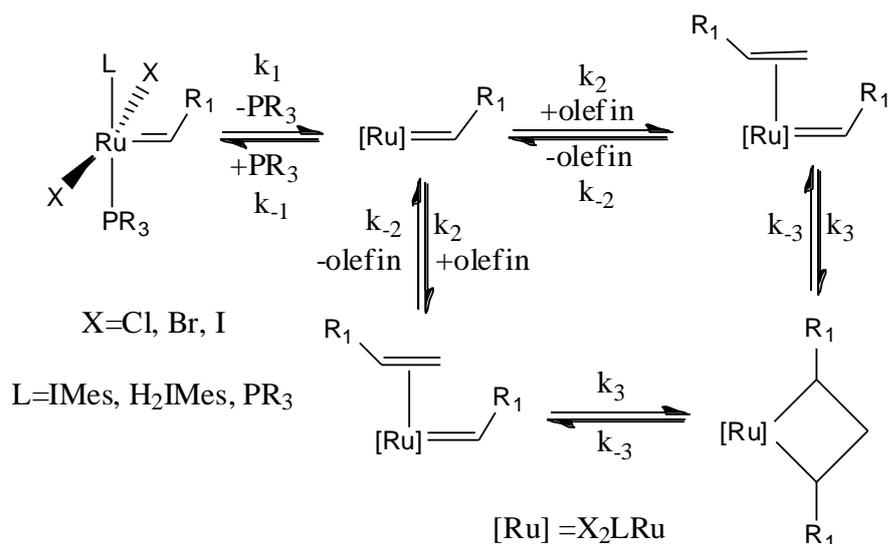


Схема 1.9

Обнаружение того факта, что в реакциях метатезиса, катализируемых рутениевыми комплексами Граббса I и II поколений, лимитирующей стадией является диссоциация фосфинового лиганда, в дальнейшем помогло разработать быстроиницирующиеся катализаторы, применение которых дает возможность получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением [69].

Несколько лет назад Плинио и др. в работе [70] на примере трех различных стерически неэквивалентных олефинов и целого ряда каталитических комплексов Ховейда-Граббса II в реакции кросс-метатезиса установили, что из трех возможных механизмов активации этих катализаторов наиболее подходящими с точки зрения объяснения кинетики процесса являются диссоциативный и обменный механизмы (схема 1.10).

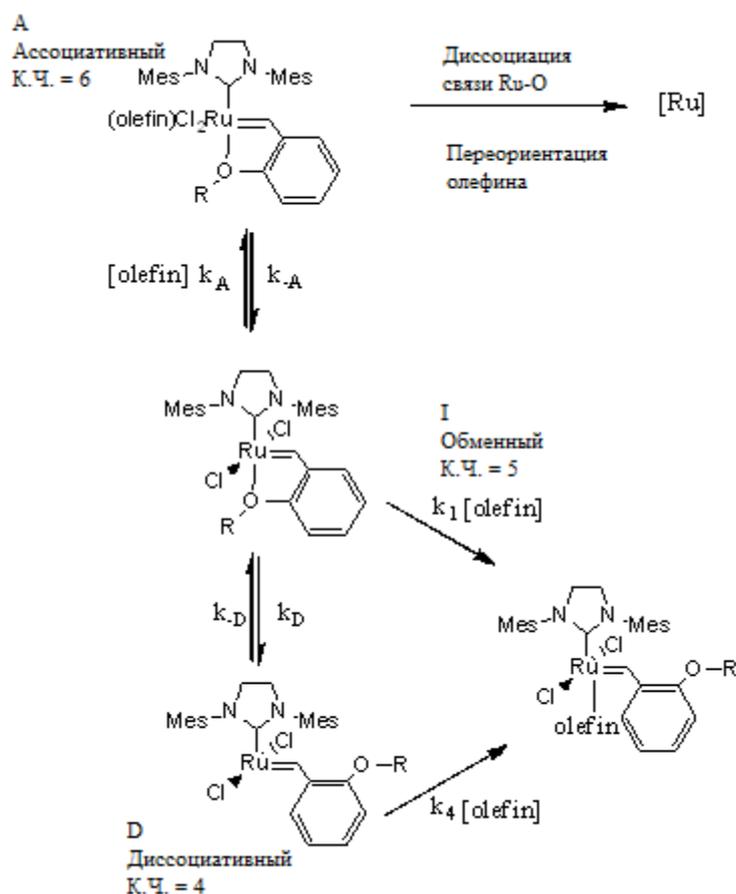


Схема 1.10

Последовательность стадий каждого из предложенных механизмов после координации олефина идентична. Диссоциативный механизм имеет одну дополнительную стадию. Перед присоединением олефина происходит образование 14-электронной формы катализатора через диссоциацию связи с хелатирующим лигандом. Обменный механизм включает в себя взаимодействие 16-электронной формы катализатора с олефином в одну стадию. Поскольку присоединение олефина и отрыв хелатирующего лиганда происходит одновременно, рутений не изменяет своего координационного числа. Ассоциативный механизм подразумевает формирование 18-электронного комплекса. Ссылаясь на маловероятность существования шести-координированного рутения, авторы делают вывод о малоприспособности ассоциативного механизма.

Диссоциативный механизм реализуется в случае объемных олефинов и стерически недоступных комплексов, когда присоединение олефина к катализатору затруднено. Наблюдаемая константа этого процесса описывается уравнением:

$$k_o = \frac{k_D k_A / k_{-D} [\text{olefin}]}{1 + k_A / k_{-D} [\text{olefin}]} \quad (1.3)$$

Когда катализатор и олефин стерически не загружены, то велика вероятность протекания реакции по обменному механизму, и наблюдаемая константа описывается уравнением:

$$k_o = k_1 [\text{olefin}]. \quad (1.4)$$

Поскольку диссоциативный механизм имеет стадию присоединения олефина к четырех-координированому рутению (схема 1.10) которая описывается произведением $k_4 [\text{olefin}]$, аналогичным для обменного механизма произведением $k_1 [\text{olefin}]$, то в условиях, когда раствор обеднен олефином, диссоциативный механизм имеет кинетическую зависимость, идентичную обменному механизму, поскольку лимитирующей стадией является присоединение олефина, а не диссоциация комплекса. Чтобы различить эти два механизма авторы показывают, что для них характерны различные активационные параметры. Для обменного пути характерно отрицательное значение энтропии активации, за счет слияния двух молекул, и малое значение энтальпии. Диссоциативный механизм напротив, имеет положительное значение энтропии за счет появления дополнительных степеней свободы после разрыва связи Ru-O, и высокую энтальпию.

Позже Гилиер, Перси и др. при помощи DFT расчетов исследовали активацию катализаторов Ховейда-Граббса II в реакции с этиленом [71]. В своих исследованиях они не только подтвердили расчетами экспериментальные значения активационных параметров, но и установили, что обменный механизм имеет самую низкую величину свободной энергии и лучше всего коррелирует с параметрами активации, полученными из экспериментов с этиленом. Также они показали, что повышение

координационного числа рутения до шести является менее вероятным путем для активации рутениевых катализаторов, по сравнению с диссоциацией и замещением хелатирующего лиганда олефином.

Используя расчеты DFT Соланс-Мнофорт и др. выявили, что самый высокий энергетический барьер имеет ассоциативный механизм [72]. Диссоциация является лимитирующей стадией только в случае фосфин-содержащих катализаторов. Для катализаторов с Ховейда-лигандом декоординация входит непосредственно в стадию кросс-метатезиса, которая является лимитирующей (имеет самый высокий энергетический барьер).

Подводя итог можно отметить, что для катализаторов Граббса I и II характерен диссоциативный механизм протекания реакции. Лимитирующей стадией является диссоциация фосфинового лиганда. Из-за этого величина энтальпии активации имеет высокое значение (80...100 кДж/моль) и энтропия является положительной (10...20 Дж/моль К) [70-74]. Чтобы катализатор приобрел каталитическую активность (14-электронную форму), необходимо затратить от 75 до 110 кДж/моль для преодоления энергетического барьера [67,68,74]. Появление Ховейда-лиганда существенным образом влияет на механизм активации. В лимитирующей стадии для некоторых катализаторов участвует олефин, что обуславливает появление обменного механизма. Обменный механизм для катализаторов Ховейда-Граббса является характерным наряду с диссоциативным. Оба этих механизма могут реализовываться параллельно и конкурировать друг с другом в зависимости от строения субстрата и самого катализатора [70]. Поскольку по обменному механизму олефин присоединяется с одновременной декоординацией хелатирующего лиганда, изменяются параметры активации. Энтропия имеет сильно отрицательное значение (-50... -80 Дж/моль К), в свою очередь энтальпия (60...70 кДж/моль) становится меньше, чем для диссоциативного механизма [70-74].

Необходимо отметить, что большинство работ по исследованию механизма метатезиса выполнены с использованием реакций CM и RCM и

посвящены эти работы, скорее, активации каталитических комплексов [67-74]. Исследования ROMP реакций, катализируемых рутениевыми комплексами, не так много в сравнении с молибденовыми катализаторами Широка (см раздел 1.4). Возможно, это связано с тем, что ROMP является более сложной реакцией для исследований механизмов метатезиса. Очевидно, что активная форма рутениевого комплекса, образующаяся после стадии инициирования, будет вести себя в ROMP точно так же, как и в других реакциях метатезиса. Поэтому известные закономерности для CM и RCM справедливы для ROMP.

1.4 Активность рутениевых катализаторов

Исходные рутениевые комплексы не обладают каталитической активностью и требуют активации. Активация происходит посредством трех механизмов, описанных выше (подраздел 1.1.1.). Одной из основных целей изучения механизма метатезиса является возможность дизайна новых рутениевых комплексов направленного, на улучшение каталитических свойств. Для ROMP важным параметром является отношение констант роста цепи и инициирования (k_p/k_i), поскольку две эти константы определяют молекулярно-массовые характеристики полимеров. Так как активированные рутениевые катализаторы имеют близкие константы роста (подразумеваются катализаторы, относящиеся к одному типу), повлиять на (k_p/k_i) можно посредством изменения константы инициирования k_i . Можно выделить два основных фактора, способных повлиять на активность катализатора. Первый фактор можно назвать внутренним, он определяется строением каталитического комплекса и субстрата, а второй - внешний, который зависит от условий проведения эксперимента: температуры, растворителя, различных химических добавок. Оба этих фактора тесно связаны друг с другом. Например, лигандное окружение определяет энергию активации и, таким образом, будет определять выбор температуры эксперимента.

1.4.1 Строение каталитического комплекса

Активность каталитических комплексов в зависимости от их строения изучена уже достаточно широко [66-78]. В статье Граббса было установлено, что заместитель, находящийся в пара-положении относительно двойной связи бензилиденового лиганда в комплексах структуры $\text{RuCl}_2(=\text{CH-p-C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PPh}_3)_2$, влияет на константы (k_p/k_i) в ROMP норборнена [75]. Самую высокую константу инициирования имеют катализаторы, имеющие заместители Н и F, а самую низкую – Cl. Показано, что электроноакцепторный заместитель в пара-положении стабилизирует каталитический комплекс, а полученные на таких катализаторах полимеры имеют узкое ММР.

В вышеупомянутой работе Граббса и др. [68], основываясь на соотношении констант k_{-1}/k_2 (схема 8) исследовали влияние лигандного окружения рутения на его каталитическую активность. Установлено, что существенное влияние оказывает N-гетероциклический лиганд (NHC), повышая селективность присоединения олефина к 14-электронной форме катализатора. Карбеновый комплекс увеличивает сродство к олефину по сравнению с комплексом, где лигандом выступает фосфин, например PPh_3 . В ROMP циклооктадиена катализатор с лигандом H_2IMes проявляет большую активность, нежели комплекс с лигандом IMes . Замена PPh_3 лиганда на PCu_3 повышает величину k_1 на два порядка, что объясняется большей основностью PCu_3 по сравнению с PPh_3 . Однако смена PPh_3 на PBn_3 не приводит к такому эффекту, несмотря на большую основность PBn_3 . Замена хлора на йод в фосфиновом и NHC катализаторах приводит к повышению скорости инициирования почти в 350 раз. Замена хлора на бром в обоих случаях не существенна и дает трехкратный прирост в константе инициирования.

В Работе [76] при помощи ЯМР *in situ* определена активность шести каталитических комплексов Граббса в ROMP с диэтиловым эфиром-экзо,

эндо-бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты. По величине константы иницирования среди катализаторов 4-7 ($R=PCu_3$, рис. 1.1 раздел 1.2) можно составить ряд $4 > 7 > 6 > 5$ (хлороформ-d, табл. 1.2).

Таблица 1.2 - Константы k_i и k_p в ROMP диэтиловым эфиром-экзо- и эндо-бицикло [2.2.1] гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты для катализаторов 4-7 при 20°C в различных растворителях [76]

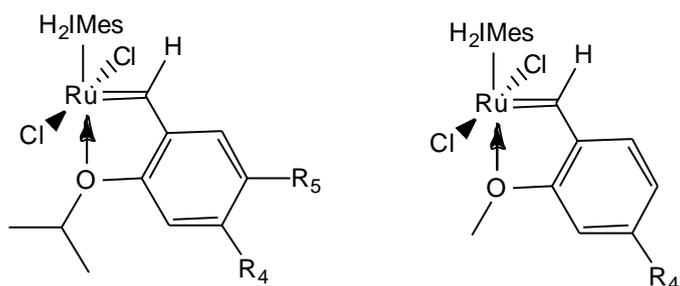
Катализатор	Растворитель	$k_i \cdot 10^{-3}$ л/моль с	$k_p \cdot 10^{-3}$ л/моль с	k_i/k_p
4	Хлороформ-d	3,90	0,34	11,5
	Бензол-d6	0,57	0,23	2,4
6	Хлороформ-d	0,06	0,12	0,5
	Бензол-d6	0,04	0,33	0,1
5	Хлороформ-d	0,17	4,7	0,04
	Бензол-d6	0,52	10,5	0,05
7	Хлороформ-d	2,6	11,2	0,23
	Бензол-d6	>10	>67	0,15

Каждый из этих катализаторов имеет уникальный набор лигандов, поэтому они демонстрируют различные константы роста, из которых в свою очередь складывается ряд активности, где $7 > 5 > 4 > 6$ (в хлороформе-d). Интересен факт того, что при смене растворителя ряд активности изменяется на $7 > 5 > 6 > 4$ (в бензоле-d6). Самым высоким отношением k_i/k_p обладает катализатор 4 как в полярном, так и в неполярном растворителе. Замена одного из двух фосфиновых лигандов на NHC приводит к существенному снижению лабильности фосфинового лиганда, что в свою очередь отражается на константе иницирования (сравниваются k_i 4 и 5). Это связано с тем, что NHC обладает лучшими электронодонорными свойствами в сравнении с

фосфином. По этим же причинам эфирная группа легче диссоциирует в случае катализаторов с NHC лигандом.

Влияние заместителей в 4 и 5 положениях кольца бензилиденового эфира на скорость инициирования каталитического комплекса широко изучено в ряде работ [77,78]. При помощи различных комбинаций заместителей установлено, что активация катализатора во многом определяется величиной электронной плотности на кислороде бензилиденового эфира. Заместители, снижающие электронную плотность ароматического кольца, способствуют диссоциации связи Ru-O, тем самым повышая скорость инициирования.

Взаимное влияние электронных и стерических свойств заместителей в 4 и 5 положениях бензилиденного эфира (рис. 1.3) на скорость инициирования катализатора показано в работе [70].



1(R₄), 2(R₅), 3(R₄): 1(NEt₂), 1(OiPr), 1(H), 1(F), 1(NO₂),
2(NEt₂), 2(OiPr), 2(Me), 2(F), 2(NO₂), 3(H), 3(NO₂).

Рисунок 1.3 - Катализаторы типа Ховейда Граббса II с различными заместителями [70]

С использованием трех стерически неэквивалентных олефинов (диаллилмалонат, бутилвиниловый эфир и стирол) было установлено, что скорость инициирования в реакции метатезиса увеличивается с уменьшением электронной плотности ароматического кольца в структуре катализатора (наличием электронно-акцепторных заместителей) и с ростом стерической доступности атома рутения. Строение олефина также играет важную роль во влиянии на скорость инициирования реакции. Так, скорость увеличивается с

увеличением электронной плотности двойной связи олефина и снижением стерической ее нагрузки. Электроноакцепторный заместитель в 4 положении бензилиденового эфира ускоряет иницирование в большей степени, чем аналогичный заместитель в 5 положении. Замещение объемного изопропоксильного заместителя на малый метоксильный приводит к повышению скорости активации катализатора.

Ароматически-контролируемый метатезис был изучен в научной группе Карла Грелы на катализаторах с нафтиловой группой, которые демонстрировали различные скорости активации в зависимости от строения (рис. 1.4). Выявлено, что комплексы с делокализованной рутенфураной структурой имеют низкие скорости активации (рис. 1.4 *a* и *c*), и наоборот, комплексы без делокализации характеризуются высокой скоростью активации (рис. 1.6 *b*), [79-84].

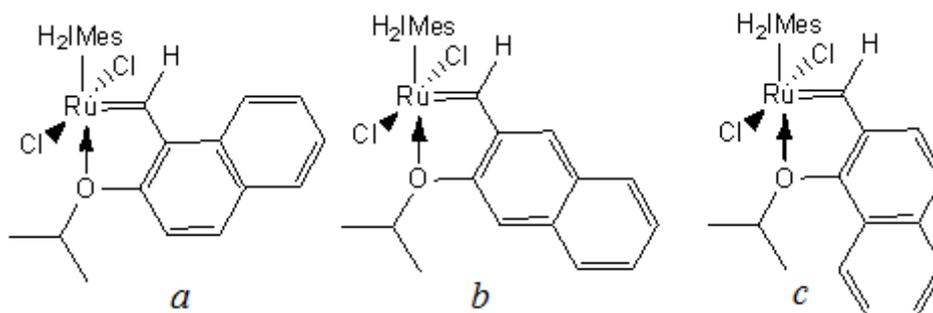


Рисунок 1.4 - Комплексы Грелы с нафтиловой группой

Несколько лет позже Соланс-Монфор и др. подтвердили зависимость между активностью катализатора и степенью делокализации в DFT исследованиях RCEYM [85].

Строение ННС лиганда также влияет на активность рутениевых каталитических комплексов. Так, Кавалло и др. показали важность стерических исследований, основанных на принципе мертвого объема (*buried volume*), ряда катализаторов с различными ННС лигандами [86,87]. Граббс и др. с помощью компьютерных исследований объяснили селективность рутениевого комплекса, содержащего в себе ННС-хелатирующий лиганд

[88]. Влияние строения N-гетероциклического лиганда на скорость инициирования реакции метатезиса до конца не изучено. В работе французских авторов было установлено, что замена лиганда H_2IMes на H_2IPr в целом снижает константу инициирования реакции метатезиса в 5-9 раз в реакции RCM, одновременно повышая стабильность каталитического комплекса в растворе дихлорметана-d2 [89].

1.4.2 Влияние добавок и растворителя

На активность катализатора и соотношение констант (k_i/k_p) можно повлиять, используя различные добавки и растворители. Для того чтобы повысить активность фосфин-содержащих катализаторов в реакционную массу необходимо добавить вещества, способствующие диссоциации фосфина (схема 1.11). К таким веществам относятся некоторые галогениды меди и кислоты, связывающие фосфин [90-92]. Они препятствуют ассоциации активного рутения со свободным фосфином, тем самым повышают количество активного 14-электронного рутения, что вызывает одновременный рост обеих констант инициирования и роста.

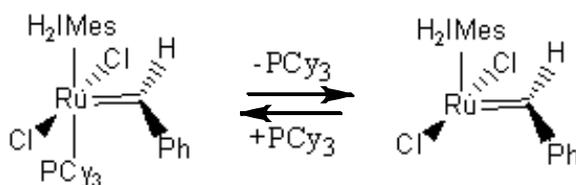


Схема 1.11

Чтобы понизить активность катализатора, необходимо сместить равновесие в сторону ассоциированного комплекса. Для этого в реакционную смесь вводят избыточное количество фосфина. Это существенно снижает скорость роста цепи и отражается в соотношении констант k_i/k_p . Такой подход был реализован Майерсом и Регистором для того, чтобы получить возможность контролировать полимеризацию циклопентена и получить

полимер с узким ММР [93]. Добавка или смена растворителя оказывает не менее значимое влияние на активность катализатора. Граббс и др. показали, что константа инициирования реакции прямопропорциональна величине диэлектрической проницаемости растворителя (ϵ) (табл. 1.3) [67].

Таблица 1.3 - Константы инициирования реакции полимеризации циклооктадиена под действием катализатора метатезиса 5 [67]

Растворитель	ϵ , Ф/м	k_i , с-1 10 ⁴
Толуол-d8	2,38	4,6
CD ₂ Cl ₂	8,9	6,1
THF-d8	7,32	10,0

Полярные растворители лучше стабилизируют 14-электронную форму рутения, тем самым повышая активность катализатора. Использование электронодонорных растворителей, таких как ацетон или изопропанол, повышает активность катализатора за счет стабилизации его активной формы. Такие растворители, как ацетонитрил, диметилсульфоксид и пиридин снижают активность, действуя как лиганды, конкурирующие с олефином за возможность присоединения к активному комплексу рутения [94]. Добавление перфторированных растворителей повышает активность катализаторов Граббса 2-го поколения в реакциях СМ за счет π/π -взаимодействия с мезитильной группой ННС [95]. Если говорить про зависимость активности катализатора от температуры, то она может носить различный характер. Так, например, в работе французских ученых [96], посвященной исследованию каталитических комплексов метатезиса, в состав которых входит основания Шиффа, установлено, что новые катализаторы проявляют большую активность, а также являются более стабильными по сравнению с катализаторами Граббса 2-го поколения. Однако при высоких

температурах последние демонстрируют все же большую каталитическую активность, чем катализаторы нового типа.

В работе [97] для снижения активности каталитического комплекса Граббса I использовали 1-метилимидазол, N,N-диметиламинопиридин и пиридин. Представленные соединения замещали фосфиновый лиганд, тем самым ингибировали катализатор в ROMP и RCM реакциях с циклооктадиеном и диэтилдиалилмалонатом. Добавление избытка фосфорной кислоты вызывало реактивацию каталитического комплекса и давало увеличение скорости реакции.

1.4.3 Влияние строения мономера на ROMP

Помимо описанных выше факторов, существует еще один немаловажный фактор, влияющий на скорость ROMP. Этот фактор обусловлен возможностью взаимодействия активного комплекса рутения с самим мономером. Очевидно, что отдельно взятая полимеризация с конкретными компонентами является частным случаем, требующим отдельного рассмотрения. Но все же некоторые общие закономерности для мономеров, в том числе содержащих функциональные группы существуют. В статье [98] низкая скорость полимеризации эндо-ДЦПД в сравнении с экзо-ДЦПД и норборненом на катализаторе Граббса I поколения объясняется существованием внутримолекулярного комплекса между активным рутением и двойной связью эндо-ДЦПД (рис. 1.5 *a*). Существование комплекса предполагают исходя из низкой энтропии активации эндо-ДЦПД в сравнении с аналогичной молекулой дициклопентена, не содержащей двойную связь.

В статье [99], посвященной исследованию ROMP изомеров эфира норборненкарбоновой кислоты на катализаторах Граббса первого и второго поколений, показано, что экзо-изомеры имеют большую скорость полимеризации, чем смесь, состоящая из смеси эндо- и экзо-изомеров.

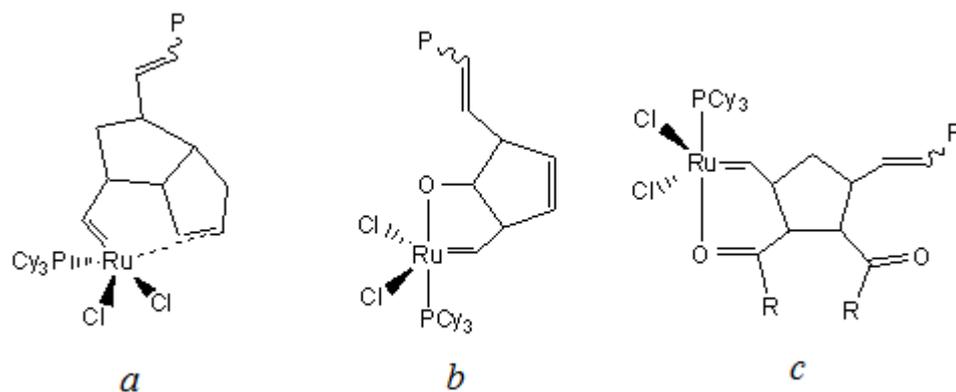


Рисунок 1.5 - Известные внутримолекулярные комплексы на конце растущей полимерной цепи [98-100]

Кенврайт и Хосрави в работах [100,101] подробно изучили формирование внутримолекулярных комплексов между активным рутением и кислородосодержащими производными норборена. Свои выводы авторы основывают на спектральной информации, полученной при помощи метода ЯМР. Из-за образования связи Ru-O в области высоких частот протонного спектра (18-20 м.д.) наблюдается дополнительный резонанс протона связи Ru=CH. Установлено, что 7-алкоксинорборнены формируют внутримолекулярный комплекс, подобный пятичленному кольцу (рис 1.5 *b*) и имеют резонанс при более низкой частоте, чем экзо и эндо-2,3-дизамещенные норборнены, формирующие шестичленные комплексы. Внутримолекулярные 16-электронные комплексы, представленные на рисунке 1.5, стабилизируют активный рутений, а образующийся комплекс не обладает каталитической активностью и требует активации через декоординирование функциональной группы и образование 14-электронной формы.

1.5 Стереохимические аспекты ROMP

Структура полимера наряду с его ММХ является основным фактором, влияющим на его физико-механические и эксплуатационные свойства [102]. Развитие «well-define» катализаторов позволило детально изучить механизм ROMP и дало ключ к пониманию структуры полимеров, получаемых в этом

процессе, а также открыло возможность контролировать строение полимеров через изменение структуры катализатора [63,103-105]. Для повторяющихся блоков ROMP полимера характерны две структурные особенности. Первая - это пространственное строение двойной связи, которое обуславливает появление цис- или транс-фрагментов полимера. Вторая структурная особенность - тактичность, эта особенность характерна для структурных блоков, имеющих хиральный атом углерода (например, несимметричные 2,3-дизамещенные норборнены). Тактичность полимера определяется взаимным расположением аналогичных хиральных атомов углерода в соседних фрагментах полимера.

В последнее время ученые решают задачу получения высокостереорегулярных полимеров, имеющих четко определенное строение полимерной цепи и пространственное упорядочение мономерных звеньев. Основным условием, необходимым для доминирования одного типа сочленения и пространственного взаимоотношения звеньев мономера является соотношение скоростей образования целевого и побочного процессов. Для получения полимеров стереорегулярного строения требуется, чтобы скорость основной стереоселективной реакции как минимум в 20 раз превосходила все возможные пути роста цепи [103,106]. Например, количественное соотношение цис- и транс-фрагментов в макромолекуле будет определяться исходя из кинетических и энергетических параметров полимеризации. Так, образование транс-фрагментов для циклопентена выгоднее на 4 кДж/моль, чем цис-фрагментов. Для циклогептена эта разница увеличивается до 6 кДж/моль [107]. Разница в энергии Гиббса будет зависеть от того, насколько легко будет формироваться металл-циклобутановый интермедиат.

Несмотря на то, что в нашей работе мы используем рутениевый каталитический комплекс, процесс построения полимерной цепочки ROMP мы рассмотрим на примере молибденовых катализаторов, и сделано это будет по двум основным причинам. Одна из них это то, что на настоящий

момент с применением молибденовых катализаторов выполнено большое число работ, в которых достаточно подробно описаны стереохимические особенности протекания ROMP на примере дизамещенных норборненов. Вторая - в основном под действием рутений-содержащих катализаторов образуются полимеры нестереорегулярной структуры, поэтому в литературе мало примеров, описывающих стереоселективный синтез полимеров в процессе ROMP под действием катализаторов на основе рутения. Цис-селективный катализатор на основе рутения был получен в научной группе Роберта Граббса лишь в 2012 году [63]. Известно, что имидо-алкилиденные каталитические комплексы W и Mo первого поколения могут существовать в двух различных формах (Схема 1.12) Переход одной формы в другую при комнатной температуре является достаточно медленным $k_{syn/anti}=10^{-5} \text{ c}^{-1}$ и варьируется на порядок величины в различных растворителях, причем syn-форма катализатора превалирует над anti [108,109].

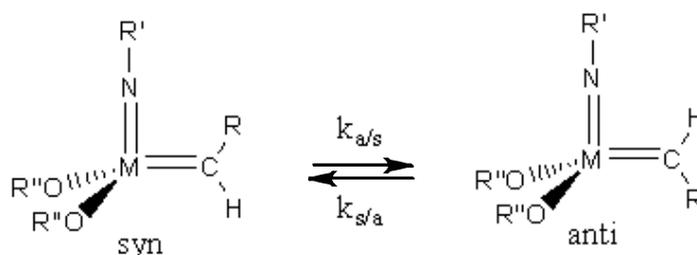


Схема 1.12

Представленные формы катализатора задают основу для понимания того, как молекулы мономера встраиваются в полимерную цепь.

В работе Шрока [103] подробно описан механизм, в котором появление транс- или цис- структур зависит от двух возможных ориентаций молекулы мономера в металл-циклобутанновом комплексе. Молекула норборнена (Схема 1.12) внешней стороной двойной связи присоединяется к задней поверхности CNO, при этом норборненовое кольцо может располагаться с ориентацией на имидную группу ene_{syn} или от нее ene_{anti} .

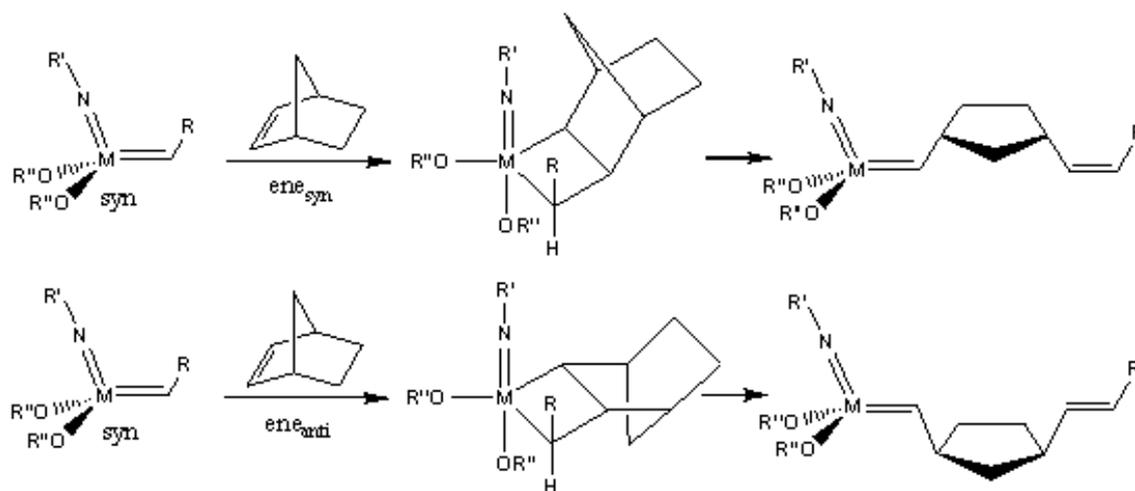


Схема 1.12

При этом переходное состояние имеет структуру тригональной бипирамиды, обусловленную смещением имидной и алкоксидных групп в аксиальное положение. Распад переходного состояния приведет к образованию цис- и транс-фрагментов. Для *anti*-изомера также возможно *ene_syn* и *ene_anti* присоединение норборнена (Схема 1.13).

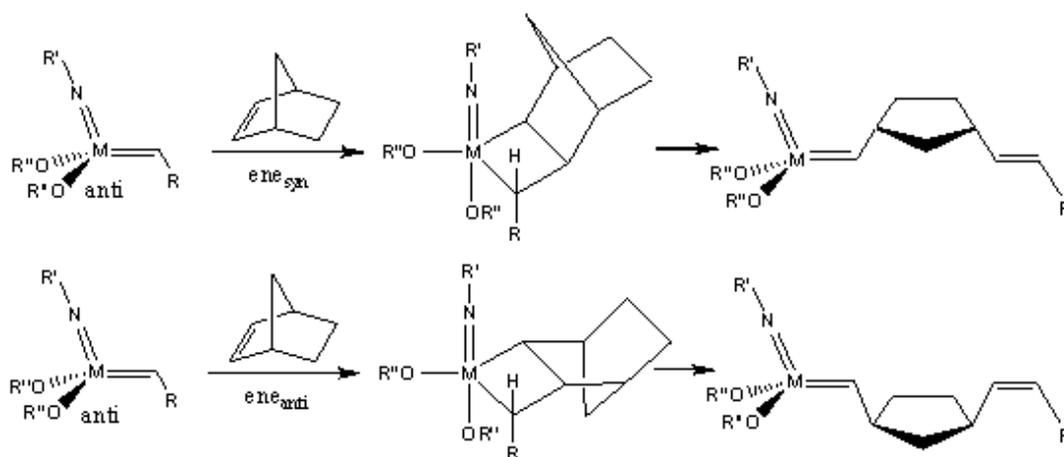


Схема 1.13

В описанных случаях возможны четыре энергетически различных пути присоединения, приводящие к четырем различным продуктам. Транс-конфигурацию возможно получить через *anti/ene_syn* и *syn/ene_anti*, цис - через *anti/ene_anti* и *syn/ene_syn*. При следующем присоединении мономера

количество возможных путей увеличивается до восьми. Так или иначе, описанные превращения в основном приводят к образованию четырех типов регулярных структур (рис. 1.8). Образование полимера с высокой тактичностью звеньев более вероятно, если превалирует один путь роста цепи. Предпочтение одной из возможных структур будет зависеть как от строения мономера, так и от структуры каталитического комплекса. В настоящее время в работах [63,104,105] представлены каталитические комплексы Mo и Ru, которые инициируют полимеризацию 2,3-дизамещенных норборненов, приводящую к образованию высоко цис-тактичных полимеров.

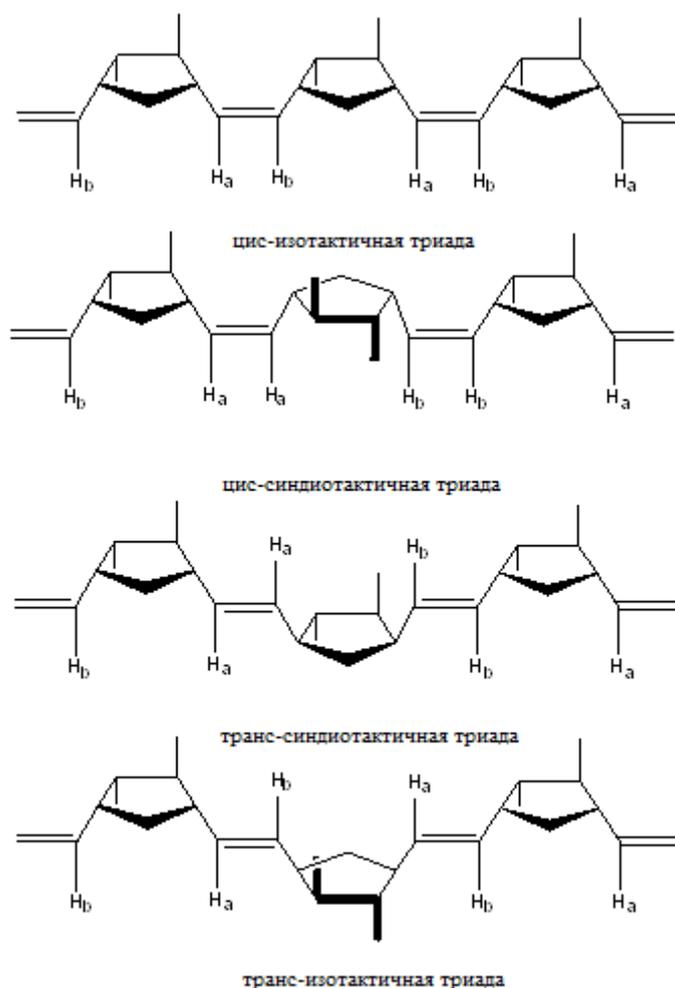


Рисунок 1.6 - Возможные структуры при полимеризации 2,3-дизамещенного норборнена [110,111]

В статье [110] показано как при помощи ^1H гомоядерной корреляционной ЯМР-спектроскопии (на англ. COSY) возможно различить четыре возможные структуры полимера. Однако этот способ осуществим только в случае использования хиральных производных норборнена. Основываясь на принципах симметрии органических молекул, авторы показали, что протоны двойной связи будут отличаться друг от друга. Так, для цис-изотактического полимера олефиновые протоны будут неэквивалентны и расположены по разные стороны одной двойной связи. На COSY спектре они будут выглядеть как два резонанса, имеющие КССВ. В цис-синдиотактической триаде, на каждой двойной связи расположена пара эквивалентных протонов, в результате чего COSY-спектр такого полимера будет содержать два не связанных друг с другом резонанса. Если к транс-изо- и -синдиотактическим структурам применить аналогичный подход, то на COSY-спектре можно ожидать появления для транс-изотактической триады двух резонансов, не имеющих КССВ, а для транс-изотактической аналогичные протоны будут иметь спин-спиновое взаимодействие.

Общий подход для рассмотрения тактических структур разработан только на основе COSY спектров. В случае полимеризации прохиральных молекул в представленных структурах появится дополнительный элемент симметрии. Каждая из структур будет иметь плоскость симметрии, проходящую через середину циклопентанового кольца. Это приведет к тому, что все протоны двойных связей станут эквивалентными и используя методику COSY невозможно будет отличить синдио- и изо-тактические структуры. Однако цис- и транс- фрагменты различить все еще возможно используя одномерные ^1H ЯМР спектры [112], или спектры ЯМР на ядрах ^{13}C [113,114].

1.6 Кинетика как инструмент для исследования химических реакций

Химическая кинетика - наука о скоростях и механизмах химических превращений в ансамблях частиц. Поэтому информация, которую дает кинетика химической реакции, имеет первостепенный интерес по многим причинам. Объектом ее исследования является непосредственно сама химическая реакция, из-за этого кинетические исследования тесно связаны с природой взаимодействующих молекул. Поскольку кинетика основывается на изменяющихся во времени параметрах химической реакции, она позволяет определить взаимосвязь между скоростью химического процесса и условием его проведения.

Часто кинетика процесса помогает установить механизм химической реакции и раскрыть элементарные стадии сложного химического взаимодействия, а полученные результаты служат основой для создания технологии или выбора оптимальных условий проведения процесса в промышленности [115,116]. С другой стороны, результаты кинетических исследований совместно с химическими и физико-химическими методами анализа дают понимание реакционной способности соединений, представление о том, в какой последовательности разрушается и формируется химическая связь, позволяют оценить ее энергию и стабильность. Совместно с современными методами исследований изучение кинетики химического процесса дает возможность определить строение промежуточных частиц и сформировать основу для понимания структуры реагирующих и образующихся соединений [117,118]. Немаловажную роль играет способ, при помощи которого были получены кинетические данные. Как правило, это физический, физико-химический или химический метод исследования. У каждого метода существуют свои преимущества и ограничения в сравнении, но общим для них остается то, что помимо кинетической информации, метод исследования способен дополнять

кинетику собственной информацией. Под информацией подразумеваются какие-либо физико-химические характеристики исследуемой системы.

1.7 ЯМР метод исследования ROMP

В настоящее время существует большое количество работ, посвящённых исследованию кинетики метатезисной полимеризации с раскрытием цикла, выполненных с помощью различных физико-химических методов. В этой области исследователи задействовали большое количество современных техник. В их число входят методы инфракрасной и Рамановской спектроскопии [119,120]. Большое количество работ в этой области выполнено при помощи метода дифференциальной сканирующей калориметрии, в частности много работ посвящено исследованию полимеризации дициклопентадиена [121,122]. Помимо самих кинетических кривых перечисленные методы позволяют получать информацию о структуре образующихся макромолекул, дают возможность отличить цис- и транс- фрагменты макромолекул.

Однако наиболее популярным среди методов исследования кинетики ROMP и возможно самым эффективным является метод ЯМР-спектроскопии. Благодаря тому, что образование полимерной цепи вызывает смещение резонансов олефиновых протонов в область более сильного поля, становится возможным различить линии мономера и полимера в ЯМР-спектре. Измерение интенсивности резонансов во времени позволяет следить за изменением концентрации этих компонентов и изучать кинетику процесса ROMP. К тому же на спектрах ЯМР различные структурные фрагменты имеют различимые сигналы, позволяя оценивать структуру полимера. Изучение кинетики ROMP, как правило, проводят в ЯМР ампулах, что существенно облегчает задачу подготовки образцов для исследований [66-76].

Используя данные по резонансам двойных связей, выполнено большое количество работ по исследованию ROMP [123]. Например, на комплексах

Граббса первого, второго и третьего поколений была исследована активность серии рутениевых инденилиденовых катализаторов в процессе полимеризации 1,5-циклооктадиена, а также структура образующихся макромолекул полимера.

Область олефиновых протонов не является единственной точкой внимания исследователей. В работе [124], посвященной исследованию ROMP тризамещённых циклобутенов на катализаторе Граббса, для определения кинетических закономерностей использовали область карбеновых протонов самого каталитического комплекса (17-20 м.д.). Выявлены две возможные формы каталитического комплекса, находящегося на конце растущей цепи, определена константа равновесия между этими формами. Используя температурную зависимость Вант Гоффа, определены значения энтальпии и энтропии для константы равновесия. Обосновано доминирующее существование одной из представленных форм катализатора. В ходе исследований механизма полимеризации выявлено, что каталитический комплекс, в состав которого входит хелатирующий лиганд присоединенного мономера, оказывает влияние на скорость инициирования и роста полимерной цепи, что, в конечном счете, влияет на молекулярно-массовые характеристики самого полимера.

В работе [125] определяли конверсию транс- звеньев методом ЯМР в процессе ROMP норборнена и метилтетрациклододецена на молибденовом катализаторе Шрока. Используя кинетические зависимости показано, что содержание транс-звеньев в полимере увеличивается с уменьшением концентрации мономера. Таким образом, транс-звенья в сформированном полимере будут распределены неравномерно. Их распределение будет иметь градиент вдоль цепи полимера.

Существуют исследования, в которых изучали кинетику процесса, основываясь на структуре макромолекул. В этом случае метод ЯМР, помимо того, что является мощным инструментом для анализа структуры, удобен еще и тем, что дает возможность работать на резонансных частотах

различных ядер. Так, в статье [126], посвящённой исследованию фторалкилзамещенных-норборненов, для определения отношения экзо-/эндо-замещенных блоков в цепи полимера эксперименты проводили на ядрах ^{19}F . На основе ЯМР спектров фтора авторы делают вывод о том, что экзо-замещенный фторалкилнорборнен является более реакционноспособным, чем его эндо-изомер.

Следует добавить, что большинство работ по исследованию кинетики и механизма ROMP, а также структуры образующихся полимеров выполнено при помощи метода ЯМР [67-76]. Выводы, сделанные на основе полученных данных, легли в основу для создания новых катализаторов метатезиса, поэтому ЯМР как метод исследования метатезиса и ROMP в том числе, уже зарекомендовал себя как мощный инструмент, позволяющий не просто получать кинетические данные, но также ценную информацию о структуре и свойствах компонентов реакционной смеси.

Заключение к литературному обзору

Подводя итог необходимо отметить, что метатезисная полимеризация с раскрытием цикла зарекомендовала себя как мощный метод синтеза полимеров. Материалы, полученные при помощи этого метода, обладают хорошими эксплуатационными характеристиками и уже прекрасно зарекомендовали себя на рынке полимерной продукции. Развитие карбеновых комплексов на основе рутения открыло возможность синтеза полимеров из эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты посредством ROMP-процесса. Для получения полимерных материалов, на основе этого процесса, используют технологию реакционного инъекционного формования, в которой ключевым параметром является скорость полимеризации. Скорость полимеризации во многом определяется структурой катализатора и мономера. Активность каталитических комплексов рутения уже хорошо изучена и помимо структуры самого комплекса зависит от многих других внешних факторов, таких как:

температура, полярность растворителя, наличия акцепторных или донорных соединений и т.д. Строение мономера также влияет на скорость полимеризации. Известно, что стерический фактор при полимеризации ДЦПД и кислородсодержащих производных норборнена вносит значимый вклад в скорость процесса.

В большинстве работ, для оценки реакционной способности тех или иных соединений используют кинетические зависимости. Кинетическую информацию, как правило, получают при помощи метода ЯМР, исследуя полимеризацию *in situ*. Методика проведения таких экспериментов хорошо отлажена в работах многих исследователей и уже зарекомендовала свою эффективность.

В настоящее время, несмотря на то, что эфиры 2,3-норборнендикарбоновой кислоты являются перспективным сырьем для синтеза полимеров посредством ROMP-процесса, взаимосвязь между строением этих молекул и их реакционной способностью в метатезисной полимеризации с раскрытием цикла до конца не установлена. Известны только некоторые закономерности, полимеризации на катализаторах различных типов (в том числе и рутениевых), однако общей картины поведения отличающихся строением эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты не существует. К тому же неизвестно как данные мономеры будут вести себя при совместной полимеризации.

Одним из возможных решений этой проблемы стало бы исследование реакционной способности отличающихся строением эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты на подходящем катализаторе. Соответствующими свойствами обладает разработанный в России карбеновый комплекс рутения - (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)дихлоро(орто-N,N-диметиламино-метилфенилметил) рутения. Этот катализатор может быть использован на территории

Российской Федерации для получения полимеров в промышленных масштабах. Поэтому данные исследования могут иметь большую практическую ценность.

Для выявления закономерностей между строением мономера и его реакционной способностью можно выделить три основных фактора, которые, по нашему мнению, должны существенным образом повлиять на скорость полимеризации эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты. Первый фактор – длина, второй – разветвленность, цепи алифатического радикала эфирного заместителя, третий – взаимное положение эфирных заместителей относительно норборненового кольца. Помимо научного интереса выбор мономеров, соответствующих представленным требованиям, должен нести практическую ценность. Основываясь на том факте, что длина алифатического заместителя при двойной связи в α -олефинах, существенно сказывается на свойствах поли- α -олефинов, можно предположить что, полимеры, полученные из эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты, отличающихся строением алифатического радикала, также будут иметь различные свойства. Поэтому данная работа позволит расширить границы применения полимеров, полученных на основе ROMP-процесса.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Характеристики используемых веществ

2.1.1 Рутениевый комплекс

Карбеновый комплекс рутения (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)дихлоро(орто-N,N-диметиламинометилфенилметилен) рутений – **1**, представляет собой порошок насыщенного зеленого цвета, растворимый в толуоле, бензоле, хлороформе и других органических растворителях при комнатной температуре. Комплекс стабилен при хранении, устойчив при контакте с кислородом и влагой воздуха, и поэтому не требует при использовании инертной атмосферы.

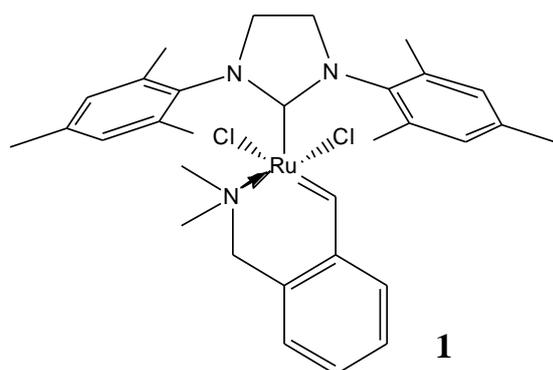


Рисунок 2.1 – Каталитический комплекс рутения, используемый в качестве инициатора для проведения полимеризации

Катализатор разработан специалистами научной группы Беспаловой Н.Б., ООО “Объединенный центр исследований и разработок” (г. Москва) в рамках выполнения работы по заказу ОАО “СИБУР Холдинг” [127].

Идентификацию комплекса осуществляли при помощи ^1H ЯМР-спектроскопии (спектр и описание приведены в приложении А).

2.1.2 Диэфиры бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3 дикарбоновых кислот

Эфиры - мономеры получали способами, описанными в работе [128]. Экзо,экзо-дикарбометокси-5-норборнены получали по реакции этерификации в присутствии каталитического количества пара-толуолсульфокислоты.

Исходными реагентами служили ангидрид экзо,экзо-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты и соответствующие спирты [129]:

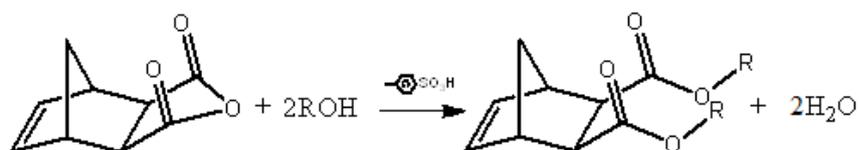


Схема 2.1

Эндо,эндо-2,3-дикарбометокси-5-норборнен получали этерификацией ангидрида эндо,эндо-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты метанолом в присутствии каталитического количества пара-толуолсульфокислоты:

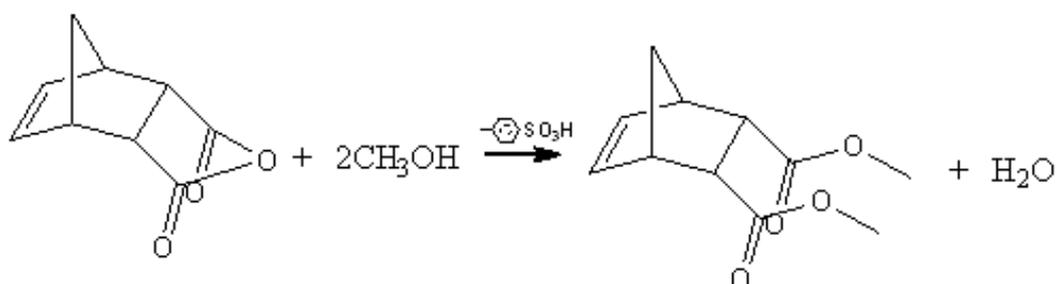


Схема 2.2

Экзо,эндо-2,3-ди-карбометокси-5-норборнен получали по реакции ДЦПД с диметилфумаратом:

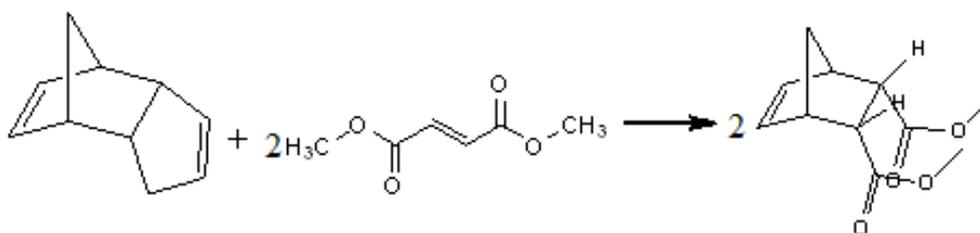
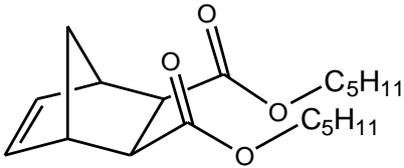
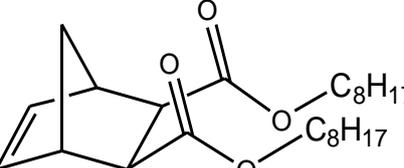


Схема 2.3

Таблица 2.1 - Список эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты

Название	Структурная формула	Описание	Шифр
Экзо,экзо-2,3-ди-карбометокси-5-норборнен		Кристаллы белого цвета	2
Экзо,эндо-2,3-ди-карбометокси-5-норборнен		Кристаллы белого цвета	3
Эндо,эндо-2,3-ди-карбометокси-5-норборнен		Бесцветная прозрачная жидкость или бесцветная кристаллическая масса	4
Экзо,экзо-2,3-ди-карбопропокси-5-норборнен		Бесцветная прозрачная жидкость	5
Экзо,экзо-2,3-ди-карбобутокси-5-норборнен		Бесцветная прозрачная жидкость	6
Экзо,экзо-2,3-ди-карбоизобутокси-5-норборнен		Бесцветная прозрачная жидкость	7

Экзо,экзо-2,3-ди-карбопентокси-5-норборнен		Прозрачная жидкость белого цвета	8
Экзо,экзо-2,3-ди-карбооктокси-5-норборнен		Бесцветная прозрачная жидкость	9

Идентификацию мономеров осуществляли при помощи метода ^1H ЯМР спектроскопии (спектры мономеров с описанием приведены в приложении А). По спектральным данным чистота полученных мономеров составляла 97,5–99,0%.

2.2 Используемое оборудование и реактивы

2.2.1 Используемое оборудование

1. Спектрометр ядерно-магнитного резонанса Bruker Avance III с рабочей частотой на протонах 400 МГц, оснащенный термоприставкой.

2. Жидкостной хроматограф Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором, элюент - тетрагидрофуран. Колонки PL gel Mixed B+C, температура 30°C, скорость потока 1 мл/мин. Расчет проводили по относительной калибровке, построенной по узким полистирольным стандартам.

3. Ампулы ЯМР Norell NP7 диаметр 5 мм.

4. Весы лабораторные электронные GR-200.

2.2.2 Характеристики исходных веществ

Таблица 2.2 - Список реактивов

Соединение	Описание
Хлороформ-d,	ТУ95-1893-89, МДОВ-99,9 мас. %, D-99,8 атом. %
Ангидрид эндо, эндо- норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты	Aldrich, чистота 95,0 мас. %
Ангидрид экзо,экзо- норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты	Aldrich, чистота 96,0 мас. %
Пропанол-1	хч, чистота 99,0 мас. %
Бутанол-1	ос.ч, чистота 99,5 мас. %
Изобутанол-1	хч, чистота 99,8 мас. %
Пентанол-1	хч, чистота 99,0 мас. %
Октанол-1	хч, чистота 99,5 мас. %
Эндо-ДЦПД	Aldrich, чистота 95,0 мас. %.
Диметилфумарат	Aldrich, чистота 98,0 мас. %.

2.3 Кинетические зависимости полимеризации

2.3.1 Получение и обработка ЯМР спектров

Полимеризацию проводили в пробирках (ампулах) для исследований ЯМР, параллельно измеряя протонный спектр через определенный интервал времени при помощи АУ-программы *zgser*.

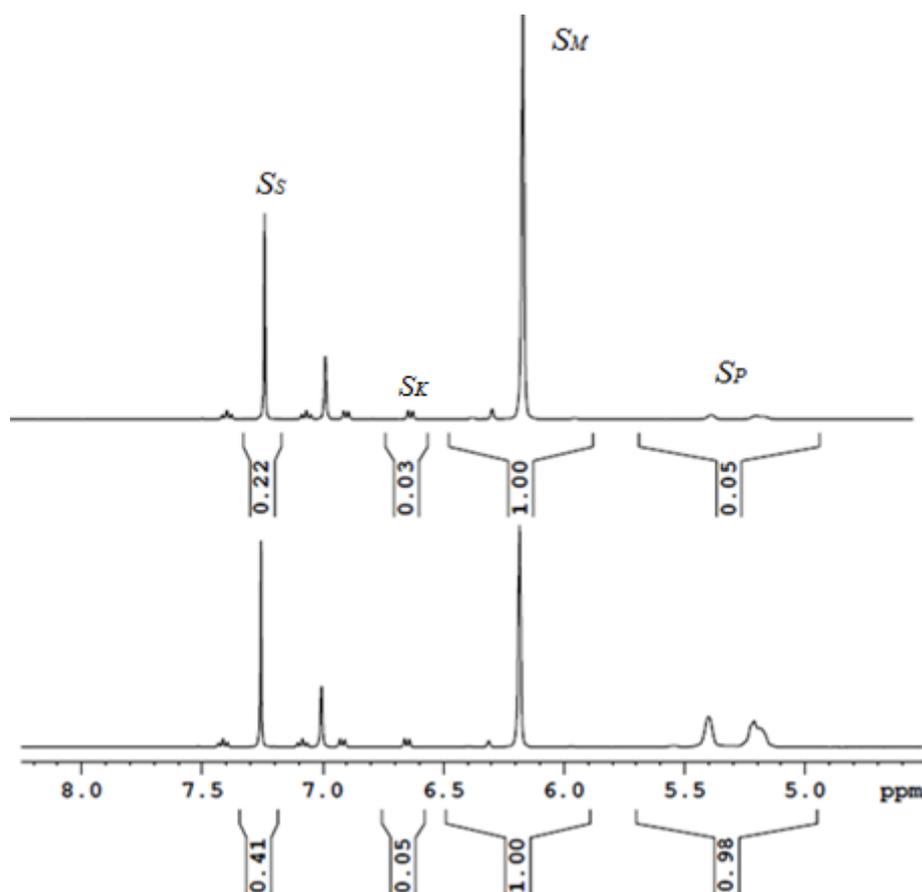


Рисунок 2.2 – Совмещение фрагментов ЯМР спектров **2** в начале реакции и спустя 30 минут

Концентрацию мономера определяли исходя из убыли и прироста интегральных интенсивностей резонансов олефиновых протонов мономера - S_M и полимера - S_P .

$$C_M = C_{M_0} \cdot \frac{S_M}{S_M + S_P}, \quad (2.1)$$

$$C_K = C_{K_0} \cdot \frac{S_{K_0} \cdot S_S}{S_{S_0} \cdot S_K}, \quad (2.2)$$

где S_{K_0} и S_{S_0} - величины площадей интегральных интенсивностей катализатора и растворителя, измеренные в начале реакции, S_K и S_S - величины площадей интегральных интенсивностей катализатора и растворителя, измеренные в текущий момент реакции.

Измерение интегральных интенсивностей и времени эксперимента осуществляли при помощи АУ-программы *multintegr*. Полученные данные

обрабатывали и строили кинетические зависимости посредством Microsoft Excel.

2.3.2 Полимеризация эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты

Для экспериментов **2-9**, растворы катализатора и мономера, приготовленные в необходимом соотношении и с определенной концентрацией объемом 300 мкл, выдерживали на водяной бане при заданной температуре. После термостатирования компоненты смешивали и помещали в датчик ЯМР-спектрометра, имеющий температуру эксперимента. Описанная процедура давала возможность минимизировать тепловые потери, а также позволяла получать однородные растворы и обеспечивала воспроизводимость экспериментальных данных. Кинетические кривые убыли, а также полулогарифмические зависимости вышеуказанных мономеров даны в приложении Б.

2.3.3 Полимеризация пространственных изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты

Для экспериментов с **2'** (идентичный **2**, «'» добавлен, чтобы обозначить разные условия экспериментов), **3** и **4** осуществляли процедуру, описанную в подразделе 2.3.2. Полученные кинетические зависимости представлены в приложении В.

2.4 Сополимеризация пространственных изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты

Мольные доли мономеров в исходной смеси и в сополимере определяли при помощи метода ^1H ЯМР. Для этого бинарную смесь мономеров **2**, **3** и **4**, общей массой 50 мг, растворенную в CDCl_3 , помещали в ЯМР ампулу в необходимом соотношении мономеров. Общая концентрация мономеров при этом составляла 0,48 моль/л. Затем к раствору добавляли 50 мкл раствора, полученного при растворении 1 мг катализатора 1 в 1000 мкл CDCl_3 , реакционную смесь помещали в ЯМР-спектрометр.

Сополимеризацию осуществляли при 30 °С. ЯМР-спектры получали согласно методике, описанной в разделе 2.3. Для нахождения констант относительной активности проводили серию из 5-7 опытов при разном соотношении исходных компонентов. Вхождение того или иного мономера в сополимер определяли исходя из величин интегральных интенсивностей олефиновых протонов ЯМР-спектров, полученных через определенный промежуток времени после начала реакции. Ниже на рисунке 2.3 приведены типичные спектры сополимеризации на примере мономеров **2** и **3**.

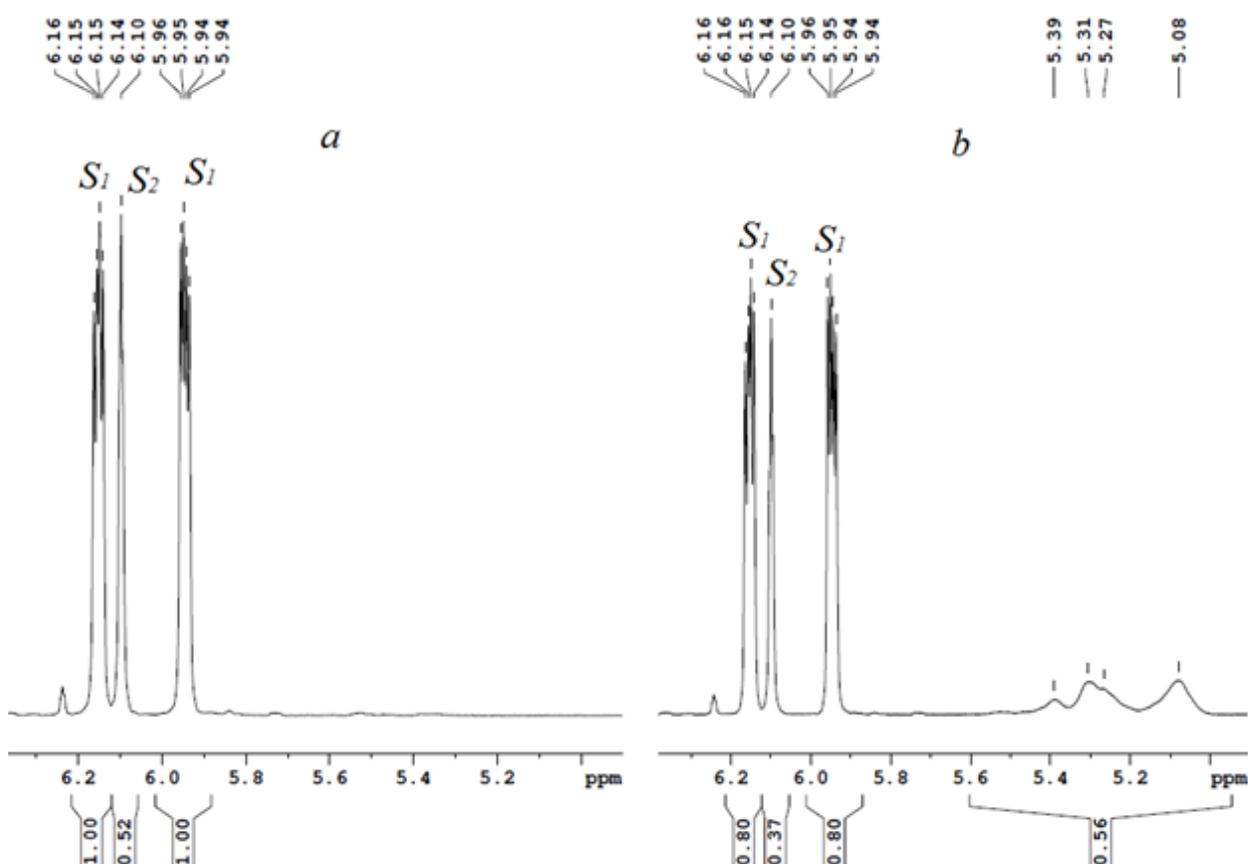


Рисунок 2.3 – Фрагменты ^1H ЯМР-спектров сополимеризации **2** и **3** в присутствии **1** в начальный момент времени - *a* и спустя 40 минут - *b*. $C_{K_0} = 1,6 \cdot 10^{-4}$, $C_{M_0} = 0,48$ моль/л

Для вычисления мольных долей мономеров в исходной смеси и в сополимере использовали уравнения:

$$M_1 = \frac{s_{1a}}{s_{1a} + s_{2a}/2}, \quad (2.3)$$

$$m_1 = \frac{(S_{1a}-s_{1b})}{(S_{1a}-s_{1b})+(S_{1a}-s_{1b})/2}. \quad (2.4)$$

Где s_a и s_b – величины интегральных интенсивностей резонансов протонов соответствующих мономеров в исходной смеси и спустя 40 минут после начала реакции. В приложении Г приведены графики зависимости состава сополимера в зависимости от состава исходной смеси.

2.5 Методика анализа молекулярно-массовых характеристик

Молекулярные массы определяли методом гельпроникающей хроматографии на жидкостном хроматографе Agilent 1200. Раствор полимера готовили при перемешивании на магнитной мешалке до полного растворения навески в тетрагидрофуране.

Перед испытанием раствор фильтровали с помощью 0,45 мкм PTFE фильтра. Для корректировки времени удерживания добавляли внутренний стандарт-толуол. Концентрация раствора составляла 0,5 мг/мл. Данные регистрировались на рефрактометрическом детекторе. Расчет проводили по относительной полистирольной калибровке.

2.6 Методика исследование структуры полимеров

Структуру полимеров исследовали методом ЯМР-спектроскопии. Исследования проводили в растворе. Образец полимера массой 7-15 мг растворяли в 600 мкл хлороформа-d. Для получения спектральной информации использовали стандартные импульсные методики фирмы Bruker, поставляемые в комплекте с прибором.

Глава 3. Реакционная способность эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты в процессе метатезисной полимеризации

3.1 Способ оценки реакционной способности

3.1.1 Условия проведения экспериментов

В промышленности ROMP-полимеры, как правило, получают полимеризацией в массе [130-132]. Однако для получения протонных спектров ЯМР высокого разрешения необходимо использовать растворы, обладающие малой вязкостью. Поэтому кинетические исследования необходимо проводить в растворе. При этом концентрация мономера должна быть подобрана так, чтобы из спектральных данных могли быть получены кинетические зависимости. Используемый растворитель, в свою очередь, должен выполнять функцию разбавителя. На рисунке 3.1 даны кривые, характеризующие изменение концентрации **2** во времени. На основе литературных данных в качестве растворителя был выбран хлороформ-d.

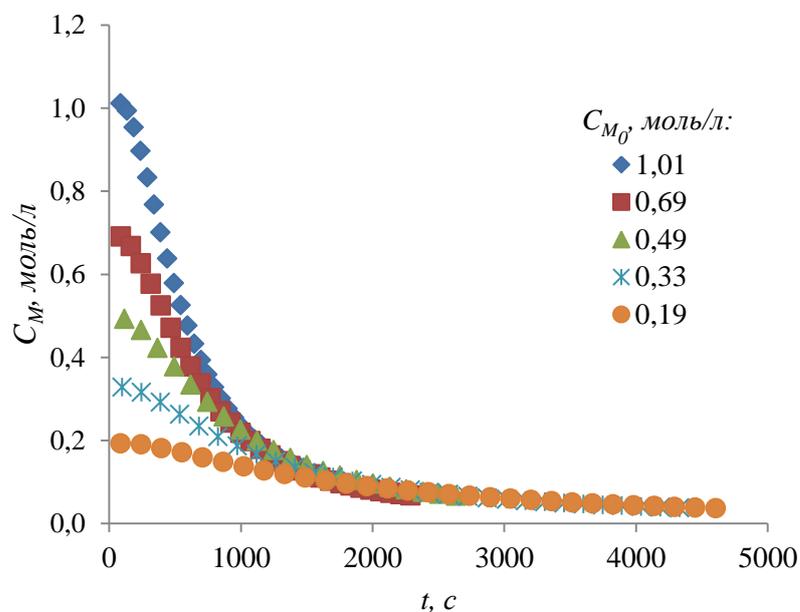


Рисунок 3.1 – Убыль мономера **2** в реакции полимеризации в присутствии катализатора **1** различной начальной концентрации мономера ($C_{K_0} = 0,0087$ моль/л, 50 °С)

Молекулы хлороформа-d не реагируют с активным рутением и выступают в качестве полярной среды, способной стабилизировать 14-электронное состояние активного рутения [67,76]. Изначально толуол-d8 рассматривался как возможный растворитель, однако катализатор и мономеры лучше растворимы в хлороформе-d, к тому же хлороформе-d является более дешевым и доступным растворителем для исследований методом ЯМР, чем толуол-d8. Исследования реакционной способности диметилового эфира экзо,экзо-норборнендикарбоновой кислоты выявило, что реакционная способность данного мономера выше в хлороформе-d [133]. В связи с тем, что хлороформ-d имеет температуру кипения 60,9 °С при нормальных условиях, рабочий диапазон температур ограничивался температурой 50,0 °С, для того предотвратить изменение концентрации реагентов за счет испарения.

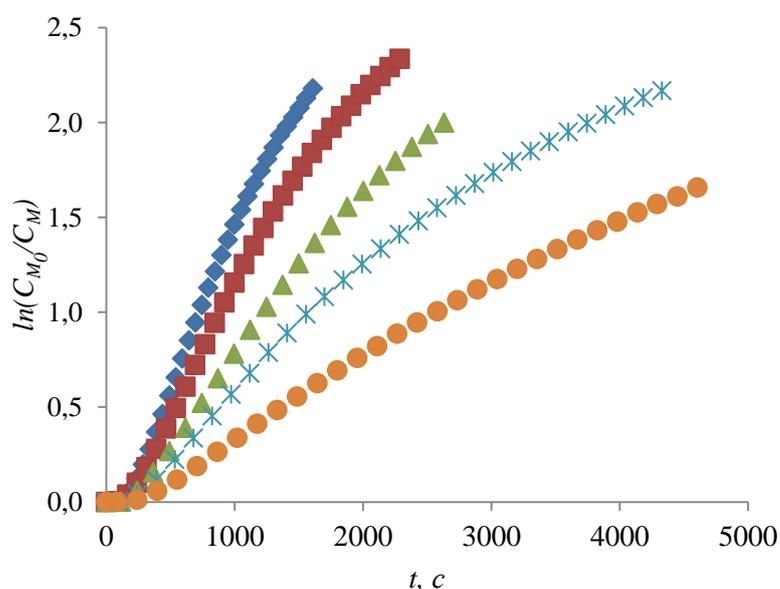


Рисунок 3.2 – Полулогарифмические зависимости полимеризации мономера **2** в присутствии катализатора **1** при различной начальной концентрации мономера ($C_{K_0} = 0,0087$ моль/л, 50 °С)

В работах [97,134,135] метатезисная полимеризация с раскрытием цикла рассматривается как реакция псевдопервого порядка по отношению к

концентрации мономера, что может быть справедливо для полимеризации исследуемых молекул.

Из рисунка 3.2 видно, что на полулогарифмических зависимостях можно выделить три области. Первая область - изгиб кривой на начальном этапе, характеризует иницирование. Вторая область – прямолинейный участок, продолжающийся на некоторых кривых вплоть до 70 % степени превращения (единица на логарифмической шкале рисунка 3.2). Третья область – заметный изгиб кривой, наблюдаемый после степени превращения 70 %. Появление этого изгиба обусловлено вязкостью реакционной смеси, которая в ходе реакции, за счет наращивания молекулярной массы полимера, увеличивается. С одновременным расходом мономера, это приводит к тому, что скорость полимеризации лимитируется диффузией молекул мономера к активному рутению.

Приведенные результаты показывают, что вязкость оказывает некоторое влияние на скорость полимеризации, особенно на более поздний ее период, когда достигается высокая степень превращения. Однако, поскольку, изучение влияния вязкости на скорость полимеризации выходит за рамки данной работы, для простоты интерпретации результатов будем использовать вторую область полулогарифмической зависимости. Эта область характеризует рост полимерной цепи. На рисунке 3.3 приведены линейные участки полулогарифмических зависимостей полимеризации **2** в присутствии **1**. Тангенс угла наклона полученной прямой соответствует наблюдаемой константе полимеризации k_0 . Исходя из величин корреляционных коэффициентов, представленных на рисунке 3.3 можно сделать вывод о том, что полулогарифмические зависимости являются линейными в указанном интервале. На рисунке 3.4 представлена зависимость константы k_0 от начальной концентрации мономера.

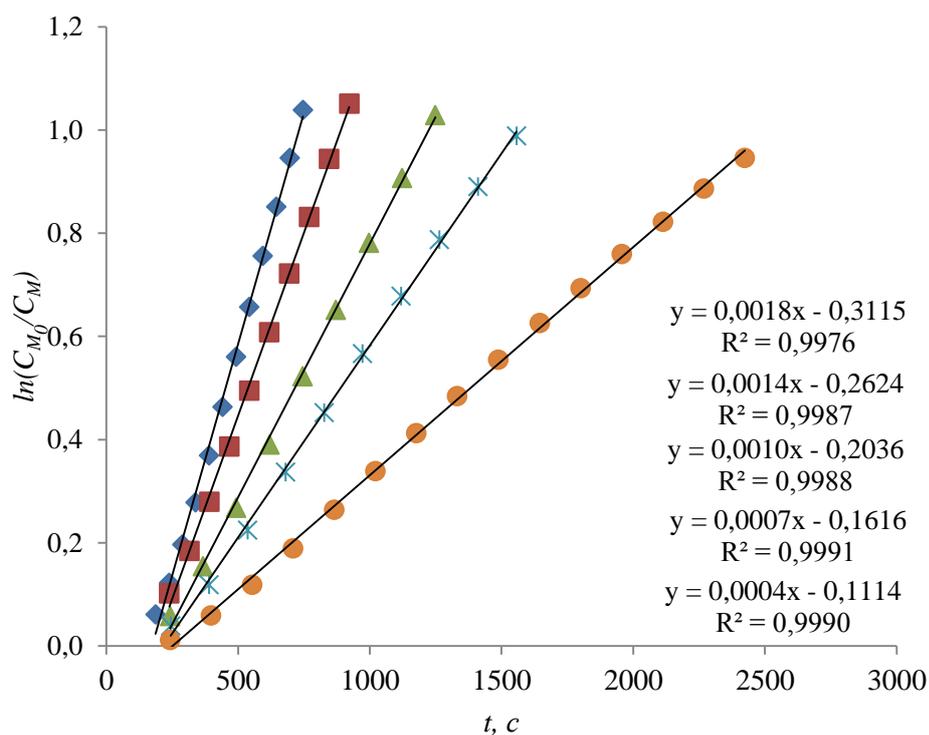


Рисунок 3.3 – Линейные участки полулогарифмических зависимостей полимеризации мономера **2** в присутствии катализатора **1** ($C_{K_0} = 0,0087$ моль/л, 50°C)

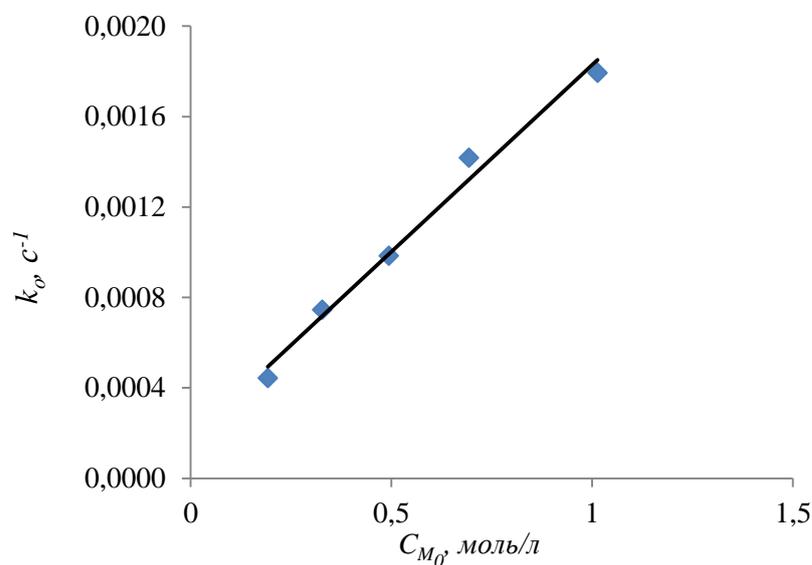
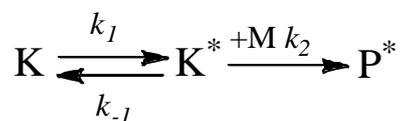


Рисунок 3.4 – Зависимость наблюдаемой константы k_0 полимеризации мономера **2** в присутствии катализатора **1** от начальной концентрации мономера ($C_{K_0} = 0,0087$ моль/л, 50°C)

Из рисунка 3.4 видно, что k_o линейно зависит от концентрации мономера в диапазоне от 0,2 до 1,0 моль/л, что позволяет варьировать концентрацией мономера в указанном диапазоне для проведения кинетических экспериментов.

3.1.2 Способ оценки реакционной способности посредством эффективных констант

Для того чтобы рутениевый комплекс был способен инициировать полимеризацию его необходимо предварительно активировать. Активацией рутениевого комплекса является первое присоединение мономера. В полимеризации этот процесс является стадией инициирования. Известно несколько возможных механизмов активации, однако, из литературных данных известно, что объемные олефины, к которым относятся исследуемые молекулы, взаимодействуют с активным рутением по диссоциативному механизму [70]:



Скорость инициирования равна скорости образования активных центров P^* . Образование активных центров происходит в две стадии. Из данных представленных на рисунке 3.5 видно, что концентрация рутениевого комплекса в процессе реакции изменяется незначительно. Его убыль составляет 1-2 % от начальной концентрации катализатора. Получаемые в этих условиях полимеры, имеют высокие молекулярные массы (табл. 3.1).

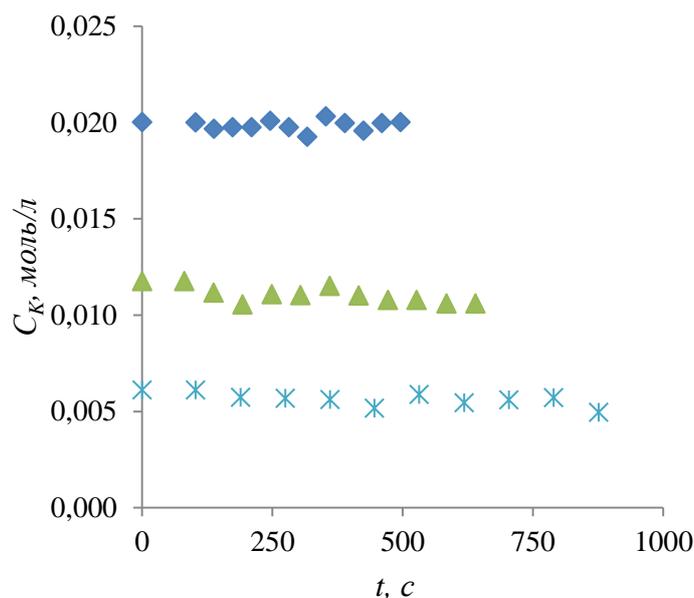


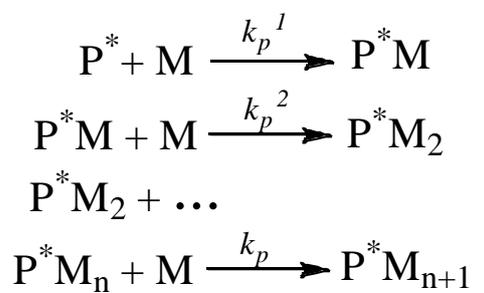
Рисунок 3.5 – Убыль рутениевого комплекса в процессе полимеризации экзо,экзо-2,3-дикарбометокси-5-норборнена при различной начальной концентрации рутениевого комплекса ($C_{M_0} = 0,35$ моль/л, $50\text{ }^\circ\text{C}$)

Таблица 3.1 – Среднечисловые молекулярные массы получаемых полимеров в зависимости от количества начальных реагентов

C_{K_0} , моль/л	C_{M_0}/C_{K_0}	$M_n \cdot 10^{-5}$, г/моль
0,021	17	8,5
0,012	30	10,1
0,006	57	7,6

Исходя из данных, представленных на рисунке 3.5 и в таблице 3.1, можно сделать вывод о том, что образование активных центров происходит медленнее роста полимерной цепи. Это подтверждается результатами, представленными в работе [134], в которой установлено, что для полимеризации экзо,экзо-5,6-би(метоксикарбонил)-7-оксабицикло[2.2.1]гепт-2-ена в присутствии катализатора Граббса первого поколения соотношение констант $k_i/k_p = 0,23$, и в работе [76] в которой показано, что для катализатора имеющего N-хелатирующий лиганд соотношение k_i/k_p является еще меньше, и равно 0,03. Также, на основе представленных

данных, можно сделать вывод о том, что диссоциация азота, характеризующаяся константой k_1 , является лимитирующей в реакции инициирования. Необходимо отметить, что в этой стадии молекула мономера не принимает участия, поэтому скорость образования активной формы рутениевого комплекса K^* зависит только от температуры и от начальной концентрации рутениевого комплекса. Таким образом, строение молекулы мономера может оказывать влияние на вторую стадию инициирования, характеризующуюся константой k_2 , и на стадию роста полимерной цепи, характеризующуюся константой k_p (предполагается, что константы разных ступеней полимеризации равны между собой $k_p^1 = k_p^2 = k_p$):



Кинетика расходования мономера имеет сложный характер (рис. 3.1 и рис. 3.6).

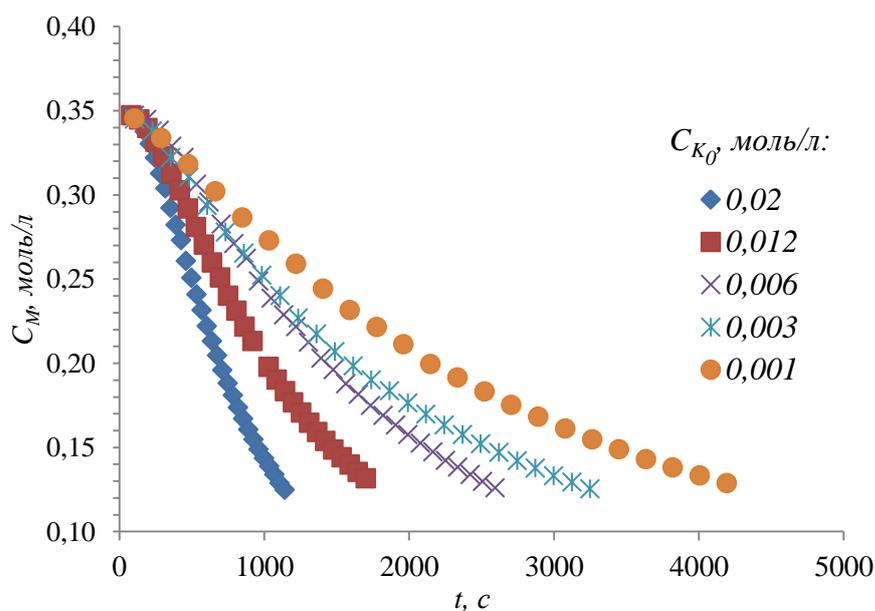


Рисунок 3.6 – Изменение C_M в реакции полимеризации при различной начальной концентрации катализатора ($C_{M_0} = 0,35$ моль/л, 50°C)

В процессе полимеризации мономер расходуется в стадиях инициирования и роста полимерной цепи:

$$-\frac{dC_M}{dt} = k_2 C_{K^*} C_M + k_p C_{P^*} C_M. \quad (3.1)$$

Концентрация активной формы рутениевого комплекса C_{I^*} и концентрация активных цепей C_{P^*} являются малыми величинами, причем величина C_{P^*} , из-за отсутствия реакций обрыва [35-38] и переноса [60] цепи, постоянно увеличивается в процессе реакции. Ввиду того, что k_1 много меньше констант k_{-1} и k_2 , для концентрации активной формы C_{K^*} можно применить принцип квазистационарности:

$$\frac{dC_{I^*}}{dt} = k_1 C_K - k_{-1} C_{K^*} - k_2 C_{K^*} C_M = 0, \quad (3.2)$$

$$C_{I^*} = \frac{k_1 C_K}{k_{-1} - k_2 C_M}. \quad (3.3)$$

Вторую стадию реакции инициирования можно считать реакцией псевдопервого порядка, протекающей с эффективной константой $k_{2e} = k_2 C_{M_0}$. Это допущение является справедливым, поскольку $C_{K_0} \ll C_{M_0}$ и, в свою очередь, $C_{K_0} \gg C_{K^*}$. Зная, что концентрация катализатора в процессе реакции изменяется незначительно, можно считать $C_K \cong C_{K_0}$. Тогда, изменение концентрации активных цепей во времени описывается уравнением:

$$\frac{dC_{P^*}}{dt} = \frac{k_1 C_{K_0}}{k_{-1} - k_2 C_{M_0}} k_2 C_{M_0}. \quad (3.4)$$

После интегрирования получим:

$$C_{P^*} = \frac{\frac{k_1 k_2 C_{K_0} C_{M_0}}{k_{-1}} t}{1 + \frac{k_2 C_{M_0}}{k_{-1}}}. \quad (3.5)$$

Количество образовавшихся активных цепей равно убыли мономера, израсходованного на образование этих цепей. Зная концентрацию активных цепей из уравнения 3.5 изменение концентрации мономера во времени можно описывать уравнением 3.6:

$$-\frac{dC_M}{dt} = \frac{\frac{k_1 k_2 C_{K_0} C_{M_0}}{k_{-1}}}{1 + \frac{k_2 C_{M_0}}{k_{-1}}} + \frac{\frac{k_1 k_2 C_{K_0} C_{M_0}}{k_{-1}}}{1 + \frac{k_2 C_{M_0}}{k_{-1}}} k_p C_M t. \quad (3.6)$$

Для того чтобы упростить уравнение и использовать полулогарифмические координаты для определения констант скорости, первым членом правой части уравнения можно пренебречь, поскольку он вносит сравнительно меньший вклад по сравнению со вторым членом. Это допущение справедливо на поздних стадиях полимеризации.

Выражение $\frac{\frac{k_1}{k_{-1}}k_2C_{K_0}C_{M_0}}{1+\frac{k_2}{k_{-1}}C_{M_0}}t$ можно представить как произведение $C_{K_0}f$, где f –

эффективность инициирования равная $C_{P^*}/C_{K_0} = \frac{k_1}{k_{-1}}k_2C_{M_0}t/(1 + \frac{k_2}{k_{-1}}C_{M_0})$

[136]. Такая замена позволит получить уравнение:

$$-\frac{dC_M}{C_M} = C_{K_0}fk_p dt. \quad (3.7)$$

После интегрирования получим:

$$\ln \frac{C_{M_0}}{C_M} = C_{K_0}fk_p t. \quad (3.8)$$

Зная то, что f для каждого из мономеров отличается только величиной константы k_2 , зависящей от строения мономера, сравнение реакционной способности и величин активационных параметров можно осуществлять, используя произведение fk_p .

Произведение константы скорости роста цепи k_p и эффективности инициирования f соответствует тангенсу угла наклона прямолинейного участка полулогарифмической зависимости, который равен произведению наблюдаемой константы k_0 и начальной концентрации катализатора C_{K_0} (рис. 3.7).

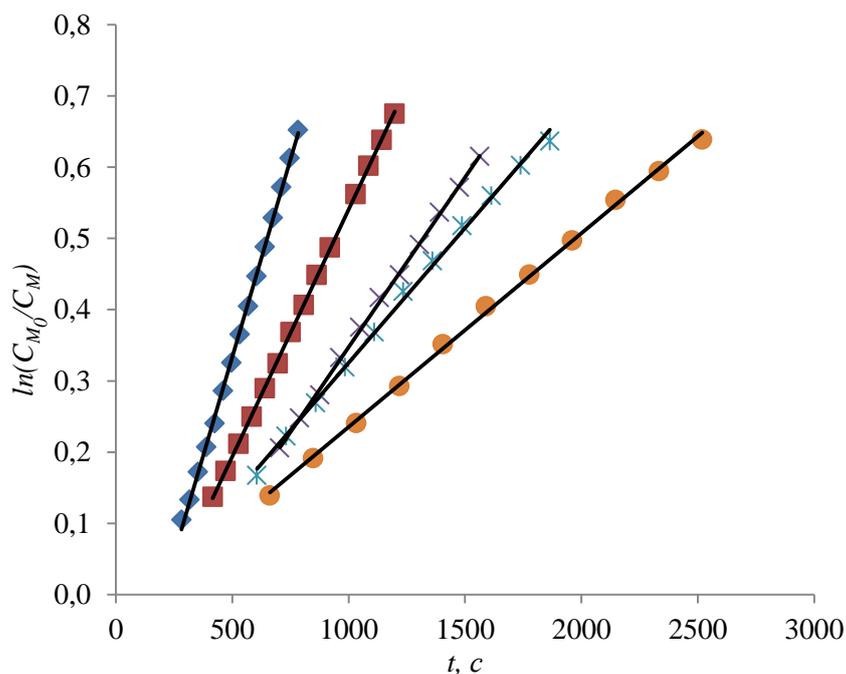


Рисунок 3.7 – Полулогарифмические зависимости полимеризации **2** в присутствии **1** при различной концентрации катализатора ($C_{M_0}=0,35$ моль/л, $50\text{ }^\circ\text{C}$)

Из зависимостей, представленных на рисунках 3.4 и 3.8 видно, что наблюдаемая константа полимеризации k_o линейно зависит как от начальной концентрации мономера, так и от начальной концентрации катализатора.

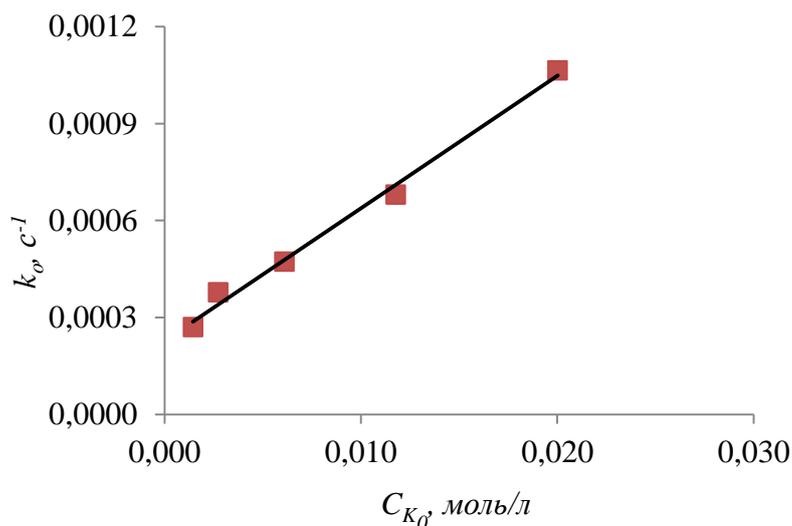


Рисунок 3.8 – Зависимость наблюдаемой константы k_o полимеризации мономера **2** в присутствии катализатора **1** от начальной концентрации катализатора ($C_{M_0} = 0,35$ моль/л, $50\text{ }^\circ\text{C}$)

Линейная зависимость k_o от C_{I_0} наблюдается из-за того, что в используемое уравнение 3.8 непосредственно входит начальная концентрация катализатора. В свою очередь k_o линейно зависит от C_{M_0} потому, что в уравнение 3.8 входит параметр f , зависящий от начальной концентрации мономера. Основываясь на представленных данных, сделан вывод о возможности использования эффективной константы $k_e = k_o / C_{I_0} C_{M_0}$ для сравнения реакционной способности исследуемых эфиров. Размерность константы k_e соответствует размерности константы второго порядка, поскольку концентрация мономера входит в числитель и знаменатель выражения эффективности инициирования. Поскольку константа k_o зависит от начальной концентрации катализатора линейно, то можно использовать указанный диапазон концентраций для оценки реакционной способности эфиров.

3.2 Связь реакционной способности и строения эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты

3.2.1 Влияние длины и разветвленности алифатического радикала на реакционную способность и активационные параметры диэфиров экзо,экзо-2,3-норборнендикарбоновой кислоты

На основе величин эффективных констант проведено сравнение реакционной способности и величин активационных параметров полимеризации диэфиров экзо,экзо-2,3-норборнендикарбоновой кислоты, отличающихся длиной и разветвленностью цепи эфирного заместителя. Для определения величин активационных параметров использовали уравнение Аррениуса:

$$\ln k_e = \ln A - E_a / RT. \quad (3.9)$$

На рисунке 3.9 приведены Аррениусовские температурные зависимости константы k_e полимеризации эфиров экзо,экзо-2,3-норборнендикарбоновой кислоты.

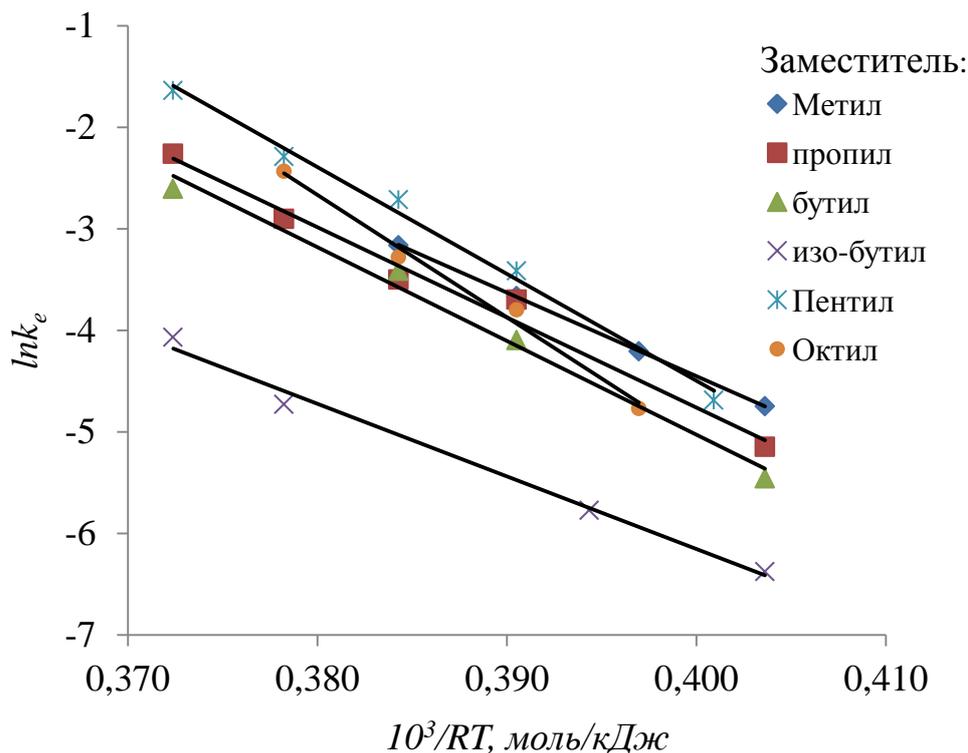


Рисунок 3.9 – Аррениусовские зависимости полимеризации диэфиров экзо,экзо-2,3-норборнендикарбоновой кислоты

Из рисунка 3.9 видно, что для каждого из исследуемых эфиров зависимость $\ln k_e$ от обратной температуры имеет линейный характер. Этот факт свидетельствует о том, что механизм взаимодействия рутениевого комплекса и соответствующего эфира при разных температурах остается неизменным. В таблице 3.2 даны значение эффективных констант и величины активационных параметров полимеризации диэфиров экзо,экзо-2,3-норборнендикарбоновой кислоты.

Ожидалось, что удлинение алифатического хвоста с 1-го до 8-и атомов углерода приведет к плавному снижению реакционной способности в ряду эфиров. Однако, из данных, представленных в таблице 3.2 видно, что удлинение алифатического радикала незначительно влияет на реакционную способность эфиров.

Таблица 3.2 – Эффективные константы и активационные параметры полимеризации диэфиров экзо,экзо-2,3-норборнендикарбоновой кислоты

Заместитель	$k_e, \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ (30°C)	$E_a, \text{ кДж}$ моль^{-1}	$A, \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$
метил	0,11	82	$2 \cdot 10^{12}$
пропил	0,10	89	$2 \cdot 10^{13}$
бутил	0,08	92	$7 \cdot 10^{13}$
изо-бутил	0,01	72	$6 \cdot 10^9$
пентил	0,21	105	$2 \cdot 10^{16}$
октил	0,17	121	$2 \cdot 10^{18}$

Разветвленность цепи заместителя, напротив, значительно влияет на реакционную способность. Константа k_e эфира с изо-бутильным радикалом меньше в шесть раз константы k_e аналогичного эфира с линейным бутильным радикалом. Столь существенное уменьшение реакционной способности, вероятно, связано со стерическими препятствиями, создаваемыми разветвленным алифатическим радикалом при взаимодействии эфира и активной формой рутениевого комплекса. В тезисах докладов [137,138] провидена оценка реакционной способности некоторых из представленных эфиров. В этих работах сделана попытка количественной оценки констант инициирования и роста.

Из данных таблицы 3.2 видно, что увеличение длины алифатического радикала приводит к постепенному росту активационных параметров. Для того чтобы объяснить изменение активационных параметров рассмотрим на какую из констант строение мономера будет оказывать более существенное влияние. В эффективную константу полимеризации входят четыре истинные константы. Константы k_1 и k_{-1} определяются строением самого рутениевого комплекса и не зависят от структуры мономера. Тем не менее, влияние структуры эфира могло бы быть опосредованным. При диссоциации связи

Ru-N образуется 14-электронное состояние, которое является более полярным, по сравнению с исходным 16-электронным состоянием:

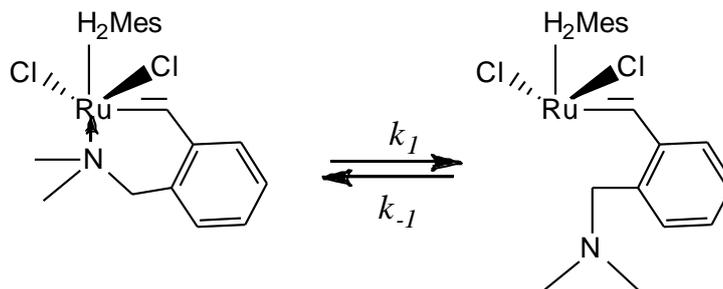


Схема 3.1

Полярные среды стабилизируют 14-электронное состояние и облегчают процесс диссоциации. Растворы отличающихся по структуре эфиров могут обладать различной величиной диэлектрической проницаемости, и, тем самым, могли бы повлиять на константы k_1 и k_{-1} . Однако для полимеризации используются растворы эфиров низкой концентрации и вклад эфира в полярность среды является незначительным.

Более существенное влияние структура эфиров будет оказывать на константы k_2 и k_p . Для начала рассмотрим, каким образом строение мономера может повлиять на константу k_2 . Данная константа характеризует скорость реакции, с которой происходит процесс присоединения мономера к активной форме рутениевого комплекса. В этом процессе двойная связь молекулы эфира занимает вакантное место в координационной сфере рутениевого комплекса:

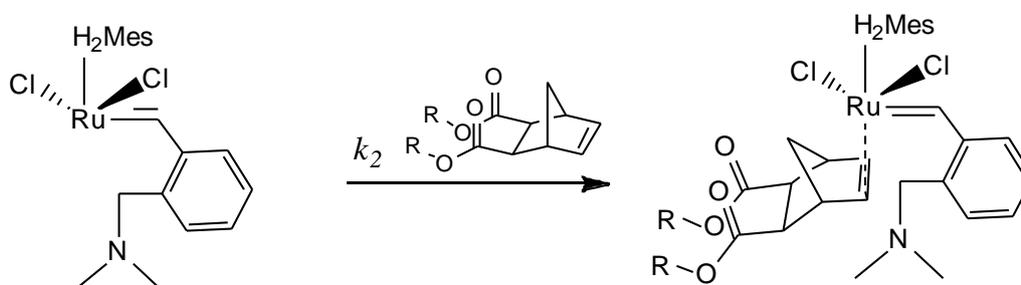


Схема 3.2

Вспомним, что энергия активации E_a характеризует избыток энергии, которым должны обладать участвующие в реакции молекулы, чтобы

сформировать переходное состояние. Предэкспоненциальный множитель A можно соотнести со стерическими фактором. Оба этих параметра характеризуют процесс достижения вершины потенциального барьера и отсчитываются от начального состояния системы. Маловероятно, чтобы длина алифатического радикала повлияла на скорость и активационные параметры этой реакции. Вероятнее всего, что молекулы с различной длиной алифатического радикала имеют достаточно близкие значения константы k_2 и величин активационных параметров. Также маловероятно, что разветвленность заместителя может повлиять как на скорость, так и на активационные параметры этого процесса.

Необходимо отметить такой фактор как, влияние предыдущего мономерного звена, который может оказать влияние на скорость и активационные параметры реакции присоединения мономера к одной из активных форм рутения. Однако, этот фактор отсутствует в данной стадии реакции.

После анализа экспериментальных данных, был сделан вывод о том, что в большей мере строение мономера может повлиять на реакцию роста полимерной цепи, имеющую константу k_p .

Из литературных данных известно, что эфиры норборненовой кислоты в процессе полимеризации способны хелатировать карбонильным кислородом сложноэфирной группы активную форму рутениевого комплекса, с образованием шестичленного внутримолекулярного комплекса [101]. Таким образом, в реакции роста полимерной цепи могут принимать участие две активные формы рутениевого комплекса (рис. 3.10).

Прочность связи Ru-O зависит от донорных свойств карбонильного кислорода. В ряду эфиров донорные свойства кислорода будут возрастать из-за увеличения индуктивного эффекта растущего радикала. При этом прочность связи Ru-O будет увеличиваться. Упрочнение связи Ru-O снижает

подвижность эфирного фрагмента и делает внутримолекулярный комплекс более жестким.

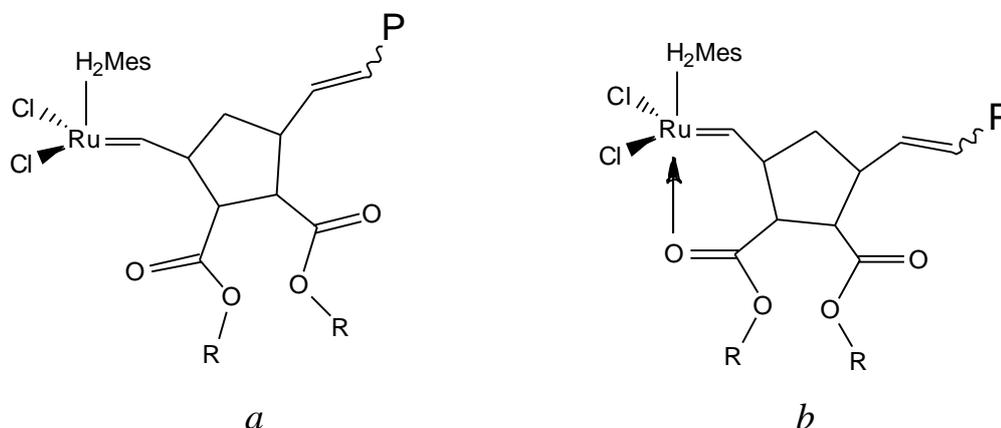


Рисунок 3.10 – Нехелатированная (а) и хелатированная (b) активные формы рутениевого комплекса

При образовании переходного состояния двойная связь молекулы мономера занимает место кислорода в координационной сфере рутения, что сопровождается разрушением внутримолекулярного комплекса:

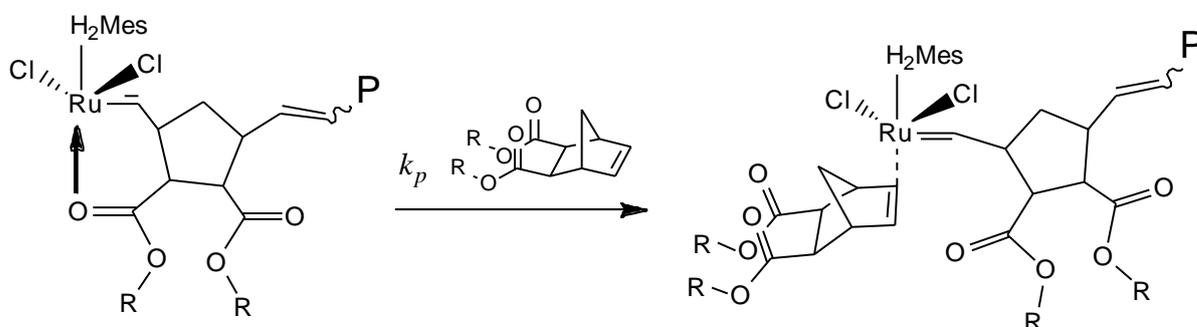


Схема 3.3

Для того чтобы разрушить связь Ru-O необходимо затратить некоторое количество энергии. Удлинение алифатического радикала, способствующее улучшению донорных свойств карбонильного кислорода и упрочнению связи Ru-O, увеличивает количество энергии, необходимой на разрушение связи Ru-O. Поэтому энергия активации увеличивается с ростом длины алифатического радикала. Если величина энергии активации соответствует избытку энергии, которым должны обладать реагирующие молекулы для

того, чтобы преодолеть потенциальный барьер, то предэкспоненциальный множитель характеризует особенности взаимодействия этих молекул. Предэкспоненциальный множитель можно связать с изменением энтропии активации, которая в свою очередь зависит от изменения числа степеней свободы реагирующих молекул. Тогда, принимая во внимание тот факт, что рутений с предыдущим мономерным звеном могут образовывать циклическую структуру, характеризующуюся меньшим числом степеней свободы, чем образованный ими же активированный комплекс, не имеющий циклической структуры, а также тот факт, что жесткость внутримолекулярного комплекса зависит от прочности связи Ru-O (чем прочнее связь Ru-O, тем стабильнее внутримолекулярный комплекс) рост величины предэкспоненциального множителя, обусловленный удлинением алифатического радикала, объясняется увеличением количества степеней свободы, появляющихся при разрушении внутримолекулярного комплекса в процессе формирования переходного состояния.

Карбонильный кислород и рутений должны быть расположены определенным образом друг относительно друга для того чтобы образовать связь Ru-O. При формировании связи Ru-O геометрия молекулы меняется. Одним из препятствий на пути формирования внутримолекулярного комплекса является стерический фактор. В случае эфира с разветвленным заместителем, объемные изо-бутильные радикалы из-за стерических препятствий не могут расположиться рядом друг с другом должным образом для того, чтобы карбонильный кислород смог сформировать прочную связь с рутением. Это снижает значение энергии активации и величину предэкспоненциального множителя. Более того, изо-бутильные фрагменты предыдущего мономерного звена препятствуют размещению мономера в координационной сфере рутения, что также снижает реакционную способность данного эфира.

3.2.2 Влияние положения заместителей относительно норборненового кольца на реакциюную способность и активационные параметры пространственных изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты

На рисунке 3.11 представлены Аррениусовские зависимости константы k_e трех пространственных изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты. Зависимости линейны в указанном интервале температур, что свидетельствует о неизменности механизма взаимодействия рутениевого комплекса и соответствующего эфира.

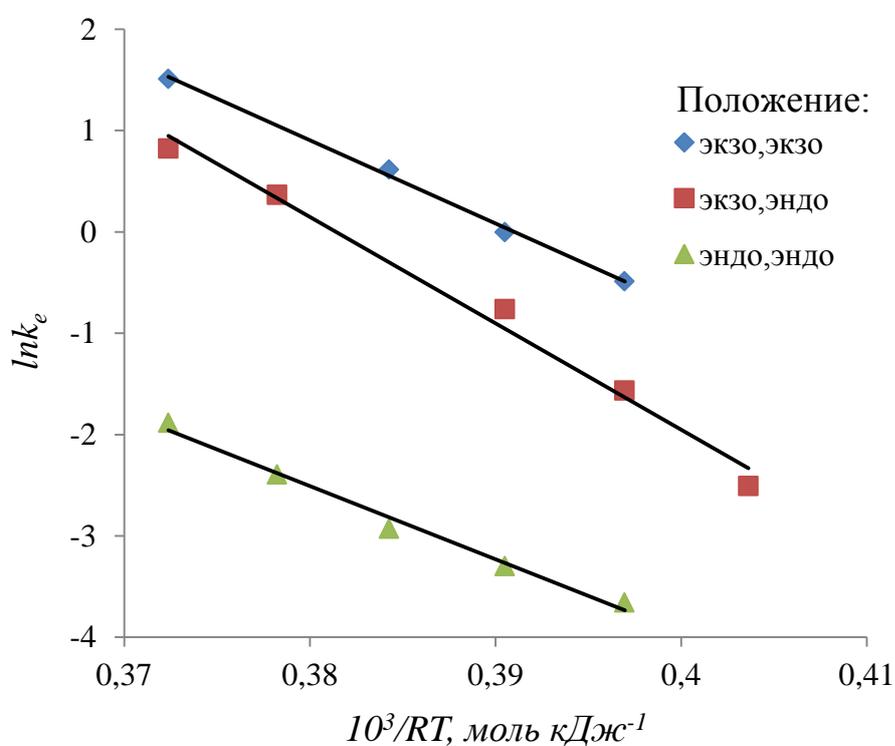


Рисунок 3.11 – Аррениусовские зависимости полимеризации пространственных изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты

На основе зависимостей, представленных на рисунке 3.11, произведен расчет эффективных констант и активационных параметров полимеризации. Результаты расчетов представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Эффективные константы и активационные параметры полимеризации пространственных изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты

Положение	$k_e, \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1} (30^\circ\text{C})$	$E_a, \text{ кДж моль}^{-1}$	$A, \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$
Экзо,экзо	0,47	82	$9 \cdot 10^{13}$
Экзо,эндо	0,20	105	$2 \cdot 10^{17}$
Эндо,эндо	0,02	72	$7 \cdot 10^{10}$

Из данных таблицы 3.3 видно, что ориентация эфирных заместителей относительно норборненового кольца влияет как на реакционную способность, так и на активационные параметры полимеризации. Наличие заместителя в эндо-положении снижает реакционную способность эфира. Это хорошо согласуется с данными работ [98,99,139,140], в которых оценивается реакционная способность эндо- и экзо-изомеров ДЦПД и 2,3-дикарбометокси-5-норборнена. В последней работе измерены константы инициирования для мономеров **2**, **3** и **4** в присутствии $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$ комплекса, активированного триметилсилилдиазометаном, их значения при 25°C составляют 0,040, 0,025 и 0,05 л моль⁻¹ с⁻¹ для **2**, **3** и **4** соответственно. При этом константа роста цепи для всех мономеров является неизменной и находится в интервале значений 0,003-0,006 л моль⁻¹ с⁻¹. Как было установлено ранее (см. подраздел 3.1) стадия инициирования мономера **2** в присутствии **1** протекает много медленнее стадии роста цепи. Если сравнивать значение констант инициирования и роста мономера **2** в присутствии **1** и $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$ то можно отметить, что инициирование под действием **1** проходит много медленнее роста цепи в отличие $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$, под действием которого, инициирование протекает приблизительно на порядок быстрее роста полимерной цепи. Сравнение констант полимеризации, иницируемой данными комплексами, не является корректным, поскольку данные комплексы отличаются строением и вероятно имеют разные механизмы активации. Однако и в том и в другом случаях,

эфирные группы в эндо-положении, располагаются на недостаточном удалении от двойной связи норборненового кольца, что стерически препятствует атаке мономера по двойной связи рутения. Этот факт будет сказываться на скорости полимеризации данных эфиров как в случае инициирования комплексом **1**, так и в случае инициирования $[\text{RuCl}_2(\text{p-cumene})]_2$. В случае первого стерический фактор будет влиять на величины сразу обеих констант k_2 и k_p .

Каждый из изомеров характеризуется своим набором активационных параметров, отличным от остальных. Для того чтобы объяснить характер изменения величин активационных параметров составлен ряд по возрастанию способности мономеров к образованию связи Ru-O и формированию внутримолекулярного комплекса. Более склонным к образованию связи Ru-O является экзо,эндо-изомер, поскольку его эфирные заместители расположены по разные стороны относительно норборненового кольца, и не препятствуют друг другу при формировании внутримолекулярного комплекса. Связь Ru-O является более прочной, а внутримолекулярный комплекс является жестким относительно других изомеров. Поэтому для экзо,эндо-изомера характерно высокое значение энергии активации и предэкспоненциального множителя. Вторым по способности к образованию связи Ru-O является экзо,экзо-изомер. Этот эфир уступает экзо,эндо-изомеру, поскольку его эфирные заместители расположены по одну сторону относительно норборненового кольца. Это стерически затрудняет их взаимное размещение относительно друг друга, необходимое для формирования связи Ru-O. Связь Ru-O является менее прочной, а внутримолекулярный комплекс является более подвижным. Поэтому в сравнении с экзо,эндо-изомером, экзо,экзо-изомер характеризуется более низким значением энергии активации и величиной предэкспоненциального множителя.

Третьим по способности к формированию связи Ru-O является эндо,эндо-изомер. Из-за расположения эфирных заместителей вовнутрь норборненового кольца этот эфир неспособен сформировать прочную связь Ru-O. Эфирная группа в эндо-положение не может разместиться в координационной сфере рутения должным образом, чтобы сформировать внутримолекулярный комплекс. Поэтому эта молекула характеризуется низкими значениями энергии активации и величиной предэкспоненциального множителя.

Оценка реакционной способности данных эфиров представлена в статье [141] и тезисах доклада [142]. В этих работах в качестве критерия для сравнения реакционной способности использовались наблюдаемую константу полимеризации k_o .

3.3 Структура полимеров

Продукты химической реакции несут в себе не менее ценную информацию, чем кинетические параметры. Их строение помогает ответить на вопрос, каким образом компоненты реакции взаимодействуют друг с другом. В этом плане, использование метода ЯМР для исследования кинетики метатезисной полимеризации эфиров норборненовой кислоты имеет существенное преимущество, поскольку позволяет сразу же оценивать структуру получаемых полимеров [63,104,105,110-112].

Для анализа структуры полимеров **2**, **5** – **8** использовали данные работы [112], в которой показано, что цис-звенья имеют резонансы олефиновых протонов в более сильном поле относительно транс-звеньев (рис. 3.12 *a*).

В полимере, полученном из мономера **4** происходит наложение резонансов, соответствующих цис- и транс-структурам (рис 3.12 *c*). Для того чтобы, подтвердить наличие обеих структур использовали двумерную гомоядерную ЯМР-методику COSY (рис. 3.13)

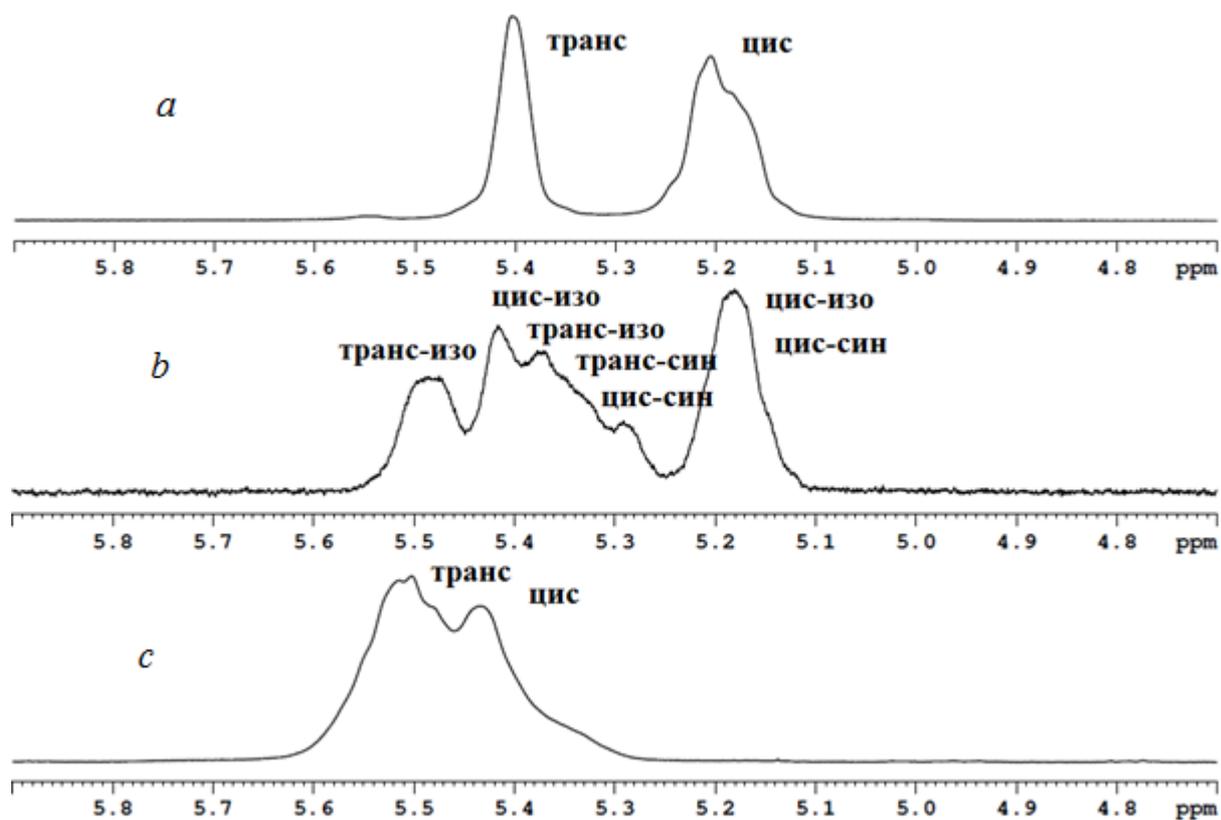


Рисунок 3.12 – Область олефиновых протонов ^1H ЯМР-спектров полимеров полученных полимеризацией **2** - **4** в присутствии **1**

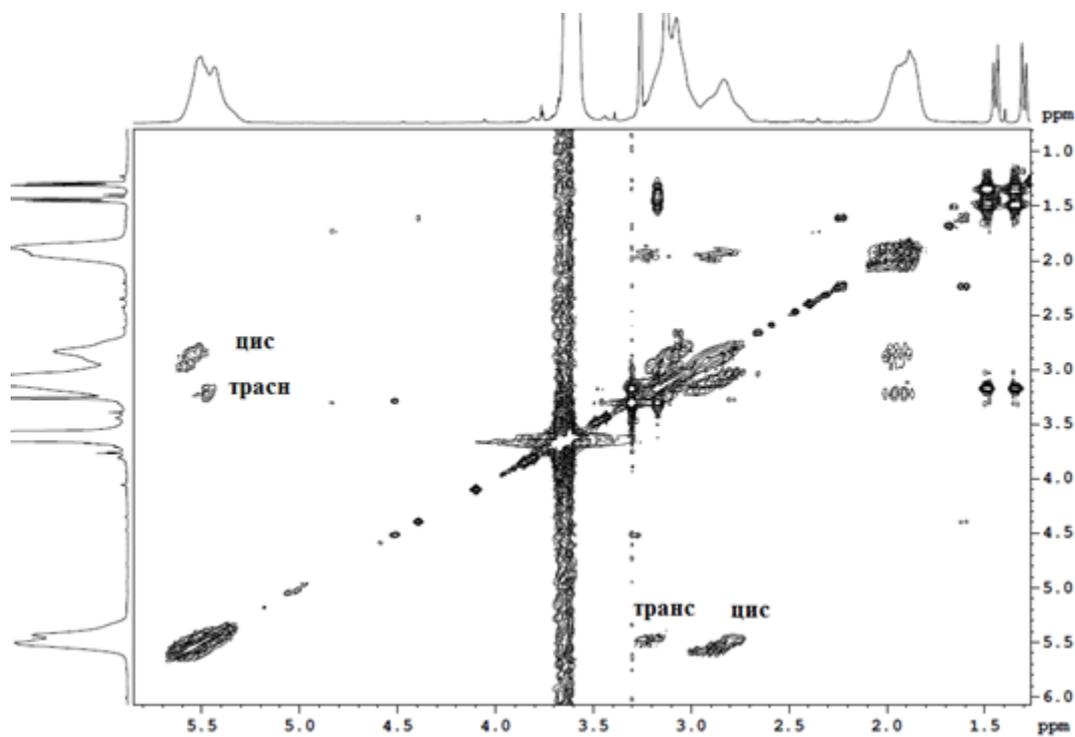


Рисунок 3.13 – COSY-спектр эндо,эндо-2,3-дикарбометокси-5-норборнена

Спектр, представленный на рисунке 3.13 содержит две корреляции относящиеся к цис- и транс-фрагментам, что подтверждает наличие данных структур.

Спектр полимера **3** является более сложным в сравнении со спектрами полимеров **2** и **4**. Поскольку молекула **3** обладает хиральными свойствами. Для отнесения резонансов использовали подход, представленный в работе [110], использованный для анализа структуры полимеров полученных из хиральных производных норборнена, при помощи ЯМР-спектров COSY. Применения этого подхода совместно с предположением о том, что резонансы олефиновых протонов цис-фрагментов смещены в область более сильного поля относительно транс-фрагментов [112], позволило отнести резонансы олефиновой области к четырем возможным структурам (рис. 3.12 *b* и рис. 3.14)

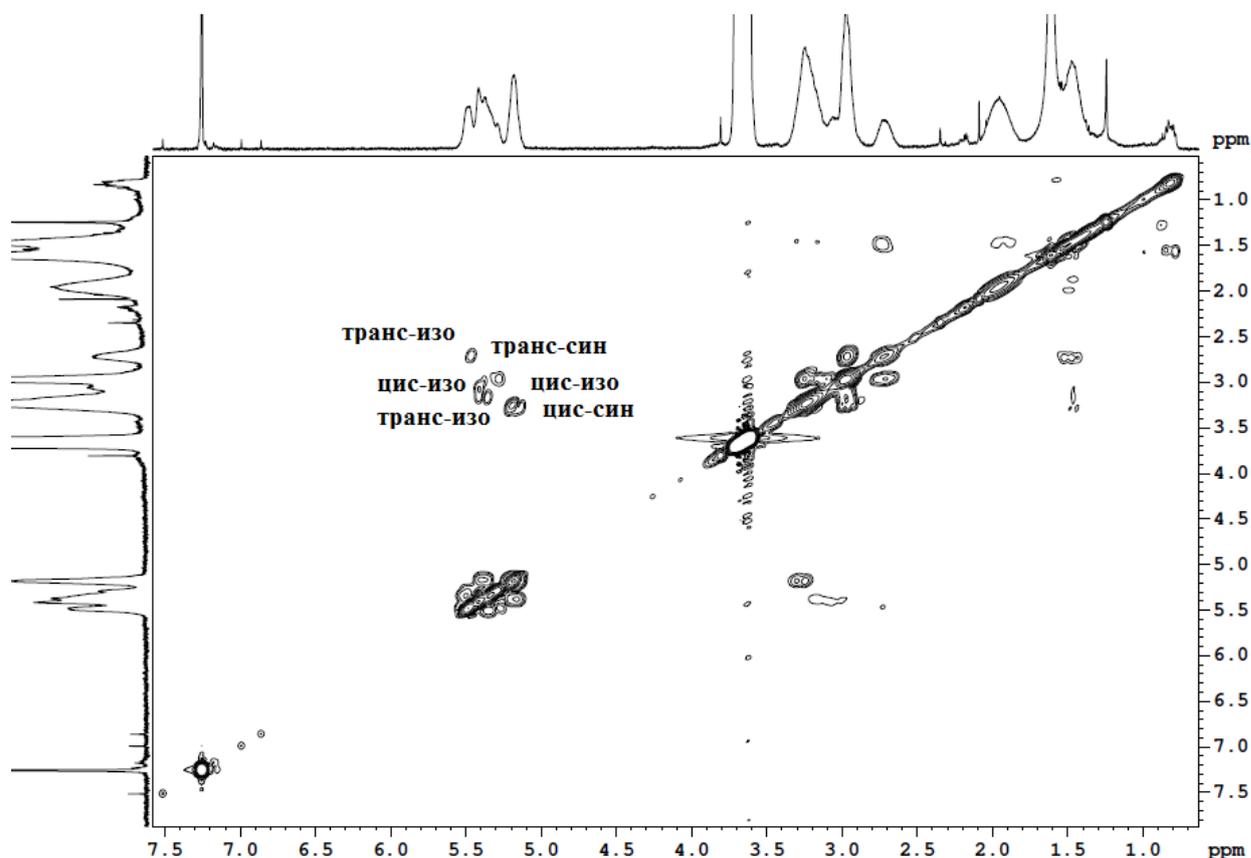


Рисунок 3.14 - COSY-спектр экзо,эндо-2,3-дикарбометокси-5-норборнена

В таблице 3.4 дано содержание цис- и транс-звеньев полимеров, полученных из диэфиров норборненовой кислоты.

Таблица 3.4 – Количество цис- и транс-звеньев в полимерах, полученных при полимеризации **2 - 8** в присутствии **1**

Мономер	2	3	4	5	6	7	8
Количество цис-звеньев в полимере, %	57	54	43	56	55	56	55
Количество транс-звеньев в полимере, %	43	44	57	44	45	44	45

Данные, представленные в таблице 3.4 дают только оценочную характеристику структуры полимеров, но позволяют провести сравнения в ряду исследуемых мономеров. Исходя из представленных данных можно отметить, что полимеры полученные из экзо,экзо-2,3-дикарбокси-5-норборненов имеют одинаковую структуру. Как удлинение радикала эфирного заместителя, так и его разветвление не влияет на соотношение цис- и транс-фрагментов. Изменение ориентации заместителей в 2 и 3 положениях относительно норборненового кольца приводит к изменению соотношения количества цис- и транс-структур в случае мономера **4**. Перемещение одного эфирного заместителя из экзо в эндо-положение не вызывает прирост транс-звеньев. Наблюдаемую картину можно объяснить, если принять во внимание, что при присоединении молекулы мономера к активному рутению может происходить двумя различными путями с образованием транс- и цис-структур (рис. 3.15).

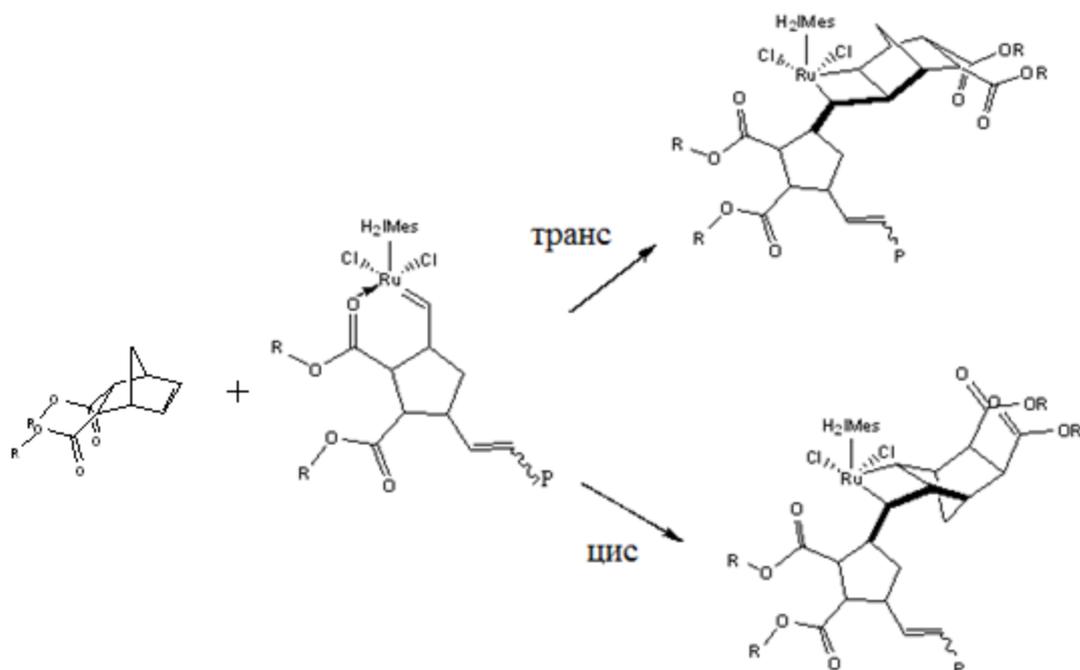


Рисунок 3.15 – Две возможные ориентации **4** при присоединении к активной форме рутениевого комплекса

В случае, когда происходит присоединение с образованием транс-структуры, размещению мономера рядом с двойной связью рутения будет препятствовать метиленовый мостик норборненового кольца и объемный H₂Mes-лиганд. Для экзо,экзо-производных это является более существенным препятствием, нежели сложноэфирные группы, которые препятствуют присоединению с образованием цис-структуры. Для мономера **4**, наоборот, более серьезным препятствием на пути присоединения к активному рутению являются два атома кислорода сложноэфирных групп, чем метиленовый мостик норборненового кольца. Из рисунка 3.20 видно, что оба карбонильных кислорода препятствуют размещению мономера **4** рядом с двойной связью активного рутения так, что стерически более выгодно присоединение с образованием транс-звена. Это отражается в повышенном количестве транс-звеньев в полимере, полученном с использованием мономера **4**. Для мономера **3** препятствием является только один карбонильный кислород и поэтому доля транс-звеньев в полученном полимере практически не изменяется в сравнении с мономером **2**.

Таким образом, с использованием мономеров **2**, **5** - **8**, установлено, что длина и разветвленность алифатического радикала экзо,экзо-производных не влияет на соотношения цис- и транс-фрагментов в получаемых полимерах. Ориентация сложноэфирных заместителей относительно норборненового кольца в 2,3-дикарбометокси-5-норборненах оказывает влияние на соотношения цис- и транс-фрагментов в полимерах полученных из мономеров **2-4**. Перемещение двух сложноэфирных заместителей в эндо-положение увеличивает долю транс-звеньев, что объясняется более существенными стерическими препятствиями, создаваемыми карбонильным кислородом сложноэфирной группы мономера и H_2IMes -лигандом катализатора, при образовании цис-структуры, в сравнении с препятствиями, создаваемыми метиленовым мостиком норборненового кольца и H_2IMes -лигандом катализатора при формировании транс-структуры.

Заключение к главе 3

В этой главе показано, каким образом строение эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты влияет на их реакционную способность и активационные параметры в метатезисной полимеризации с раскрытием цикла инициируемой рутениевым комплексом типа Ховейда-Граббса II с N-хелатирующим лигандом.

Предложен метод оценки реакционной способности посредством константы k_e равной частному наблюдаемой константы k_o , определяемой из тангенса угла наклона полулогарифмической зависимости, и произведению начальных концентраций мономера и катализатора.

Основываясь на величинах активационных параметров, выдвинуто предположение о возможности существования активного рутения в хелатированной форме. Это подтверждается данными работ [98-100].

Установлено, что увеличение длины углеводородного радикала не оказывает существенного влияния на реакционную способность, однако в

значительной мере влияет на параметры активации. Разветвление алифатического радикала существенно сказывается как на реакционной способности, так и на активационных параметрах полимеризации. Основываясь на предположении того, что активная форма рутениевого комплекса образует внутримолекулярный комплекс, изменение активационных параметров объясняется изменением прочности внутримолекулярного комплекса.

Установлено, что взаимное положение эфирных заместителей относительно норборненового кольца оказывает влияние, как на реакционную способность, так и на активационные параметры 2,3-дикарбометокси-5-норборненов. Наличие у молекулы мономера заместителя в эндо-положении снижает реакционную способность данного мономера. Величины активационных параметров напрямую зависят от возможности мономера сформировать внутримолекулярный комплекс с активной формой рутения.

На основе ЯМР-спектров проведена оценка структуры полученных полимеров. По величине соотношения цис- и транс-фрагментов установлено, что длина и разветвленность алифатического радикала экзо,экзо-2,3-дикрокси-5-норборненов, а также экзо,эндо-ориентация эфирных заместителей 2,3-дикарбометокси-5-норборнена не влияют на структуру получаемых полимеров. Эндо,эндо-ориентация двух сложноэфирных заместителей 2,3-дикрокси-5-норборнена дает прирост количества транс-звеньев полимера, что объясняется более существенными стерическими препятствиями, создаваемыми карбонильным кислородом сложноэфирной группы мономера и H_2IMes -лигандом катализатора, при образовании цис-структуры, в сравнении с препятствиями, создаваемыми метиленовым мостиком норборненового кольца и H_2IMes -лигандом катализатора при формировании транс-структуры.

Глава 4. Относительная реакционная способность пространственных изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты

Наиболее перспективным способом получения диметилвых эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты является взаимодействие эфиров малеиновой кислоты с ДЦПД (схема 4.1), в результате которого, образуется смесь изомеров **2** и **4** в соотношении 40 к 60:

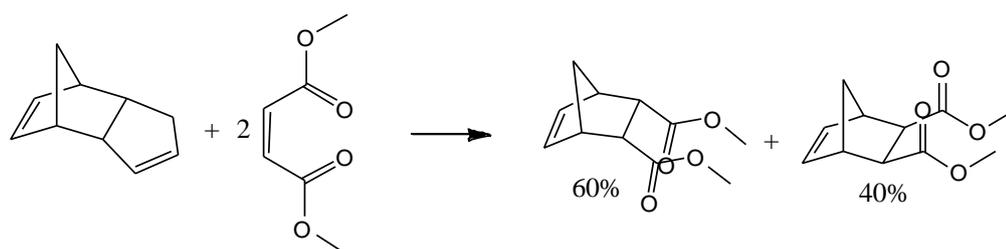


Схема 4.1

Этот процесс может быть осуществлен в промышленных масштабах, поскольку оба исходных компонента являются доступным сырьем нефтехимической промышленности. Ввиду того, что продуктом реакции является смесь мономеров **2** и **4**, и наряду с тем, что разделение является трудоемким процессом, удобнее использовать полученную смесь сразу как сырье для получения полимеров посредством ROMP. Поэтому изучение закономерностей сополимеризации **2** и **4** с позиции возможного практического применения, является актуальной научной задачей. Также актуальной научной задачей является установление характера взаимного влияния мономеров **2**, **3** и **4** на реакционную способность друг друга при совместной полимеризации. Ответ на вопрос, каким образом тот или иной мономер действует на реакционную способность партнера по полимеризации, поможет составить более глубокое понимание о влиянии строения эфира на его реакционную способность.

4.1 Взаимное влияние строения мономеров на реакционную способность

Для оценки относительной активности мономеров были рассчитаны их константы сополимеризации с использованием методов: Феймана-Росса, первого и второго видов (уравнения 4.1 и 4.2), Келена-Тюдеша (уравнение 4.3) и Езрилеева-Брохиной-Роскина (уравнение 4.4) [144,145].

$$G = r_1 E - r_2 \quad (4.1)$$

$$\frac{G}{E} = -r_2 \frac{1}{E} + r_1 \quad (4.2)$$

Где $E = \frac{M^2}{m}$, $G = \frac{M}{m}(m - 1)$, m – мольная доля мономера в исходной смеси и M – мольная доля мономера в сополимере.

$$\eta = r_1 \xi - \frac{r_2}{\alpha} (1 - \xi) \quad (4.3)$$

Где $\eta = \frac{G}{\alpha + E}$, $\xi = \frac{E}{\alpha + E}$, $\alpha = \sqrt{E_{min} + E_{max}}$, а E_{min} и E_{max} – экстремальные значения величин E в ряду экспериментальных данных.

$$\sqrt{kx} - \frac{1}{\sqrt{kx}} = r_1 \sqrt{(k/x)} - r_2 \sqrt{(k/x)}. \quad (4.4)$$

Где $k = \frac{m_1 M_2}{m_2 M_1}$; $x = \frac{M_1}{M_2}$.

Зависимости, полученные с использование представленных выше уравнений, для мономеров **2-4** даны в приложении Г.

Ниже в таблице 4.1 даны значения констант относительной активности мономеров **2, 3** и **4**, представленные результаты опубликованы в статье [146].

Из данных таблицы 4.1 видно, что константы, полученные при помощи разных методов, имеют близкие значения, что свидетельствует о достоверности полученных результатов. Величины констант относительной активности экзо,экзо-изомера и эндо,эндо-изомера составляют 5,5 и 0,55 соответственно, что свидетельствует о предпочтительном присоединении очередного мономера к концу растущей цепи, образованной рутением и звеном мономера, имеющего экзо,экзо-ориентацию эфирных заместителей. Этот эффект объясняется тем, что данный активный центр является

стерически более доступным и присоединение очередного мономера происходит много легче, чем в случае, когда конец растущей цепи образован рутением и звеном мономера имеющего, эндо,эндо-ориентацию эфирных групп.

Таблица 4.1 – Константы относительной активности мономеров **2, 3 и 4** в присутствии **1**.

Метод	2-4		2-3		4-3	
	$r_1(2)$	$r_2(4)$	$r_1(2)$	$r_2(3)$	$r_1(4)$	$r_2(3)$
Файнеман -Росс 1	5,5±0,1	0,51±0,05	2,3±0,1	0,73±0,05	0,51±0,04	4,2±0,2
Файнеман -Росс 2	5,6±0,2	0,55±0,04	2,18±0,04	0,67±0,08	0,6±0,2	4,4±0,3
Келен- Тюдеш	5,6±0,1	0,53±0,05	2,20±0,08	0,70±0,05	0,51±0,08	4,3±0,2
Езрилеев- Брохина- Роскин	5,6±0,1	0,53±0,05	2,20±0,07	0,70±0,06	0,52±0,09	4,3±0,2

Такая же тенденция прослеживается для сополимеризации пар экзо,экзо-экзо,эндо и эндо,эндо-экзо,эндо изомеров. Таким образом, на скорость вовлечения в реакцию очередного мономера оказывает влияние строение активного центра. Активный центр, образованный рутением и звеном мономера, чья двойная связь является стерически более доступной, облегчает присоединение мономера со стерически менее доступной двойной связью. Стерически затруднённые мономеры снижают скорость сополимеризации, понижая скорость присоединения стерически доступным мономерам, и наоборот.

4.2 Характер распределения звеньев в сополимерах

Известно, что в общем случае значения констант сополимеризации зависят от многих факторов, важнейшими из которых являются природа

сомономеров и растворителя, а также условия проведения процесса [147]. Значения относительных констант, представленные в таблице 4.1, свидетельствуют об аналогичном характере сополимеризации исследуемых пар мономеров. Во всех случаях константа относительной активности одного из компонентов смеси больше единицы и превосходит константу партнера, которая в свою очередь меньше единицы. При этом произведение констант $r_1 \times r_2 > 1$ в каждом случае. Исходя из этого, распределение звеньев во всех сополимерах должно носить случайный характер. Основываясь на величинах констант k_e и констант относительной активности r_1 и r_2 можно предположить, что изначально сополимер будет обогащен более активным компонентом. В нашем случае это мономер **2** в сополимеризации с **3** и **4**, а также **3** в сополимеризации с **4**. Затем по мере расходования активного компонента скорость роста его звеньев будет снижаться, что приведет к обеднению сополимера активным компонентом. Таким образом, в сополимере должна существовать некоторая неоднородность распределения звеньев мономеров по длине макромолекулы.

Обычно для оценки характера распределения звеньев мономеров в сополимерах исходят из предположения, что относительные активности мономеров не меняются в ходе сополимеризации. Авторы работы [147] предложили разделить все сополимерные системы по характеру распределения звеньев на четыре группы:

- классические;
- классические при выполнении определённых граничных условий;
- «особые» системы первого рода;
- «особые» системы второго рода («аномальные»).

Для первых двух случаев зависимости $Y = \left(\frac{M}{1-M}\right)\left(g - \frac{1-m}{m}\right)$ от $X = M^2 \frac{(1-m)}{m(1-M)^2}$ (где g - отношение молекулярных весов мономеров), носят линейный характер [147]. Данные зависимости характеризует сам процесс совместной полимеризации. Линейность таких зависимостей, согласно

классификации Мягченкова В.А. и Френкеля С.И., свидетельствует о неосложненном характере сополимеризации исследуемых пар мономеров [147,148].

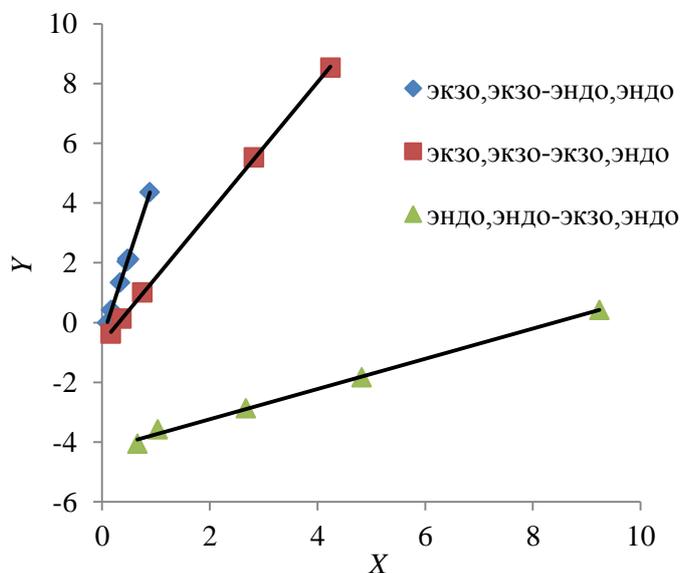


Рисунок 4.1 - Зависимости $Y = \left(\frac{M}{1-M}\right)\left(g - \frac{1-m}{m}\right)$ от $X = M^2 \frac{(1-m)}{m(1-M)^2}$ сополимеризации пространственных изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты

В нашем случае для сополимеризации трех пар пространственных изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты соблюдается линейный характер этой зависимости (рис. 4.1). Исходя из условий, сформулированных для классических (неосложненных) систем, можно сделать вывод о том, что для сополимеризации изомеров диметилового эфира 2,3-норборнендикарбоновой кислоты характерна необратимость реакции роста полимерной цепи, а полимеризация сомономеров протекает только по одному механизму. Также для исследуемого процесса характерна независимость скорости роста цепи от состава исходной смеси мономеров, гомофазность процесса сополимеризации и независимость констант скорости роста цепи от степени полимеризации и от состава макрорадикала. Кроме того, в условиях ROMP отсутствуют реакции передачи и обрыва кинетической цепи.

Заключение к главе 4

Показана принципиальная возможность получения сополимеров из бинарных смесей мономеров 2, 3 и 4.

Вычисленные константы относительной активности трех бинарных систем свидетельствуют о предпочтительном присоединении мономеров к активным центрам, образованным менее стерически загруженными мономерами. Стерические затруднённые мономеры снижают скорость сополимеризации, уменьшая скорость присоединения менее затрудненным мономерам, и наоборот более стерически доступные мономеры повышают скорость присоединения менее доступным.

Величины констант относительной активности и их произведение, свидетельствуют о случайном характере распределения звеньев в сополимерах. Линейность зависимости на графике в координатах $Y = \left(\frac{M}{1-M}\right)\left(g - \frac{1-m}{m}\right)$ от $X = M^2 \frac{(1-m)}{m(1-M)^2}$ указывает на неосложненный характер процесса сополимеризации исследуемых пар мономеров.

Выводы

1. Обосновано использование в качестве критерия для сравнения реакционной способности эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты использование эффективной константы k_e , равной частному наблюдаемой константы k_o , вычисленной из тангенса угла наклона полулогарифмической зависимости, и произведению начальных концентраций мономера и катализатора.

2. Впервые показано, что удлинение алифатического радикала эфирных заместителей норборнен-экзо,экзо-2,3-дикарбоксилатов не оказывает существенного влияния на реакционную способность эфиров, однако вызывает рост энергии активации и предэкспоненциального множителя процесса метатезисной полимеризации с раскрытием цикла. Включение в молекулу мономера разветвленного алифатического радикала эфирных заместителей приводит к снижению реакционной способности норборнен-экзо,экзо-2,3-дикарбоксилатов, обусловленному стерическим фактором, о чем свидетельствуют Аррениусовские зависимости.

3. Установлено, что пространственное расположение эфирных заместителей в положениях 2 и 3 норборненового кольца существенно влияет на реакционную способность диметилловых эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты, что так же связано со стерическим фактором, определяющим доступность двойной C=C связи мономера для координации на активном рутениевом каталитическом комплексе.

4. Впервые показано, что пространственное расположение эфирных заместителей в положениях 2 и 3 норборненового кольца оказывает влияние на относительную активность 2,3-дикарбометокси-5-норборненов в процессе сополимеризации и не влияет на характер распределения звеньев в получаемых сополимерах. Характер распределения звеньев мономера в сополимере является статистическим, о чем свидетельствуют значения

констант относительной активности изомеров, а так же их произведение, сам процесс сополимеризации имеет неосложненный характер.

Список используемой литературы

1. Astruc D. The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments// *New J. Chem.* - 2005. - V. - 29. P. 42–56.
2. Grubbs R. H. Olefin metathesis// *Tetrahedron.* - 2004. - V. 60. - P. 7117–7140.
3. Grubbs R. H., Chang S. Recent Advances in Olefin Metathesis and Its Application in Organic Synthesis// *Tetrahedron.* - 1998. - V. 54. - P. 4413-4450.
4. Ivin K. J. Some recent applications of olefin metathesis in organic synthesis: A review// *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* - 1998. - V. 133. - P. 1–16.
5. Ahmed S. R., Bullock S. E., Steven E. Cresce S. E., Kofinas P., Polydispersity control in ring opening metathesis polymerization of amphiphilic norbornene diblock copolymers// *Polymer.* - 2003. - V. 44. - P. 4943–4948.
6. Пат. 7025851(B2), IPC: B32B15/08, B32B25/04, B60C1/00, C08G61/08, C08J5/12, C09J165/00, C09J201/00, C09J5/04, C08L65/00, C09J5/00 Contact metathesis polymerization. Caster Kenneth C, Keck Christopher G.: заявитель и патентообладатель - LORD CORPORATION - № US 20010975761; Заявл. 11.10.2001; Оpubл. 11.04.2006.
7. Пат. 8318876(B1) US, IPC: C08G61/08, C09F1/04, C08F4/80 Thermoset polymers via ring opening metathesis polymerization of functionalized oils. Larock Richard C, Henna Phillip H, Kessier Michael R.: заявитель и патентообладатель - US DEPT ENERGY - № US 201213357739; Заявл. 25.01.2012; Оpubл. 27.11.2012.
8. Пат. 7771834(B2) US, IPC: B32B15/08, B32B27/06; B32B27/08, C08G61/08, C08G61/12, C08J5/18, B32B37/00 Method of manufacturing thermoplastic resin, crosslinked resin, and crosslinked resin composite material. Sugawara Томоо.: заявитель и патентообладатель - ZEON CORPORATION - № US 20080236837; Заявл. 24.09.2008; Оpubл. 10.08.2010.

9. Пат. 2826802(A1) EP, IPC: C08G61/08 Method for producing ring-opening metathesis polymer hydride, and resin composition. Tsutsumi Takashi, Taguchi Kazunori, Ohsaku Yumi.: заявитель и патентообладатель - ZEON CORPORATION - № EP 20130760785; Заявл. 14.03.2013; Оpubл. 21.01.2015.

10. Пат. 8431625(B2) US, IPC: A61K6/093 Compositions curable by ring opening metathesis polymerization at low temperatures and their application in the dental field. Luchterhandt Thomas, Bissinger Peter, Hansen Miriam.: заявитель и патентообладатель - 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY - № US 20070517727; Заявл. 18.12.2007; Оpubл. 30.04.2013.

11. Беренц А. Д. Переработка жидких продуктов пиролиза/ Беренц А. Д., Воль-Эпштейн А. Б., Мухина Т. Н. - М.: Химия, 1985. - 216 с.

12. Молдавский Б.Л., Кернос Ю.Д. Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота. - Л.: Химия, 1976. - 88 с.

13. Calderon N., Chen H.Y., Scott K.W. Olefin Metathesis, a novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons// Tetrahedron Lett. - 1967. - V. 34. - P. 3327-3329.

14. Singh O.M. Metathesis catalysts: historical perspective, recent developments and practical applications// Journal of Scientific & Industrial Research. - 2006. - V. 65. - P. 957-965.

15. Grubbs R. H. Olefin metathesis// Tetrahedron. - 2004. - V. 60. - P. 7117-7140.

16. Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Martin H. The mulheim normal pressure polyethylene process// Angew. Chem. Int. Edit. - 1955. - V. 67. - P. 541-547.

17. Banks R.L., Bailey G.C. Olefin Disproportionation. A new catalytic process// Industrial and Engineering Chemistry. Product Research and Development. - 1964. - V. 3. - P. 170 - 173.

18. Blechert S., Schuster M. Olefin Metathesis in Organic Chemistry// Angew. Chem. Int. Ed. - 1997. - V. 36. - P. 2036-2056.

19. Eleuterio H.S. Polymerization of Cyclic Olefins. Ger. Pat. 1072811, filed June 20, 1957, patented Jan.7, 1960 (Cl.39c). E.I. Du Pont de Nemours & Co// Chemical Abstracts. 1961. - V. 55. - № 16. - P. 16005–16006.

20. Truett W.L., Johnson D.R., Robinson I.M., Montague B.A. Polynorbornene by coordination polymerization// J. Am. Chem. Soc. - 1960. V. 82. - P. 2337-2340.

21. Ivin K.J., Mol J.C. Olefin Metathesis and metathesis polymerization. – London: Academic press. - 1997. - 489 p.

22. Rouhi A. M., Washington C. E. Olefin Metathesis: The Early Days Chem// Eng. News. - 2002. - V. 80. - P. 34-38.

23. Herisson J. L., Chauvin Y. Olefin metathesis: The early days (Nobel lecture)// Angew. Chem. Int. Edit. - 2006. - V. 45. - P. 3740-3747.

24. Schrock R., Rocklage S., Wengrovius J., Rupprecht G., Fellmann J. Preparation and Characterization of Active Niobium, Tantalum, Tungsten Metathesis Catalyst// J. Mol. Catal. - 1980. - V. 8. - P. 73-83.

25. Katz T. J., Lee S. J., Acton N. Stereospecific polymerizations of cycloalkenes induced by a metal-carbene// Tetrahedron Lett. - 1976. - V. 17. - 4247-4250.

26. Katz T. J., McGinnis J. Mechanism of the olefin metathesis reaction// J. Am. Chem. Soc. – 1975. - V. 97. - P. 1592-1594.

27. Lingren M. The Nobel Prize in Chemistry: «for development of the metathesis method in organic synthesis» [Электронный ресурс] // The official web site of the Nobel prize. – 2005. – Режим доступа: <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2005/press.html>

28. Долгопоск Б. А., Маковецкий К., Тинякова Е. И. О механизме раскрытия циклоолефинов под влиянием соединений переходных металлов// Докл. АН СССР. - 1972. - Т. 202. - № 4. - С. 871-873.

29. Кропачева Е. И., Долгопоск Б. А, Стерензат Д. Е., Патрушин Ю. А. Реакции перераспределения двойных связей в цис-полибутадиене под

действием каталитической системы $WCl_6-AlEtCl_2$ // Докл. АН СССР. - 1970. - Т. 195. - № 6. - С. 1388-1390.

30. Долгопоск Б. А., Коршак Ю. В. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации диенов и циклоолефинов. II. Реакция метатезиса в химии полимеров // Успехи химии. - 1984. - Т. 53. - № 1. - С. 65-83.

31. Connon S. J. Blechert S. Recent developments in olefin cross-metathesis// *Angew. Chem. Int. Edit.* 2003. - V. 42. - P. 1900–1923.

32. Miller S. J., Kim S.H., Chen Z. R., Grubbs R.H. Catalytic ring-closing metathesis of dienes: application to the synthesis of eight-membered rings// *J. Am. Chem. Soc.* - 1995. - V. 117. - № 7. - P. 2108–2109.

33. Schwendeman J. E., Church A. C., Wagener K. B. Synthesis and catalyst issues associated with ADMET polymerization// *Adv. Synth. Catal.* - 2002. - V. 344. - P. 597-613.

34. Tallarico J. A., Randall M. L., Snapper M. L. Selectivity in ring-opening metatheses// *Tetrahedron.* - 1997. - V. 53. - P. 16511-16520.

35. Bielawska C. W., Grubbs R. H. Living ring-opening metathesis polymerization// *Prog. Polym. Sci.* - 2007. - V. 32. - P. 1–29.

36. Nicholson J W. *The Chemistry of Polymers. Third Edition.* - London :RSC Publishing. - 1997. - 191 p.

37. Madkour A. E., Koch A. H., Lienkamp K., Tew G. N. End-functionalized ROMP polymers for biomedical applications// *Macromolecules.* - 2010. - V. 43. - № 10. - P. 4557–4561.

38. C. Lexer, Saf R., Slugovc C. Acrylates as termination reagent for the preparation of semi-telechelic polymers made by ring opening metathesis polymerization// *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* - 2009. - V. 47. - № 1. - P. 299–305.

39. Benson S. W., Cruickshank F. R., Golden D. M., Haugen G. R., O'Neal H. E., Rodgers A.S., et al. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties// *Chem. Rev.* - 1969. - V. 69. - P. 279–324.

40. North M. Romp of Norbornene derivatives of amino-esters and amino-acids// NATO Science Series. - 2002. - V. 56. - P. 157-166.
41. Patton P. A., Lillya C. P., McCarthy T. J. Olefin metathesis of cyclohexene// Macromolecules. - 1986. - V. 19. - № 4. - P. 1266–1268.
42. Benedicto A. D., Claverie J. P., Grubbs R. H. Molecular weight distribution of living polymerization involving chain-Transfer agents: computational results, analytical solutions, and experimental investigations using ring-opening metathesis polymerization// Macromolecules. - 1996. - V. 28. - P. 500-511.
43. Darling T. R., Davis T. P., Fryd M., Gridnev A. A., Haddleton D. M., Ittel S. D., Mathenson R. R., Moad G., Rizzardo E. Living polymerization: rationale for uniform terminology// J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2000. - V. 38. - № 10. - P. 1706–1708.
44. Marbach A., Hupp. R. The evolution of polynorbornene// Rubber World. - 1989. V. 6. - P. 30-35.
45. Singh O. M. Metathesis catalysts: Historical developments and practical applications// Journal of Science and Industrial Research. - 2006. - V. 65. - P. 957-965.
46. Breslow D.S. Metathesis polymerization// Prog. Polym. Sci. - 1993. V. - 18. - P. 1141-1195.
47. Ivin K. J., Mol J. C., Olefin metathesis and metathesis polymerization. – London: Academic Press. - 1997. - 204 p.
48. Calderon N., Chen H. Y., Scott K. W. Olefin Metathesis, a novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons// Tetrahedron Lett. - 1967. - V. 34. - P. 3327 -3329
49. Calderon N., Ofstead E. A., Ward J. P., Judy W. A., Scott K. W. Olefin metathesis. I. Acyclic vinylenic hydrocarbons// J. Am. Chem. Soc. - 1968. - V. 90 P. - 4133–4140.

50. Calderon N, Ofstead E. A., Judy W. A. Ring-opening polymerization of unsaturated alicyclic compounds// *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* - 1967. V. 5. - P. 2209–2217.
51. Dall'Asta G., Mazzanti G., Natta G., Porri L. Anionicoordinated polymerization of cyclobutene// *Makromol. Chem.* – 1962. - V. 56. - P. 224–227.
52. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G. Stereospecific homopolymerization of cyclopenten// *Angew. Chem. Int. Edit.* - 1964. - V. 3. - P. 723–729.
53. Michelotti F. W., Keaveney W. P. Coordinated polymerization of the bicyclo[2.2.1]hept-2-ene ring system (norbornene) in polar media// *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* - 1965. - V. 3. - P. 895–905.
54. Rinehart R. E., Smith H. P. The emulsion polymerization of the norbornene ring system catalyzed by nobel metal compounds// *Polym. Lett.* - 1965. V. 3. - P. 1049–1052.
55. Fischer E. O., Maasböl A. On the existence of a tungsten carbonyl carbene complex// *Angew. Chem. Int. Edit.* - 1964. - V. 3. - P. 580–581.
56. Casey C. P., Burkhardt T. J. (Diphenylcarbene)pentacarbonyltungsten(0)// *J. Am. Chem. Soc.* - 1973. - V. 95. - № 17. - P. 5833–5834.
57. Katz T. J., Lee S. J., Acton N. Stereospecific polymerization of cycloalkenes induced by a metal–carbine// *Tetrahedron Lett.* - 1976. - V. 47. - P. 4247–4250.
58. Nguyen S. T., Johnson L. K., Grubbs R.H., Ziller J. W. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a Group VIII carbene complex in protic media// *J. Am. Chem. Soc.* - 1992. V. 114. - № 10. - P. 3974–3975.
59. Schwab P. France M. B., Ziller J. W., Grubbs R.H. A series of well-defined metathesis catalysts - synthesis of $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2]$ and its reactions// *Angew. Chem. Int. Edit.* - 1995. - V. 34. - № 18. - P. 2039–2041.
60. Grubbs R. H. *Handbook of Metathesis.* – Weinheim: Wiley-VCH. - 2003. - 418 p.

61. Scholl M., Trnka T. M., Morgan J. P., Grubbs R. H. Increased Ring Closing Metathesis Activity of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with Imidazolin-2-ylidene Ligands// *Tetrahedron Lett.* - 1999. - V. 40. № 12. - P. 2247–2250.
62. Garber. S. B., Kingsbury J. S., Gray, B.L.; Hoveyda, A. H. Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts// *J. Am. Chem. Soc.* - 2000. - V. 122. - № 34. - P. 8168–8179.
63. Keitz B. K., Fedorov A., Grubbs R. H. Cis-selective ring-opening metathesis polymerization with ruthenium catalysts// *J. Am. Chem. Soc.* - 2012. V. 134. - № 4. - P. 2040–2043.
64. Trnka T. M., Grubbs R. H. The development of $L_2X_2Ru=CHR$ olefin metathesis catalysts: an organometallic success story// *Acc. Chem. Res.* - 2001. - V. 34. - P. 18-29.
65. Grubbs. R. H. The development of functional group tolerant ROMP catalysts// *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* - 1994. - V. 31. - P. 1829-1833.
66. Dias E. L., Nguyen S. T., Grubbs R. H. Well-defined ruthenium olefin metathesis catalysts: mechanism and activity// *J. Am. Chem. Soc.* - 1997. - V. 119. - P. 3887-3897.
67. Sanford M. S., Love J. A., Grubbs R. H. Mechanism and activity of ruthenium olefin metathesis catalysts// *J. Am. Chem. Soc.* - 2001. - V. 123. - P. 6543-6554.
68. Sanford M. S., Ulman M., Grubbs R. H. New insights into the mechanism of ruthenium-catalyzed olefin metathesis reactions// *J. Am. Chem. Soc.* - 2001. - V. 123. - P. 749-750.
69. Louie J., Grubbs R. H. Highly Active Metathesis Catalysts Generated In Situ from Inexpensive and Air-Stable Precursors// *Angew. Chem. Int. Edit.* - 2001. - V. 40. - P. 247–249.
70. Thiel V., Hendann M., Wannowius K.J., Plenio H. On the Mechanism of the initiation reaction in Grubbs–Hoveyda Complexes// *J. Am. Chem. Soc.* - 2012. - V. 134. - P. 1104–1114.

71. Ashworth I. W., Hillier I. H., Nelson D. J., Percy J. M., Vincent M. A. What is the initiation step of the Grubbs-Hoveyda olefin metathesis catalyst?// *Chem. Commun.* - 2011. - V. 47. - P. 5428–5430.
72. Nuñez-Zarur F., Solans-Monfort X., Uez-Santiago L. R., Sodupe M. Differences in the activation processes of phosphine-containing and Grubbs–Hoveyda-type alkene metathesis catalysts// *Organometallics.* - 2012. - V. 31. - P. 4203–4215.
73. Ashworth I. W., Hillier I. H., Nelson D. J., Percy J.M., Vincent M. A. Olefin metathesis by Grubbs–Hoveyda complexes: computational and experimental studies of the mechanism and substrate-dependent kinetics// *Angew. Chem. Int. Edit.* - 2001. - V.40. - № 1. - P. 247–249.
74. Benitez D., Tkatchouk E., Goddard W. A. Conformational analysis of olefin–carbene ruthenium metathesis catalysts// *Organometallics.* - 2009. - V. 28. - P. 2643-2645.
75. Schwab P., Grubbs R. H., Ziller J. W. Synthesis and applications of $\text{RuCl}_2(\text{dCHR})(\text{PR}_3)_2$: the influence of the alkylidene moiety on metathesis activity// *J. Am. Chem. Soc.* - 1996. - V. 118. - P. 100-110.
76. Demel S., Schoefberger W., Slugovc C., Stelzer F. Benchmarking of ruthenium initiators for the ROMP of a norbornenedicarboxylic acid ester// *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* - 2003. - V. 200. - P. 11–19.
77. Michrowska A., Bujok R., Harutyunyan S., Sashuk V., Dolgonos G., Grela K. Nitro-substituted Hoveyda Grubbs ruthenium carbenes: enhancement of catalyst activity through electronic activation// *J. Am. Chem. Soc.* - 2004. - V. 126. - P. 9318-9325.
78. Zaja M., Connon S. J., Dunne A. M., Rivard M., Buschmann N., Jiricek J., Blechert S. Ruthenium olefin metathesis catalysts with modified styrene ethers: influence of steric and electronic effects// *Tetrahedron.* - 2003. - V. 59. - P. 6545–6558.
79. Tzur E., Szadkowska A., Ben-Asuly A., Makal A., Goldberg I., Wozniak K., Grela K., Lemcoff N. G. Studies on electronic effects in O-, N- and

S-chelated ruthenium olefin-metathesis catalysts// *Chem. Eur. J.* - 2010. - V. 16. - P. 8726-8737.

80. Grela K., Harutyunyan S., Michrowska A. A highly efficient ruthenium catalyst for metathesis reactions// *Angew. Chem. Int. Edit.* - 2002. - V. 41. - № 21. - P. 4210–4212.

81. Bujok R., Bieniek M., Masnyk M., Michrowska A., Sarosiek A., Stepowska H., Arlt D., Grela K. Ortho- and para-substituted Hoveyda–Grubbs carbenes. An Improved Synthesis of Highly Efficient Metathesis Initiators// *J. Org. Chem.* - 2004. - V. 69. - P. 6894–6896.

82. Bieniek M., Bujok R., Cabaj M., Lugan N., Lavigne G., Arlt D., Grela K. Advanced fine-tuning of Grubb-Hoveyda olefin metathesis catalysts: A further step toward an optimum balance between antinomic properties// *J. Am. Chem. Soc.* - 2006. - V. 128. - P. 13652–13653.

83. Barbasiewicz M., Bieniek M., Michrowska A., Szadkowska A., Makal A.; Wozniak K., Grela K. Probing of the ligand anatomy: effects of the chelating alkoxy ligand modifications on the structure and catalytic activity of ruthenium carbene complexes// *Adv. Synth. Catal.* - 2007. - V. 349. - P. 193–203.

84. Barbasiewicz M., Szadkowska A., Makal A., Jarzemska K., Wozniak K., Grela K. Is the Hoveyda–Grubbs complex a vinylogous Fischer-Type carbene? Aromaticity-controlled activity of ruthenium metathesis catalysts// *Chem. Eur. J.* - 2008. - V. 14. - P. 9330–9337.

85. Nuñez-Zarur F., Solans-Monfort X., Rodriguez-Santiago L., Pleixats R., Sodupe M. Mechanistic insights into ring-closing enyne metathesis with the second-generation Grubbs–Hoveyda catalyst: A DFT study// *Chem. Eur. J.* - 2011. - V. 17. - P. 7506 – 7520.

86. Ragone F., Poater A., Cavallo L. Flexibility of N-heterocyclic carbene ligands in ruthenium complexes relevant to olefin metathesis and their impact in the first coordination sphere of the metal// *J. Am. Chem. Soc.* 2010. - V. 132. - № 12. – P. 4249-4258.

87. Clavier H., Nolan S. P. Percent buried volume for phosphine and N-heterocyclic carbene ligands: steric properties in organometallic chemistry// *Chem. Commun.* - 2010. - V. 46. -P. 841-861.

88. Liu P., Xu X., Dong X., Keitz B. K., Herbert M. B., Grubbs R. H., Houk K. N. Z-Selectivity in olefin metathesis with chelated Ru catalysts: computational studies of mechanism and selectivity// *J. Am. Chem. Soc.* - 2012. - V. 134. - P. 1464–1467.

89. Nelson D. J., Queval P., Rouen M., Magrez M., Toupet L., Caijo F., Borre E., Laurent I., Crevisy C., Basle O., Mauduit M., Percy J. M. Synergic effects between N-heterocyclic carbene and chelating benzylidene–ether ligands toward the initiation step of Hoveyda–Grubbs type Ru complexes// *ACS Catal.* - 2013. - V. 3. - P. 259–264.

90. Dunbar M. A., Balof S. L., LaBeaud L. J., Yu B., Lowe A. B., Valente E. J., Schanz H. J. Improved molecular weight control in ring-opening metathesis polymerization (ROMP) reactions with Ru-based olefin metathesis catalysts using N donors and acid: A kinetic and mechanistic investigation// *Chem. Eur. J.* - 2009. - V. 15. - P. 12435-12446.

91. Huang J., Schanz H. J., Stevens E. D., Nolan S. P. Influence of sterically demanding carbene ligation on catalytic behavior and thermal stability of ruthenium olefin metathesis catalysts// *Organometallics.* - 1999. - V. 18. - P. 5375-5380.

92. Voigtritter K., Ghorai S., Lipshutz B. H. Rate enhanced olefin cross-metathesis reactions: the copper iodide effect// *J. Org. Chem.* - 2011. - V. 76. - P. 4697-4702.

93. Myers S. B., Register R. A. Synthesis of narrow-distribution polycyclopentene using a ruthenium ring-opening metathesis initiator// *Polymer.* - 2008. - V. 49. - № 8. - P. 877-882.

94. Slugovc C. The ring opening metathesis polymerisation toolbox macromol// *Rapid Commun.* - 2004. - V. 25. - P. 1283-1297.

95. Samojłowicz C., Bieniek M., Pazio A., Makal A., Woźniak K., Poater A., Cavallo L., Wójcik J., Zdanowski K., Grela K. The doping effect of fluorinated aromatic solvents on the rate of ruthenium-catalysed olefin metathesis// *Chem. Eur. J.* - 2011. - V. 17. - P. 12981-12993.

96. Allaert B., Dieltiens N., Ledoux N., Vercaemst C., Van Der Voort P., Stevens C. V., Linden A., Verpoort F. Synthesis and activity for ROMP of bidentate Schiff base substituted second generation Grubbs catalysts// *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 2006. - V. 260. - P. 221–226.

97. P'Pool S. J. Schanz H. J. Reversible inhibition/activation of olefin metathesis: a kinetic investigation of ROMP and RCM reactions with Grubbs' Catalyst// *J. Am. Chem. Soc.* - 2007. - V. 129. - P. 14200-14212.

98. Rule J. D., Moore J. S. ROMP reactivity of endo- and exo-dicyclopentadien// *Macromolecules.* - 2002. - V. 35. - P. 7878-7882.

99. Pollino J. M., Stubbs L. P., Weck M. Living ROMP of exo-norbornene esters possessing PdII SCS PincerComplexes or diaminopyridines// *Macromolecules.* - 2003. - V. 36. - P. 2230-2234.

100. Haigh D. M., Kenwright A.M., Khosravi E. Nature of the propagating species in ring-opening metathesis polymerizations of oxygen-containing monomers using well-defined ruthenium initiators// *Macromolecules.* - 2005. - V. 38. - P. 7571-7579.

101. Czelusniak I., Heywood J.D., Kenwright A. M., Khosravi E. Investigation of factors affecting ruthenium complexation in ROMP reactions of oxygen-containing norbornene derivatives using Grubbs first generation initiator// *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* - 2008. - V. 280. - P. 29–34.

102. Jozef Bicerano. *Prediction of Polymer Properties.* –New York: CRC Press. - 2002. - 784 p.

103. Schrock R.R. Synthesis of stereoregular ROMP polymers using molybdenum and tungsten imido alkylidene initiators// *Dalton Trans.* - 2011. - V. 40. - P. 7484-7495.

104. Flook M. M., L. Ng V. W., Schrock R.R. Synthesis of cis, syndiotactic ROMP Polymers Containing Alternating Enantiomers// J. Am. Chem. Soc. - 2011. V. 133. - P. 1784–1786.

105. Flook M. M., Jiang A. J., Schrock R.R., Muller P., Hoveyda A. H. Z-selective olefin metathesis processes catalyzed by a Molybdenum hexaisopropylterphenoxide monopyrrolide complex// J. Am. Chem. Soc. - 2009. - V. 131. - P. 7962–7963.

106. Breslow D.S. Metathesis polymerization// Prog. Polym. Sci. - 1993. V. 18. - P. 1141-1195.

107. Cherednichenko V.M. The equilibrium polymerization of cyclic olefins// Polymer Sci. USSR. - 1979. - V. 20. - P. 1225-1233.

108. Oskam J. H., Schrock R. R. Rate of interconversion of syn and anti rotamers of $\text{Mo}(\text{CHCMe,Ph})(\text{NAr})(\text{OR})$, and relative reactivity toward 2,3-Bis(trifluoromethyl)norbomadiene// J. Am. Chem. Soc. - 1992. - V. 114. - P. 7588-7590.

109. Oskam H., Schrock R. R., Rotational isomers of Mo(VI) alkylidene complexes and cis/trans polymer structure: investigations in ring-opening metathesis polymerization// J. Am. Chem. Soc. - 1993. - V. 115. - № 25. - P. 11831-11845.

110. O'Dell R., McConville D. H., Hofmeister G. E., Schrock R. R. Polymerization of enantiomerically pure 2,3-dicarboalkoxynorbornadienes and 5,6-disubstituted norbornenes by well-characterized molybdenum ring-opening metathesis polymerization initiators. Direct determination of tacticity in cis, highly tactic and trans, highly tactic polymers// J. Am. Chem. Soc. - 1994. - V. 116. - № 8. – P. 3414-3423.

111. Delaude L., Demonceau A., Noels A. F. Probing the stereoselectivity of the ruthenium-catalyzed ring-opening metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene diesters// Macromolecules. - 2003. - V. 36. - P. 1446-1456.

112. Petasis N. A., Fu D. K. Ring-opening metathesis polymerization of norbornene with titanium alkylidenes generated by thermolysis of

dimethyltitanocene and related cyclopentadienyltitanium(IV) derivatives// J. Am. Chem. Soc. - 1993. - V. 115. - P. 7208-7214.

113. Brumaghim J. L., Girolami G. S. Ring-opening metathesis polymerization of norbornene by $Cp^*_2Os_2Br_4$ and related compounds// Organometallics. - 1999. - V. 18. - № 10. - P. 1923–1929.

114. Ai-Samak B., Amir-Ebrahim V. i, Carvill A. G., Hamilton J. G., Rooney J. J. Determination of the tacticity of ring-opened metathesis polymers of norbornene and norbornadiene by ^{13}C NMR spectroscopy of their hydrogenated derivatives// Polymer International. - 1996. - V. 41. - № 1. - P. 85–92.

115. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. - М.: Химия. - 1969. - 622 с.

116. Шмит Р. Неформальная кинетика/ Шмит Р., Сапунов В.А. - М.: Мир. - 1985. - 264 с.

117. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. - М.: Высшая школа. - 1978. - 367 с.

118. Савада Х. Термодинамика полимеризации. Пер. с англ. - М.: Химия. - 1979. - 312 с.

119. Ding F., Monsaerta S., Drozdak R., Dragutan I., Dragutan V., Sun Y., Gao E., Van Der Voort P., Verpoort F. First FT-Raman and 1H NMR comparative investigations in ring opening metathesis polymerization// Vibrational Spectroscopy. - 2009. - V. 51. - P. 147–151.

120. Schaubroeck D., Brughmans S., Vercaemst C., Schaubroeck J., Verpoort F. Qualitative FT-Raman investigation of the ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene// Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. - 2006. - V. 254. - P. 180–185.

121. Kessler M. R., White S. R. Cure kinetics of the ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene// J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. - 2002. - V. 40. - P. 2373-2383.

122. Kessler M. R., Larin G. E., Bernklau N. Cure characterization and viscosity development of ring-opening metathesis polymerized resins// *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2006. - V. 85. - № 1. - P. 7–12.

123. Frémont P., Clavier H., Montembault V., Fontaine L., Nolan S. P. Ruthenium–indenylidene complexes in ring opening metathesis polymerization (ROMP) reactions// *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2008 V. 283. - P. 108–113.

124. Maughon B. R., Grubbs R. H. Ruthenium alkylidene initiated living ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of 3-substituted cyclobutenes// *Macromolecules*. - 1997. - V. 30. - P. 3459-3469.

125. Bishop J. P., Register R. A. Cis/trans Gradients in living ring-opening metathesis polymerization// *Polymer*. – 2010. - V. 51. - P. 4121-4126.

126. Seehof N., Grutke S., Risse W. Selective Reaction of exo-isomers in ring-opening olefin metathesis polymerization (ROMP) of fluoroalkyl-substituted norbornene derivatives// *Macromolecules*. - 1993. - V. 26. - P. 695-700.

127. Пат. 2374269 РФ, МПК C08F32/08, C08F132/08, C08F4/80, B01J27/13, B01J27/24 Рутениевый катализатор полимеризации дициклопентадиена и способ его получения (варианты). Афанасьев В.В., Низовцев А.В., Долгина Т.М., Беспалова Н.Б.: заявитель и патентообладатель - ОАО «СИБУР Холдинг» - № 2008100385/04; Заявл. 09.01.2008; Оpubл. 27.11.2009.

128. Nelson W. L., Freeman D. S., Sankar R. Bicyclic amino alcohols. Isomeric 2-dimethylaminomethyl-3-hydroxymethylbicyclo[2.2.1]hept-5-enes// *J. Org. Chem.* - 1975. - V. 40. - P. 3658-3664.

129. Семакин С.В., Киселев С.А., Аширов Р.В. Синтез диэфиров экзо,экзо-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты// *Материалы международная научно- практической конференции «Наука и образование без границ»*. – Пшемысль: Изд-во ««Nauka i studia» 2013. С. 3-4.

130. Пат. 0222432(B1) EP, IPC: C08F2/02, C08F32/00, C08F32/08, C08F4/60, C08F4/62, C08F4/80, C08G61/08 Bulk polymerization of

dicyclopentadiene. Sjardijn Willem, Kramer Arris Herman.: заявитель и патентообладатель - SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V - № EP 19860201783; Заявл. 14.10.1986; Оpubл. 05.12.1990.

131. Пат. 5011730(A) US, IPC: C08G61/08, H01B3/30, H05K1/03 Bulk polymerized cycloolefin circuit boards. Tenney Lindwood P, Smith David J, Janda Dennis J, Barnes Dennis A.: заявитель и патентообладатель - GOODRICH CO - № US 19890336373; Заявл. 11.04.1989; Оpubл. 30.04.1991.

132. Пат. 4923943(A) US, IPC: C08G61/08 Metathesis polymerized copolymer. Hara Shigeyoshi, Endo Zen-Ichiro.: заявитель и патентообладатель - HERCULES INC - № US 19880168045; Заявл. 14.03.1988; Оpubл. 08.05.1990.

133. Kiselev S.A., Zemlyakov D.I., Ashirov R.V., Lyapkov A. A. Activity of original Hoveyda-Grubbs II catalyst in ring-opening metathesis polymerization of exo,exo-2,3-dicarbomethoxy-5-norbornene in two different solvents// Proceeding of III international scientific school-conference for young scientists «Catalysis: from science to industry». – Tomsk: publishing “Ivan Fedorov” 2014. -P. 61.

134. Holland M.G., Griffith V. E., France M. B., Desjardins S. G. Kinetics of the ring-opening metathesis polymerization of a 7-oxanorbornene derivative by Grubbs catalyst// Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. - 2003. V. 41. - № 13. - P. 2125–2131.

135. Dias E. L., Grubbs R. H. Synthesis and Investigation of homo- and heterobimetallic ruthenium olefin metathesis catalysts exhibiting increased activities// Organometallics. - 1998. - V. 17. - P. 2758-2767.

136. Жоров Ю. М. Кинетика промышленных органических реакций. Справочник. - М.: Химия. - 1989. - 384 с.

137. Киселев С.А., Семакин С.В., Ляпков А.А., Аширов Р.В. Исследование кинетики метатезисной полимеризации экзо,экзо-дипропил[2.2.1]гепто-5-ен-2,3-дикарбоксилата на катализаторе типа Ховейды-Груббса II методом ЯМР// Сборник тезисов стендовых докладов

Шестой всероссийская Каргинская конференция «Полимеры - 2014» в 2 частях. Часть первая.– Москва, 2014. С. 373-374.

138. Киселев С.А., Семакин С.В., Аширов Р.В., Ляпков А.А. Влияние пространственного строения заместителя на реакционную способность 2,3-дикарбобутоксидов -5-норборненов в метатезисной полимеризации с раскрытием цикла на рутениевом катализаторе// Тезисы докладов VIII всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев-2014».– Санкт-Петербург, 2014. С. 273-274.

139. Bazan G. C., Schrock R. R., Cho J. H. N., Gibson V. C. Polymerization of Functionalized Norbornenes Employing $\text{Mo}(\text{CH-t-Bu})(\text{NAr})(\text{O-t-Bu})_2$ as the Initiator// *Macromolecules*. - 1991. - V. 24. - № 16. - P. 4495–4502.

140. Delaude L., Demonceau A., Noels A. F. Probing the stereoselectivity of the ruthenium-catalyzed ring-opening metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene diesters// *Macromolecules*. - 2003. - V. 36. - P. 1446-1456.

141. Аширов Р. В., Земляков Д. И., Ляпков А.А., **Киселев С.А.** Кинетика метатезисной полимеризации 5,6-ди(метоксикарбонил)бицикло-[2.2.1]гепт-2-енов на оригинальном катализаторе типа Ховейды–Граббса II// *Кинетика и катализ*. - 2013. - Т. 54, № 4. - С. 494–499.

142. Аширов Р. В., Земляков Д. И., Ляпков А.А., **Киселев С.А.** Кинетика метатезисной полимеризации 2,3-дикарбометокси-5-норборненов на оригинальном катализаторе типа Ховейды-Граббса.// *Сборник трудов II Всероссийской научной школы-конференции молодых учёных «Катализ: от науки к промышленности»*. – Томск: Изд-во «Иван Федоров», 2012. - С. 84-85.

143. Chatterjee A. K., Choi T. L., Sanders D. P., Grubbs R. H. A general model for selectivity in olefin cross metathesis// *J. Am. Chem. Soc.* 2003. - V. 125. - P. 11360-11370.

144. Определение относительных констант совместной полимеризации винильных мономеров: учебное пособие для специальности

«Химическая технология высокомолекулярных соединений»/ Сутягин В. М., Ляпков А. А. - Томск: Темплан ТПУ. - 1995. - 100 с.

145. Tüdós F., Kellen T., Földes-Bereznich F., Turcsanyi B. J. Analysis of linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. III. linear graphic method for evaluating data obtained at high conversion levels// *Macromol. Sci.* - 1976. - V. 10. - P. 1513-1540.

146. Ashirov R. V., Zemlyakov D., Lyapkov A. A., Kiselev S. A., Vervacke D. The Relative Reactivity of 2,3-Dicarbomethoxy-5-norbornenes in Metathesis Polymerization using the Original N-chelating Ruthenium Carbene Complex// *J. Appl. Polym. Sci.* - 2014. - V. 131, № 8. - P. 40130-40137.

147. Мягченков В.А. Композиционная неоднородность сополимеров/ Мягченков В.А., Френкель С.Я. - Л.: Химия. - 1988. - 247с.

148. Мягченков В.А., Френкель С.Я. Топологические методы анализа бинарной статистической сополимеризации// *Успехи химии.* -1978 г. – Т. 47. - № 7. – С. 1261-2192.

Приложение А

1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)дихлоро(орто-N,N-диметиламинометилфенилметилен) рутений
 ^1H ЯМР, CDCl_3 : 18,69 с. (1H); 7,46 т. (1H, $J = 7,3$ Гц); 7,10 т. (1H, $J = 7,3$ Гц); 7,03 с. (4H); 6,94 д. (1H, $J = 7,3$ Гц); 6,66 д. (1H, $J = 7,3$ Гц); 4,08 с. (6H); 2,54 с. (12H); 1,87 с. (6H)

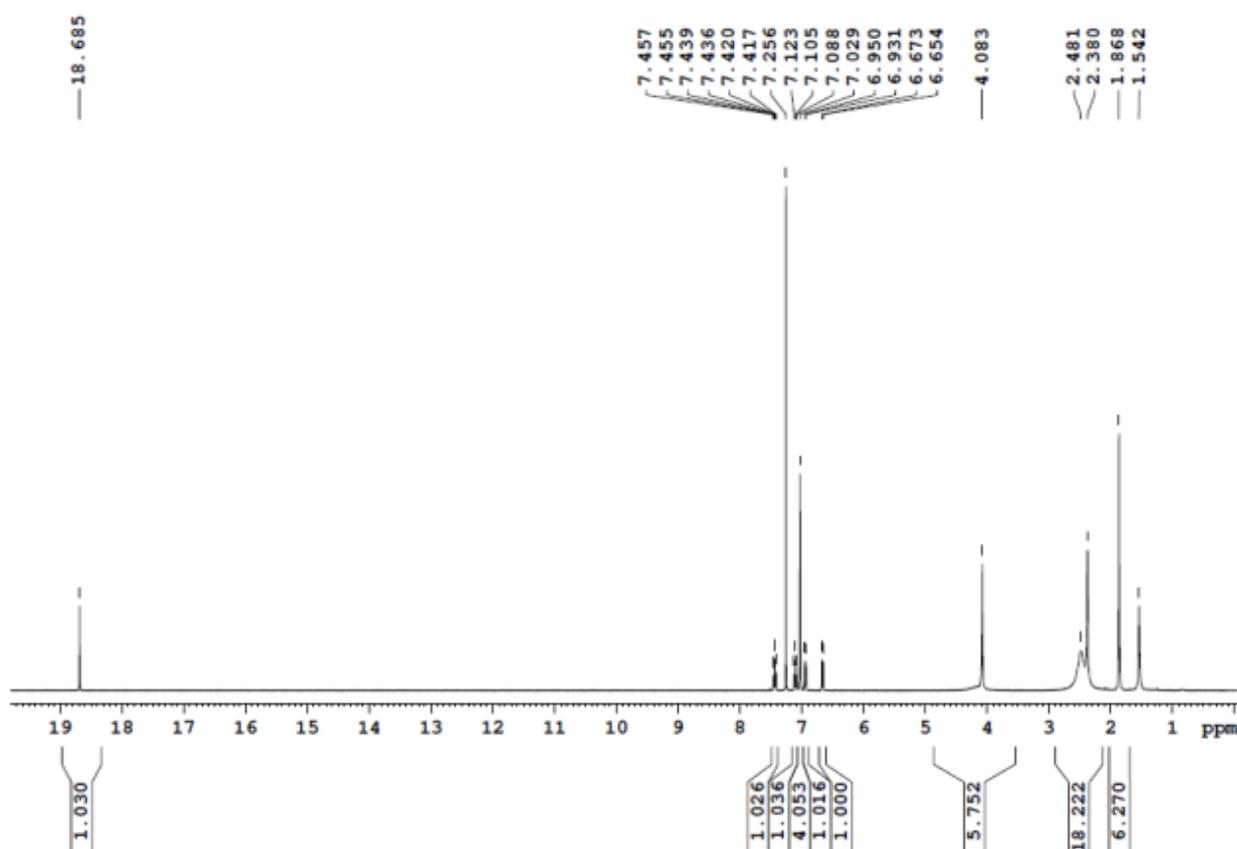
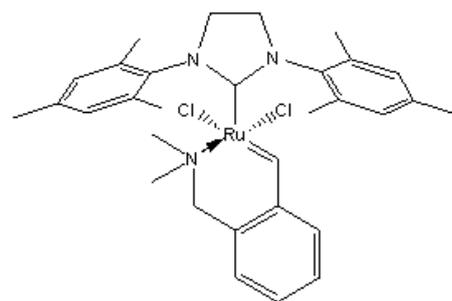


Рисунок 1 – ^1H ЯМР-спектр (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)дихлоро(орто-N,N-диметиламинометилфенилметилен) рутения

Экзо,экзо-диметилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-
2,3-дикарбоксилат

^1H ЯМР, CDCl_3 : 1,48 д. (1H C^7H_b , $^2J = 9,2$ Гц);
2,10 д. (1H C^7H_a , $^2J = 9,2$ Гц); 2,61 с. (2H
 C^2H , C^3H); 3,08 м. (2H C^1H , C^4H); 3,64 с. (6H
 $\text{C}^9\text{3H}$, $\text{C}^{11}\text{3H}$); 6,19 ш.с. (2H C^5H , C^6H)

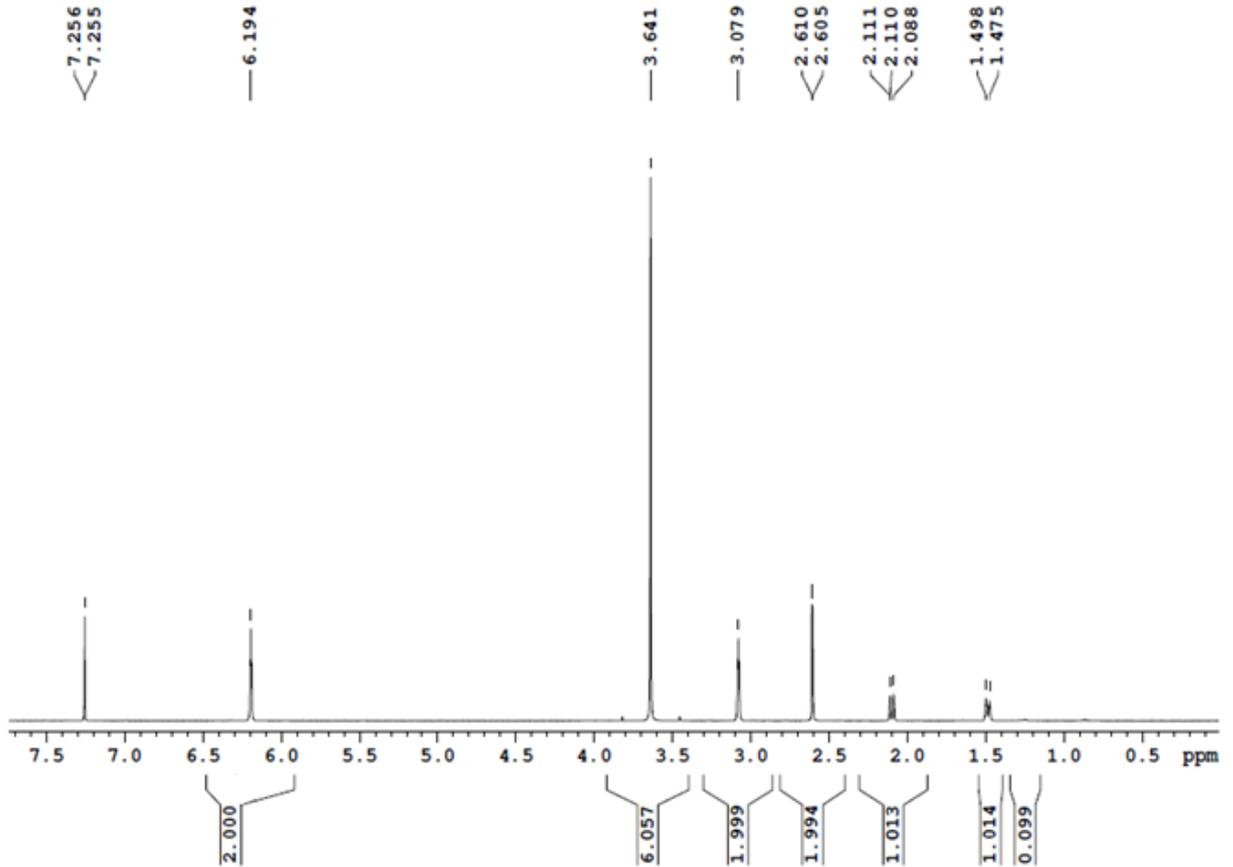
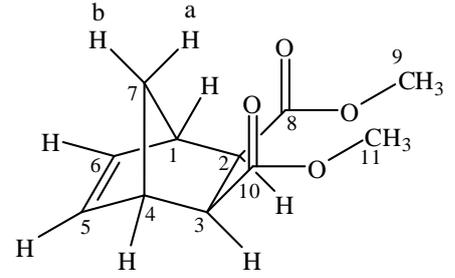


Рисунок 2 – ^1H ЯМР-спектр экзо,экзо-диметилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоксилата

Экзо,эндо-диметилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-
2,3-дикарбоксилат

^1H ЯМР, CDCl_3 : 1,45 д. (1H, C^7H_a , $^2J = 8,8$ Гц);
1,61 д. (1H, C^7H_b , $^2J = 8,8$ Гц); 2,68 м. (1H,
 C^3H , $^3J = 4,5$ Гц, $^3J = 1,6$ Гц); 3.12 ш.с. (1H
, C^4H), 3,26 ш.с. (1H, C^1H); 3,37 м. (1H, C^2H , 3J
 $= 4,5$ Гц); 3,64 с. (3H, C^9H_3); 3,71 с. (3H,
 C^{11}H_3); 6,06 д.д. (1H, C^6H , $^3J = 5,6$ Гц, $^3J = 2,8$
Гц); 6,27 д.д. (1H, C^5H , $^3J = 5,6$ Гц, $^3J = 3,2$ Гц)

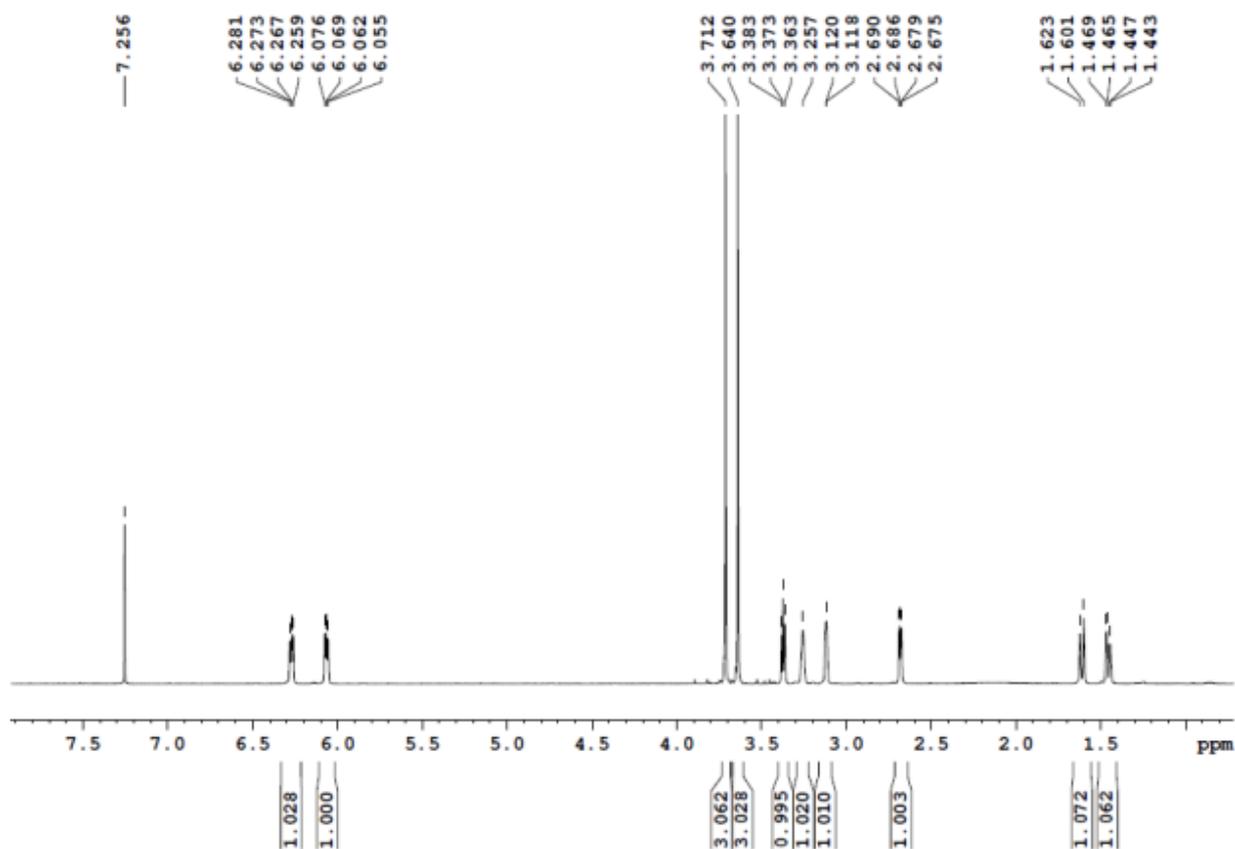
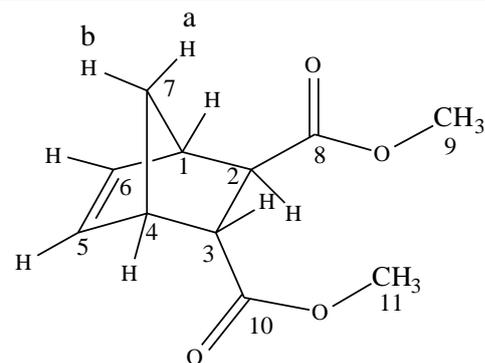


Рисунок 3 – ^1H ЯМР-спектр экзо,эндо-диметилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоксилата

Эндо,эндо -диметилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоксилат

^1H ЯМР, CDCl_3 : 1,31 д. (1H, C^7H_a , $^2J = 8,6$ Гц); 1,46 д. (1H, C^7H_b , $^2J = 8,6$ Гц); 3,15 ш.с. (2H, $\text{C}^1\text{H}, \text{C}^4\text{H}$); 3,28 ш.с. (2H, $\text{C}^2\text{H}, \text{C}^3\text{H}$); 3,60 с. (6H, $\text{C}^9\text{H}_3, \text{C}^{11}\text{H}_3$); 6,25 т. (2H, $\text{C}^5\text{H}, \text{C}^6\text{H}$, $^3J = 1,8$ Гц).

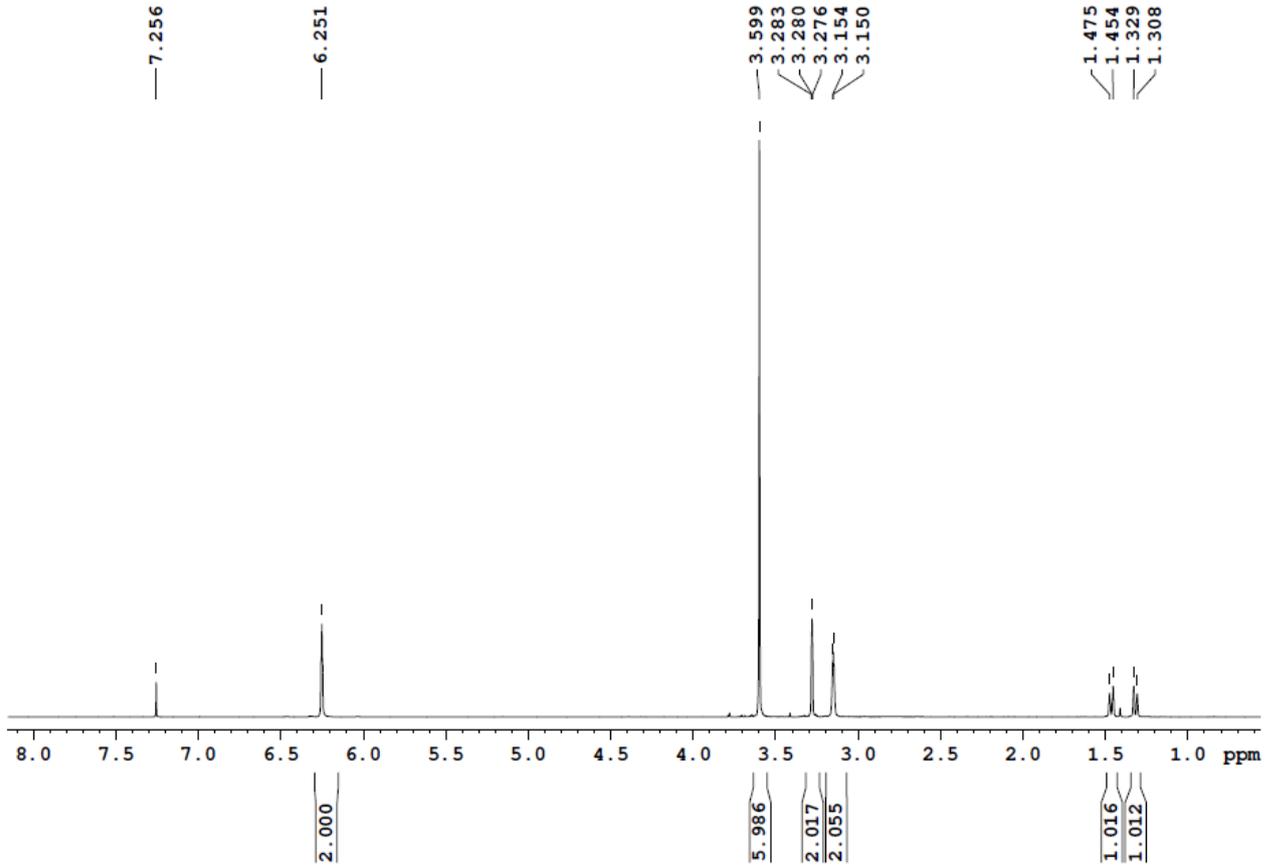
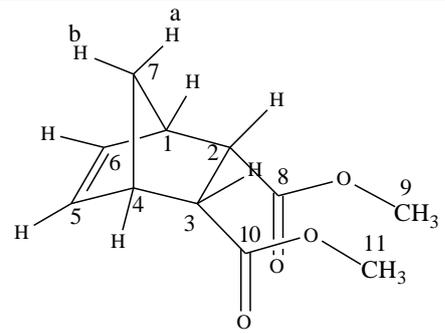


Рисунок 4 – ^1H ЯМР-спектр эндо,эндо-диметилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоксилата

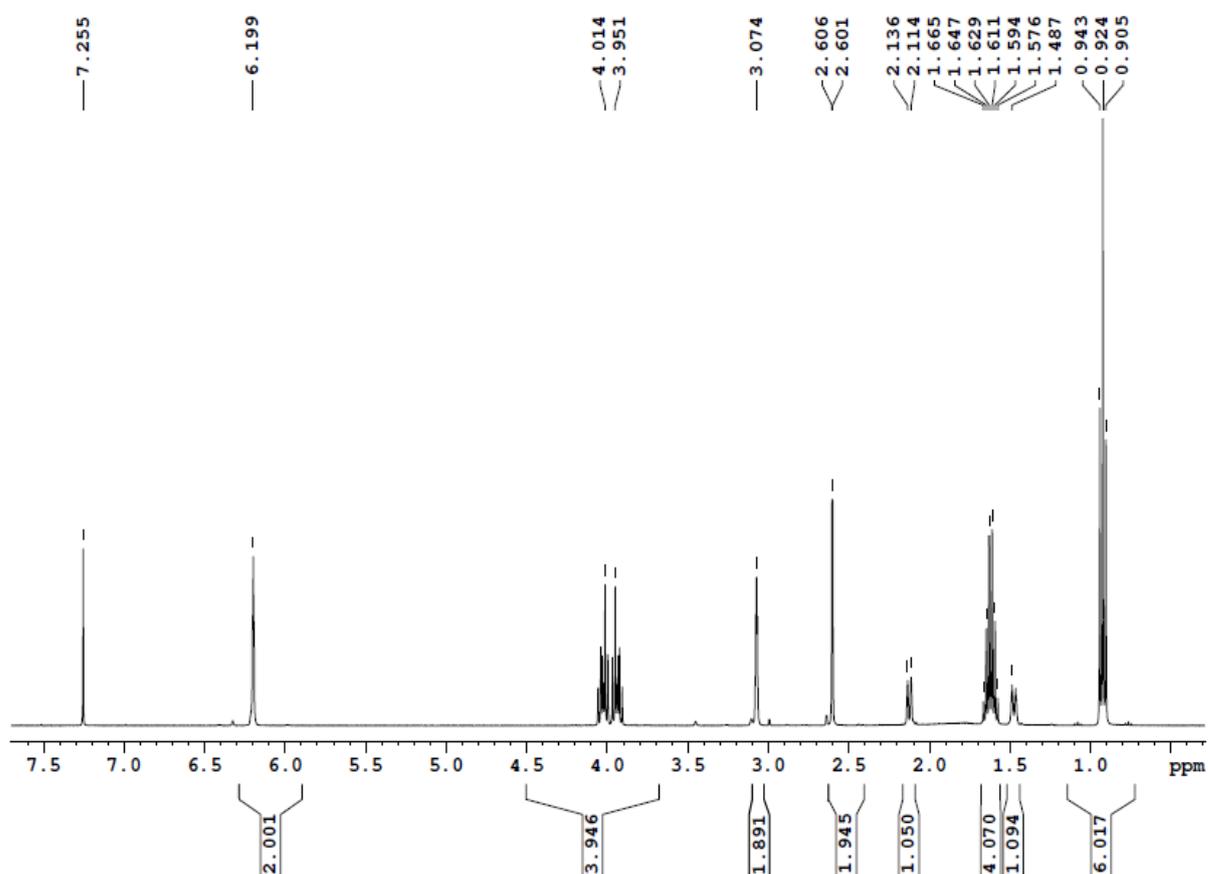
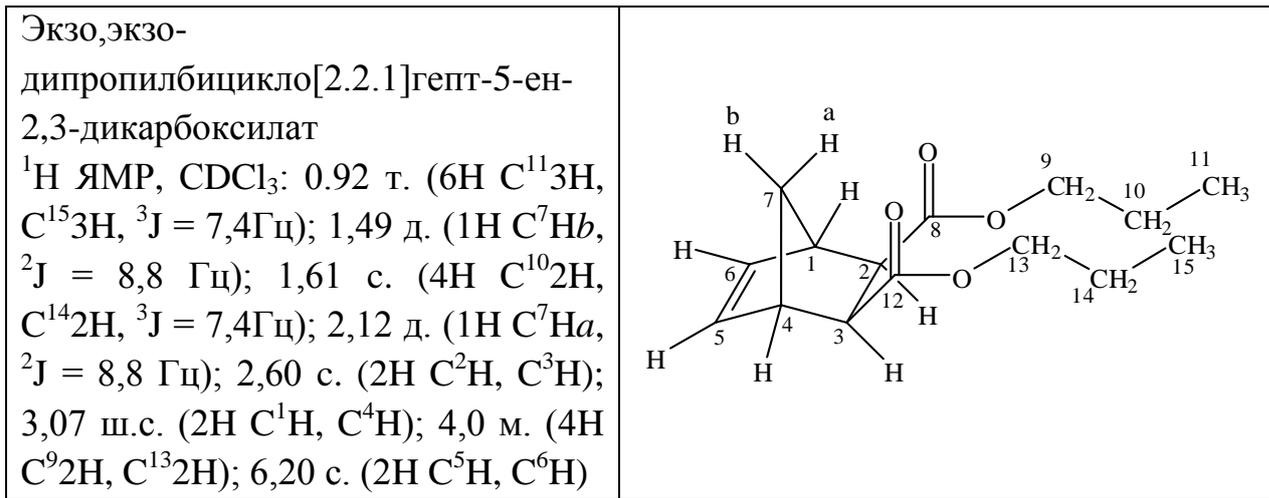


Рисунок 5 – ^1H ЯМР-спектр экзо,экзо-дипропилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоксилата

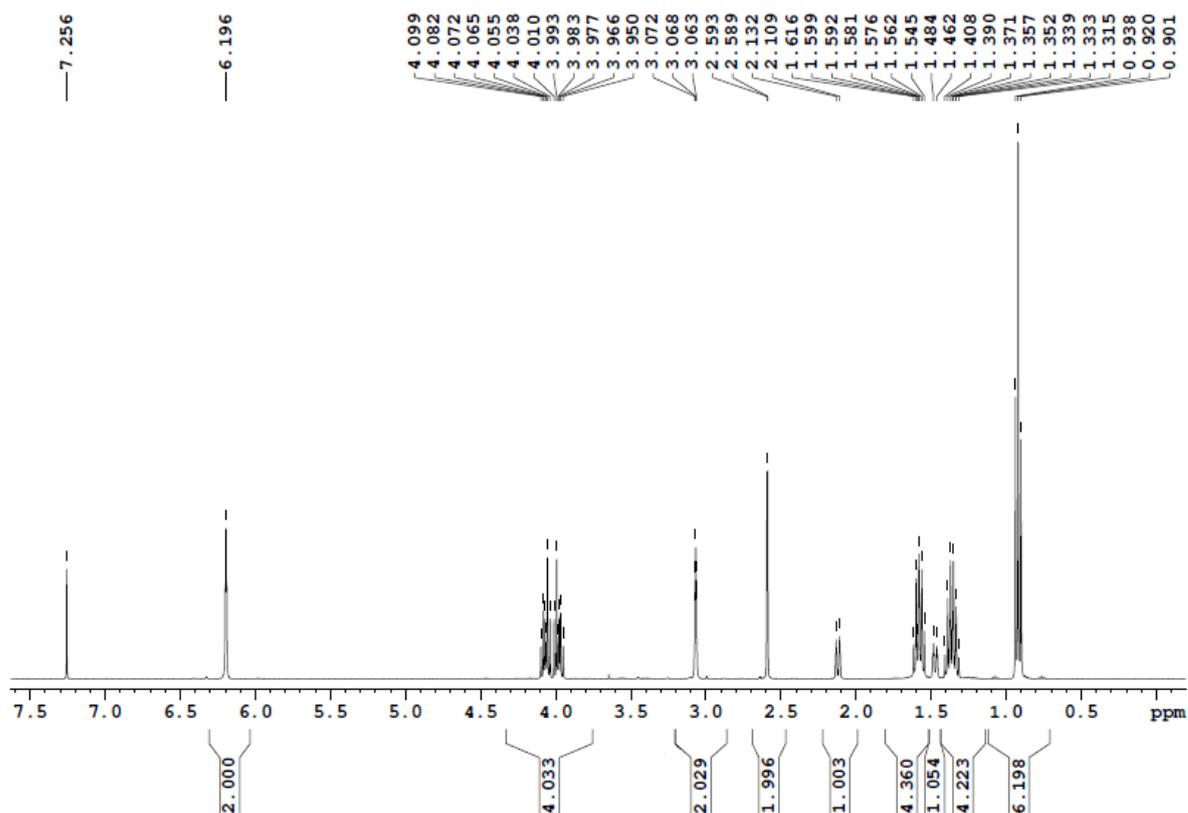
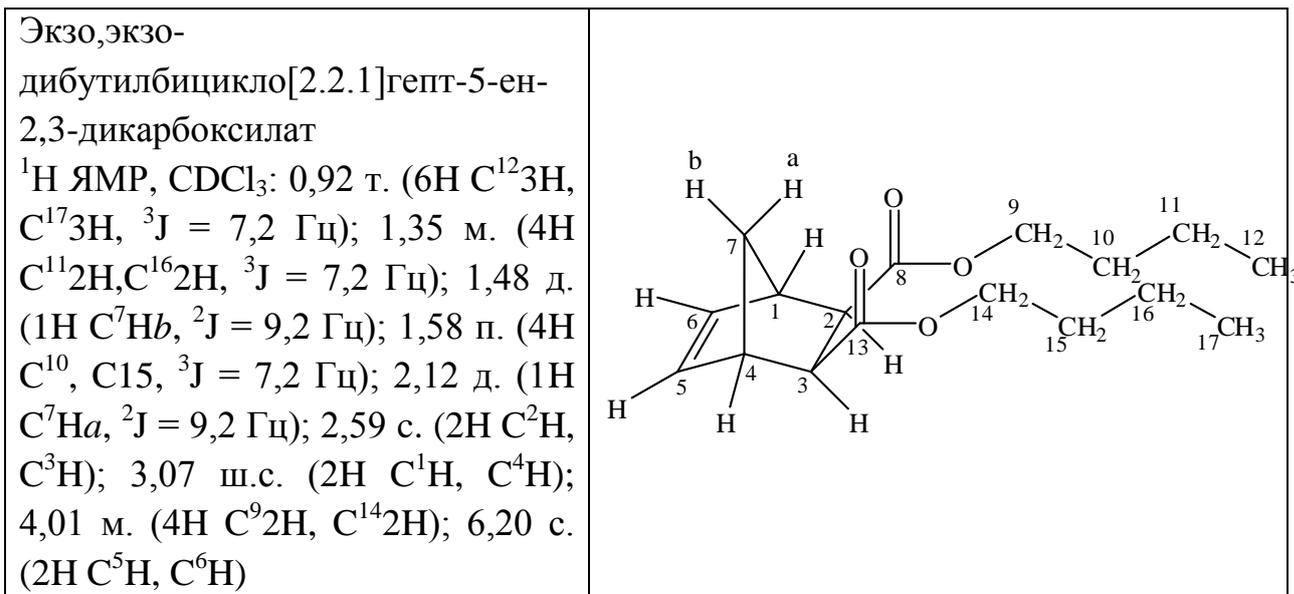


Рисунок 6 – ^1H ЯМР-спектр экзо,экзо-дибутилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоксилата

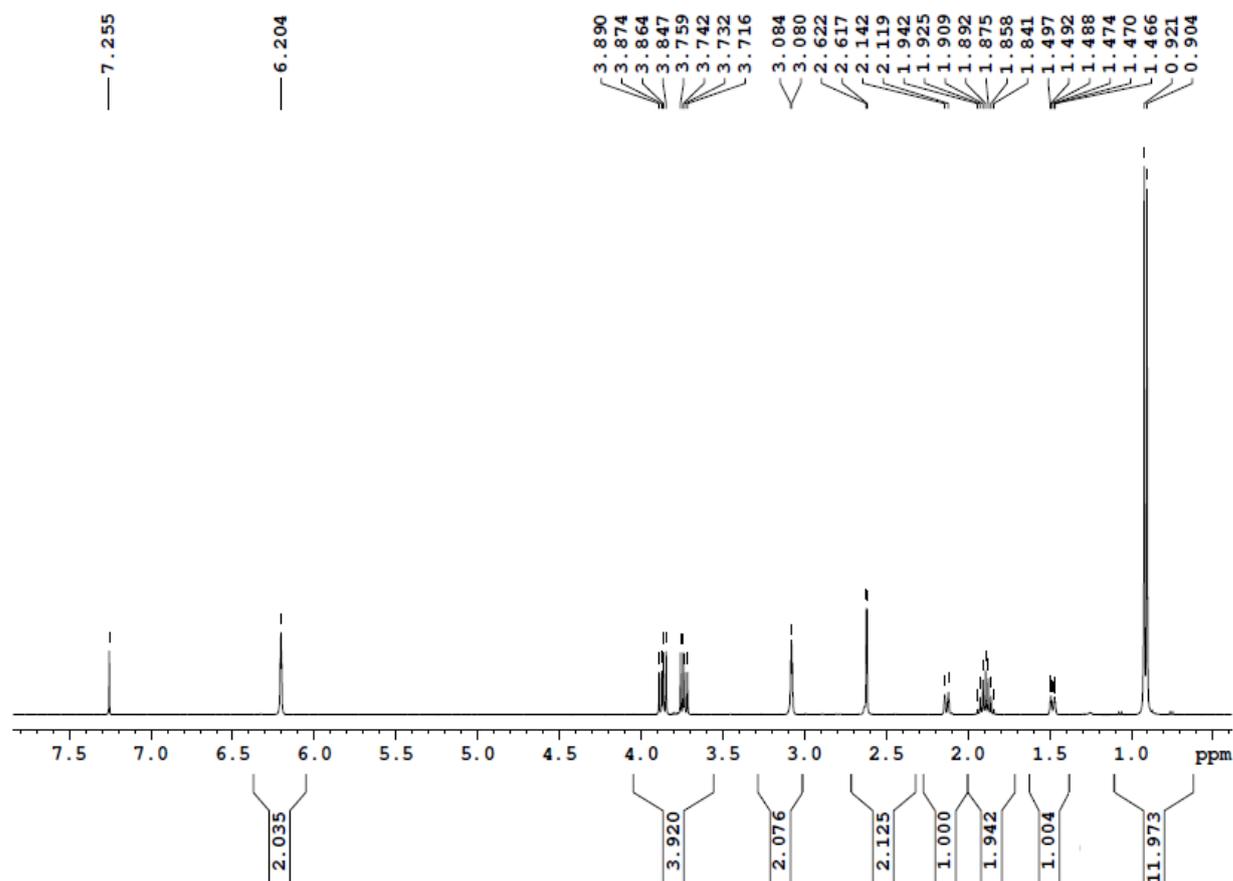
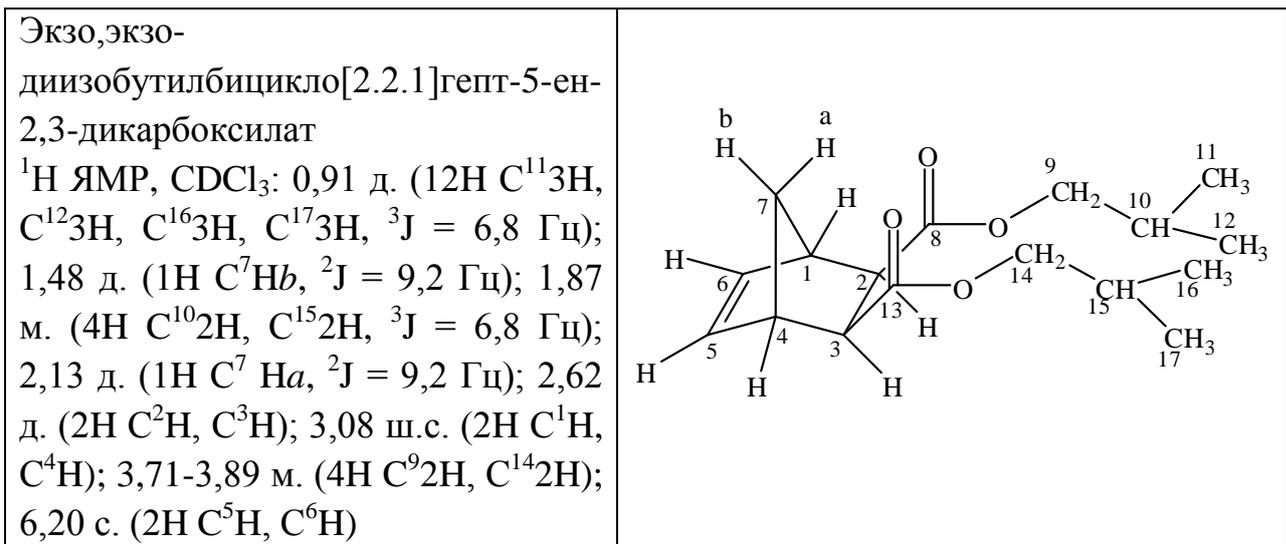


Рисунок 7 – ^1H ЯМР-спектр экзо,экзо-диизобутилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-
2,3-дикарбоксила

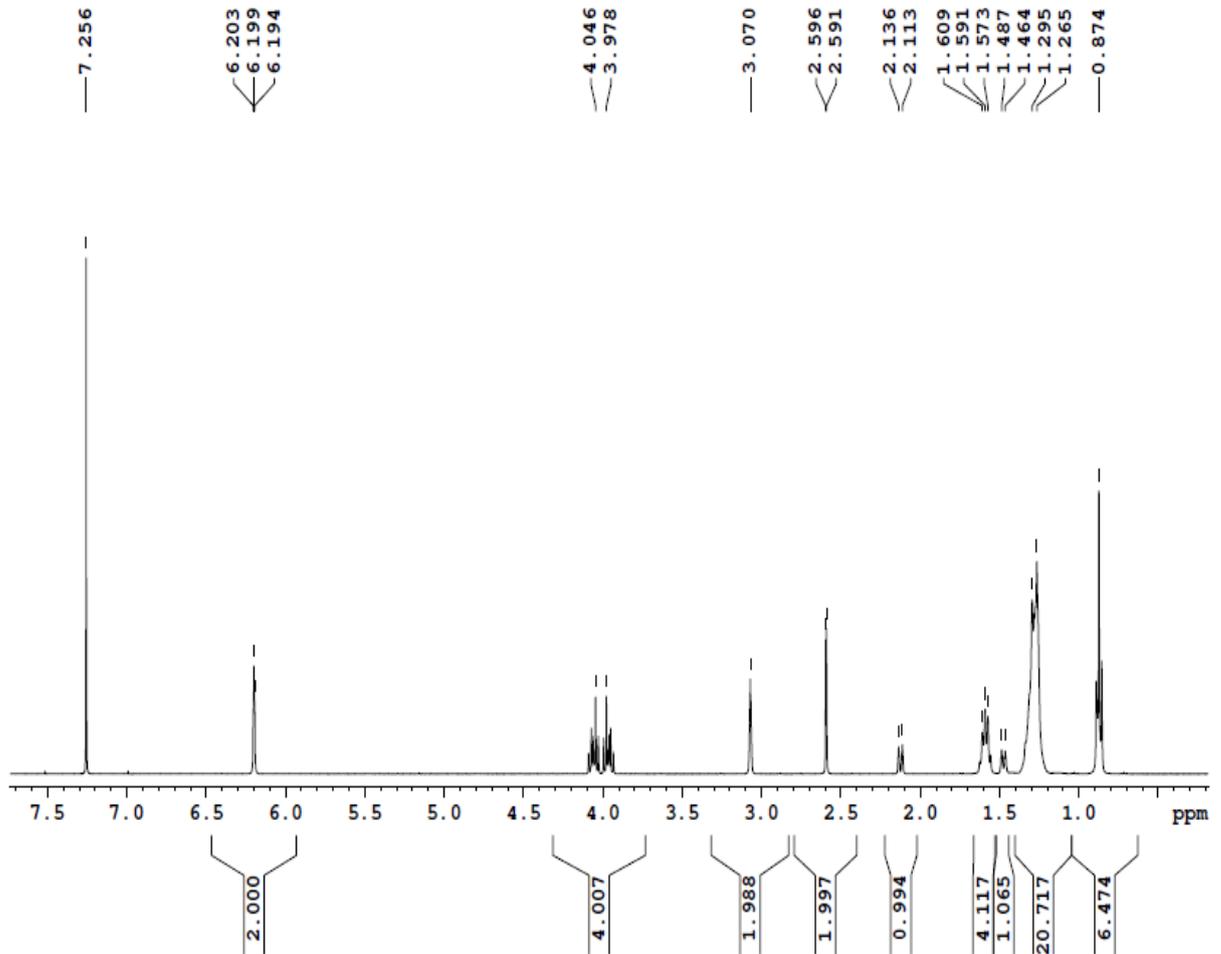
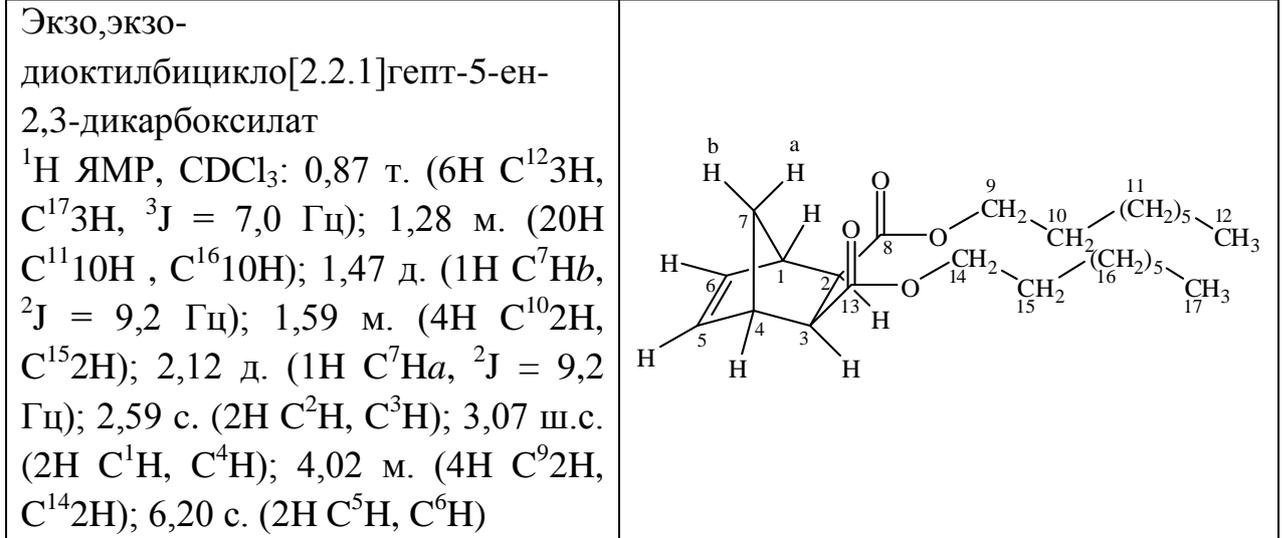


Рисунок 8 – ^1H ЯМР-спектр экзо,экзо-диоктилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоксилата

Приложение Б

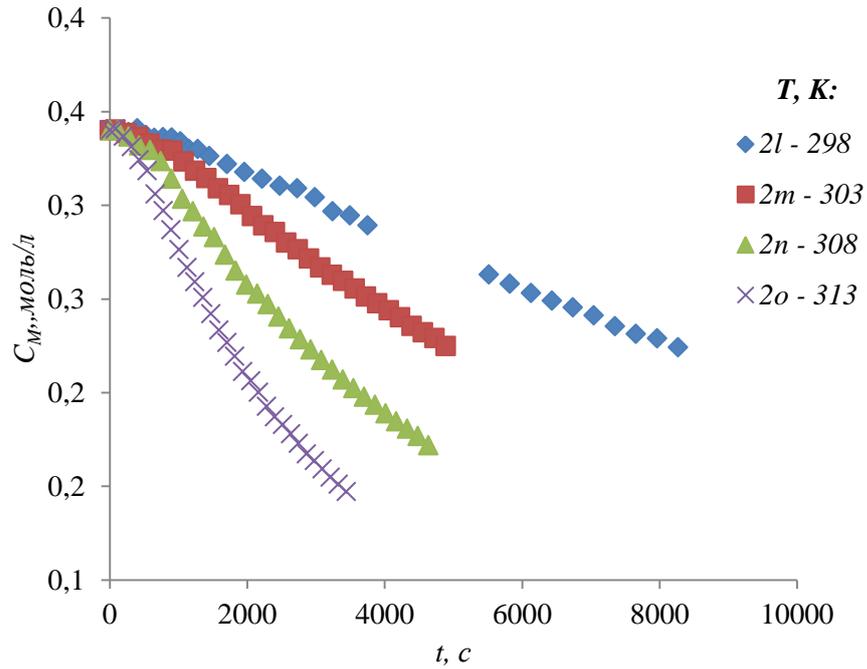


Рисунок 1 – Кинетические кривые полимеризации мономера **2** в присутствии катализатора **1** при различных температурах, $C_{K_0} = 0,018$ моль/л, $C_{M_0} = 0,34$ моль/л

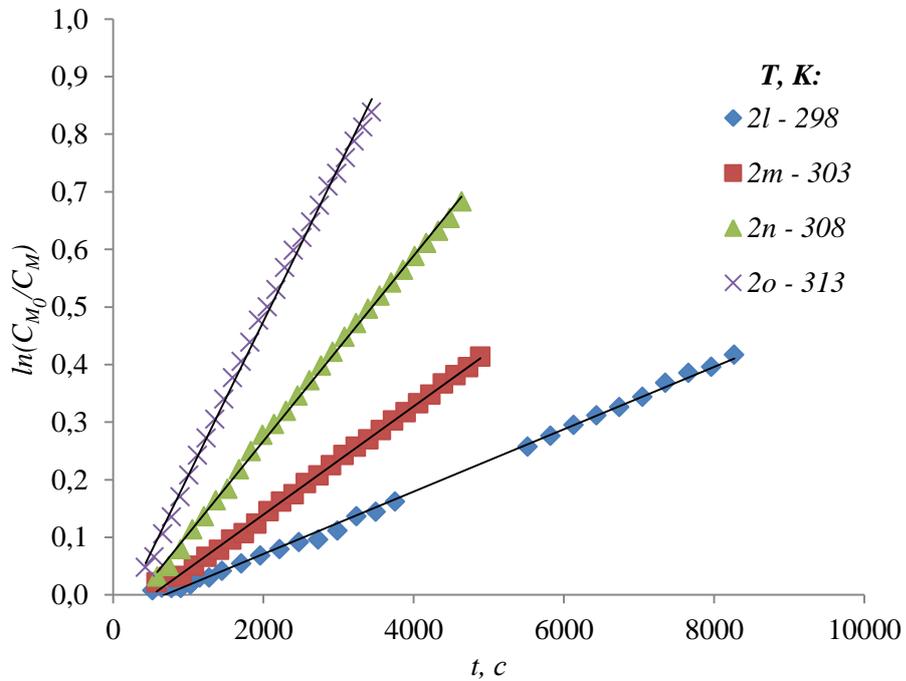


Рисунок 2 – Полулогарифмические зависимости полимеризации мономера **2** в присутствии катализатора **1** при различных температурах, $C_{K_0} = 0,018$ моль/л, $C_{M_0} = 0,34$ моль/л

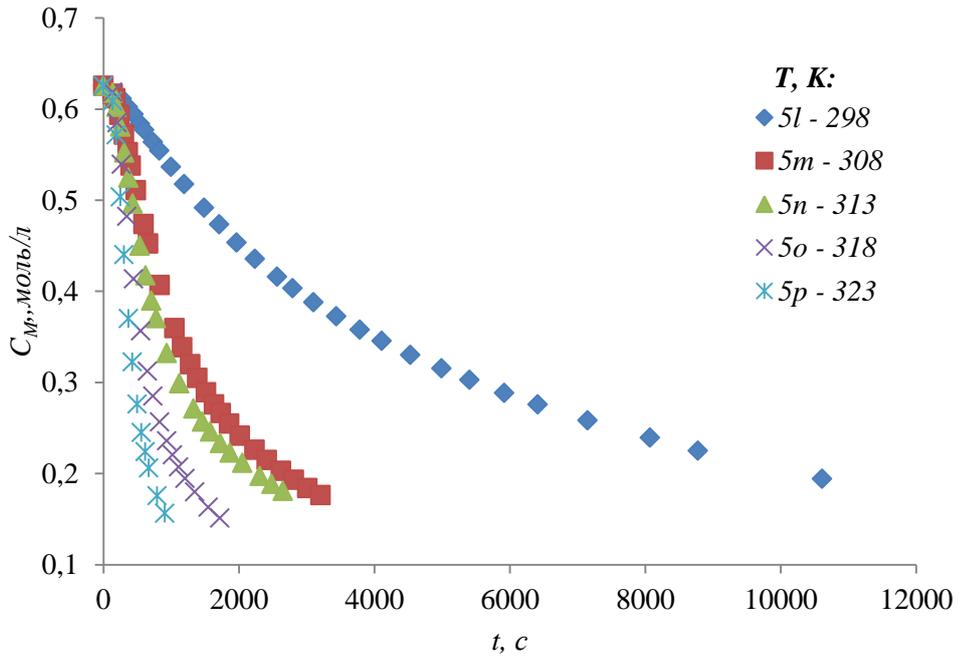


Рисунок 3 – Кинетические кривые полимеризации мономера **5** в присутствии катализатора **1** при различных температурах, $C_{K_0} = 0,040$ моль/л, $C_{M_0} = 0,63$ моль/л

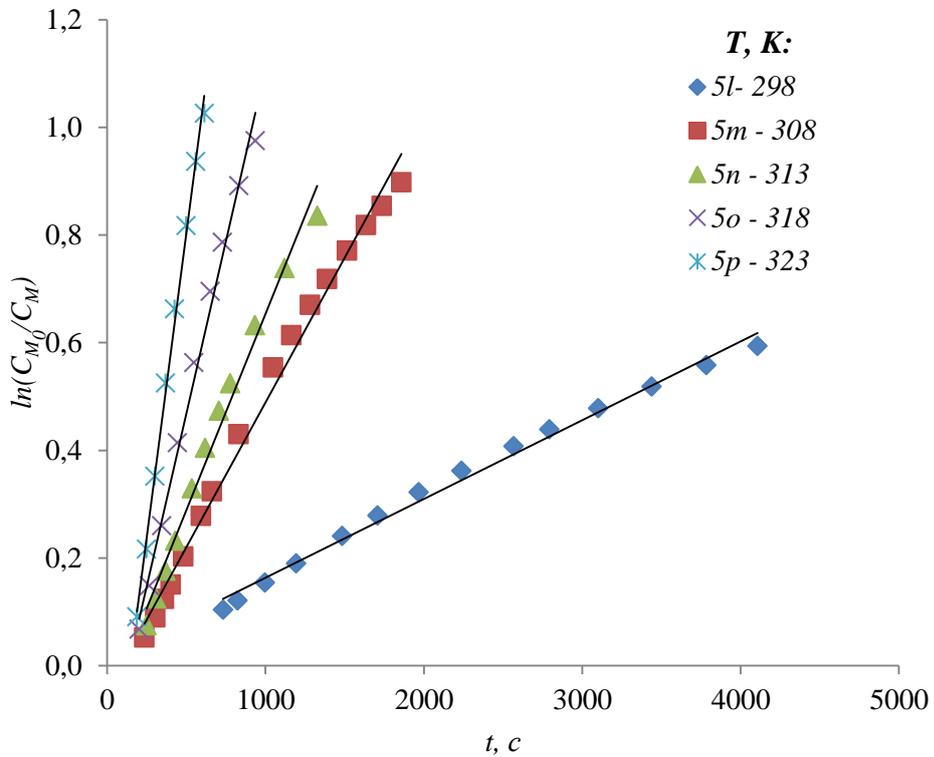


Рисунок 4 – Полулогарифмические зависимости полимеризации мономера **5** в присутствии катализатора **1** при различных температурах, $C_{K_0} = 0,040$ моль/л, $C_{M_0} = 0,63$ моль/л

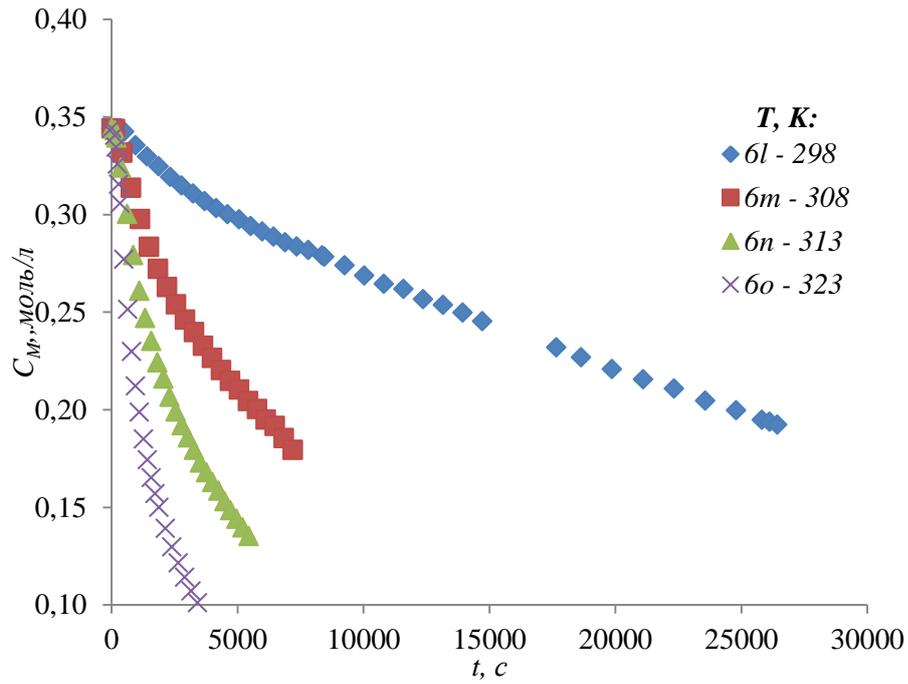


Рисунок 5 – Кинетические кривые полимеризации мономера **6** в присутствии катализатора **1** при различных температурах, $C_{K_0} = 0,013$ моль/л, $C_{M_0} = 0,34$ моль/л

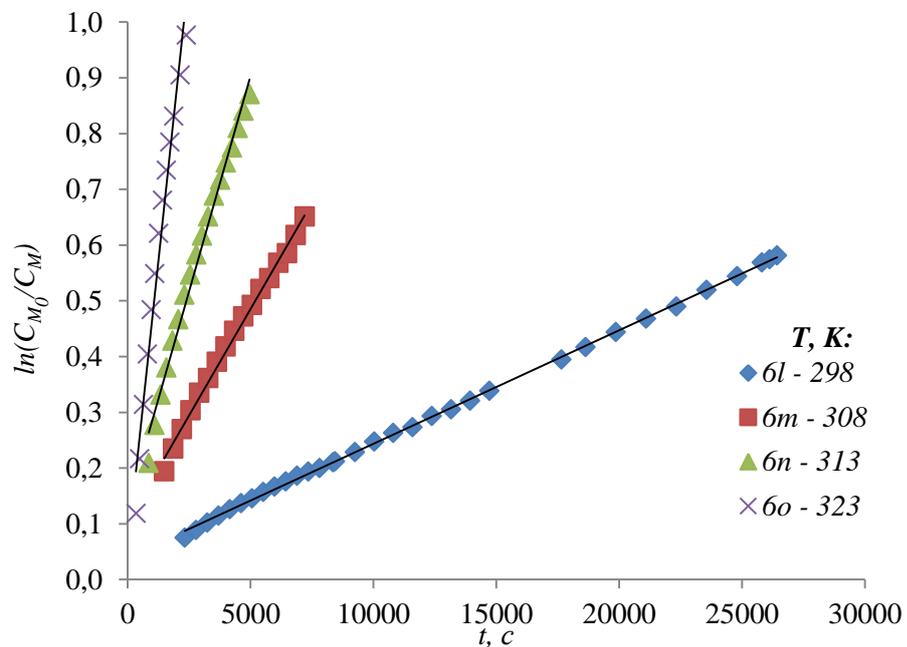


Рисунок 6 – Полулогарифмические зависимости полимеризации мономера **6** в присутствии катализатора **1** при различных температурах, $C_{K_0} = 0,013$ моль/л, $C_{M_0} = 0,34$ моль/л

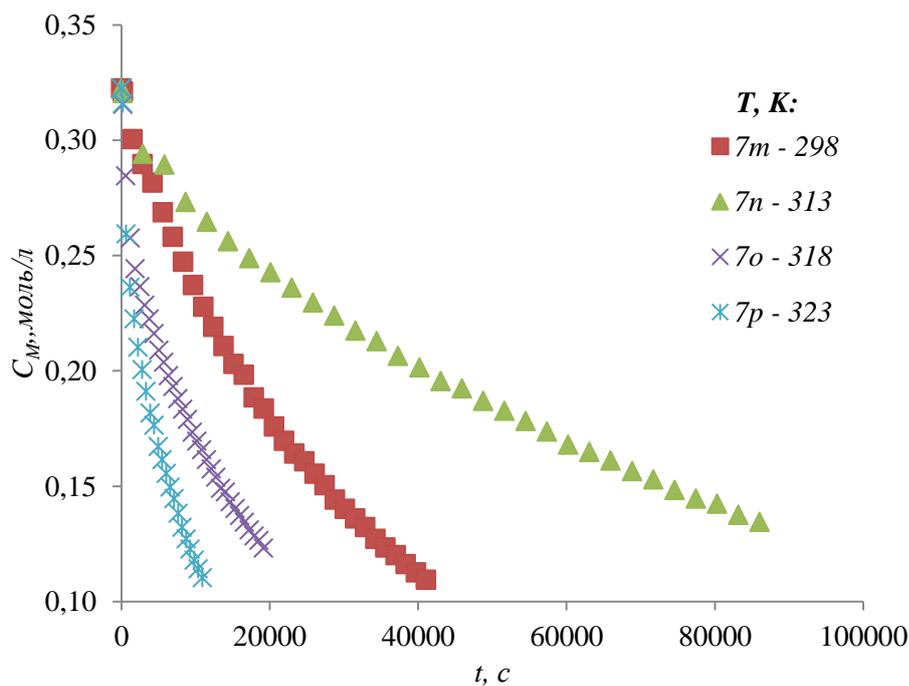


Рисунок 7 – Кинетические кривые полимеризации мономера **7** в присутствии катализатора **1** при различных температурах, $C_{K_0} = 0,017$ моль/л, $C_{M_0} = 0,34$ моль/л

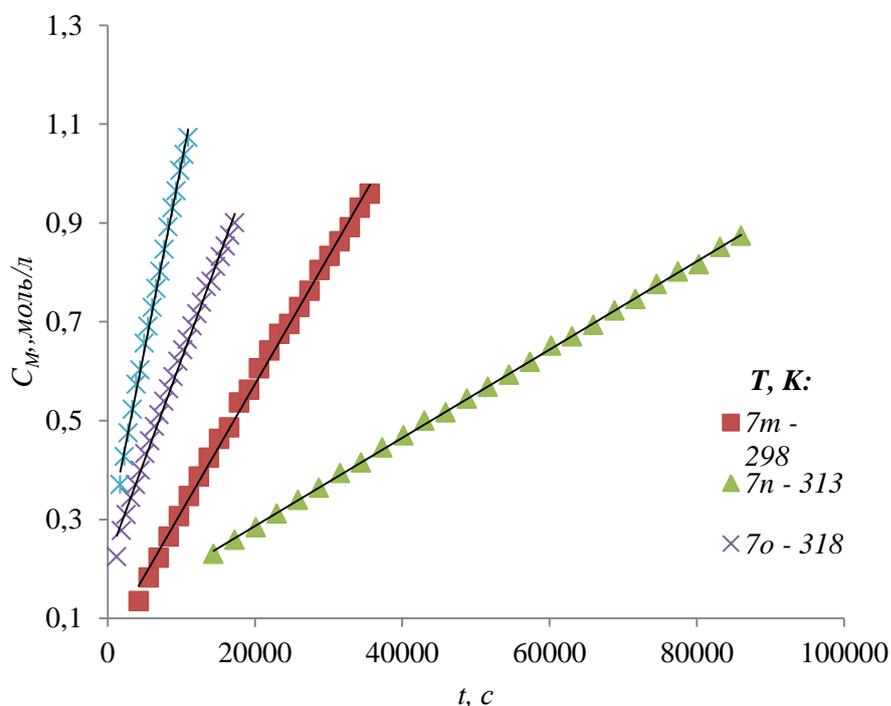


Рисунок 8 – Полулогарифмические зависимости полимеризации мономера **7** в присутствии катализатора **1** при различных температурах, $C_{K_0} = 0,017$ моль/л, $C_{M_0} = 0,34$ моль/л

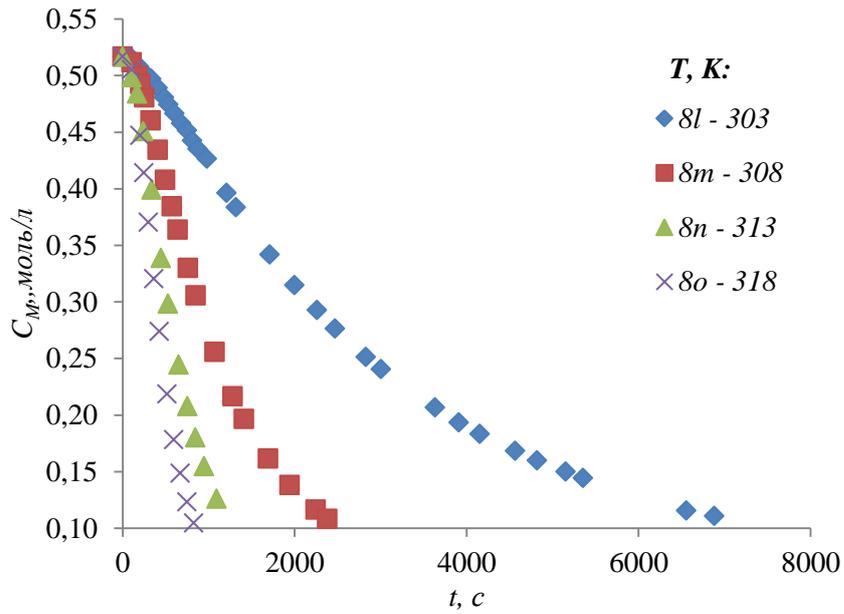


Рисунок 9 – Полулогарифмические зависимости полимеризации мономера **8** в присутствии катализатора **1** при различных температурах, $C_{K_0} = 0,048$ моль/л, $C_{M_0} = 0,34$ моль/л

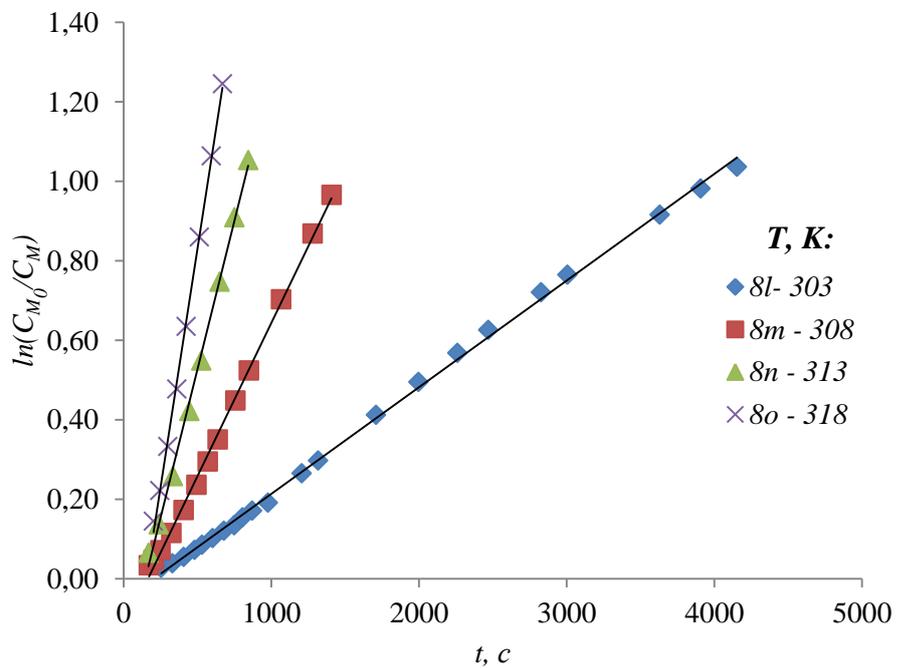


Рисунок 10 – Полулогарифмические зависимости полимеризации мономера **8** в присутствии катализатора **1** при различных температурах, $C_{K_0} = 0,048$ моль/л, $C_{M_0} = 0,34$ моль/л

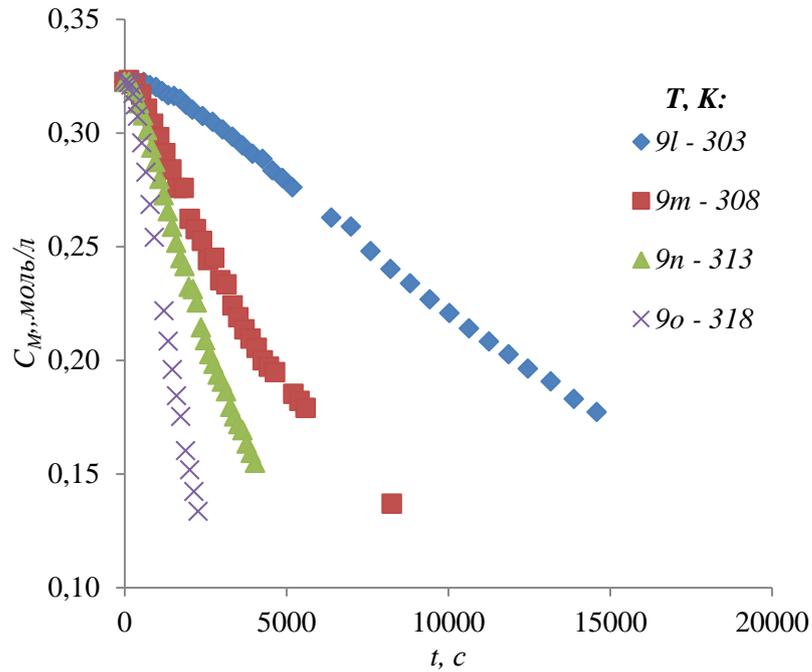


Рисунок 11 – Кинетические кривые полимеризации мономера **9** в присутствии катализатора **1** при различных температурах, $C_{K_0} = 0,017$ моль/л, $C_{M_0} = 0,32$ моль/л

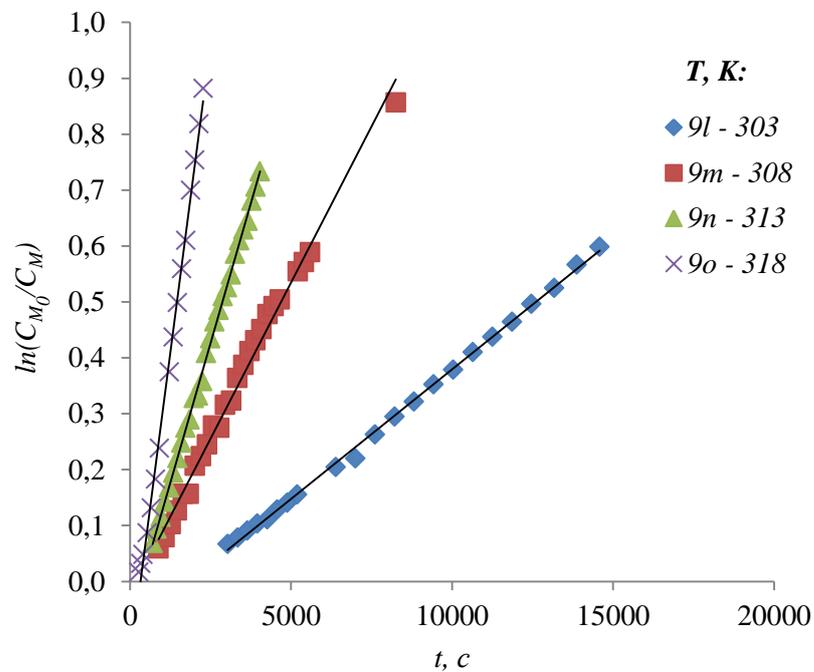


Рисунок 12 – Полулогарифмические зависимости полимеризации мономера **9** в присутствии катализатора **1** при различных температурах, $C_{K_0} = 0,017$ моль/л, $C_{M_0} = 0,32$ моль/л

Приложение В

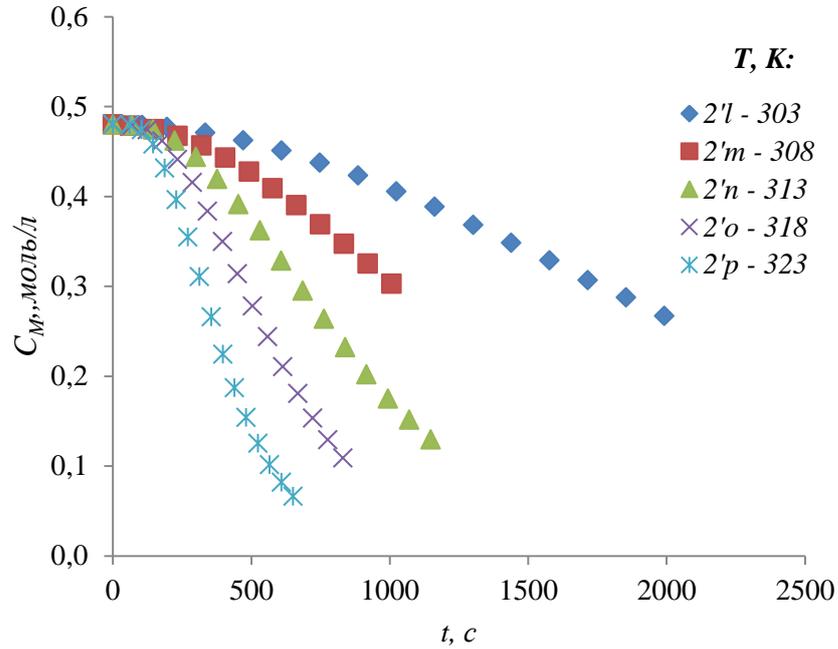


Рисунок 1 – Кинетические кривые полимеризации мономера **2** в присутствии катализатора **1** при различных температурах, $C_{K_0} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{M_0} = 0,48$ моль/л

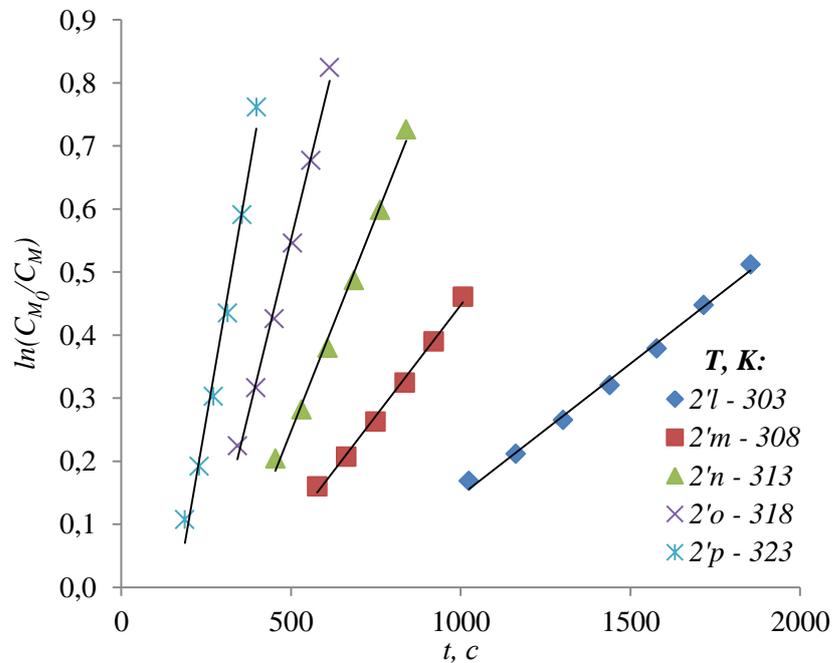


Рисунок 2 – Полулогарифмические зависимости полимеризации мономера **2** в присутствии катализатора **1** при различных температурах, $C_{K_0} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{M_0} = 0,48$ моль/л

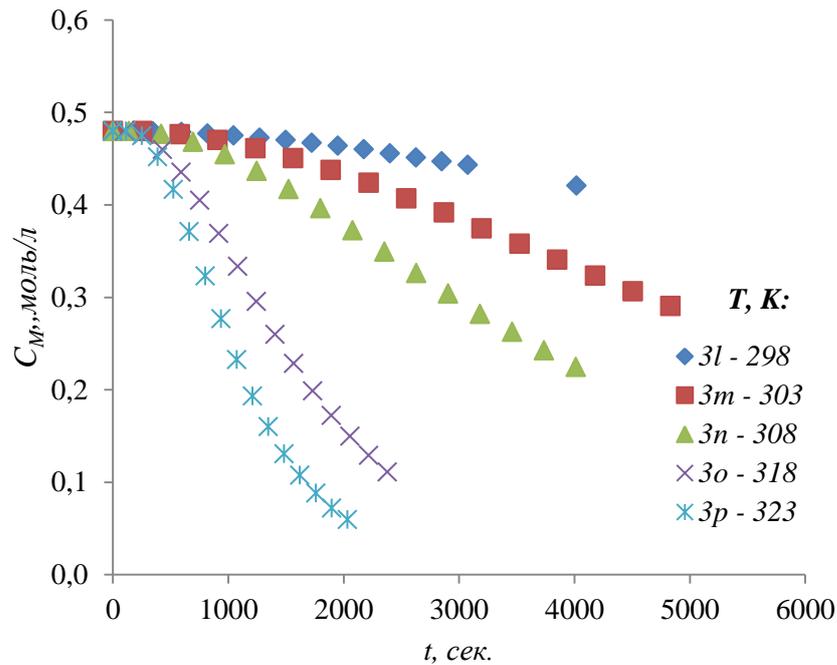


Рисунок 3 – Кинетические кривые полимеризации мономера **3** в присутствии катализатора **1** при различных температурах, $C_{K_0} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{M_0} = 0,48$ моль/л

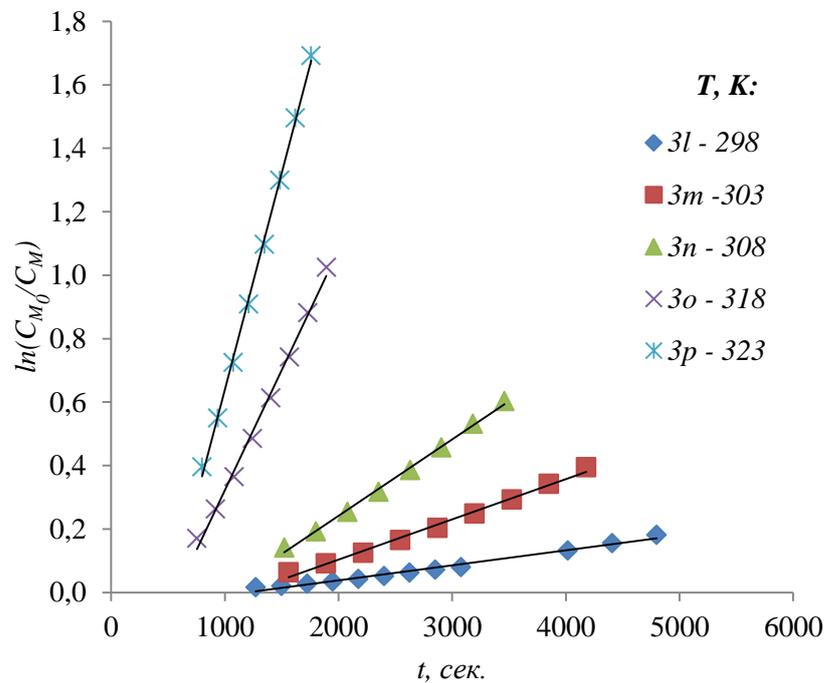


Рисунок 4 – Полулогарифмические зависимости полимеризации мономера **3** в присутствии катализатора **1** при различных температурах, $C_{K_0} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{M_0} = 0,48$ моль/л

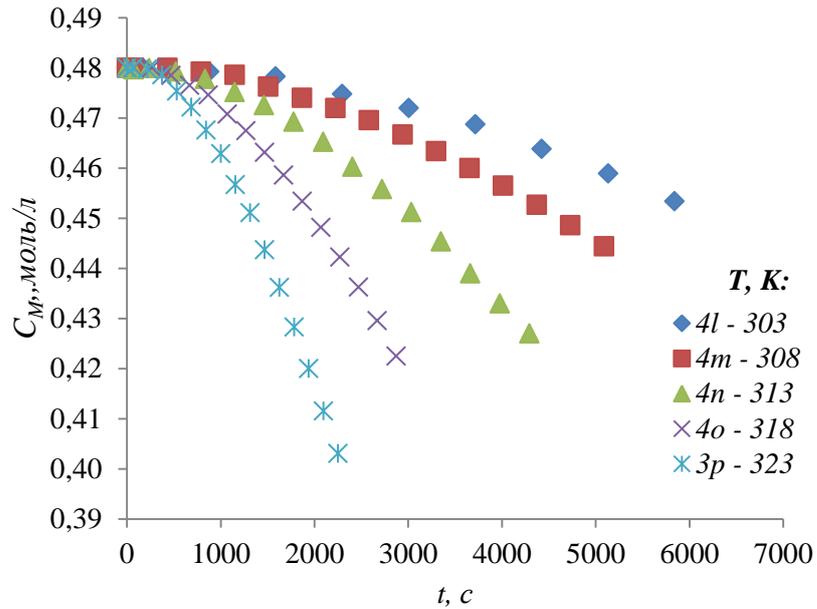


Рисунок 5 – Кинетические кривые полимеризации мономера **4** в присутствии катализатора **1** при различных температурах, $C_{K_0} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{M_0} = 0,48$ моль/л

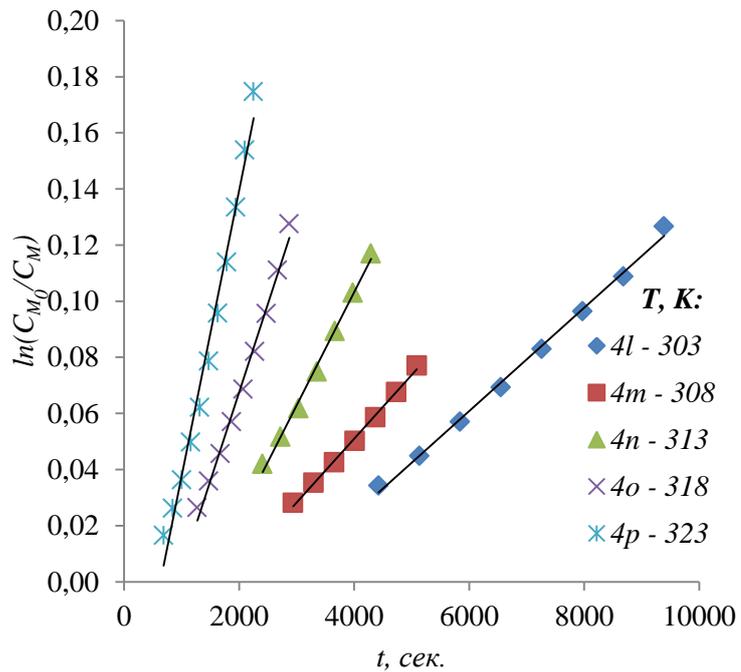


Рисунок 6 – Полулогарифмические зависимости полимеризации мономера **4** в присутствии катализатора **1** при различных температурах, $C_{K_0} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{M_0} = 0,48$ моль/л

Приложение Г

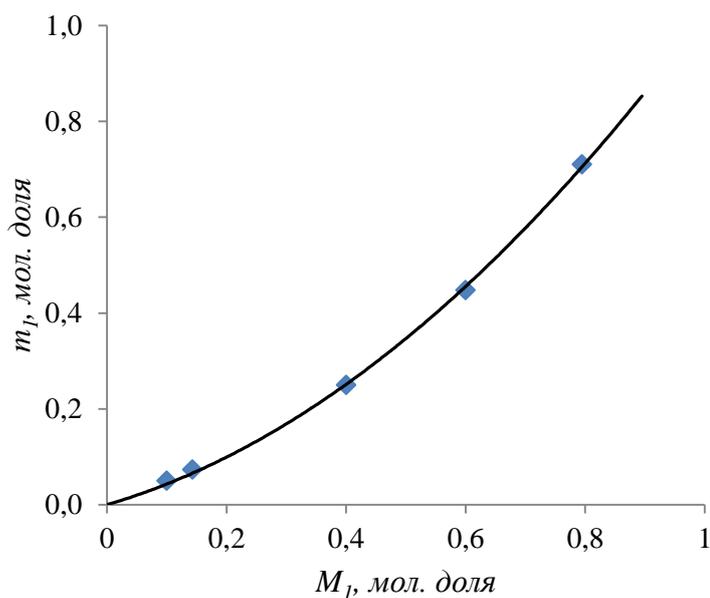


Рисунок 1 – График вхождения мономера **3** в сополимер в зависимости от его мольной доли в исходной смеси с мономером **2**

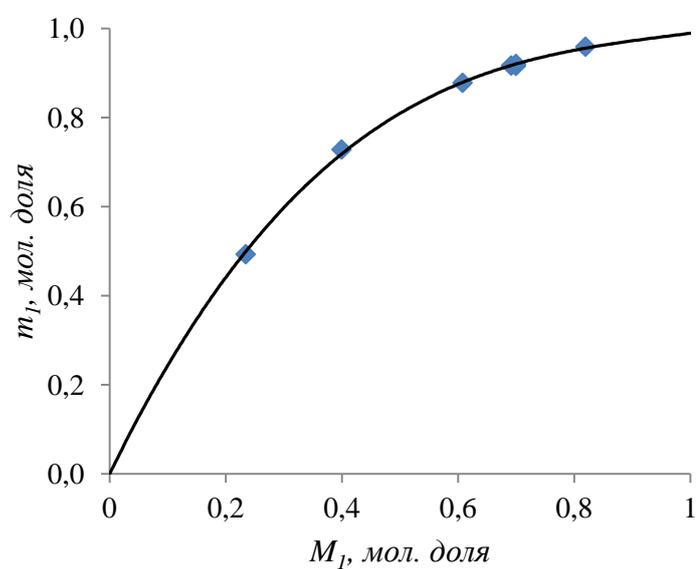


Рисунок 2 – График вхождения мономера **2** в сополимер в зависимости от его мольной доли в исходной смеси с мономером **4**

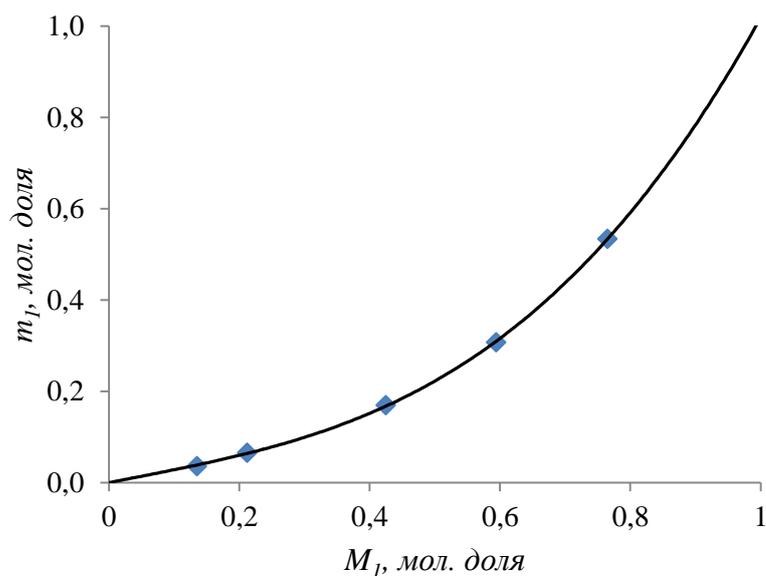


Рисунок 3 – График вхождения мономера **4** в сополимер в зависимости от его мольной доли в исходной смеси с мономером **3**

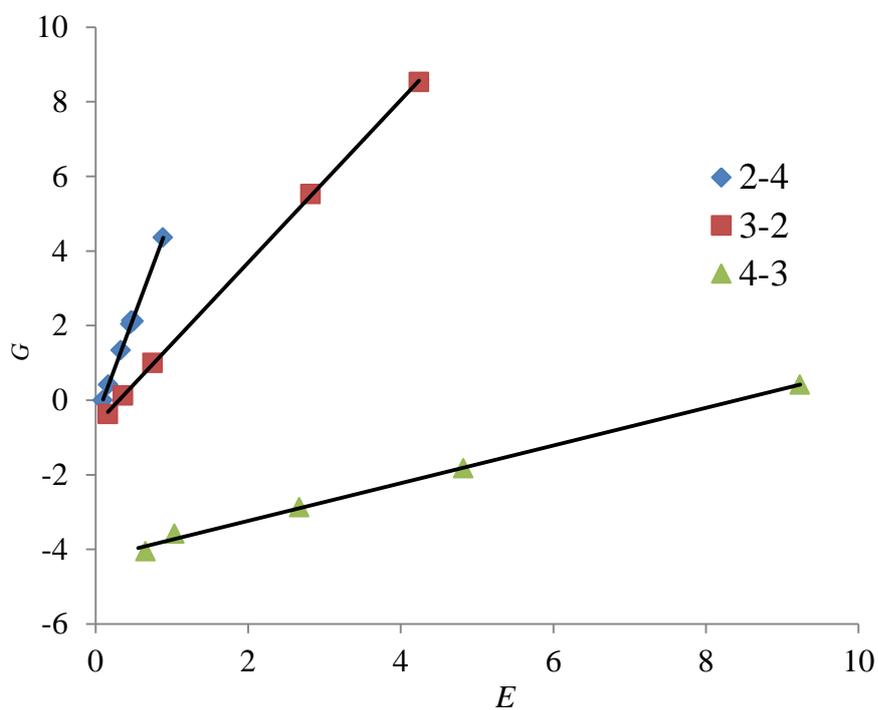


Рисунок 4 – Зависимости параметров уравнения Феймана-Росса G от E сополимеризации мономеров **2**, **3** и **4** в присутствии **1**, $C_{M_0} = 0,48$ моль/л, $C_{K_0} = 1,6 \cdot 10^{-4}$, температура - 30 °С

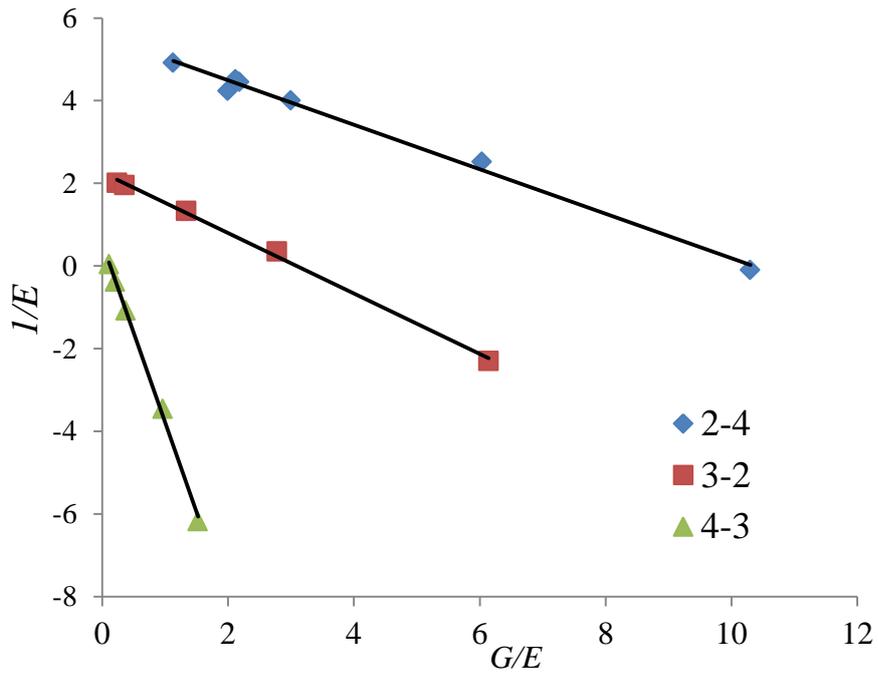


Рисунок 5 – Зависимости параметров уравнения Феймана-Росса 2 сополимеризации мономеров 2, 3 и 4 в присутствии 1, $C_{M_0} = 0,48$ моль/л, $C_{K_0} = 1,6 \cdot 10^{-4}$, температура - 30 °С

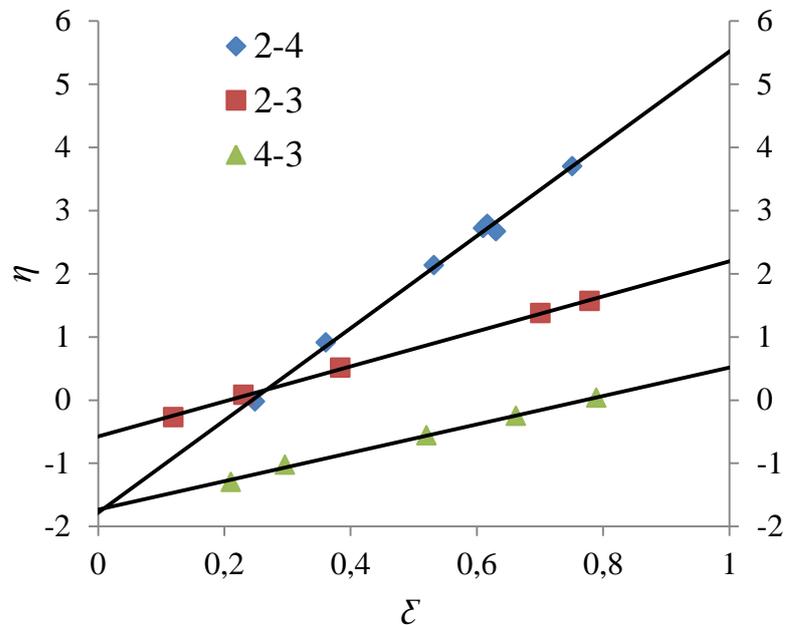


Рисунок 6 – Зависимости параметров уравнения Келена-Тюдеша сополимеризации мономеров 2, 3 и 4 в присутствии 1, $C_{M_0} = 0,48$ моль/л, $C_{K_0} = 1,6 \cdot 10^{-4}$, температура - 30 °С