

УДК 541(64+49):546.96

## РУТЕНИЙ-КАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ В СИНТЕЗЕ ПОЛИБУТАДИЕНА И ЕГО КРОСС-МЕТАТЕЗИСЕ С ПОЛИНОРБОРНЕНОМ

© 2019 г. А. А. Моронцев<sup>а</sup>, М. Л. Грингольц<sup>а,\*</sup>, М. П. Филатова<sup>а</sup>, А. С. Перегудов<sup>б</sup>, Т. Р. Акмалов<sup>б</sup>, С. М. Масоуд<sup>б</sup>, С. Н. Осипов<sup>б</sup>, Ю. И. Денисова<sup>а</sup>, Я. В. Кудрявцев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

<sup>б</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

\* e-mail: gringol@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 13.04.2019 г.

После доработки 30.04.2019 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Изучена активность ряда как известных, так и новых, недавно синтезированных Ru-карбеновых катализаторов, в метатезисной полимеризации 1,5-циклооктадиена и в межцепном кросс-метатезисе полученного полибутадиена с полинорборненом. В качестве катализаторов испытаны Ru-комплексы Граббса первого и второго поколения, Граббса–Ховейды второго поколения и их модифицированные аналоги с несимметричными фторсодержащими лигандами и ненасыщенными имидазолильными фрагментами. Показано, что на модифицированных и немодифицированных катализаторах второго поколения образуется частично кристаллический полибутадиен, в котором блоки с *транс*-связями C=C в ~4 раза длиннее блоков, содержащих *цис*-связи C=C. В присутствии катализаторов с более объемными лигандами длина *транс*-блоков меньше, а температура плавления полимера ниже. Проведено сравнение активности катализаторов методом ЯМР <sup>1</sup>H in situ мониторинга. Впервые путем кросс-метатезиса между полибутадиеном и полинорборненом синтезированы новые мультиблок-сополимеры норборнена и бутадиена. Наибольшая степень блочности сополимеров достигается на катализаторах Граббса и Граббса–Ховейды второго поколения. Построены ряды активности изученных катализаторов. Показано, что макромолекулярный кросс-метатезис протекает более активно в присутствии катализаторов с менее объемными лигандами.

DOI: 10.1134/S2308114719010138

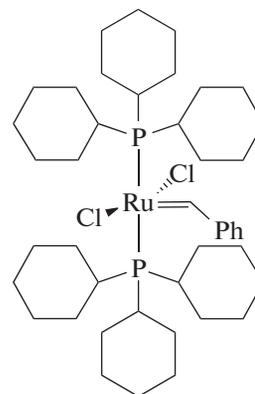
### ВВЕДЕНИЕ

Реакция метатезиса олефинов находит широкое применение в полимерном синтезе – от производства промышленных полинорборнена (Norsorex<sup>®</sup>), полидициклопентадиена (Telene<sup>®</sup>, Metton<sup>®</sup>, Pentam<sup>®</sup> и Proxima<sup>™</sup>), полиоктенамера (Vestamer<sup>®</sup>), их гидрированных аналогов (Zeopex<sup>®</sup>, Zeonol<sup>®</sup>, Arton<sup>®</sup>) [1–8] до синтеза макромолекул сложной структуры и архитектуры [9–11]. Значительные успехи в макромолекулярном дизайне были достигнуты после открытия Р. Шроком и Р. Граббсом высокоэффективных катализаторов – металлокарбеновых комплексов Mo, Ru, W, Re и т.д. [12–14]. Способность металлокарбеновых комплексов вести “живую” полимеризацию циклоолефинов превратило метатезисную полимеризацию с раскрытием цикла в эффективный инструмент синтеза макромолекул с контролируемой длиной и строением основной цепи, функциональными боковыми заместителями, а также

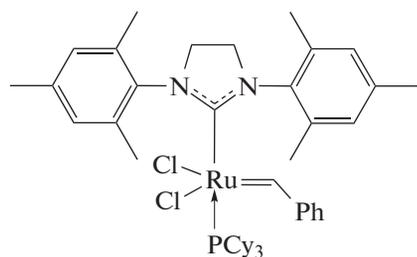
получения блок-, привитых- и других сополимеров сложной архитектуры. Разработаны методы синтеза биодеградируемых, биологически активных, биовозобновляемых, самозаживляемых, супрамолекулярных полимеров, телехеликов, функциональных и монолитных подложек, наночастиц и т.д. [1, 9, 10]. Развиваются подходы к постфункционализации метатезисных полимеров путем модификации двойных связей основной цепи, боковых и концевых групп [11, 15–29]. В последнее десятилетие появились публикации, посвященные реакции кросс-метатезиса между макромолекулами, являющейся по сути реакцией межцепного обмена между полимерами, содержащими двойные связи в основной цепи [30–36]. Ее исследования развиваются в направлении синтеза и изучения свойств новых статистических мультиблок-сополимеров. Помимо возможности получения сополимеров из гомополимеров, синтезированных по различным механизмам, макромолекулярный кросс-метатезис эффективен

в синтезе сополимеров мультиблочного строения, которые не могут быть получены из мономеров. Примером являются сополимеры высокоактивного норборнена с циклооктенем и его производными [36–42]. Настоящая работа, в которой изучается кросс-метатезис между полинорборненом и полибутадиеном, является продолжением исследований такого рода. Оба полимера производятся в промышленности и обладают целым рядом интересных свойств, которые могли бы быть объединены в мультиблок-сополимере. Синтез сополимеров норборнен (НБ)–1,4-бутадиен (БД) из мономеров по реакции кросс-метатезиса невозможен, поскольку БД не полимеризуется по схеме метатезиса. Статистические сополимеры НБ–БД, не имеющие тенденции к блочности, могут быть получены по реакции со-метатезиса норборнена и 1,5-циклооктадиена [43–47]. Синтез таких сополимеров из полинорборнена (ПНБ) и полибутадиена (ПБД) представляется более перспективным как для получения макромолекул блочного строения, так и с точки зрения доступности промышленных реагентов.

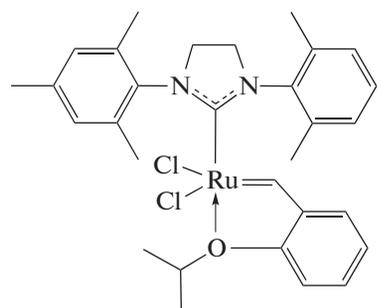
Ранее нами была изучена реакция макромолекулярного кросс-метатезиса на примере ПНБ и полиоктенамера на катализаторах Граббса [36–42]. Было показано, что сначала катализатор взаимодействует с гомополимерами с образованием активных центров реакции – полимерных Ru-карбеновых комплексов, которые затем ведут обмен фрагментами полимерных цепей между гомополимерами по схеме кросс-метатезиса. В результате взаимодействия катализатора с полимерами снижается средняя ММ цепей. Существует ряд факторов, способных препятствовать этому, но наибольший эффект оказывает уменьшение количества катализатора за счет увеличения его активности. В настоящей работе впервые изучена реакция кросс-метатезиса между ПНБ и ПБД под действием ряда известных, а также недавно синтезированных Ru-катализаторов метатезиса. Рутений-карбеновые катализаторы представляют особый интерес для химии высокомолекулярных соединений благодаря способности вести “живую” полимеризацию, толерантности к большинству функциональных групп, стабильности при хранении и в ходе превращений, высокой эффективности, возможности мониторинга активных центров реакции с помощью спектроскопических методов [10, 14]. В качестве катализаторов были выбраны коммерчески доступные Ru-карбеновые катализаторы Граббса первого (G-1)



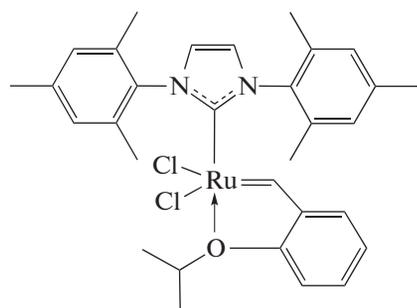
и второго поколения (G-2)



катализатор Граббса–Ховейды второго поколения (HG)



его аналог с ненасыщенным имидазолильным циклом (uHG)



а также ряд недавно синтезированных Ru-карбеновых комплексов с несимметричными фторсодержащими лигандами – производных G-2 и HG, продемонстрировавших высокую активность в реакции метатезиса [48, 49]. Катализаторы с несимметричными лигандами в последние годы привлекают внимание благодаря способности проявлять стереоселективность в реакции метатезиса олефинов, см. обзор [50] и ссылки в нем,

[51–53]. Кроме того, наличие объемной фторсодержащей группы в непосредственной близости к атому рутения способно обеспечить повышенную стабильность комплекса за счет экранирования металлоцентра от негативного воздействия окружающей среды [54]. Активность выбранных катализаторов изучена в синтезе ПБД метатезисной полимеризацией 1,5-циклооктадиена (ЦОД), а также в новой межцепной реакции ПНБ с ПБД.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Методы анализа

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  регистрировали для растворов полимеров и сополимеров в  $\text{CDCl}_3$  на спектрометре “BrukerAvance 600” с рабочей частотой 600.22 и 150.92 МГц соответственно. Химические сдвиги определяли относительно остаточного сигнала растворителя (7.28 м.д. для ПМП и 77.23 м.д. для ЯМР  $^{13}\text{C}$ ) и пересчитывали к тетраметилсилану. Спектры ЯМР для кинетических исследований регистрировали для растворов *цис,цис*-1,5-циклооктадиена в  $\text{CDCl}_3$  на ЯМР-спектрометре “Bruker MSL-300” с рабочей частотой по протонам 300 МГц. Химические сдвиги фиксировали относительно остаточных сигналов хлороформа.

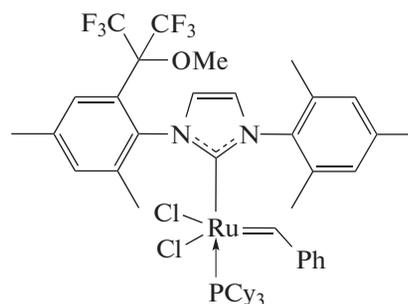
Калориметрические измерения проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC823e (“Mettler Toledo”) при скорости изменения температуры 20 град/мин до 200°C в атмосфере аргона (скорость потока газа 70 мл/мин), используя данные второго нагревания. Результаты измерений обрабатывали с помощью сервисной программы STARe, поставляемой в комплекте с прибором. Точность измерения температуры составляла  $\pm 0.3^\circ\text{C}$ , энтальпии  $\pm 1$  Дж/г.

Молекулярно-массовые характеристики определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе “Waters” с рефрактометрическим детектором и системой последовательно соединенных колонок WAT054460 (“Waters”) и G3000HHR (“TosohBiosep”) со сшитым ПС в качестве наполнителя. Элюентом служил ТГФ, скорость подачи 1 мл/мин, температура колонки 25°C, концентрация образца 1 мг/мл, объем пробы 100 мкл. Калибровку прибора выполняли по ПС-стандартам (“PolymerLabs”).

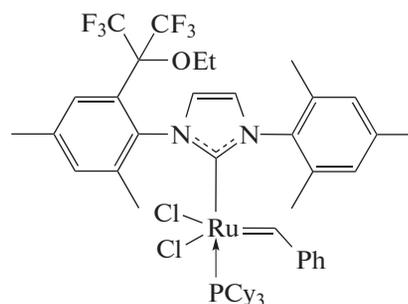
Все операции с соединениями, чувствительными к воздуху и влаге, проводили на стандартной вакуумной установке и линии Шленка в атмосфере аргона с использованием абсолютных растворителей.

### Материалы и методы синтеза

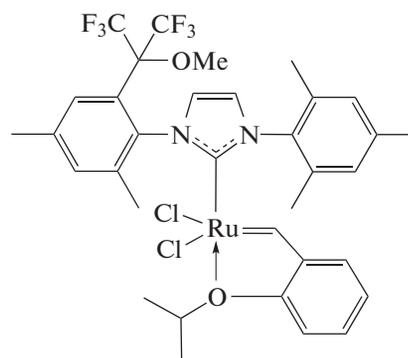
Хлороформ и хлористый метилен абсолютными кипятированием над гидридом кальция. Норборнен (“AcrosOrganics”) и *цис,цис*-1,5-циклооктадиен (“Sigma–Aldrich”) очищали кипячением над натрием. Абсолютные растворители и очищенные мономеры перегоняли и хранили в атмосфере аргона. Норборнен использовали в виде 3.15 М раствора в хлороформе, ТГФ (“х. ч.”) перегоняли над щелочью. Метиловый и этиловый спирты (“х. ч.”), ингибитор окисления 2,2'-метилен-*бис*-(6-*трет*-бутил-4-метилфенол), катализаторы Граббса первого  $(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  (“Sigma–Aldrich”) и второго поколений (“Sigma–Aldrich”) использовали без дополнительной очистки. По методикам, опубликованным в работе [48] и [49], синтезировали катализаторы с несимметричными лигандами G-2a, G-2b, HG-a, HG-b [48] и mHG [49]:



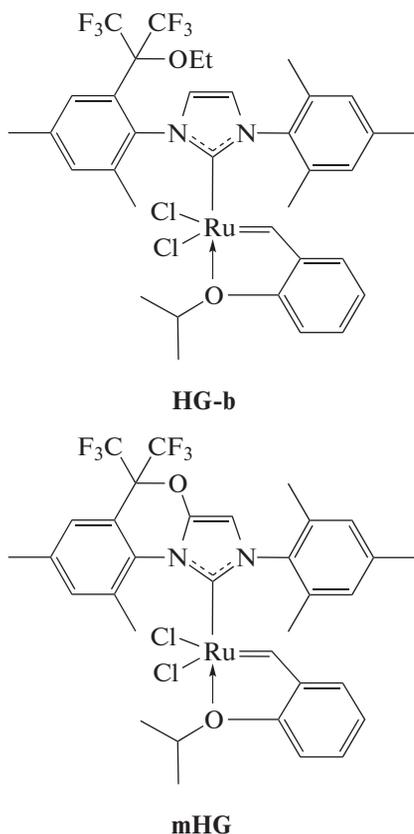
G-2a



G-2b



HG-a



**Синтез исходных гомополимеров.** Полинорборнен синтезировали метатезисной полимеризацией норборнена, как описано в работе [55]. Выход ПНБ составил 99%,  $M_w = 343 \times 10^3$ ,  $D = 2.0$ ,  $T_c = 39^\circ\text{C}$ , *транс* C=C – 80%.

Полибутadiен получали следующим образом. В двугорлом реакторе объемом 50 мл, снабженном магнитной мешалкой, в атмосфере аргона готовили раствор 1,5-циклооктадиена (1.60 мл, 1.41 г, 13.0 ммоль) в 1.43 мл хлористого метилена. Раствор трижды дегазировали, заполняли реактор аргоном и добавляли 0.0025 г (0.00294 ммоль) сухого катализатора. Через 5 мин раствор разогревался, начинал пузыриться, и возрастала вязкость. Через 3 ч реакцию останавливали введением 0.15 мл винилэтилового эфира и 0.045 мг ингибитора окисления, через 0.5 ч раствор разбавляли 22 мл хлороформа (“х. ч.”) и полимер осаждали в этаноле. Белый твердый полимер сушили в вакууме до постоянной массы. Получили 1.4 г (99%)

ПБД,  $M_w = 148 \times 10^3$ ,  $D = 1.6$ ,  $T_c = -96^\circ\text{C}$ ,  $T_{пл} = -15$  и  $+5^\circ\text{C}$ , *транс* C=C – 70%.

Перед реакцией межцепного кросс-метатезиса гомополимеры очищали от следов катализатора колоночной хроматографией на силикагеле (марка Silica 60, 0.04–0.063 мм, MACHEREY-NAGEL GmbH@Co, KG), элюент хлороформ.

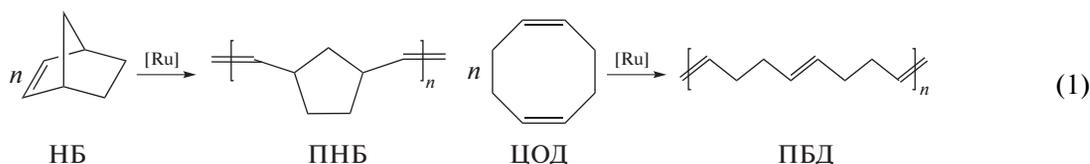
**Кросс-метатезис между ПНБ и ПБД.** В двугорлой колбе объемом 25 мл, оборудованной магнитной мешалкой, в атмосфере аргона растворяли 0.0645 г (0.686 ммоль в расчете на двойные связи) ПНБ и 0.0374 г (0.693 ммоль в расчете на двойные связи) ПБД в 0.82 мл абсолютного хлороформа в течение 1 суток. Раствор трижды дегазировали, реактор заполняли аргоном и вводили 0.11 мл (0.000514 ммоль) раствора катализатора в хлороформе с концентрацией 0.0045 моль/л. Через 24 ч реакцию останавливали добавлением 0.1 мл винилэтилового эфира, спустя 30 мин вводили 2.4 мг ингибитора окисления и 3.5 мл хлороформа (“х. ч.”). Сополимер высаживали в метанол и сушили в вакууме до постоянной массы. Получили 0.0919 г (90%) белого твердого сополимера.  $M_w = 165 \times 10^3$ ,  $D = 1.7$ ,  $L_{НБ} = 30.5$ ,  $L_{БД} = 25.0$ .

**ЯМР  $^1\text{H}$  in situ мониторинг кинетики полимеризации *цис,цис*-1,5-циклооктадиена.** Мономер ЦОД (0.46 ммоль) и 0.66 мл абсолютного d-хлороформа помещали в ЯМР-ампулу Янга. Смесь трижды дегазировали, используя методику замораживание–вакуумирование–оттаивание. К замороженной смеси добавляли 0.065 мл ( $5.8 \times 10^{-4}$  ммоль) отдельно приготовленного раствора катализатора с концентрацией 8.9 ммоль/л и 0.23 мл d-хлороформа (для полного перенесения раствора катализатора в ампулу). Перед съемкой смесь размораживали, перемешивали и немедленно помещали в ЯМР-спектрометр. Расход ЦОД определяли сравнением интегралов сигналов протонов мономера (2.37 м.д.) и полимера (2.08, 2.04 м.д.). Погрешность экспериментов составляла 10–15%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез гомополимеров полинорборнена и полибутadiена

Исходные гомополимеры были получены полимеризацией норборнена и 1,5-циклооктадиена по схеме метатезиса с раскрытием цикла:



В присутствии катализатора Граббса первого поколения (G-1) напряженные молекулы нор-

борнена полимеризуются с большой скоростью, образуя высокомолекулярный полимер. В отли-

**Таблица 1.** Полимеризация норборнена (опыт 1) и 1,5-циклооктадиена (опыты 2–9) по схеме метатезиса с раскрытием цикла на Ru-катализаторах ( $T = 25^\circ\text{C}$ , 3 ч)

Опыт, №	Катализатор	Мольное отношение [мономер] : [катализатор]	Выход, %	$M_w \times 10^{-3}$	$\bar{D}$	<i>Транс</i> C=C*, %	$L_{\text{цис}}$	$L_{\text{транс}}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
1	G-1	780	93	343	2.0	80	н/о	н/о	39	—
2	G-1	660	85	111	2.0	56	н/о	н/о	–102	—
3	G-2	4600	94	149	1.6	79	1.2	4.7	–92	11, 29
4	HG	4230	91	124	1.8	78	1.3	5.7	–93	37, 49
5	G-2a	4180	94	130	1.7	79	1.2	4.7	н/о	н/о
6	G-2b	4970	93	128	1.6	79	1.2	4.4	–93	23
7	mHG	3800	94	131	1.6	82	1.2	5.7	–88	18, 28, 38, 53
8	HG-a	4150	94	128	1.6	82	1.2	5.1	–92	25, 40
9	HG-b	3660	94	139	1.6	80	1.2	4.7	–89	13, 34

Примечание. н/о – не определяли.

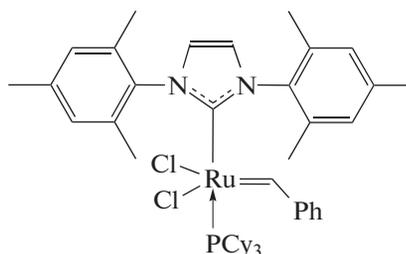
\*Определено методом ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

чие от норборнена 1,5-циклооктадиен менее активен в полимеризационном метатезисе с раскрытием цикла вследствие низкого напряжения цикла [1]. Изучено влияние типа катализаторов (G-1, G-2 и их модифицированных аналогов) на выход и характеристики получаемого ПБД (табл. 1). Обнаружено, что тип катализатора влияет на соотношение *цис/транс* двойных связей в ПБД и на его кристалличность. Так, в присутствии катализатора G-1 образуется аморфный ПБД с соотношением *цис/транс* двойных связей 44:56 (табл. 1, опыт 2), остальные испытанные катализаторы G-2 (опыт 3), катализаторы HG и модифицированные аналоги позволяют получать кристаллический ПБД с соотношением *цис/транс* двойных связей около 20 : 80 (опыты 4–9). При этом более активные G-2, HG и модифицированные катализаторы требуются в количестве в 6–7 раз меньше, чем G-1.

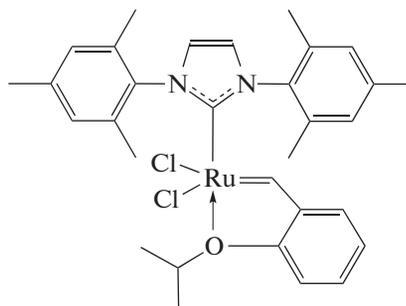
Отметим, что полученные результаты (табл. 1) не дают представления о сравнительной активности изученных катализаторов: выход, ММ, соотношение *цис/транс*-двойных связей в полимерных продуктах практически одинаковы для всех катализаторов, кроме G-1.

Сравнительная активность катализаторов была изучена путем ЯМР  $^1\text{H}$  in situ мониторинга степени превращения мономера ЦОД в ходе его полимеризации. Конверсию ЦОД определяли из интегралов сигналов аллильных протонов мономера (2.37 м.д.) и полимера (2.08, 2.04 м.д.). Полученные кинетические кривые представлены на рис. 1. Видно, что катализаторы G-2 и G-2a, G-2b и mHG близки по активности в полимеризации ЦОД, в то время как G-1 и HG-a менее активны. За исключением mHG модифицированные ката-

лизаторы в отличие от G-2 и HG содержат двойную связь в имидазольном кольце. Для выяснения ее роли мы изучили активность ненасыщенных **uG-2**

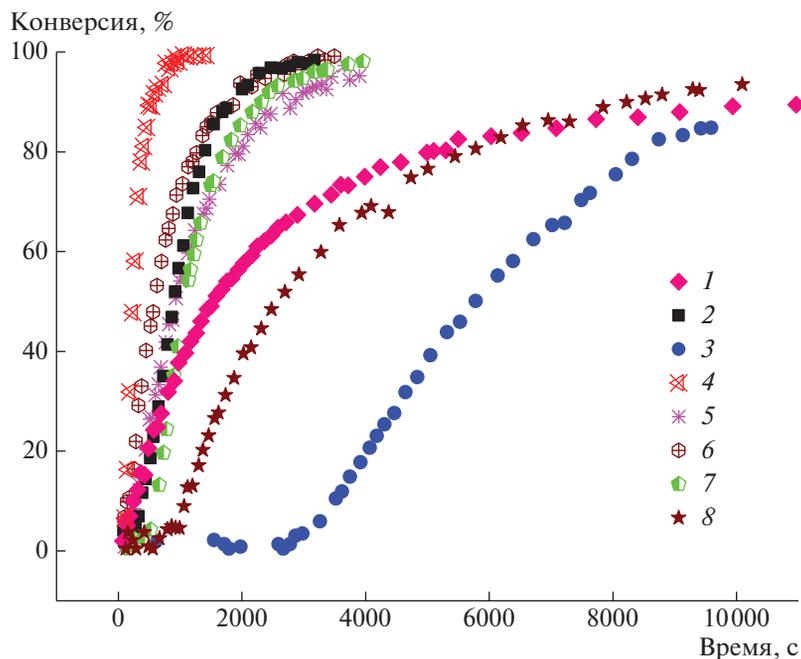


и **uHG**

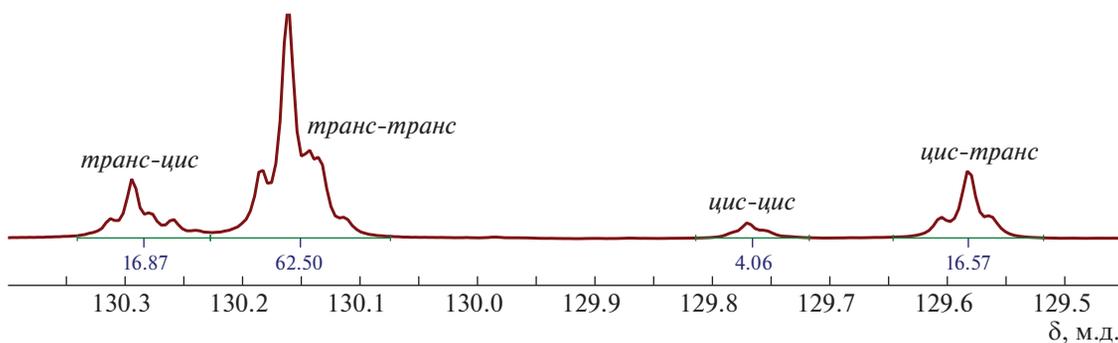


лизаторы в полимеризации ЦОД. Из рис. 1 следует, что в полимеризации ЦОД наименее активным среди всех катализаторов оказался uG-2, а наиболее активным uHG. Таким образом, в результате модификации фторсодержащими группами активность uHG несколько снижается, а uG-2 значительно повышается.

Интересные результаты получены при исследовании микроструктуры образцов ПБД, синтезированных на Ru-катализаторах (табл. 1, опыты 3–9). В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  полибутадиена хорошо разрешены сигналы диад *транс-цис*, *транс-транс*, *цис-*



**Рис. 1.** Кинетические кривые полимеризации *цис,цис*-1,5-циклооктадиена на Ru-катализаторах G-1 (1), G-2 (2), uG-2 (3), uHG (4), G-2a (5), G-2b (6), mHG (7), HG-a (8). Мольное соотношение ЦОД : катализатор = 850, [ЦОД] = 0.45–0.47 моль/л,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ .



**Рис. 2.** Область двойных связей спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  полибутадиена, синтезированного на G-2.

*цис, цис-транс*-двойных связей бутадиена (рис. 2). Это позволяет вычислить длину блоков из звеньев, содержащих *цис*- и *транс*-двойные связи.

$$L_{\text{цис}} = (I_{\text{цис-цис}} + I_{\text{цис-транс}}) / I_{\text{цис-транс}}$$

$$L_{\text{транс}} = (I_{\text{транс-транс}} + I_{\text{транс-цис}}) / I_{\text{транс-цис}}$$

где  $L_{\text{цис}}$  — длина блока *цис*-двойных связей,  $L_{\text{транс}}$  — длина блока *транс*-двойных связей,  $I_{\text{цис-цис}}$  — интегральная интенсивность сигналов атомов С *цис-цис*-двойных связей (129.8–129.7 м.д.),  $I_{\text{цис-транс}}$  — атомов С *цис-транс*-двойных связей (129.6–129.5 м.д.),  $I_{\text{транс-транс}}$  — атомов С *транс-транс*-двойных связей (130.3–130.2 м.д.),  $I_{\text{транс-цис}}$  — атомов С *транс-цис*-двойных связей (130.2–130.1 м.д.).

Все испытанные катализаторы формировали практически одинаковые короткие блоки *цис*-C=C в ПБД, средняя длина которых составляла 1.2–1.3 звена (табл. 1). Средняя длина блоков *транс*-C=C была в ~4 раза выше и варьировалась в интервале 4.4–5.7 в зависимости от типа катализатора. Так, в присутствии катализатора G-2 она равна 4.7 звена, а в присутствии HG — 5.7. Для катализаторов с несимметричными фторсодержащими лигандами — производными G-2 (G-2a и G-2b) в случае группы OMe в лиганде длина *транс*-блока была такой же, как для G-2 (табл. 1, опыты 3 и 5). Замена группы OMe на более объемную группу OEt (катализатор G-2b) привела к снижению длины *транс*-блока (табл. 1, опыт 6).

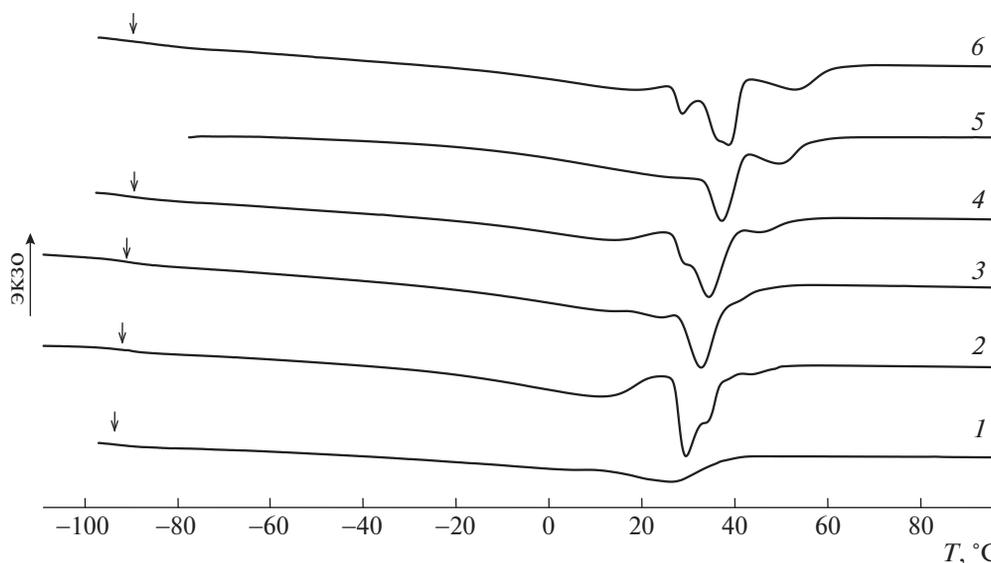


Рис. 3. Кривые ДСК полибутадиена, синтезированного на Ru-катализаторах G-2b (1), G-2 (2), HG-b (3), HG-a (4), HG (5) и mHG (6). Стрелками показана температура стеклования.

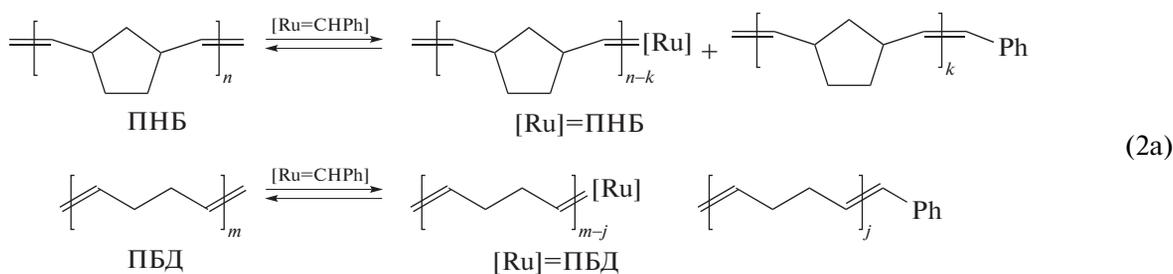
Для модифицированных катализаторов производных HG зависимость длины *транс*-блока в ПБД от строения лиганда более выражена. Введение в HG группы OMe, наряду с двумя трифторметильными (HG-a), приводит к снижению  $L_{транс}$  с 5.7 до 5.1 (опыт 8). Замена группы OMe на группу OEt уменьшает  $L_{транс}$  до 4.7 (опыт 9).

Указанные изменения длины *транс*-блоков сказываются на термических и кристаллических свойствах получаемых полимеров (табл. 1 и рис. 3). Так, ПБД с наименьшей средней длиной *транс*-блока в 4.4 звена (катализатор G-2b) имеет один пик плавления при  $T_{пл}$ , близкой к комнатной (табл. 1, опыт 6). С увеличением длины *транс*-блока до 4.7 для ПБД, синтезированных на различных катализаторах (G-2 и HG-b), появляется второй пик с более высокой  $T_{пл}$ , (табл. 1, опыты 3 и 9; рис. 3). При длине *транс*-блока до 5.1, значения обеих  $T_{пл}$  несколько возрастают (опыт 8), а на кривой ДСК для ПБД с наибольшей длиной *транс*-блока, равной 5.7 звеньев, появляется новый эндотермический пик с максимальной  $T_{пл} = 49–53^{\circ}\text{C}$  (табл. 1, опыт 7).

Таким образом, изменяя тип катализатора и структуру лиганда в Ru-катализаторах, можно регулировать кристаллические свойства ПБД.

*Макромолекулярный кросс-метатезис между ПНБ и ПБД*

Активность Ru-катализаторов была изучена в реакции макромолекулярного кросс-метатезиса между ПНБ и ПБД. Эксперименты проводили в хлороформе, обеспечивающем высокую концентрацию реагентов. К раствору гомополимеров добавляли раствор катализатора, после чего в течение 20–30 мин вязкость реакционной смеси снижалась. Как было показано нами ранее с помощью специальных кинетических исследований, на начальной стадии катализатор взаимодействует с двойными связями гомополимеров, “разрезая” их по механизму олефинового метатезиса с образованием фрагментов полимерных цепей с Ru-карбеном на конце, [Ru]=ПНБ и [Ru]=ПБД [39]:





**Таблица 2.** Кросс-метатезис между ПНБ и ПБД под действием различных Ru-карбеновых катализаторов и характеристики синтезированных мультиблок-сополимеров

Опыт, №	Катализатор	Выход МБС, %	$M_w \times 10^{-3}$	$\bar{D}$	$L_{\text{НБ}}$	$L_{\text{БД}}$	$\varphi^{**}$	Цис-С=C ПНБ, %	Цис-С=C ПБД, %
10*	G-1	87	88	1.6	23	23.0	0.09	14	19
11	G-2	91	200	1.7	2.3	2.3	0.87	30	20
12	HG	92	189	1.6	2.3	2.2	0.89	30	18
13	uHG	89	102	2.0	2.3	2.3	0.87	28	19
14	G-2a	84	149	1.7	24	21.0	0.09	19	19
15	G-2b	86	155	1.7	46	40.0	0.05	18	20
16	mHG	90	165	1.7	30	25.0	0.07	19	19
17	HG-a	84	159	1.7	32	30.0	0.06	19	18
18	HG-b	92	199	1.5	119	130.0	0.02	18	19

Примечание. Температура комнатная, 24 ч, мольное соотношение ПНБ : ПБД = 1 : 1, [полимеры] = 2 моль/л, мольное соотношение катализатор : полимеры = 1 : (2600–3000), растворитель  $\text{CHCl}_3$ ; исходный ПНБ:  $M_w = 343 \times 10^3$ ,  $\bar{D} = 2.0$ , цис = 20%; исходный ПБД:  $M_w = 129 \times 10^3$ ,  $\bar{D} = 1.5$ , цис = 19%.

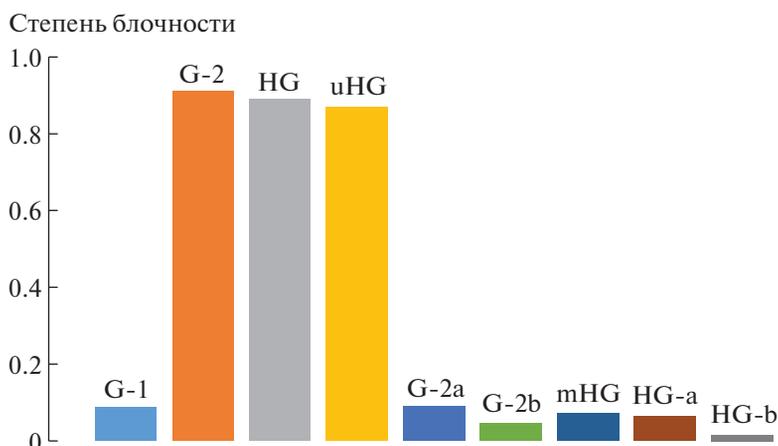
\* Мольное соотношение катализатор : полимеры = 1 : 440.

\*\* Степень блочности рассчитывали по формуле  $\varphi = 1/L_{\text{НБ}} + 1/L_{\text{БД}}$ .

обмене сегментами полимерных цепей. Разница в активности изученных катализаторов более наглядна при сравнении степени блочности МБС, определяемой как отношение доли гетеродиад к значению этой величины для полностью случайного сополимера того же состава (рис. 5). Меньшая активность модифицированных катализаторов может быть связана с большим объемом их лигандов, препятствующих взаимодействию катализатора с макромолекулами ПНБ и ПБД. На это также указывает наименьшая активность катализаторов G-2b и HG-b (рис. 5), содержащих самые объемные лиганды с группой OEt.

При рассмотрении поведения немодифицированных катализаторов (опыты 10–13) видно, что

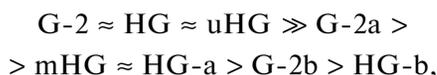
катализатор G-1 наименее активен в приведенном ряду (кросс-метатезис в его присутствии проводили при низком мольном соотношении G-1 : полимеры = 1 : 440 (опыт 10)). На катализаторах G-2 и HG молекулярная масса получаемых МБС выше, а на uHG – ниже, чем для остальных катализаторов (опыты 11–13). Это может свидетельствовать о различиях в скорости образования Ru-полимерных карбеновых комплексов (схема (2a)), в ходе которого происходит снижение ММ, в то время как собственно межцепной обмен на катализаторах Граббса второго поколения протекает очень эффективно (схема (2б)) [39], и синтезированные на катализаторах G-2, HG и



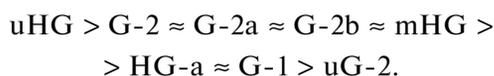
**Рис. 5.** Степень блочности мультиблок-сополимеров норборнена и бутадиена, синтезированных на различных Ru-катализаторах.

иНГ сополимеры по степени блочности близки к полностью случайным (рис. 5).

Необычным является увеличение до 30% доли *цис*-двойных связей в гомодиадах НБ–НБ на катализаторах Граббса (G-2, НГ и иНГ) (исходный ПНБ содержал 20% *цис*-С=C) (опыты 11–13). В кросс-метатезисе ПНБ с полиоктенамерами на катализаторе G-1 этот эффект не проявляется [36–42]. Возможно, катализаторы второго поколения более активно взаимодействуют с *транс* С=C связями полимерных цепей, что приводит к накоплению *цис* С=C связей. Таким образом, ряд активности изученных катализаторов в реакции макромолекулярного кросс-метатезиса ПНБ и ПБД выглядит следующим образом:



что существенно отличается от ряда активности катализаторов в метатезисной полимеризации ЦОД с раскрытием цикла:



### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучена активность ряда Ru-катализаторов Граббса и их аналогов с несимметричными фторсодержащими лигандами в реакции метатезисной полимеризации 1,5-циклооктадиена с раскрытием цикла и в кросс-метатезисе между полибутадиеном и полинорборненом. Показано, что поведение катализаторов существенно зависит от типа реагентов. В термодинамически выгодной реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла активность катализаторов различается незначительно. В кросс-метатезисе с участием макромолекул увеличение объема лигандов в Ru-катализаторах приводит к существенному снижению их активности. Обнаружено, что изменением лигандного окружения в катализаторах Граббса можно регулировать термические и кристаллические свойства полибутадиена, получаемого полимеризацией ЦОД. Отмечено изменение стереосостава гомодиад норборнена в синтезируемых мультитиблок-сополимерах.

Авторы выражают признательность Г.А. Шандриюку за проведение исследований методом ДСК и А. Шафигулиной – методом ГПХ.

Строение полученных соединений изучено с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН и Центра Коллективного пользования ИНХС РАН.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 17-03-00596) (Межцепной кросс-метатезис между ПНБ и ПБД).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivin K.J., Mol J.C.* Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. London: Acad. Press, 1997.
2. *Mol J.C.* // *J. Mol. Cat.* 2004. V. 213. P. 39.
3. *Claverie J.P., Soula R.* // *Prog. Polym. Sci.* 2003. V. 28. P. 619.
4. *Esteruelas M.A., González F., Herrero J., Lucio P., Oliván M., Ruiz-Labrador B.* // *Polym. Bull.* 2007. V. 58. P. 923.
5. *Xu J., Li A., Wang H., Shen Y.* // *Adv. Mech. Eng.* 2016. V. 8. P. 1.
6. *Slugovc C.* // *Olefin Metathesis: Theory and Practice* / Ed. by *K. Grela*. New Jersey: Wiley, 2014. P. 329.
7. *Erkeçoğlu S., Sezer A.D., Bucak S.* // *Smart Drug Delivery System* / Ed. by *A.D. Sezer*. InTechOpen, 2016. P. 396.
8. *Yamazaki M.* // *J. Mol. Cat. A.* 2004. V. 213. P. 81.
9. *Handbook of Metathesis* / Ed. by *R.H. Grubbs*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. V. 3. P. 419.
10. *Handbook of Metathesis* / Ed. by *R.H. Grubbs, E. Khosravi*. Weinheim: Wiley-VCH, 2015. V. 3. P. 424.
11. *Chen Y., Abdellatif M.M., Nomura K.* // *Tetrahedron.* 2018. V. 74. P. 619.
12. *Schrock R.R.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 3748.
13. *Grubbs R.H.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 3760.
14. *Ogba O.M., Warner N.C., O'Leary D.J., Grubbs R.H.* // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. P. 4510.
15. *Boaen N.K., Hillmyer M.A.* // *Chem. Soc. Rev.* 2005. V. 34. P. 267.
16. *Li Z.-L., Sun L., Ma J., Zen Z., Hong J.* // *Polymer.* 2016. V. 84. P. 336.
17. *Zhao Y., Zhang K.* // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. P. 4081.
18. *Dong Y., Matson J.B., Edgar K.J.* // *Biomacromolecules.* 2017. V. 18. P. 1661.
19. *Sinclair F., Alkattan M., Prunet J., Shaver M.P.* // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. P. 3385.
20. *Morrison S.D., Liskamp R.M.J., Prunet J.* // *Org. Lett.* 2018. V. 20. P. 2253.
21. *Lunn D.J., Discekici E.H., de Alaniz J.R., Gutekunst W.R., Hawker C.J.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2017. V. 55. P. 2903.
22. *Boyd T.J., Schrock R.R.* // *Macromolecules.* 1999. V. 32. P. 6608.
23. *Trupej N., Novak Z., Knez Ž., Slugovc C., Kovačič S.* // *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2017. V. 21. P. 336.
24. *Morontsev A.A., Gringolts M.L., Filatova M.P., Finkelshtein E.Sh.* // *Polymer Science B.* 2016. V. 58. № 6. P. 695.
25. *Berron B.J., Payne P.A., Jennings G.K.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. P. 7707.
26. *Arend van Hensbergen J., Burford R.P., Lowe A.B.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2013. V. 51. P. 487.
27. *Zhao Yu., Chen J., Zhu W., Zhang Ke.* // *Polymer.* 2015. V. 74. P. 16.
28. *Morontsev A.A., Zhigarev V.A., Nikiforov R.Yu., Belov N.A., Gringolts M.L., Finkelshtein E.Sh., Yampolskii Yu.P.* // *Eur. Polym. J.* 2018. V. 99. P. 340.

29. *Belov N.A., Gringolts M.L., Morontsev A.A., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P., Finkelshtein E.Sh.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 5. P. 560.
30. *Wagner N.L., Timmer F.J., Arriola D.J., Jueptner G., Landes B.G.* // Macromol. Rapid Commun. 2008. V. 29. P. 1438.
31. *Otsuka H., Muta T., Sakada M., Maeda T., Takahara A.* // Chem. Commun. 2009. P. 1073.
32. *Maeda T., Kamimura S., Ohishi T., Takahara A., Otsuka H.* // Polymer. 2014. V. 55. P. 6245.
33. *Ohishi T., Suyama K., Kamimura S., Sakada M., Imato K., Kawahara S., Takahara A., Otsuka H.* // Polymer. 2015. V. 78. P. 145.
34. *Radlauer M.R., Matta M.E., Hillmyer M.A.* // Polym. Chem. 2016. V. 7. P. 6269.
35. *Daniele S., Mariconda A., Guerra G., Longo P., Giannino L.* // Polymer. 2017. V. 130. P. 143.
36. *Gringolts M.L., Denisova Yu.I., Shandryuk G.A., Krentsel L.B., Litmanovich A.D., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 316.
37. *Denisova Yu.I., Gringolts M.L., Krentsel' L.B., Shandryuk G.A., Litmanovich A.D., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Ya.V.* // Polymer Science. B. 2016. V. 58. № 3. P. 292.
38. *Gringolts M.L., Denisova Y.I., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V.* // Beilstein J. Org. Chem. 2019. V. 15. P. 218.
39. *Denisova Yu.I., Gringolts M.L., Peregudov A.S., Krentsel L.B., Litmanovich E.A., Litmanovich A.D., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V.* // Beilstein J. Org. Chem. 2015. V. 11. P. 1796.
40. *Denisova Y.I., Gringolts M.L., Roenko A.V., Shandryuk G.A., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V.* // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 416.
41. *Shandryuk G.A., Denisova Y.I., Gringolts M.L., Krentsel L.B., Litmanovich A.D., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V.* // Eur. Polym. J. 2017. V. 86. P. 143.
42. *Denisova Yu.I., Gringolts M.L., Krentsel' L.B., Shandryuk G.A., Peregudov A.S., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Ya.V.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 4. P. 412.
43. *Greene R.M.E., Ivin K.J., Rooney J.J., Kress J., Osborn J.A.* // Makromol. Chem. 1988. V. 189. P. 2797.
44. *Stelzer F., Graiman Ch., Hummel K.* // Colloid Polym. Sci. 1982. V. 260. P. 829.
45. *Ivin K.J., Lapienisa G., Rooney J.J.* // Makromol. Chem. 1982. V. 183. P. 9.
46. *Cetinkaya S., Karabulut S., Imamoğlu Y.* // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. P. 467.
47. *Michel X., Fouquay S., Michaud G., Simon F., Brusson J.-M., Roquefort P., Aubry T., Carpentier J.-F., Guillaume S.M.* // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 1177.
48. *Akmalov T.R., Masoud S.M., Petropavlovskikh D.A., Zotov M.A., Nefedov S.E., Osipov S.N.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 609.
49. *Masoud S.M., Akmalov T.R., Palagin K.A., Dolgushin F.M., Nefedov S.E., Osipov S.N.* // Eur. J. Org. Chem. 2018. P. 5988.
50. *Paradiso V., Costabile Ch., Grisi F.* // Beilstein J. Org. Chem. 2018. V. 14. P. 3122.
51. *Van Veldhuizen J.J., Garber S.B., Kingsbury J.S., Hoveyda A.H.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 4954.
52. *Thomas R.M., Keitz B.K., Champagne T.M., Grubbs R.H.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 7490.
53. *Hartung J., Grubbs R.H.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 10183.
54. *Masoud S.M., Mailyan A.K., Dorcet V., Roisnel T., Digneuf P.H., Bruneau C., Osipov S.N.* // Organometallics. 2015. V. 34. P. 2305.
55. *Morontsev A.A., Denisova Yu.I., Gringolts M.L., Filatova M.P., Shandryuk G.A., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Ya.V.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 5. P. 688.