

Кинетика межцепного взаимодействия полинорборнена с полиоктенамером и полибутадиеном по реакции олефинового кросс-метатезиса.



¹Зверев П.А., ²Моронцев А.А., ²Денисова Ю.И., ²Грингольд М.Л., ³Перегудов А.С., ²Кудрявцев Я.В.

¹Московский государственный университет, Москва

²Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва
zvrevpa99@gmail.com

Введение

Получение статистических мультиблок-сополимеров сложная синтетическая задача, одним из путей решения которой является межцепная реакция макромолекулярного кросс-метатезиса между полиолефинами [1]. Ранее нами была изучена кинетика макромолекулярного кросс-метатезиса (МКМ) для пары полинорборнен (ПНБ) – полиоктенамер (ПЦО) [2].

Цель

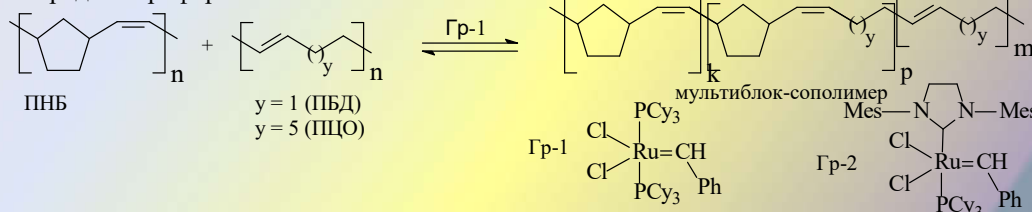
Данная работа посвящена расширению представлений о реакции МКМ на примере взаимодействия ПНБ с полибутадиеном (ПБД) и сравнению влияния строения цепи исходных полимеров (ПБД и ПЦО) на кинетические параметры реакции.

Синтез

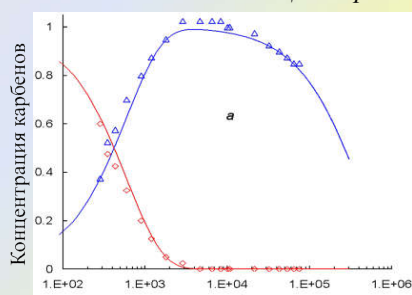
Полинорборнен был синтезирован по схеме метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP) в среде хлороформа.

Полибутадиен получали полимеризацией цис,цис-1.5-циклооктадиена по схеме ROMP в растворе хлористого метилена.

Полиоктенамер был получен полимеризацией цис-циклооктена в среде хлороформа.

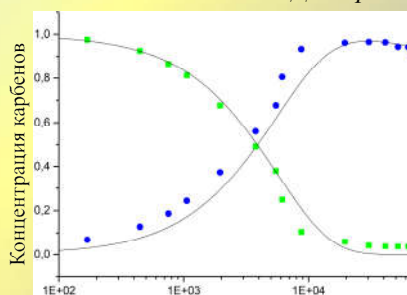


Взаимодействие ПЦО с Gr-1



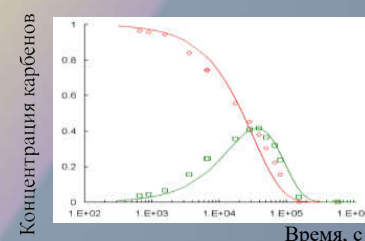
Время, с

Взаимодействие ПБД с Gr-1

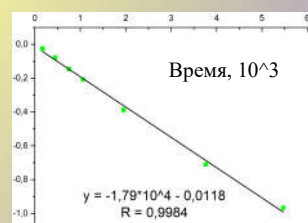
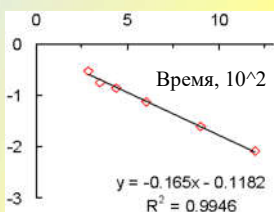
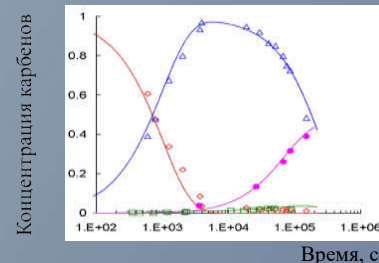


Время, с

Взаимодействие ПНБ с Gr-1



Кросс-метатезис ПЦО и ПНБ



Выводы

- 1) Впервые проведено кинетическое исследование взаимодействия ПБД и ПНБ по схеме кросс-метатезиса
- 2) С использованием *in situ* ¹H ЯМР мониторинга превращений каталитических центров реакции Ru-карбеновых комплексов и *ex situ* ¹³C ЯМР мониторинга степени блочности сополимеров определены константы скорости межцепного кросс-метатезиса между ПНБ и ПЦО, и ПНБ и ПБД.
- 3) Показано, что ПБД менее активен, чем ПЦО в реакции с ПНБ.

Работа осуществлена при поддержке РФФИ, проект 17-03-00596.

Ссылки:

1. Gringolts M.L., Denisova Yu.I., et al. // RSC Adv., 2015, V. 5, P. 316
2. Denisova Yu.I., Gringolts M.L., et al. // Beilstein J. Org. Chem. 2015. V. 11. P. 1796.