

А. Г. Гасанов (д.х.н., проф., зав. лаб.), И. Г. Аюбов (к.х.н., доц., в.н.с.), Ф. С. Гурбанова (м.н.с.)

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ НОРБОРНЕНА: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана, лаборатория «Циклоолефины»
AZ 1025, Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: ilg.ayyubov@mail.ru

A. G. Gasanov, I. H. Ayyubov, F. S. Qurbanova

POLYMERS BASED ON NORBORNENE: SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATION FIELDS

Institute of Petrochemical Processes of National Academy of Sciences of Azerbaijan
30, Khodjaly av., AZ 1025 Baku city; e-mail: ilg.ayyubov@mail.ru

Представлен обзор результатов научных исследований в области синтеза, изучения свойств и областей применения полимеров на основе норборнена и его разнофункциональных производных. Показано, что норборнен, будучи жестко конформационным бициклическим олефином, в молекуле которого имеется циклическое напряжение, является весьма реакционноспособным соединением и легко вступает в реакцию полимеризации по трем основным направлениям: метатезисная полимеризация с раскрытием цикла, виниловая (аддитивная) и катионная (радикальная) полимеризация. Протекание реакции полимеризации норборнена и его замещенных производных определяется условиями проведения процесса, природой субстратов, а также типом используемого катализатора.

Ключевые слова: аддитивная полимеризация; виниловая полимеризация; изомеризационная полимеризация; катализаторы Граббса; метатезисная полимеризация; мономеры норборнена; полинорборнены; полидисперсность; термостойкие и термореактивные полимеры.

An overview of the results of scientific research in the field of synthesis, study of the properties and fields of application of polymers based on norbornene and its multifunctional derivatives is presented. It has been shown that norbornene, being a rigidly conformational bicyclic olefin with a cyclic stress in its molecule, is a highly reactive compound and easily enters into a polymerization reaction capable of proceeding in three main directions: metathesis polymerization with ring opening, vinyl (additive) and cationic (radical) polymerization. The course of the polymerization of norbornene and its substituted derivatives is determined by the process conditions, the nature of the substrates, and the type of catalyst used.

Key words: additive polymerization; vinyl polymerization; isomerization polymerization; Grubbs catalysts; metathesis polymerization; norbornene monomers; polynorbornene; polydispersity; heat-resistant and thermosetting polymers.

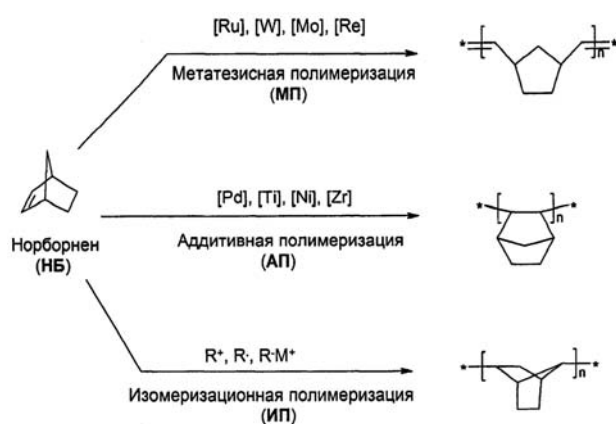
Норборнен (бицикло[2.2.1]-гептен) представляет собой бициклический олефин, обладающий высоким циклическим конформационным напряжением, вследствие чего его двойная связь является весьма реакционноспособной. Норборнен находит широкое применение в различных областях, в частности, в синтезе фармакофорных соединений, специальных ароматизаторов, пестицидов и др. Наиболее важной областью его применения является использование бицикло(2.2.1)-гептена в реакци-

ях полимеризации для синтеза различных функционализированных полимеров и сополимеров.

Норборнен легко вступает в реакцию полимеризации, которая может протекать по трем основным направлениям:

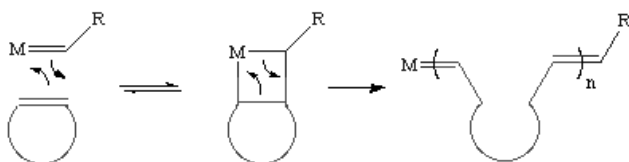
1. Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP).
2. Виниловая (аддитивная) полимеризация.
3. Изомеризационная (катионная, радикальная) полимеризация.

Дата поступления 01.03.21

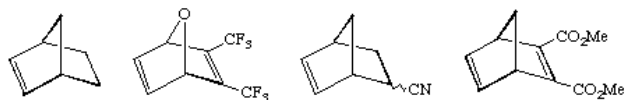


Протекание полимеризации по одному из указанных маршрутов определяется условиями ее проведения и типом используемого катализатора.

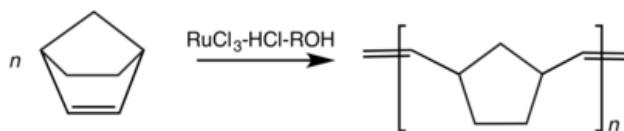
Одним из основных типов полимеризации норборнена и его производных является метатезисная полимеризация с раскрытием цикла. Механизм этой полимеризации можно представить следующей схемой:



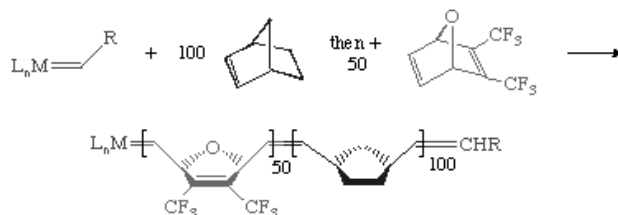
Как видно из схемы, механизм этой полимеризации соответствует механизму реакции метатезиса олефинов и также протекает в присутствии алкилиденных катализаторов. Есть некоторые особенности этого типа полимеризации норборнена. Во-первых, образующийся в ходе полимеризации новый олефин остается присоединенным к катализатору как часть растущей полимерной цепи. Еще одним отличием этой реакции является то, что в этой реакции движущей силой процесса является снятие напряженности цикла, вследствие чего он является, по-существу необратимым. Такие олефины, как циклогексены или бензол, имеют небольшую кольцевую деформацию или не имеют ее и не могут быть полимеризованы, потому что нет термодинамического предпочтения полимера по сравнению с мономером. Напряженные циклические олефины, такие как норборнен и др., имеют достаточную кольцевую деформацию, чтобы сделать этот процесс возможным.



Полимеры, полученные в реакции ROMP, обычно имеют очень узкий диапазон молекулярных масс, чего очень трудно достичь стандартными методами полимеризации, такими как свободнорадикальная полимеризация. Полидисперсность (средневзвешенная молекулярная масса, разделенная на среднечисловую молекулярную массу) обычно находится в диапазоне от 1.03 до 1.10. Эти молекулярно-массовые распределения настолько узкие, что полимеры называют монодисперсными.



Еще одной важной особенностью этого механизма является то, что системы ROMP обычно являются живыми катализаторами полимеризации. Например, можно полимеризовать 100 эквивалентов норборнена, а затем добавить второй мономер после того, как будет израсходован первый. Таким образом, ROMP — это превосходный метод изготовления диблочных и триблочных сополимеров, который позволяет изменять свойства получаемого материала.



Такие методы возможны только в том случае, если соотношение инициации и развития цепи идеально сбалансировано. Поэтому, в частности, для функционализированных мономеров необходимо испытывать несколько различных катализаторов, растворителей, концентраций, температур и др. для достижения наилучших результатов.

Процесс ROMP также ценен тем, что образуется обычный полимер с регулярным количеством двойных связей. Полученный продукт может быть подвергнут частичному или полному гидрированию или может быть функционализирован в более сложные соединения. Наиболее распространенный гомогенный катализатор ROMP также изучен лучше всего. В частности, катализатор Граббса третьего поколения (известный как G3) имеет отличную устойчивость к функциональным группам, стабильность на воздухе и высокую скорость иницирования и распространения. Высокая ско-

рость инициирования G3 приводит к живой полимеризации с узкими дисперсиями полимера по молекулярной массе. Обычно реакции ROMP гасят этилвиниловым эфиром для образования свободной полимерной цепи и неактивного карбенового комплекса катализатора.

В представленном обзоре обобщены результаты исследований в области получения норборненсодержащих полимеров и сополимеров, изучения их свойств и областей применения, осуществленных в последние годы.

1. Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла

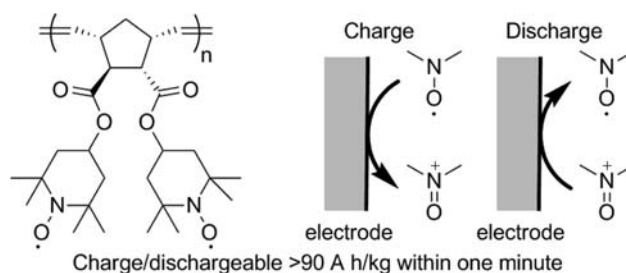
В работе ¹ описан синтез и исследованы гребнеобразные полинорборнены, содержащие боковые стержневые арамидные группы, представляющие собой длинноцепочечный синтетический полиамид, в котором более 85% амидных связей непосредственно прикреплены к двум ароматическим кольцам. Мономеры сополимеризовали в различных соотношениях, и влияние состава на свойства материала исследовали с помощью современных методов анализа. Авторы показывают, что температура стеклования полимера увеличивается пропорционально концентрации водородно-связывающего мономера.

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP) была использована для синтеза серии полинорборнендикарбоксимидов с донорно-акцепторными группами ², исследованы их фотофизические и термические свойства. Авторы отмечают, что все полученные полимеры обладают высокой термической стабильностью (температура разложения более 400 °C) и проявляют различный цвет при флуоресценции (пурпурно-синий (418 нм), зеленовато-синий (489 нм), зеленый (515 нм), и оранжево-желтый (594 нм)).

В работе ³ сообщается о ROMP новых структурных изомеров на основе норборнендикарбоксимидов, несущих трифторметильные фрагменты. Обнаружено, что фрагмент CF₃, присоединенный к *орто*-положению ароматического кольца, увеличивает термические и механические свойства полимера, тогда как мета-замещение имеет противоположный эффект. Показано, что полимеры *орто*-замещенными заместителями увеличивают проницаемость полимерных мембран, используемых для разделения смеси водород/пропилен.

В работах ^{4,5} ТЕМПО-содержащие мономеры (ТЕМПО = 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-окси) были синтезированы и полимеризованы с помощью ROMP с использованием рутений-карбенового катализатора и образова-

нием соответствующих полимеров с различными выходами. Отмечено, что полученные полимеры были термически стабильными до 240 °C на воздухе. Исследована зарядно-разрядная емкость ячеек из синтезированных полинорборненов и показана возможность их очень быстрой зарядки (в течение 1 мин). Элементы, использующие настоящие полимеры в качестве катодно-активных материалов, продемонстрировали превосходный срок службы; например, их разрядные емкости показали снижение не более чем на 10% даже после 400 циклов.



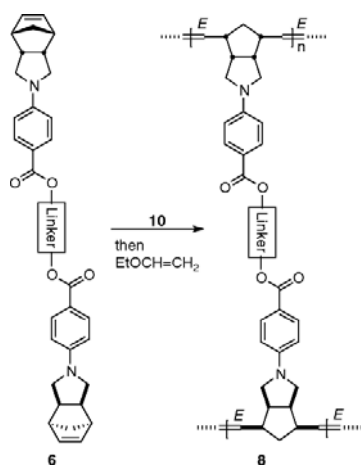
В аналогичной работе ⁶ серия (ТЕМПО)-содержащих дикарбоксимидных норборненовых мономеров была синтезирована и полимеризована с ROMP с использованием катализатора Граббса 3-го поколения. Авторы сообщают, что полученные ТЕМПО-содержащие полинорборнены показали свою эффективность в качестве стабилизирующих агентов в полипропилене при измерении температуры начала окисления.

На основе ROMP синтезирован новый норборнендикарбоксимид, представляющий боковой карбазольный фрагмент, связанный *n*-метилбензиловым спейсером с использованием катализатора Граббса 3-го поколения ⁷. Полученные полимеры оказались стереорегулярными и аморфными. Авторы отмечают, что образцы как растворов, так и пленок полученных полимеров демонстрируют только флуоресценцию карбазола с «нормальной структурой», в то время как образование эксимеров в результате перекрытия карбазольных групп не обнаруживается.

В работе ⁸ методом ROMP осуществлен синтез мономеров N-4-фторфенил-эндо-норборнен-5,6-дикарбоксимида и N-2,2,6,6-тетраметилпиперидил-эндо-норборнен-5,6-дикарбоксимида с использованием рутениевого алкилиденевого катализатора второго поколения. Показано, что полученный полимер, несущий пиперидильный фрагмент, показал самые высокие T_g и T_d по сравнению с полимерами, содержащими фторарильные фрагмен-

ты. Кроме того, термостойкость полимера с фторфенильным фрагментом усиливается после гидрирования в присутствии катализатора Уилкинсона — $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ трис-(трифенилфосфин)родийхлорида.

Рассмотрены недавние достижения в использовании жесткого полинорборнена в качестве матрицы для синтеза различных полимеров с четко определенной степенью полимеризации и узкой полидисперсностью⁹. Показано, что полинорборненовые матрицы, содержащие конденсированные N-арилпирролиденовые подвески, синтезируются катализируемой рутением или молибденом ROMP соответствующих мономеров.



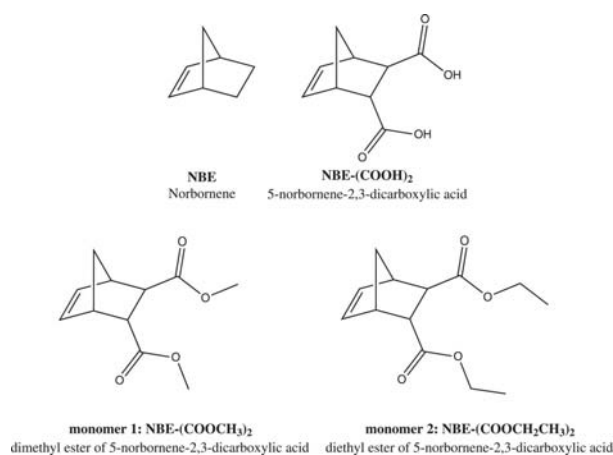
Отмечено¹⁰, что полинорборнены, полученные методом «живой» и «контролируемой» ROMP, возникли как новый класс полимерных носителей, чувствительный к стимулам. Авторы сообщают о новом амфифильном диблочном полинорборнене, содержащем активные бензальдегидные звенья, который продемонстрировал хорошую способность конъюгировать с аминокислотными молекулами, в частности с доксорубицином. Превосходная биологическая безопасность полученного полимера была дополнительно продемонстрирована результатами как оценки токсичности *in vitro* для клеток фибробластов мыши (клетки L-929), так и оценки *in vivo* острой токсичности для развития и гибели клеток у эмбрионов рыбок данио. Авторы заключают, что синтезированный продукт на основе полинорборнена обладает большим потенциалом применения в качестве биосовместимого полимерного носителя и может быть использован для изготовления различных pH-чувствительных конъюгатов¹⁰.

Показано, что текущий интерес к стратегиям диспергирования наполнителей из наночастиц стимулирует исследования ковалентно

прикрепленных полимерных щеток¹¹. Основная потребность в этих «волосатых наночастицах» — это тестирование и разработка новых технологий на основе норборненсодержащих полимерных нанокомпозитов. С этой целью авторы приготовили полинорборненсодержащие нанокомпозиты с ковалентно связанными цепями на природном шаблоне из монтмориллонитовой глины с помощью метода ROMP. Нанокомпозиты были охарактеризованы с точки зрения состава полимер:глина и различных параметров архитектуры цепей, таких как молекулярная масса, индекс полидисперсности и плотность прививки.

Предложены варианты осуществления сшитого гомополимера алкоксисилилполинорборнена и способы его получения, включающего полимеризацию ROMP норборненового мономера, инициированного золь-гельным сшиванием в условиях окружающей среды или в условиях кислотного катализа¹².

Сложные диэфиры норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты были синтезированы методом одnoreакторного синтеза на основе 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты и метанола и этанола с получением новых мономеров соответственно, диметилового и диэтилового эфиров эндиновой кислоты. Норборнен сополимеризовали с этими мономерами в различных пропорциях посредством ROMP в присутствии катализатора Граббса 1-го поколения. Результаты показывают, что удлинение алкильной группы влияет на процесс сополимеризации. При той же пропорции сомономера выход уменьшается, как функция удлинения алкильной группы¹³.



Гидрированный полинорборнен (h-PN), синтезированный полимеризацией ROMP демонстрирует термообратимое изменение кристаллического полиморфа при температуре стеклования ниже его температуры плавления¹⁴.

Авторы отмечают, что различные пути гидрирования приводят к образованию hPN с различной степенью эпимеризации циклопентилового кольца (от *цис*- до *транс*-); эти эпимеризованные единицы включены в кристаллы hPN. Отмечено, что устойчивость вращательного упорядоченного полиморфа hPN уменьшается с увеличением эпимеризации, что отражается в снижении температуры стеклования со 134 до 92 °C при 22% эпимеризации.

Перекрестный метатезис полинорборнена и полиоктенамера в *d*-хлороформе, опосредованный катализатором Граббса 1-го поколения $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$, осуществлен путем мониторинга кинетики превращения карбена и эволюции диадного состава полимерных цепей *in situ* методом ^1H и ^{13}C спектроскопии ЯМР. В целом исследуемый процесс можно рассматривать как новый путь к ненасыщенным многоблочным статистическим сополимерам. Их структуру можно регулировать количеством катализатора, составом смеси и временем реакции ¹⁵.

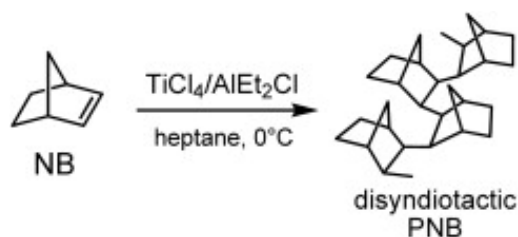
В работе ¹⁶ сополимеризацию пропена с норборненом проводили с использованием синдиотактического металлоценового катализатора при низких начальных концентрациях сомономера для разного времени полимеризации. Показано, что при более длительном времени реакции молекулярная масса увеличивалась со временем, однако живая полимеризация исключалась, поскольку полидисперсность составляла около 10%. Авторы также отмечают, что полученные сополимеры имели низкую кристалличность или были полностью аморфными.

Описаны синтез, рентгеновская структура, электрохимические и фотофизические характеристики дииминового комплекса рутения и показана возможность его использования в реакциях ROMP с участием норборненосодержащих полимеров ¹⁷.

В работе ¹⁸ полимеризацию норборнена проводили с трибензилоксидом моноциклопентадиенилтитана, активированным метилалюмоксаном (MAO). Показано, что данный катализатор дает чистый полимер винилового типа при температуре ниже 80 °C и соответствующих концентрациях MAO. Однако при более высоких температурах или высоких концентрациях MAO часть частиц титана подвергалась пиролизу с образованием алкилиденового соединения, которое катализирует полимеризацию ROMP. В результате в условиях реакции получали полимеры винилового типа и полимеры с раскрытием кольца.

Ряд различных стерически затрудненных комплексов никеля (II), содержащих 2,6-бис-(имино)пиридиновые лиганды, были синтезированы и охарактеризованы в работе ¹⁹. Показано, что все комплексы никеля проявляют высокую каталитическую активность в отношении полимеризации норборнена в присутствии сокатализатора MAO, хотя и низкую активность в отношении олигомеризации и полимеризации этилена. Исследовано влияние соотношения Al/Ni, галогена, концентрации мономера, температуры и времени реакции на активность катализатора полимеризации норборнена и микроструктуру полимера.

В работе ²⁰ норборнен был полимеризован в присутствии катализатора $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Me}, i\text{-Bu}$) при различных мольных соотношениях мономер/ TiCl_4 . Показано, что продукты, полученные при низком соотношении (примерно от 5 до 12), представляют собой смесь олигомеров, из которой можно выделить кристаллический гептамер, имеющий 2,3-экзо-дисиндиотактическую структуру. Продукты, полученные при более высоком соотношении мономер/ TiCl_4 , имеют более высокую молекулярную массу (примерно до 5000 для растворимых продуктов) и состоят из аморфных и кристаллических полимеров.



2. Виниловая (аддитивная) полимеризация

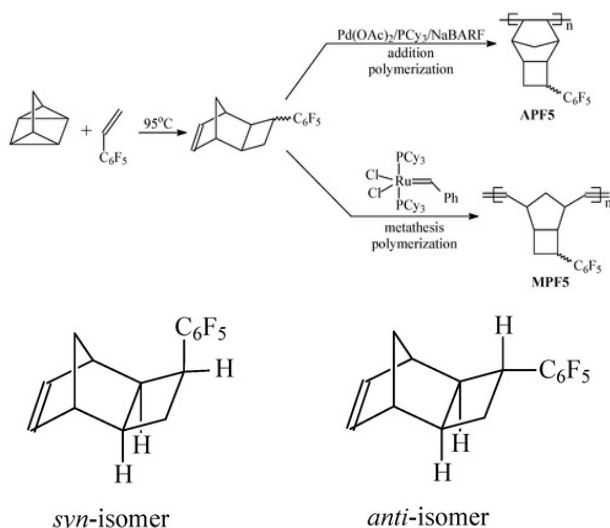
В работе ²¹ сообщается о винильной полимеризации норборненов при катализе комплексами Pd^{2+} с норборнилнитрилом в качестве лигандов и показано, что полинорборнены ($M_w = 106$) демонстрируют набор уникальных свойств, включая плотную упаковку в аморфном состоянии, высокие температуры стеклования, большой показатель преломления, низкое двулучепреломление и значительную хрупкость.

Винил-аддитивная сополимеризация норборнена с производными норборнена, несущими силоксановый заместитель, осуществлялась в присутствии бинарной системы $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Полученные сополимеры проявляют хорошую растворимость в обычных органических растворителях и обладают очень высокой температурой фазового перехода в интервале

265 и 360 °С, в зависимости от содержания и структуры силоксановых групп. Сообщается, что включение силоксановых групп, связанных с полимерной цепью приводит к значительному увеличению механической гибкости соответствующих пленок ²².

С использованием промышленного производного норборнена — 5-этилиден-2-норборнена — синтезирован ряд из трех изомерных гомополимеров с разной структурой основной цепи и изучено влияние структуры цепи на газотранспортное поведение полинорборненов ²³. Приведены газотранспортные характеристики полимеров, а также данные о конформационных свойствах молекул полинорборненов, полученных на основе аддитивной полимеризации.

Полинорборнены представляют собой важный класс полимеров для изучения их структуры и свойств. Обнаружено, что полинорборнены с винильными фрагментами, несущие боковые группы разной природы, демонстрируют превосходную газопроницаемость наряду с привлекательной селективностью разделения C_4H_{10}/CH_4 и CO_2/N_2 . Однако до настоящего времени о газотранспортных свойствах полинорборненов с фторированными фрагментами не сообщалось. В работе ²⁴ авторы синтезировали аддитивный полинорборнен с фторорганическими заместителями и впервые провели исследование газотранспортных свойств полимера. Мономер норборненового типа с группой C_6F_5 , 3-пентафторфенил-экзотрициклонен-7 успешно участвовал в аддитивной полимеризации, в результате чего получались растворимые высокомолекулярные продукты с хорошими или высокими выходами. Полученные результаты открывают дверь к фторированным полинорборненам как новым потенциальным полимерным материалам для мембранного разделения газов.



Поли(норборнендиметилдикарбоксилат (экзо-изомер) получали аддитивной полимеризацией в присутствии палладиевых (II) катализаторов, их структура и его свойства сравнивались с таковыми диалкилового эфира поли(норборнендикарбоновой кислоты. Обе серии полимеров показали хорошую растворимость в обычных органических растворителях и отличную термостойкость до 330 °С. Установлено, что температуры стеклования и диэлектрическая проницаемость твердых полимеров уменьшаются по мере увеличения длины алкильной боковой цепи для обоих полимерных серий. Однако у первого полимера температура стеклования была ниже, а также более высокие значения диэлектрической проницаемости по сравнению со вторым полимером ²⁵.

В статье ²⁶ описан синтез на основе катализатора палладия (II) и дана подробная характеристика полинорборненов винилового типа (ПНБ) с объемными фенильными, адамантановыми или норборнановыми заместителями, связанными сложноэфирными, простыми эфирными или алкильными мостиками. Взаимосвязь структура-свойство замещенных ПНБ была исследована в отношении термической стабильности, температуры стеклования, структуры широкоугольного рентгеновского рассеяния (WAXS), механических свойств и диэлектрических характеристик. Отмечено, что ПНБ с фенилзамещенными боковыми группами улучшают растворимость и пленкообразующие свойства за счет арен-ареновых взаимодействий. Замещенные ПНБ показали хорошие термические и термомеханические свойства с температурой термического разложения T_d выше 300 °С и температурой стеклования в диапазоне 134–325 °С, а также превосходные диэлектрические свойства с диэлектрической постоянной 2.5, что делает его очень привлекательным для применения.

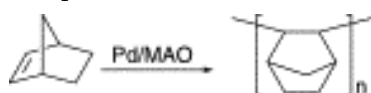
Полинорборнены разной молекулярной массы были синтезированы аддитивной полимеризацией с использованием катализатора на основе никеля. Показано, что этот путь полимеризации приводит к аморфным полимерам, которые демонстрируют уникальные свойства: высокая температура стеклования, жесткие случайные конформации клубка и плотная упаковка в аморфном состоянии. На основе этих полимеров получали газопроницаемые мембраны ²⁷.

Отмечается, что анионообменные мембраны (АЕМ) используются в устройствах для хранения и преобразования электрохимической энергии, таких как батареи, топливные

элементы и электролизеры²⁸. В настоящее время представляет интерес разработка АЕМ с длительной щелочной стабильностью и высокой анионной проводимостью. Для использования в топливных элементах АЕМ был синтезирован ряд гомополимеров и блок-сополимеров, содержащих негидролизуемую основную цепь и длинноцепочечные связи головных групп на основе анилиновой и метатезисной полимеризации норборненов. Полученные полимеры были использованы для улучшения механических свойств.

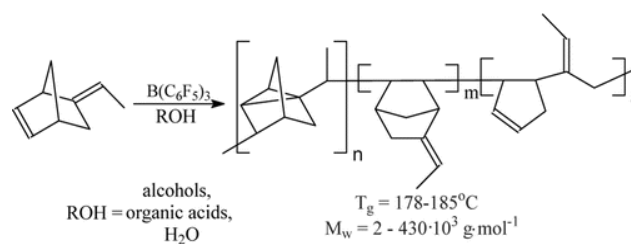
Сополимеры полиэтилен-блок-полинонборнен (PE-b-PNB) были синтезированы с использованием amino-имин-никелевого катализатора путем последовательного добавления мономера в живую полимеризацию²⁹. Авторы показали основные области применения полученных блок-сополимеров.

Был синтезирован ряд нейтральных комплексов палладия (II), содержащих несимметричные бидентатные пирролимидные или салицилальдиминато-хелатные лиганды, и структура типичных комплексов подтверждена рентгеноструктурным анализом. Эти комплексы палладия были исследованы в качестве катализаторов полимеризации норборнена. Они показали высокую активность при образовании полинонборненов с виниловым присоединением. Показано, что полученные полимеры не были кристаллическими³⁰.



3. Катионная и радикальная полимеризация норборнена

В работе³¹ систематически изучена катионная полимеризация 5-метилен-2-норборнена, 5-этилиден-2-норборнена, 5-винил-2-норборнена, дициклопентадиена и норборнадиена-2,5 в присутствии борана. Авторы отмечают, что $B(C_6F_5)_3$ в сочетании с каприловой кислотой, 1-фенилэтанолом или водой является высокоактивным катализатором полимеризации 5-алкилиден-2-норборненов. Соответствующие катионные полимеры были получены с выходом до 95% и с высокой молекулярной массой ($M_w \leq 430\,000$). Показано, что активность 5-алкилиден-2-норборненов при полимеризации с использованием систем, содержащих $B(C_6F_5)_3$, была самой высокой среди других мономеров.



Синтезирован ряд высокоактивных катализаторов винил-аддитивной полимеризации мономеров норборненового типа на основе катионных η^3 -аллилпалладиевые комплексы, координированных фосфиновыми лигандами³². Обнаружено, что комплекс палладия $[(\eta^3\text{-аллил})Pd(\text{трициклогексилфосфин})(\text{эфир})][B(3,5\text{-(CF}_3)_2C_6H_3)_4]$ сополимеризует 5-бутилнорборнен и триэтоксисилилнорборнен (молярное соотношение 95:5) с высокой активностью. Показано, что для высокоактивной полимеризационной системы требуется катион палладия, содержащий аллильный лиганд, нейтральный двухэлектронный донорный фосфиновый лиганд и слабо координирующий противоион.

В работе³³ олигомерный винилполинонборнен (от 2 до ~12 мономерных звеньев) был получен путем гидроолигомеризации норборнена с использованием катионных комплексов палладия $[Pd(PPh_3)_n(NCCH_3)_{4-n}](BF_4)_2$ при разных давлениях водорода. Отмечается, что конверсия норборнена или винилнорборнена увеличивается с температурой и более низким соотношением мономера к катализатору, соответственно.

Показано, что комплекс $Pd(\text{дибензилиден-ацетон})_2$ при активации *in situ* 1 эквивалентом $(CPh_3)[B(C_6F_5)_4]$ в присутствии 1 эквивалента $P(C_6H_{11})_3$ эффективно катализирует аддитивную полимеризацию и сополимеризацию норборнена и его производных³⁴. Гомополимеризация 5-винил-2-норборнена проходит региоселективно с *эндо*-циклической двойной связью с получением полимеров с высокой молекулярной массой, в то время как *экзо*-циклическая двойная связь оставалась незатронутой.

В ряде случаев наблюдается радикальная полимеризация норборненовых производных. Так, в работе³⁵ новые мономеры типа 2,5-норборнадиена, содержащие 1-адамантильные и циклогексильные сложноэфирные группы в их 2-положении, полимеризованы с азобисизобутиронитрилом с образованием полимеров, состоящих из двух типов полимерных структурных единиц. Показано, что основная часть содержала насыщенный нортрицикленовый кар-

кас, который был образован 2,6-присоединением вместе с внутримолекулярной циклизацией норборнадиенового фрагмента. Незначительная часть состояла из звеньев типа 2-норборнена, образованных 2,3-присоединением

Проведено фундаментальное исследование сополимеризации N-фенилмалеимида и норборнена с помощью традиционных методов радикальной полимеризации. Кинетику сополимеризации контролировали, используя *in situ* ядерный магнитный резонанс с переменной температурой, и наблюдали поведение

первого порядка в отношении каждого мономера. Показано, что сополимеризация норборнена и N-фенилмалеимида отклоняется от строго чередующегося поведения сополимеризации, образуя значительные количества последовательно связанных звеньев N-фенилмалеимида в основной цепи полимера³⁶.

Таким образом, получение новых функционализированных полимеров на основе норборнена, а также поиск новых областей их применения продолжает оставаться одной из важных задач современного химического синтеза.

Литература

1. Kong P., Drechsler S., Balog S., Schrettl S. Synthesis and properties of poly(norbornene)s with lateral aramid groups // *Polymer Chemistry*.— 2019.— №16.— Pp.432-441.
2. Wu J., Yanbin F., Wenmei L., Xiaojuan L. Synthesis and properties of tricarbazole-functionalized poly(norbornene-dicarboximide) // *European Polymer Journal*.— 2016.— V.76.— Pp.110-121.
3. Cruz-Morales J., Vargas J., Arlette A., Santiago A. Synthesis and gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides bearing trifluoromethyl isomer moieties // *High Performance Polymers*.— V.28, №10.— Pp.331-337.
4. Toru K., Jinqing Q., Masashi S., Masaharu S. Synthesis, Characterization, and Charge/Discharge Properties of Polynorbornenes Carrying 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl Radicals at High Density // *Macromolecules*.— 2008.— V.41, №4.— Pp.1175-1183.
5. Jinqing Q., Toru K., Masaharu S., Jun W. Poly(7-oxanorbornenes) carrying 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) radicals: Synthesis and charge/discharge properties // *Polymer*.— 2009.— V.50, №2.— Pp.391-396.
6. Clemence N., Fontaine L., Montebault V. Nitroxide radical-containing polynorbornenes by ring-opening metathesis polymerization as stabilizing agents for polyolefins // *Polymer Chemistry*.— 2019.— V.10, №40.— Pp.5487-5497.
7. Pragliola S., Botta A., Troiano R., Paradiso V. Synthesis and Ring-Opening Metathesis Polymerization of a New Norbornene Dicarboximide with a Pendant Carbazole Moiety // *International Journal of Polymer Science*.— 2019.— №5.— Pp.143-149.
8. Vargas, J. Santiago A., Gavino R., Cerda A-M. Synthesis and ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of new N-fluoro-phenylnorbornene dicarboximides by 2nd generation ruthenium alkylidene catalysts // *Polymer Letters*.— 2007.— V.1, №5.— Pp.274-282.
9. Guoqiao L., Tien-Yau L. Polynorbornene-based Template for Polymer Synthesis // *Bulletin of Chemical Society of Japan*.— 2018.— V.91, №2.— Pp.262-273.
10. Hengxi H., Bin S., Guirong Q., Weixiang W. Synthesis, conjugating capacity and biocompatibility evaluation of a novel amphiphilic polynorbornene // *Designed*

References

1. Kong P., Drechsler S., Balog S., Schrettl S. [Synthesis and properties of poly(norbornene)s with lateral aramid groups]. *Polymer Chemistry*, 2019, no.16, pp.432-441.
2. Wu J., Yanbin F., Wenmei L., Xiaojuan L. [Synthesis and properties of tricarbazole-functionalized poly(norbornene-dicarboximide)]. *European Polymer Journal*, 2016, vol.76, pp.110-121.
3. Cruz-Morales J., Vargas J., Arlette A., Santiago A. [Synthesis and gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides bearing trifluoromethyl isomer moieties]. *High Performance Polymers*, vol.28, no.10, pp.331-337.
4. Toru K., Jinqing Q., Masashi S., Masaharu S. [Synthesis, Characterization, and Charge/Discharge Properties of Polynorbornenes Carrying 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl Radicals at High Density]. *Macromolecules*, 2008, vol.41, no.4, pp.1175-1183.
5. Jinqing Q., Toru K., Masaharu S., Jun W. [Poly(7-oxanorbornenes) carrying 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) radicals: Synthesis and charge/discharge properties]. *Polymer*, 2009, vol.50, no.2, pp.391-396.
6. Clemence N., Fontaine L., Montebault V. [Nitroxide radical-containing polynorbornenes by ring-opening metathesis polymerization as stabilizing agents for polyolefins]. *Polymer Chemistry*, 2019, vol.10, no.40, pp.5487-5497.
7. Pragliola S., Botta A., Troiano R., Paradiso V. [Synthesis and Ring-Opening Metathesis Polymerization of a New Norbornene Dicarboximide with a Pendant Carbazole Moiety]. *International Journal of Polymer Science*, 2019, no.5, pp.143-149.
8. Vargas, J. Santiago A., Gavino R., Cerda A-M. [Synthesis and ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of new N-fluorophenylnorbornene dicarboximides by 2nd generation ruthenium alkylidene catalysts]. *Polymer Letters*, 2007, vol.1, no.5, pp.274-282.
9. Guoqiao L., Tien-Yau L. [Polynorbornene-based Template for Polymer Synthesis]. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 2018, vol.91, no.2, pp.262-273.
10. Hengxi H., Bin S., Guirong Q., Weixiang W. [Synthesis, conjugating capacity and biocompatibility evaluation of a novel amphiphilic polynorbornene]. *Designed*

Monomers and Polymers.— 2020.— V.23, №1.— Pp.141-154.

11. Penaloza D., Seery T. Utilizing exfoliated clay-poly(norbornene) nanocomposite prepared by metal-mediated surface-initiated polymerization as model end-tethered polymers on an organoclay substrate // *Journal of Applied Physics*.— 2020.— V.127.— Pp.164702-164713
12. Pat. WO 2017151350A1. Highly selective polynorbornene homopolymer membranes for natural gas upgrading / Sundell B.J., Lawrence J.A. // 2017.
13. Braga S., Vieira V., Silva-Neta C., Nougá C. Chain Elongation Influence in Copolymerization with Different Diesters of Norbornene 2,3-Dicarboxylic Acid Monomers via ROMP under Air Atmosphere // *J. Braz. Chem. Soc.*— 2018.— V.29, №6.— Pp.211-217.
14. Klein J., Register R. Tuning the Phase Behavior of Semicrystalline Hydrogenated Polynorbornene via Epimerization // *Journal of Polymer Science, Part B — Polymer Physics*.— 2018.— №3.— Pp.352-357.
15. Denisova Y.I., Gringolts M.L., Peregudov A.S., Krentsel L.B. Cross-metathesis of polynorbornene with polyoctenamer: a kinetic study // *Beilstein J. Org. Chem.*— 2015.— V.11.— Pp.1796-1808.
16. Vanegas M., Quijada R., Galland G. Syndiotactic poly(propene-co-norbornene): Synthesis and properties at low norbornene incorporation // *Polymer*.— 2010.— V.51, №20.— Pp.4627-4631.
17. Rezvani A., Hassan S., Bazzi S., Bingzhi C. Ruthenium (II) Dipyridoquinoxaline-Norbornene: Synthesis, Properties, Crystal Structure, and Use as a ROMP Monomer // *Inorg. Chem.*— 2004.— V.43, №16.— Pp.5112-5119.
18. Qing Wu, Yingying Lu Synthesis of a soluble vinyl-type polynorbornene with a half-titanocene/methylaluminoxane catalyst // *Polymer Chemistry*.— 2002.— V.40, №10.— Pp.1421-1425.
19. Yuanbiao H., Jianxin C., Lisheng C., Chunxia W. Vinyl polymerization of norbornene with bis(imino)pyridyl nickel(II) complexes // *Journal of Applied Polymer Science*.— 2009.— V.112, №3.— Pp.1486-1495.
20. Giovanni R., Giuseppe L., Arnaldo R., Paolo B. Syndiospecific oligomerization and polymerization of norbornene with titanium catalysts // *Polymer*.— 2011.— V.52, №25.— P.5708.
21. Haselwander T., Heitz W., Krugel S., Wendorff J. Polynorbornene: synthesis, properties and simulations // *Macromolecular Chemistry and Physics*.— 1996.— V.197, №10.— Pp.3435-3453.
22. Hiroaki T., Kenichi I., Mamoru H. Synthesis and Properties of Addition-Type Poly(norbornene)s with Siloxane Substituents // *Polymer Journal*.— 2009.— V.41, №8.— Pp.643-649.
23. Bermesheva E.V., Wozniak A.I., Borisov I.L., Yevlampiyeva N.P. Synthesis, Molecular, and Gas-Transport Properties of Homopolymers Based on 5-Ethylidene-2-norbornene and 5-Vinyl-2-norbornene // *Polymer Science, Series C*.— 2019.— V.61.— Pp.86-101.
24. Karpov G.O., Borisov I.L., Volkov A.V., Finkelshtein E.S. Synthesis and Gas Transport Properties of Addition Polynorbornene with

Monomers and Polymers, 2020, vol.23, no.1, Pp.141-154.

11. Penaloza D., Seery T. [Utilizing exfoliated clay-poly(norbornene) nanocomposite prepared by metal-mediated surface-initiated polymerization as model end-tethered polymers on an organoclay substrate]. *Journal of Applied Physics*, 2020, vol.127, pp.164702-164713
12. Sundell B.J., Lawrence J.A. [Highly selective polynorbornene homopolymer membranes for natural gas upgrading]. Pat. WO 2017151350A1, 2017.
13. Braga S., Vieira V., Silva-Neta C., Nougá C. [Chain Elongation Influence in Copolymerization with Different Diesters of Norbornene 2,3-Dicarboxylic Acid Monomers via ROMP under Air Atmosphere]. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2018, vol.29, no.6, pp.211-217.
14. Klein J., Register R. [Tuning the Phase Behavior of Semicrystalline Hydrogenated Polynorbornene via Epimerization]. *Journal of Polymer Science, Part B — Polymer Physics*, 2018, no.3, pp.352-357.
15. Denisova Y.I., Gringolts M.L., Peregudov A.S., Krentsel L.B. [Cross-metathesis of polynorbornene with polyoctenamer: a kinetic study]. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2015, vol.11, pp.1796-1808.
16. Vanegas M., Quijada R., Galland G. [Syndiotactic poly(propene-co-norbornene): Synthesis and properties at low norbornene incorporation]. *Polymer*, 2010, vol.51, no.20, pp.4627-4631.
17. Rezvani A., Hassan S., Bazzi S., Bingzhi C. [Ruthenium (II) Dipyridoquinoxaline-Norbornene: Synthesis, Properties, Crystal Structure, and Use as a ROMP Monomer]. *Inorg. Chem.*, 2004, vol.43, no.16, pp.5112-5119.
18. Qing Wu, Yingying Lu [Synthesis of a soluble vinyl-type polynorbornene with a half-titanocene/methylaluminoxane catalyst]. *Polymer Chemistry*, 2002, vol.40, no.10, pp.1421-1425.
19. Yuanbiao H., Jianxin C., Lisheng C., Chunxia W. [Vinyl polymerization of norbornene with bis(imino)pyridyl nickel(II) complexes]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, vol.112, no.3, pp.1486-1495.
20. Giovanni R., Giuseppe L., Arnaldo R., Paolo B. [Syndiospecific oligomerization and polymerization of norbornene with titanium catalysts]. *Polymer*, 2011, vol.52, no.25, p.5708.
21. Haselwander T., Heitz W., Krugel S., Wendorff J. [Polynorbornene: synthesis, properties and simulations]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1996, vol.197, no.10, pp.3435-3453.
22. Hiroaki T., Kenichi I., Mamoru H. [Synthesis and Properties of Addition-Type Poly(norbornene)s with Siloxane Substituents]. *Polymer Journal*, 2009, vol.41, no.8, pp.643-649.
23. Bermesheva E.V., Wozniak A.I., Borisov I.L., Yevlampiyeva N.P. [Synthesis, Molecular, and Gas-Transport Properties of Homopolymers Based on 5-Ethylidene-2-norbornene and 5-Vinyl-2-norbornene]. *Polymer Science, Series C*, 2019, vol.61, pp.86-101.
24. Karpov G.O., Borisov I.L., Volkov A.V., Finkelshtein E.S. [Synthesis and Gas Transport Properties of Addition Polynorbornene with

- Perfluorophenyl Side Groups // *Polymers*.— 2020.— V.12, №6.— Pp.1282-1289.
25. Boo-Gyo S., Tai-Yon C., Do Y. Structure and Properties of Polynorbornene Derivatives: Poly(norbornene dicarboxylic acid dialkyl ester)s and Poly(norbornene dimethyl dicarboxylate)s // *Macromolecular Research*.— 2007.— V.15, №2.— Pp.185-190.
 26. Syamkumar V., Jinbok S., Boo-Gyo S., Greiner A. Synthesis and characterization of substituted polynorbornene derivatives // *Polymer*.— 2015.— V.52, №19.— Pp.4377-4386.
 27. Chun Z., Ribeiro M., de Pinho M., Subrahmanyam V. Structural characteristics and gas permeation properties of polynorbornenes with retained bicyclic structure // *Polymer*.— 2001.— V.42.— Pp.2455-2462.
 28. Mrinmay M., Garrett H., Kohl P. Synthesis of Poly(norbornene) Anion Conducting Membranes for Alkaline Electrochemical Devices: Structure-Property Relationships // *Electrochemical Society ECS Meeting Abstracts*.— 2019.— V.41, №2.— Pp.142-144.
 29. Gao H., Liu Y. Li G., Xiao Z. Catalytic synthesis of polyethylene-block-polynorbornene copolymers using a living polymerization nickel catalyst // *Polymer Chemistry*.— 2014.— V.5, №20.— Pp.6012-6018.
 30. Hua L., Jingyu L. Xiaofang L., Yuesheng L. Synthesis, structure and norbornene polymerization behavior of neutral palladium complexes // *Polyhedron*.— 2004.— V.23, №9.— Pp.1619-1627.
 31. Bermeshev M.V., Bulqakov B.A., Kostuna Y.V., Bondarenko G.N. Cationic Polymerization of Norbornene Derivatives in the Presence of Boranes // *Macromolecules*.— 2014.— V.47, №16.— Pp.5470-5483.
 32. Lipian J., Mimna R., Fondran J., Yandulov D. Addition Polymerization of Norbornene-Type Monomers. High Activity Cationic Allyl Palladium Catalysts // *Macromolecules*.— 2002.— V.36, №24.— Pp.8969-8977.
 33. Blank F., Scherer H., Janiak C. Oligomers and soluble polymers from the vinyl polymerization of norbornene and 5-vinyl-2-norbornene with cationic palladium catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A – Chemical*.— 2010.— V.330, №1-2.— Pp 1-9.
 34. Tatsuya S., Wakatsuki R. Addition polymerization of norbornene, 5-vinyl-2-norbornene and 2-methoxycarbonyl-5-norbornene with a catalyst based on a palladium (0) precursor complex // *Polymer*.— 2012.— №3.— Pp.236-245.
 35. Shiotsuki M., Hironobu K., Takeshi E. Radical polymerization of 2,5-norbornadienes containing ester groups by AIBN and oxygen gas // *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry*.— 2014.— V.52, №17.— Pp.2528-2556.
 36. Gmernicki K., Cameron M., Long B. Fundamental investigations into the free-radical copolymerization of N-phenylmaleimide and norbornene // *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry*.— 2016.— V.54, №7.— Pp.985-991.
 25. Boo-Gyo S., Tai-Yon C., Do Y. [Structure and Properties of Polynorbornene Derivatives: Poly(norbornene dicarboxylic acid dialkyl ester)s and Poly(norbornene dimethyl dicarboxylate)s]. *Macromolecular Research*, 2007, vol.15, no.2, pp.185-190.
 26. Syamkumar V., Jinbok S., Boo-Gyo S., Greiner A. [Synthesis and characterization of substituted polynorbornene derivatives]. *Polymer*, 2015, vol.52, no.19, pp.4377-4386.
 27. Chun Z., Ribeiro M., de Pinho M., Subrahmanyam V. [Structural characteristics and gas permeation properties of polynorbornenes with retained bicyclic structure]. *Polymer*, 2001, vol.42, pp.2455-2462.
 28. Mrinmay M., Garrett H., Kohl P. [Synthesis of Poly(norbornene) Anion Conducting Membranes for Alkaline Electrochemical Devices: Structure-Property Relationships]. *Electrochemical Society ECS Meeting Abstracts*, 2019, vol.41, no.2, pp.142-144.
 29. Gao H., Liu Y. Li G., Xiao Z. [Catalytic synthesis of polyethylene-block-polynorbornene copolymers using a living polymerization nickel catalyst]. *Polymer Chemistry*, 2014, vol.5, no.20, pp.6012-6018.
 30. Hua L., Jingyu L. Xiaofang L., Yuesheng L. [Synthesis, structure and norbornene polymerization behavior of neutral palladium complexes]. *Polyhedron*, 2004, vol.23, no.9, pp.1619-1627.
 31. Bermeshev M.V., Bulqakov B.A., Kostuna Y.V., Bondarenko G.N. [Cationic Polymerization of Norbornene Derivatives in the Presence of Boranes]. *Macromolecules*, 2014, vol.47, no.16, pp.5470-5483.
 32. Lipian J., Mimna R., Fondran J., Yandulov D. [Addition Polymerization of Norbornene-Type Monomers. High Activity Cationic Allyl Palladium Catalysts]. *Macromolecules*, 2002, vol.36, no.24, pp.8969-8977.
 33. Blank F., Scherer H., Janiak C. [Oligomers and soluble polymers from the vinyl polymerization of norbornene and 5-vinyl-2-norbornene with cationic palladium catalysts]. *Journal of Molecular Catalysis A – Chemical*, 2010, vol.330, no.1-2, pp 1-9.
 34. Tatsuya S., Wakatsuki R. [Addition polymerization of norbornene, 5-vinyl-2-norbornene and 2-methoxycarbonyl-5-norbornene with a catalyst based on a palladium (0) precursor complex]. *Polymer*, 2012, no.3, pp.236-245.
 35. Shiotsuki M., Hironobu K., Takeshi E. [Radical polymerization of 2,5-norbornadienes containing ester groups by AIBN and oxygen gas]. *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry*, 2014, vol.52, no.17, pp.2528-2556.
 36. Gmernicki K., Cameron M., Long B. [Fundamental investigations into the free-radical copolymerization of N-phenylmaleimide and norbornene]. *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry*, 2016, vol.54, no.7, pp.985-991.