

УДК 541.64:536.6

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

ОДНОРЕАКТОРНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА СОПОЛИМЕРОВ  
НОРБОРНЕНА И ЦИКЛООКТЕНА© 2023 г. М. Л. Грингольц<sup>1</sup>, А. С. Марченко<sup>1</sup>, А. С. Перегудов<sup>2</sup>,  
Ю. И. Денисова<sup>1</sup>, Я. В. Кудрявцев<sup>1,\*</sup>

Поступило 31.12.2022 г.

После доработки 19.01.2023 г.

Принято к публикации 25.01.2023 г.

Впервые проведен однореакторный синтез статистических мультиблок-сополимеров норборнена и циклооктена. Показано, что Ru-карбеновый комплекс Граббса первого поколения дает возможность получать указанные сополимеры непосредственно из мономеров. В ходе однореакторного синтеза вначале происходит метатезисная полимеризация норборнена, обладающего существенно более высокой напряженностью цикла. Затем полимеризуется циклооктен и одновременно протекает межцепная реакция макромолекулярного кросс-метатезиса, в ходе которой формируется блочная структура сополимера. По сравнению с изученным ранее взаимодействием полинорборнена и полициклооктена однореакторный метод позволяет получать сополимеры с большей молярной массой при меньшем расходе катализатора.

**Ключевые слова:** метатезисная полимеризация, однореакторный синтез, мультиблок-сополимеры, катализатор Граббса

DOI: 10.31857/S2686953523600046, EDN: YRWFZO

## ВВЕДЕНИЕ

Полинорборнены и другие полимеры, синтезируемые на металлокомплексных катализаторах, являются актуальными объектами исследований [1–6]. Норборнен и циклооктен, как и их метатезисные гомополимеры — полинорборнен (ПНБ) и полиоктенамер (или полициклооктен, ПЦО), хорошо известны в промышленности: ПНБ выпускается под торговой маркой Norsorex® [1], а ПЦО — в виде группы полимеров марки Vestenamer® [2–4].

Пара норборнен (НБ)—циклооктен (ЦО) весьма популярна в исследовании метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (*ring-opening metathesis polymerization*, ROMP) и неоднократно использовалась в литературе для оценки эффективности новых катализаторов ROMP [7–10]. Из-

вестно, что получение сополимеров НБ и ЦО с высоким содержанием ЦО на стандартных катализаторах олефинового метатезиса, к которым относится рутений-карбеновый комплекс Граббса I поколения  $(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh$  (Г1), затруднено из-за существенно разной реакционной способности мономеров. Высоконапряженный мономер НБ (энергия напряжения  $100 \text{ кДж моль}^{-1}$ , энтальпия ROMP  $\Delta G_{o,ROMP} = 47 \text{ кДж моль}^{-1}$ ) практически мгновенно образует гомополимер, в то время как полимеризация менее напряженного цикла ЦО (энергия напряжения  $16 \text{ кДж моль}^{-1}$ ,  $\Delta G_{o,ROMP} = 13 \text{ кДж моль}^{-1}$ ) протекает значительно медленнее [7, 8]. По данным ЯМР-спектроскопии, в ходе метатезисной сополимеризации этих мономеров лишь после исчезновения НБ отмечали снижение концентрации ЦО [9]. Чаше всего реакцию останавливали спустя 2–3 ч, чтобы снизить вклад процессов внутри- и межмолекулярного метатезиса, приводящих к уширению молекулярно-массового распределения (ММР) сополимера [10]. С той же целью в качестве растворителя использовали ТГФ и вводили добавки трифенилфосфина, что позволяло получать ПЦО с узким ММР ( $\bar{D} = 1.05\text{--}1.15$ ) и его диблок-сополимер с НБ [10].

<sup>1</sup>Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

\*E-mail: yar@ips.ac.ru

Подавление побочных реакций, по-видимому, препятствовало синтезу сополимеров со значительным содержанием как ЦО, так и гетеродиад НБ–ЦО, т.е. мультиблок-сополимеров. Такие продукты после последующего гидрирования представляют интерес в качестве аналогов циклических олефиновых сополимеров, которые обладают повышенной влаго- и термостойкостью, а также чрезвычайно низким водопоглощением [11–14]. Для синтеза НБ–ЦО сополимеров, как правило, используют значительный мольный избыток ЦО с целью увеличения степени его вхождения в сополимер. Тем не менее в этих условиях на известных и новых катализаторах метатезиса ( $\text{RuCl}_3/\text{PhOH}$ ,  $\text{WCl}_6/\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ ,  $(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ ,  $[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2\text{NMesMo}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ , (арилимидо)ванадий(V)-алкилидены, N-гетероциклические карбен-сульфонатные Ru-комплексы) не удавалось эффективно контролировать состав образующегося сополимера. Продукты реакции представляли собой смеси сополимеров, обогащенных ЦО или НБ, либо сополимер с низким содержанием ЦО [15–18]. Отметим, что в цикле работ Р. Chen [19–21] и М. Buchmeiser [22–24] были разработаны катализаторы синтеза чередующихся сополимеров НБ–ЦО. Структуру сополимеров подтверждали методом  $^{13}\text{C}$  ЯМР, фиксирующим сигналы углеродов гетеродиад и отсутствие или незначительное количество сигналов гомодиад.

Недавно нам удалось решить проблему получения статистических мультиблок-сополимеров НБ–ЦО с помощью реакции макромолекулярного кросс-метатезиса (МКМ) в растворе смеси гомополимеров ПНБ и ПЦО [25–28]. Реакция межцепного обмена между макромолекулами, содержащими двойные  $\text{C}=\text{C}$ -связи в основной цепи, протекала в присутствии катализаторов ROMP, в частности, катализатора Г1 [25]. Методами *in situ*  $^1\text{H}$  ЯМР и *ex situ*  $^{13}\text{C}$  ЯМР были изучены эволюция Ru-карбеновых активных центров реакции и кинетика формирования гетеродиад, что позволило предложить кинетическую модель МКМ [26]. Установлено, что в ходе реакции катализатор сначала взаимодействует с двойными связями полимерных цепей, преимущественно ПЦО, и разрывает их по механизму олефинового метатезиса с образованием полимерных карбенов  $[\text{Ru}]=\text{ПЦО}$  и  $[\text{Ru}]=\text{ПНБ}$ . Затем в результате обменных реакций с участием этих активных центров формируется сегментная структура мультиблок-сополимера, причем средняя длина его блоков постепенно уменьшается со временем. Удобство предложенного нами метода заключается в возможности использования промышленных гомополимеров ПНБ и ПЦО в различных соотношениях с получением сополимеров любого состава и блочности.

Вместе с тем имеющиеся литературные данные и результаты наших исследований МКМ свидетельствовали о возможности получения мультиблок-сополимеров непосредственно из мономеров. Поскольку полимеризация НБ протекает практически мгновенно, в смеси НБ и ЦО уже на начальной стадии появляются гомополимер ПНБ и полимерный карбен  $[\text{Ru}]=\text{ПНБ}$ , который далее ведет цепь превращений с образованием металлокарбена  $[\text{Ru}]=\text{ПЦО}$ , делая возможным протекание МКМ. Следовательно, в одном реакторе можно провести как синтез гомополимеров, так и их кросс-метатезис, используя стандартный катализатор ROMP.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования синтеза сополимеров НБ–ЦО мультиблочного строения из мономеров в присутствии Г1.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исходные реагенты.** Момеры и растворители после очистки и абсолютирования хранили в инертной атмосфере. Норборнен (“Acros Organics”), *цис*-циклооктен (“Sigma-Aldrich”) и толуол марки “х. ч.” сушили и хранили над натрием. ТГФ марки “х. ч.” перегоняли над щелочью, хлороформ сушили над гидридом кальция. Этиловый спирт квалификации “х. ч.”, ингибитор окисления 2,2'-метилден-бис(6-*трет*-бутил-4-метилфенол), катализатор Граббса I поколения  $(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  (Г1, “Sigma-Aldrich”) использовали без дополнительной очистки. Норборнен и катализатор Г1 применяли в виде растворов в абсолютированном хлороформе с концентрацией 4.9 и 0.02 М соответственно. Гомополимеры ПНБ и ПЦО получали метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла мономеров НБ и ЦО в хлороформе в присутствии катализатора Г1, как описано в [29].

**Сополимеризация НБ и ЦО.** В заполненную аргонном двугорлую колбу объемом 50 мл, снабженную магнитной мешалкой, загружали необходимое количество НБ, ЦО и абсолютированного хлороформа. Смесь дегазировали, трижды осуществляя цикл замораживание–вакуумирование–размораживание. К охлажденной до 7–8°C смеси добавляли расчетный объем отдельно приготовленного раствора катализатора Г1 в хлороформе. Реакционная смесь становилась малиновой и мгновенно густела. Через 5 мин охлаждение смеси прекращали, спустя 30 мин вязкость ее уменьшалась. Реакцию останавливали добавлением винилэтилового эфира и ингибитора окисления (соотношение эфир : катализатор = 500 : 1 мол./мол.). Через 30 мин раствор разбавляли хлороформом, сополимеры выделяли высаживанием в этиловый спирт, сушили в вакууме до постоянной массы, хранили в атмосфере аргона.

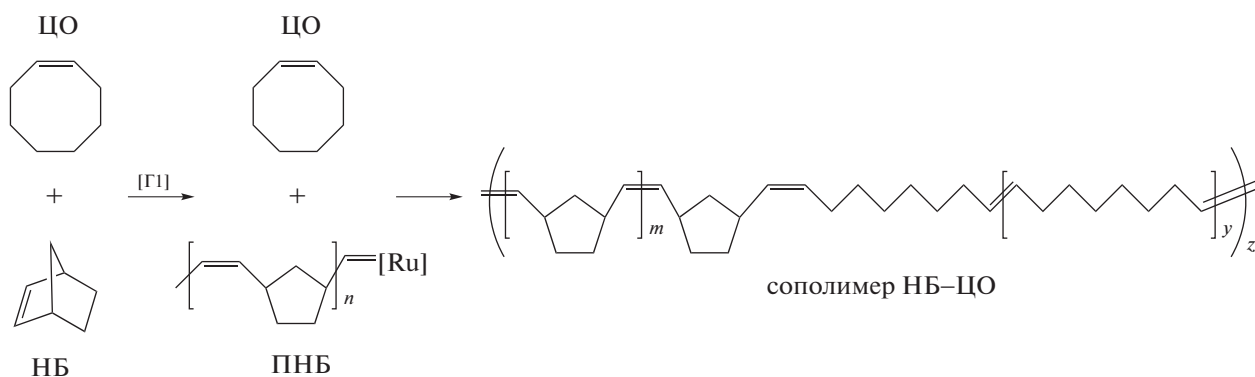


Схема 1. Синтез сополимеров НБ–ЦО из мономеров.

**Методы измерений.** Спектры ЯМР регистрировали для растворов полимеров и сополимеров в  $\text{CDCl}_3$  (“Sigma-Aldrich”) на ЯМР-спектрометре Avance 600 (“Bruker”) с рабочей частотой по протонам 600.22 МГц и по углероду 150.92 МГц. Химические сдвиги определяли с точностью до 0.01 м. д. относительно остаточного сигнала хлороформа, который использовали в качестве внутреннего стандарта.

Среднюю длину блоков в сополимерах рассчитывали по данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров из соотношений:

$$L_{\text{НБ}} = [I_{\text{НБ-НБ}} + I_{\text{НБ-ЦО}}]/I_{\text{НБ-ЦО}}$$

$$L_{\text{ЦО}} = [I_{\text{ЦО-ЦО}} + I_{\text{ЦО-НБ}}]/I_{\text{ЦО-НБ}},$$

где  $I_{\text{НБ-ЦО}}$  и  $I_{\text{ЦО-НБ}}$  – интегралы пиков атомов углерода в двойных  $\text{C}=\text{C}$ -связях гетеродиад, а  $I_{\text{НБ-НБ}}$ ,  $I_{\text{ЦО-ЦО}}$  – интегралы пиков соответствующих гомодиад.

Молярно-массовые характеристики полимеров оценивали методом ГПХ. Анализ проводили на модульном жидкостном хроматографе высокого давления, оснащенный насосом LabAlliance Series 1500 Constant Flow Pump (“Scientific Systems”) и детектором Refractive Index Detector 2142 (LKB, “Bromma”) и системой последовательно соединенных колонок WAT054460 (“Waters”) и G3000HHR (“TosohBiosep”) со сшитым ПС в качестве наполнителя. В качестве элюента использовали ТГФ, скорость потока 1 мл мин<sup>−1</sup>, температура колонки 25°C, концентрация образца 1 мг мл<sup>−1</sup>, объем пробы 100 мкл, калибровка по полистирольным стандартам “PolymerLabs”.

Калориметрические измерения проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Mettler Toledo DSC823e. Нагревание и охлаждение образцов осуществляли со скоростью 10°C мин<sup>−1</sup> в атмосфере аргона со скоростью потока 70 мл мин<sup>−1</sup> в диапазоне от −100 до 100°C. Результаты измерений обрабатывали с помощью сервисной программы STARE, поставляемой в комплекте с при-

бором. Точность измерения температуры 0.3°C, энтальпии – 1 Дж г<sup>−1</sup>.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

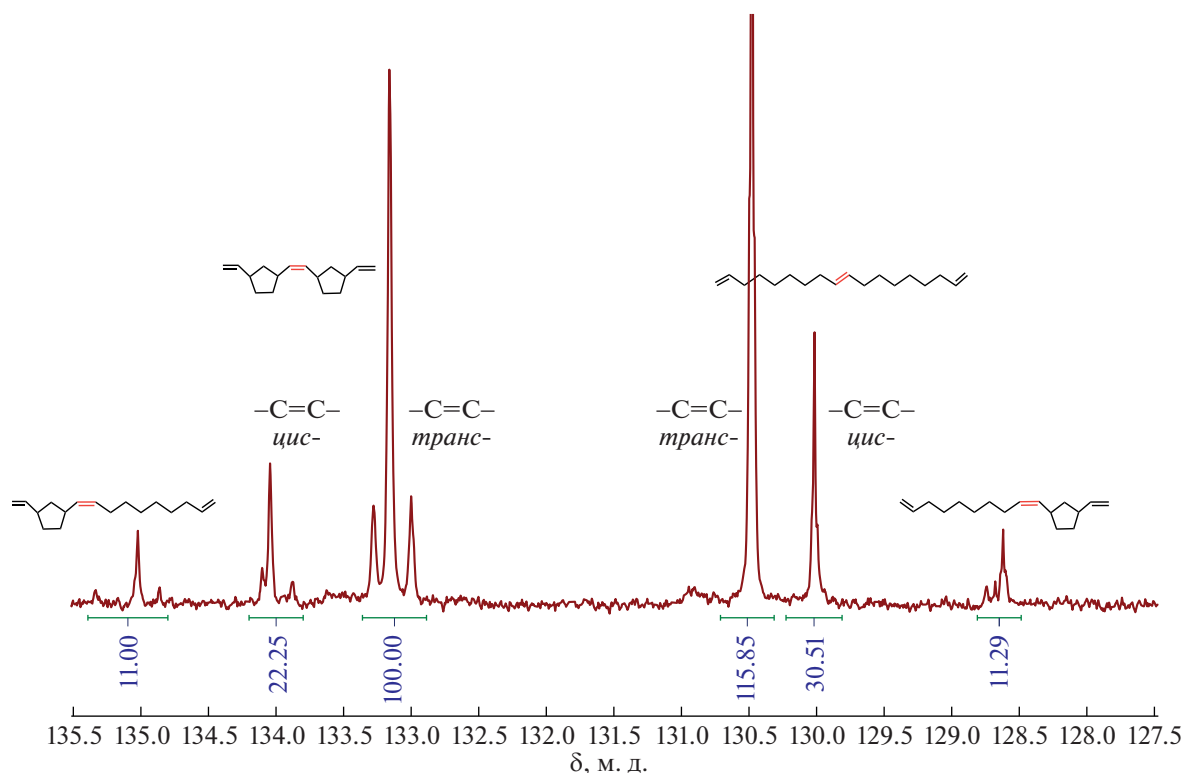
Сополимеризацию НБ и ЦО проводили в хлороформе, добавляя к смеси мономеров раствор катализатора Г1. Реакционная масса быстро густела, превращаясь в почти неподвижный блок, но через 30–40 мин становилась подвижной и перемешивалась магнитной мешалкой. Такое поведение свидетельствует о быстром росте молярной массы полимера в ходе полимеризации НБ и о его последующей пластификации мономером и блоками ЦО (схема 1).

Полученный полимер анализировали методами ЯМР, ГПХ и ДСК.

На рис. 1 представлен фрагмент типичного  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектра, относящийся к сигналам углеродов двойной  $\text{C}=\text{C}$ -связи. Наличие заметных сигналов гетеродиад свидетельствует о получении мультиблок-сополимеров НБ–ЦО, а не диблок-сополимера или смеси гомополимеров ПНБ и ПЦО. Состав сополимера продуктов и средняя длина блоков НБ и ЦО были рассчитаны по значению интегралов сигнала углерода при двойной связи в гомо- и гетеродиадах [25].

Условия реакции между НБ и ЦО и характеристики полученных сополимеров представлены в табл. 1. Отметим, что сополимеры обладают кристалличностью за счет блока ЦО ( $T_{\text{пл}} = 38^\circ\text{C}$  у сополимера ниже, чем  $45^\circ\text{C}$  у ПЦО), а их температура стеклования ( $-36^\circ\text{C}$ ) находится в интервале между  $T_{\text{ст}}$  гомополимеров ПЦО и ПНБ ( $-79$  и  $39^\circ\text{C}$  соответственно).

По данным табл. 1 выход сополимеров мало зависит от суммарной концентрации мономеров  $[\Sigma_{\text{мон}}]$  и времени их взаимодействия. Этот факт можно объяснить тем, что за 2 ч полимеризация практически завершается, и за счет межцепного обмена устанавливается равновесное ММР, в том



**Рис. 1.** Фрагмент  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектра продукта взаимодействия НБ и ЦО (табл. 1, опыт 1), содержащий сигналы углерода при двойной связи. Отнесения сигналов выполнены по данным работы [25].

числе между линейными цепями и циклами, которые не вносят вклад в выход полимерного продукта.

Вместе с тем концентрация мономерных звеньев влияет на скорость медленной реакции МКМ, которая приводит к уменьшению средней длины блоков. В результате увеличение  $[\Sigma_{\text{мон}}]$  от 0.8 до 1.6 моль  $\text{л}^{-1}$  снижает среднюю длину блоков  $L_{\text{НБ}}$  и  $L_{\text{ЦО}}$  примерно в 1.5 раза (табл. 1, ср. опыты 1

и 2, 3 и 4). Однако при дальнейшем увеличении исходной концентрации мономеров до 2.5 (табл. 1, опыт 5) и 3.5 моль  $\text{л}^{-1}$  (табл. 1, опыт 7) длина блоков снижается гораздо медленнее, что может быть обусловлено агрегацией блоков ЦО в хлороформе (по данным работы [26], агрегация ПЦО с  $M_w = 300$  кг моль $^{-1}$  наблюдается при концентрации мономерных звеньев выше 0.3 моль  $\text{л}^{-1}$ ) и снижением вероятности их взаимодействия с блоками

**Таблица 1.** Синтез мультиблок-сополимеров НБ–ЦО из мономеров в присутствии катализатора  $\text{Г1}^a$

| № опыта        | $[\Sigma_{\text{мон}}]$ , моль $\text{л}^{-1}$ | Время, ч | Выход, % | $M_w(M_n)$ , кг моль $^{-1}$ | $D$ | Состав НБ : ЦО, моль : моль | Средняя длина блока |                 | Транс-С=С, % |    |
|----------------|------------------------------------------------|----------|----------|------------------------------|-----|-----------------------------|---------------------|-----------------|--------------|----|
|                |                                                |          |          |                              |     |                             | $L_{\text{НБ}}$     | $L_{\text{ЦО}}$ | НБ           | ЦО |
| 1              | 0.8                                            | 2        | 84.5     | 110 (65)                     | 1.7 | 1 : 1.2                     | 10.9                | 12.7            | 81           | 79 |
| 2              | 0.8                                            | 24       | 83.1     | 156 (96)                     | 1.6 | 1 : 1.3                     | 7.5                 | 10.0            | 80           | 81 |
| 3              | 1.6                                            | 2        | 85.3     | 105 (71)                     | 1.5 | 1 : 1.1                     | 8.3                 | 9.4             | 81           | 80 |
| 4              | 1.6                                            | 24       | 86.0     | 118 (76)                     | 1.5 | 1 : 1.3                     | 5.9                 | 7.2             | 79           | 79 |
| 5 <sup>b</sup> | 2.5                                            | 2        | —        | 160 (95)                     | 1.7 | 1 : 1.2                     | 8.0                 | 8.7             | 80           | 82 |
| 6 <sup>b</sup> | 2.5                                            | 4        | —        | 129 (78)                     | 1.6 | 1 : 1.1                     | 6.5                 | 6.8             | 79           | 81 |
| 7 <sup>b</sup> | 3.5                                            | 2        | —        | 122 (72)                     | 1.7 | 1 : 1                       | 7.9                 | 8.5             | 82           | 79 |

<sup>a</sup> Условия реакции:  $T_{\text{комн}}$ , хлороформ,  $[\text{Г1}] : [\text{НБ}] : [\text{ЦО}] = 1 : 150 : 150$  моль/моль. <sup>b</sup> Опыты с отбором проб без оценки выхода сополимеров.

**Таблица 2.** Получение мультиблок-сополимеров НБ–ЦО из смеси мономеров (НБ/ЦО) и гомополимеров (ПНБ/ПЦО)<sup>а</sup>

| Метод синтеза      | № опыта        | [Г1],<br>мол. % | [Σ <sub>мон</sub> ],<br>моль л <sup>-1</sup> | Время,<br>ч | M <sub>w</sub> (M <sub>n</sub> ),<br>кг моль <sup>-1</sup> | Đ   | Средняя длина блока |                 | Транс-С=С, % |    |
|--------------------|----------------|-----------------|----------------------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------|-----|---------------------|-----------------|--------------|----|
|                    |                |                 |                                              |             |                                                            |     | L <sub>НБ</sub>     | L <sub>ЦО</sub> | НБ           | ЦО |
| Из смеси мономеров | 1              | 0.33            | 0.8                                          | 24          | 156 (98)                                                   | 1.6 | 7.5                 | 10.0            | 80           | 81 |
|                    | 2              | 0.33            | 1.6                                          | 24          | 118 (76)                                                   | 1.5 | 5.9                 | 7.2             | 79           | 79 |
|                    | 3              | 0.33            | 2.5                                          | 4           | 129 (80)                                                   | 1.6 | 6.5                 | 6.6             | 79           | 81 |
| Из смеси полимеров | 4 <sup>б</sup> | 0.33            | 0.8                                          | 24          | 100 (67)                                                   | 1.5 | 14                  | 15              | 82           | 78 |
|                    | 5 <sup>в</sup> | 1.0             | 0.5                                          | 24          | 46 (23)                                                    | 2.0 | 6.8                 | 7.3             | 83           | 77 |
|                    | 6 <sup>з</sup> | 1.0             | 1.2                                          | 24          | 40 (21)                                                    | 1.9 | 4.9                 | 5.6             | 80           | 80 |

<sup>а</sup> Условия реакции: T<sub>комн.</sub>, хлороформ, 24 ч, [НБ] : [ЦО] = 1 : 1 моль/моль; <sup>б</sup> [29], <sup>в</sup> [25], <sup>з</sup> [27].

НБ. В наиболее концентрированной системе (табл. 1, опыт 7) снижается и молярная масса сополимера, по-видимому, из-за диффузионных ограничений в ходе метатезисной полимеризации.

Таблица 2 позволяет сопоставить результаты получения мультиблок-сополимеров НБ–ЦО на основе мономеров (опыты 1–3) и на основе гомополимеров (опыты 4–6). Видно, что в одинаковых условиях ([Г1] = 0.33 мол. %, [Σ<sub>мон</sub>] = 0.8 моль л<sup>-1</sup>) синтез на основе смеси мономеров НБ и ЦО приводит к сополимерам с большей молярной массой и в 1.5–2 раза меньшей средней длиной блока (опыты 1 и 4). Для получения сополимеров НБ–ЦО с такой же длиной блока из смеси полимеров необходимо увеличить концентрацию катализатора в 2–3 раза (опыты 5, 6), что неизбежно приводит к дальнейшему снижению молярной массы сополимера.

Таким образом, при одnoreакторном синтезе катализатор Г1 используется более эффективно. Возможная причина этого состоит в более быстром формировании активных центров межцепной реакции — карбеновых комплексов [Ru]=ПНБ и [Ru]=ПЦО в ходе гомополимеризации (за 0.5–1 ч), по сравнению с реакцией МКМ, где максимальная концентрация полимерных карбенов достигается в течение 2–5 ч и сопровождается заметным снижением молярной массы [26].

Метод одnoreакторного синтеза позволяет создавать растворы с высокой концентрацией реагентов, за счет чего в этой системе МКМ протекает более интенсивно, и сополимеры с заданной длиной блока (5–6 звеньев) образуются уже за 4 ч (табл. 2, опыт 3), тогда как при реакции между гомополимерами на это требуется 24 ч (табл. 2, опыт 6). Более того, в силу высокой вязкости и плохой термодинамической совместимости ПНБ и ПЦО практически не удастся создать их раствор в хлороформе с концентрацией [Σ(ПНБ + ПЦО)] ≥ 1.5 моль л<sup>-1</sup>.

Интересно, что доля связей *транс*-С=С в гомодиадах НБ–НБ и ЦО–ЦО оказывается равной ~80% во всех опытах, представленных в табл. 1 и 2. Это значение характерно для полимеров, полученных в ходе реакции МКМ, в то время как для ПНБ и ПЦО, синтезированных методом ROMP в присутствии Г1, оно составляет 88 и 68% соответственно [26].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые продемонстрирована возможность получения мультиблок-сополимеров НБ–ЦО из мономеров в присутствии катализатора Граббса I поколения. Преимущество одnoreакторного синтеза, в сравнении с реакцией между соответствующими гомополимерами, состоит в более эффективном использовании катализатора и меньшем времени процесса. Одnoreакторный метод позволяет исключить стадию синтеза гомополимеров, если только в их качестве не используются доступные и хорошо охарактеризованные промышленные продукты, такие как ПНБ и ПЦО. Пока не в полной мере понятны способы регулирования состава и средней длины блока сополимера, что требует дополнительных исследований.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Г.А. Шандрюку и к.х.н. Я.И. Дерикову (ИНХС РАН) за анализ полимеров методами ДСК и ГПХ. Строение полученных соединений изучено с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ИНХС РАН “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” и Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Norsorex (интернет). Доступно по: <https://www.norsorex.com/>. Ссылка активна на 29 декабря 2022 г.
2. Vestenamer (интернет). Доступно по: <https://www.vestenamer.com/en>. Ссылка активна на 29 декабря 2022 г.
3. Leimgruber S., Trimmel G. // *Monatsh. Chem.* 2015. V. 146. P. 1081–1097. <https://doi.org/10.1007/s00706-015-1501-0>
4. Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E.Sh. // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. № 12. P. 1169–1205. <https://doi.org/10.1070/RCR4834>
5. Zubkevich S.V., Tuskaev V.A., Gagieva S.Ch., Bulychiev B.M. // *Russ. Chem. Rev.* 2022. V. 91. № 3. RCR5021. <https://doi.org/10.1070/RCR5021>
6. Nazarov I.V., Bermesheva E.V., Potapov K.V., Khesina Z.B., Il'in M.M., Melnikova E.K., Bermeshev M.V. // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 5. P. 690–692. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.032>
7. Ivin K.J., Mol. J.C. *Olefin metathesis and metathesis polymerization*. London: Academic Press, 1997. P. 472.
8. Schleyer P.v.R., Williams J.E., Blanchard K.R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1970. V. 92. P. 2377–2386. <https://doi.org/10.1021/ja00711a030>
9. Bornand M., Chen P. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 7909–7911. <https://doi.org/10.1002/anie.200502606>
10. Walker R., Conrad R.M., Grubbs R.H. // *Macromolecules*. 2009. V. 42. № 3. P. 599–605. <https://doi.org/10.1021/ma801693q>
11. Kohara T. // *Macromol. Symp.* 1996. V. 101. P. 571–579. <https://doi.org/10.1002/masy.19961010163>
12. Dragutan V., Streck R. *Catalytic polymerization of cycloolefins: Ionic, Ziegler-Natta and ring-opening metathesis polymerization*. Amsterdam: Elsevier, 2000. V. 131. P. 1292.
13. Nunes P.S., Ohlsson P.D., Ordeig O., Kutter J.P. // *Microfluid. Nanofluid.* 2010. V. 9. P. 145–161. <https://doi.org/10.1007/s10404-010-0605-4>
14. Yamazaki M. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004. V. 213. № 1. P. 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.10.058>
15. Naga N., Kikuch G., Toyota A. // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 6081–6090. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.06.015>
16. Chaimongkolkunasin S., Hou X., Nomura K. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2017. V. 55. P. 3067–3074. <https://doi.org/10.1002/pola.28622>
17. Kong Y., Xu Sh., Song H., Wang B. // *Organometallics*. 2012. V. 31. № 15. P. 5527–5532. <https://doi.org/10.1021/om300474n>
18. Li M., Song H., Wang B. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. P. 4055–4061. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500499>
19. Bornand M., Torker S., Chen P. // *Organometallics*. 2007. V. 26. P. 3585–3596. <https://doi.org/10.1021/om700321a>
20. Torker S., Müller A., Sigrüst R., Chen P. // *Organometallics*. 2010. V. 29. P. 2735–2751. <https://doi.org/10.1021/om100185g>
21. Torker S., Müller A., Chen P. // *Angew. Chem.* 2010. V. 122. P. 3850–3854. <https://doi.org/10.1002/ange.200906846>
22. Vehlouw K., Wang D., Buchmeiser M.R., Blechert S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 2615–2618. <https://doi.org/10.1002/anie.200704822>
23. Lichtenheldt M., Wang D., Vehlouw K., Reinhardt I., Kühnel C., Decker U., Blechert S., Buchmeiser M.R. // *Chem. Eur. J.* 2009. V. 15. P. 9451–9457. <https://doi.org/10.1002/chem.200900384>
24. Buchmeiser M.R., Ahmad I., Gurram V., Kumar P.S. // *Macromolecules*. 2011. V. 44. № 11. P. 4098–4106. <https://doi.org/10.1021/ma200995m>
25. Gringolts M.L., Denisova Y.I., Shandryuk G.A., Krentsel L.B., Litmanovich A.D., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 1. P. 316–319. <https://doi.org/10.1039/C4RA12001A>
26. Denisova Y.I., Gringolts M.L., Peregudov A.S., Krentsel L.B., Litmanovich E.A., Litmanovich A.D., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2015. V. 11. P. 1796–1808. <https://doi.org/10.3762/bjoc.11.195>
27. Shandryuk G.A., Denisova Y.I., Gringolts M.L., Krentsel L.B., Litmanovich A.D., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V. // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 86. P. 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.025>
28. Gringolts M.L., Denisova Y.I., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2019. V. 15. P. 218–235. <https://doi.org/10.3762/bjoc.15.21>
29. Morontsev A.A., Denisova Y.I., Gringolts M.L., Filatova M.P., Shandryuk G.A., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V. // *Polym. Sci., Ser. B.* 2018. V. 60. № 5. P. 688–698. <https://doi.org/10.1134/S1560090418050111>

## ONE-POT SYNTHESIS OF NORBORNENE-CYCLOOCTENE COPOLYMERS

M. L. Gringolts<sup>a</sup>, A. S. Marchenko<sup>a</sup>, A. S. Peregudov<sup>b</sup>, Yu. I. Denisova<sup>a</sup>, and Y. V. Kudryavtsev<sup>a, #</sup>

<sup>a</sup>*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>b</sup>*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: yar@ips.ac.ru*

The one-pot synthesis of random multiblock copolymers of norbornene and cyclooctene has been performed for the first time. It is shown that the first generation Grubbs Ru-carbene complex makes it possible to obtain these copolymers directly from monomers. In the course of one-pot synthesis, the metathesis polymerization of norbornene, which has a markedly higher ring strain, occurs first. Then, cyclooctene polymerizes and simultaneously an interchain cross-metathesis reaction takes place, during which the block structure of the copolymer is formed. Compared to the previously studied interaction of polynorbornene and polycyclooctene, the one-pot method makes it possible to obtain copolymers with a higher molar mass at a lower catalyst consumption.

**Keywords:** metathesis polymerization, one-pot synthesis, multiblock copolymers, Grubbs' catalyst