

УДК 541.64:547.538.141

DOI: 10.15372/KhUR2019168

Гомо- и сополимеризация норборнена и его производных

Р. А. РАСУЛОВА, М. Д. ИБРАГИМОВА, В. С. КАДЫРЛЫ, Э. Г. МАХМУДОВА, М. К. МАМЕДОВ,
Х. М. МАМЕДОВА, Ф. С. КЕРИМОВА

Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
Баку (Азербайджан)

E-mail: minaver-ibrahimova@rambler.ru

(Поступила 23.04.19; после доработки 12.05.19)

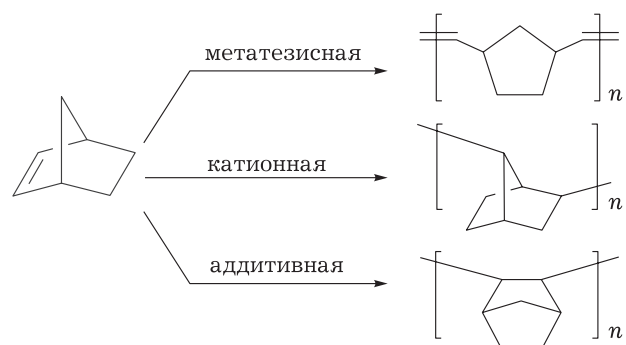
Аннотация

В обзоре приведены литературные данные исследований в области гомо- и сополимеризации норборнена и его производных. Эти мономеры благодаря специфической структуре обеспечивают возможность синтеза полимеров и сополимеров различной функциональности, отличающихся строением и физико-механическими свойствами конечных продуктов. Полимеры, синтезируемые на основе норборнена, в зависимости от условий полимеризации характеризуются высокой оптической прозрачностью, твердостью, термической и химической стабильностью, механической прочностью. Соплимеры норборнена с олефинами и акриловыми мономерами сочетают свойства, присущие норборненам, с такими свойствами полиолефинов или полиакрилатов, как высокая адгезия, эластичность, гибкость макромолекулы, что способствует расширению областей их применения. Таким образом, доступность сырьевой базы норборнена и его производных и уникальные эксплуатационные свойства полимеров и сополимеров на их основе вызывают интерес к исследованиям в области синтеза новых норборненовых мономеров, а также синтеза полимеров и сополимеров на их основе, нашедших применение в различных областях промышленности. Представленные сведения свидетельствуют о перспективности исследований в области синтеза высокомолекулярных соединений с ценными эксплуатационными свойствами на основе норборненовых углеводородов.

Ключевые слова: норборнен, гомополимеризация, (мет)акриловые эфиры, (со)полимеризация, катализатор

Одними из уникальных мономеров для синтеза различных полимерных материалов с ценными физико-химическими свойствами являются норборнен и его производные. Высокая энергия напряжения придает этим соединениям повышенную активность в реакциях по сравнению с открытоцепными аналогами или менее напряженными гомологами. Будучи доступным сырьем нефтехимического синтеза, они позволяют синтезировать широкий набор соединений, строение которых может различаться числом, природой и относительным расположением заместителей. Известно, что гомополимеризация самого норборнена в зависимости от типа и природы используемого инициатора может протекать по трем направлениям – метатезисная, аддитивная

и катионная(изомеризационная) полимеризации – с образованием полимеров, отличающихся строением звеньев и свойствами полученных продуктов [1–3]:



Наиболее хорошо изучена метатезисная полимеризация норборнена. Полученные при этом полимеры называют полиалкенамерами. Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла протекает довольно легко по сравнению с аддитивной. В результате образуются ненасыщенные полимеры с чередующимися циклопентениленовыми и виниленовыми группами. Полученные на их основе вулканизированные полинорборнены применяются как вибро- и звукопоглощающие эластомерные материалы. Пористые метатезисные полимеры являются хорошими абсорбентами для сбора разлитой нефти, способными абсорбировать до 400 % нефти от своей массы.

На начальном этапе развития процесс метатезиса проводился с применением гомогенных систем на основе солей переходных металлов, при этом в качестве сокатализаторов преимущественно выступали алюмоорганические соединения. При изучении научной и патентной литературы выявлено, что в последние годы для метатезисной полимеризации норборнена и его производных используются главным образом гетерогенные катализаторы на основе переходных металлов в виде галоидных или оксидных соединений, оксохлоридов металлов в сочетании с алкилирующими (R_4Sn , Et_2AlCl) и промотирующими (O_2 , $EtOH$, $PhOH$) агентами, где R – алкил C_1-C_2 , Et – этил, Ph – фенил [4]. Как правило, это комплексы на основе вольфрама [5–7], молибдена [8–13] и рутения [14–18]. Однако метатезисная полимеризация с раскрытием цикла возможна и в присутствии каталитических систем на основе циркония и гафния [19], титана [20], ниобия [21], ванадия [22, 23], осмия [24], тантала [25–27] и рения [28].

Наименее изучена катионная или радикальная (изомеризационная) полимеризация норборнена, так как применяемые при этом катионные и радикальные инициаторы (например, азоизобутиронитрил, *трет*-бутилпероацетат и др.) приводят к образованию только олигомерных продуктов. Полимеризацией норборнена с переносом реакционного центра получают насыщенные полимеры с бициклическими звеньями 2,7-структуры. Это направление впервые было описано в 1967 г. [29–31], и первым катализатором, в присутствии которого была проведена катионная полимеризация норборнена, был $EtAlCl_2$ [29].

Полимеризацию норборнена с раскрытием только двойной связи в цикле с образованием насыщенных полимеров с бициклическими звеньями в основной цепи называют аддитивной. Катализаторы для аддитивной полимеризации

норборнена можно разделить на три группы: металлоцены циркония и титана [32–39], которые также обеспечивают отличные результаты для сополимеризации норборнена с этиленом; редко используемые комплексы хрома [40, 41], кобальта [42], железа [43] и меди [44]; высокоактивные катализаторы на основе переходных металлов – никеля и палладия [45, 46]. Следует отметить, что более ранними катализаторами аддитивной полимеризации норборнена служили комплексы циркония, но невозможность их выделения из полученного полимера потребовала усовершенствования катализаторов на основе палладия и никеля [47–52].

Насыщенные (аддитивные) полимеры норборнена обладают хорошей механической прочностью, химической и термической стабильностью, твердостью, высокой оптической прозрачностью, хорошей растворимостью в органических растворителях, низкой влагопоглощаемостью и другими свойствами. Они применяются как ультрафиолетовые фоторезисты и межслойные диэлектрики в микроэлектронике [53].

Однако аддитивный полинорборнен имеет очень жесткую цепь, поэтому его температура стеклования высока и близка к температуре разложения (~ 410 °С). Это исключает возможность его переработки обычными методами и получение хороших пленок на его основе. Уменьшения жесткости цепи аддитивного полинорборнена можно добиться введением гибких звеньев (например, этиленовых, пропиленовых и других виниловых).

Имеются сведения о получении сополимеров норборнена с этиленом с участием оригинальных недорогих хелатных комплексов никеля, палладия, кобальта, титана [54–65]. Одним из недостатков такого способа является необходимость тщательной, трудоемкой очистки синтезированного сополимера от катализатора для получения высокопрозрачных материалов, другим – необходимость сополимеризации при давлениях этилена 7–20 атм, что требует специального оборудования. Решением проблемы стало получение сополимеров норборнена, в которых роль гибкого звена выполняют и другие виниловые мономеры, в частности акриловые.

Сополимеризация норборнена и его производных с акрилатами представляет большой интерес для исследований. Полиакрилаты обладают хорошей адгезией и широко применяются в качестве фоторезистных материалов. С другой стороны, полинорборнены отличаются превосходной стойкостью к агрессивным средам, тер-

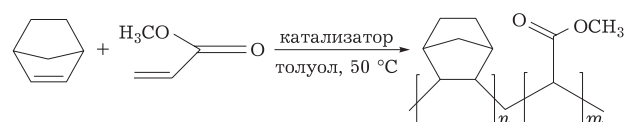
мической и химической стабильностью. Следовательно, благодаря сополимеризации норборнена с акрилатами возможно синтезировать полимерные материалы с оптимальными свойствами. Сополимеры норборнена и акрилатов являются важными фотолитографическими материалами.

В настоящее время в научной и патентной литературе представлены ограниченные сведения по сополимеризации акрилатов с норборненом. Это связано с различием механизмов их полимеризации: полимеризация акрилатов протекает по радикальному механизму или инициируется анионными катализаторами, а норборнена – по катионному или координационному механизму; поэтому их совместная полимеризация несколько затруднена.

В 1970 г. Р. Е. Моррис запатентовал радикально-иницируемый синтез сополимеров акрилат/норборнен, но максимальное содержание норборнена в сополимере составляло всего 5 % [66].

Е. Л. Гудалл с соавторами изучили аддитивную сополимеризацию норборнена с акрилатами в присутствии катализаторов на основе переходных металлов VIII группы [67]. Сополимеризацию проводили при 50 °С под влиянием $(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Ni}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{PF}_6$ или $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PCy}_3)\text{Cl}$, где Cy – циклогексил. Полученные с невысоким выходом сополимеры содержали от 15 до 85 мол. % звеньев норборнена. Более эффективно протекала водно-суспензионная сополимеризация в присутствии $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3\text{-Li}[(\text{B}_6\text{F}_5)_3]_4$, приводящая к сополимеризации с мольным содержанием звеньев норборнена 54 %.

Для реакции полимеризации норборнена и метилакрилата были использованы биметаллические аллиловые комплексы палладия [68]:

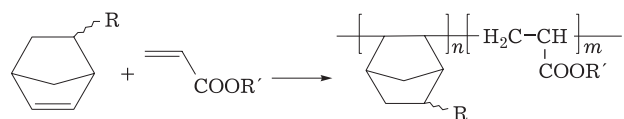


где n и m – степени, определяющие состав сополимера.

Последовательной реакцией $\{(\text{All})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (где All – аллил) с AgPF_6 и PCy_3 в CH_2Cl_2 получена смесь $\{[(\text{All})\text{Pd}(\text{PCy}_3)]_2(\mu\text{-Cl})\}[\text{PF}_6]$, $[(\text{All})\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2][\text{PF}_6]$ и $(\text{All})\text{PdCl}(\text{PCy}_3)$, и лишь при проведении полимеризации в течение 20 ч при 23 °С был получен чистый $\{[(\text{All})\text{Pd}(\text{PCy}_3)]_2(\mu\text{-Cl})\}[\text{PF}_6]$. Результаты показали, что в присутствии этого катализатора соотношение норборнен/метилакрилат в полимере изменялось от 91 : 9 до 72 : 28, а молекулярная масса – от 64 800 до

84 500 при проведении полимеризации в течение 1–5 ч [69].

В. И. Быков с соавторами [70, 71] описали синтез сополимеров на основе норборнена и его производных, в частности *трет*-бутилового эфира норборненкарбоновой кислоты с метилакрилатом, *трет*-бутилакрилатом и акриловой кислотой. Реакцию проводили в присутствии инициатора пероксида бензоила при 30 °С:



$R = \text{H}, \text{COOBu-}t; R' = \text{H}, \text{Me}, t\text{-Bu}$

где Me – метил, *t*-Bu – *трет*-бутил, n и m – степени, определяющие состав сополимера.

В случае сополимеризации норборнена с метилакрилатом выход сополимера составил 43–45 %, температура разложения этих сополимеров выше 310 °С. Уменьшение соотношения норборнен/акрилат от 10 : 1 до 1 : 1 приводит к снижению содержания звеньев норборнена в получаемом сополимере и, как следствие, температуры стеклования, при этом молекулярная масса возрастает. Сополимеры норборнена с метилакрилатом и *трет*-бутилакрилатом обладают высокой прозрачностью (93–94 %) в области 380–780 нм, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для оптоэлектроники. Они представляют собой удобную основу – полимерную матрицу, обладающую хорошими механическими свойствами, адгезией к металлу и стеклу. В них равномерно распределяются наночастицы, поскольку сополимеры и наночастицы хорошо растворимы в одних и тех же растворителях (например, в толуоле). Все это необходимо для создания новых нанокompозитных материалов для различных фотоэлектронных устройств: фотодиодов, гибких экранов, световых устройств с низким потреблением электроэнергии, преобразователей солнечной энергии и др. Сополимеры эффективно стабилизируют полупроводниковые наночастицы, в частности наночастицы селенида кадмия в объеме полимерной матрицы, т. е. не искажают сигнал фотолюминесценции нанокompозитного материала по сравнению с сигналом наночастиц в растворе.

Китайские ученые [72] синтезировали привитые сополимеры на основе полинорборнена по механизму радикальной полимеризации с переносом атома. На первой стадии была проведена сополимеризация норборнена и 1,4-ди-

винилбензола с использованием хелатного комплекса β -кетоамин–никель–метилалюмоксан, при этом был получен нерегулярный сополимер, содержащий несколько боковых стирольных фрагментов. На второй стадии иницированием дихлоридом меди и 2,2'-азобисизобутиронитрилом боковые стирольные группы количественно полимеризовали с метилакрилатом.

А. Сен с соавторами описали полимеризацию метилакрилата и норборнена в присутствии растворителя, используя нейтральный палладиевый комплекс $(L_2)Pd(Me)(Cl)$ или $(L)Pd(R)(X)$, где L – монодентатные фосфины или один бидентатный фосфорный или азотный лиганд, R – алкильная или арильная группа, X – анионная группа [73–75].

Результаты радикальной сополимеризации метилакрилата с норборненом и его различными производными с переносом атома в присутствии медных катализаторов и радикальных инициаторов приведены в работе [76]. При применении инициаторов метил-2-бромпропионата, этил-2-бромпропионата и этил-2-бромизобутирата во всех трех случаях были получены схожие результаты. Соплимеризация метилакрилата и норборнена также изучена с добавлением двух различных лигандов N,N,N',N',N'' -пентаметилдиэтилентриамина и 1,1,4,7,10,10-гексаметилтриэтилентетраамина. Изменение соотношения лиганд/медь (1 : 1, 5 : 1 или 10 : 1) не оказало никакого влияния на реакцию.

Для синтеза сополимеров норборнена и акрилатов, в состав которых не вовлечены атомы металлов, авторы [77] провели сополимеризацию в среде нитроксидных инициаторов: 2,2,5-триметил-3-(1-фенилэтокси)-4-фенил-3-азагексана и 2,2,5-триметил-4-фенил-3-азагексан-3-нитроксида.

Е. Ихара с соавторами изучили радикальную сополимеризацию алкил-2-норборнен-2-карбоксилатов (алкил = Me, *n*-Bu) с алкилакрилатами (алкил = Me, Et, *n*-Bu). В присутствии 1,10-азобис(циклогексан-1-карбонитрил)а при 85 °C реакция протекает с образованием нерегулярных сополимеров, в то время как гомополимеризация самого метил-2-норборнен-2-карбоксилата при этих условиях совсем незначительна. При сополимеризации с этилакрилатом при соотношении 1 : 3 получают сополимеры с молекулярной массой 33 300, содержащие 19,4 мол. % звеньев метил-2-норборнен-2-карбоксилата в композиции. Тройная радикальная сополимеризация алкил-2-норборнен-2-карбоксилат/алкил-акрилат/*N*-фенилмалеимида

привела к получению сополимеров с тремя повторяющимися звеньями в основной цепи [78].

Продолжая работы в этой области, авторы исследовали поведение метил-2-норборнен-2-карбоксилата и фенил-2-норборнена при сополимеризации со стиролом, алкилакрилатами и метилметакрилатом [79]. При этом использовались различные комбинации мономеров, но были получены сополимеры преимущественно с норборненовой структурой в основной цепи. Относительное соотношение реакционной способности мономеров при сополимеризации метил-2-норборнен-2-карбоксилата и фенил-2-норборнена с *n*-бутилакрилатом, определенное методом Фейнмана–Росса, при 85 °C составляет (2,5 : 1)–(1 : 3) и (1 : 3)–(1 : 1) соответственно. Из-за наличия норборненовых фрагментов температура стеклования полученных сополимеров выше по сравнению со стиролсодержащими мономерами.

При сополимеризации норборнена с метилакрилатом использованы нейтральные комплексы палладия, содержащие β -кетоиминный лиганд $Pd[CH_3C(O)CHC(NAr)CH_3](PPh_3)(Me)$ (где Ar – нафтил или флюоренил), активированный метилалюмоксаном. Анализ продуктов с помощью ЯМР 1H и ^{13}C спектроскопии показал, что сополимеры имеют нерегулярное строение. Полученные продукты экстрагировали последовательно ацетоном и хлороформом. Растворимые продукты содержали сополимеры, сильно обогащенные (53–90 мол. %) звеньями акрилата, молекулярная масса которых резко понижалась при увеличении звеньев норборнена [80].

При аддитивной гомополимеризации норборнена и его сополимеризации с метилакрилатом исследованы четыре Pd-дииминовых катализатора с различными лигандами $\{[RC_6H_3N=C(R')-C(R')=NC_6H_3R]Pd(CH_3)(N\equiv CMe)\}SbF_6$ (R = 2,6-(*i*Pr) $_2$, CH $_3$; R' = H; CH $_3$), где *i*Pr – изопропил. Аддитивные полинорборнены были успешно получены со всеми четырьмя катализаторами. Проведены систематические исследования влияния лигандов, температуры и времени на активность норборнена при полимеризации, а также определены стабильность катализатора и молекулярная масса полимеров. Выявлено, что радикалы, образующиеся при разложении палладиевых лигандов, как и в случае с гомополимеризацией норборнена, легко иницируют гомополимеризацию метилакрилата. А при использовании их для сополимеризации норборнена и метилакрилата в отсутствии света получают низкомолекулярные сополимеры с концевыми метилакрилатными звеньями [81].

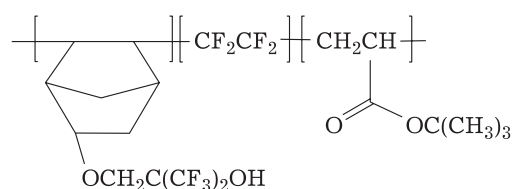
Китайскими учеными изучена полимеризация, а также структура синтезированных сополимеров норборнена с метилакрилатом в присутствии катализатора $\text{Nd}(\text{Naph})_3\text{-Al}(i\text{Bu})_3$, где $i\text{Bu}$ – изобутил, Naph – нафтил [82]. Реакции были проведены в атмосфере азота. Анализ полученных сополимеров показал, что содержание норборнена и метилакрилата в сополимере составляет 22.2 и 77.8 мол. % соответственно. Молекулярные массы сополимеров менялись в зависимости от соотношения мономеров в полимерной композиции, и с увеличением соотношения норборнен/метилакрилат она уменьшалась. Авторами показана возможность проведения сополимеризации также в растворителе, в качестве которого применяли ароматические углеводороды. Показано, что сополимеризация протекает уже при комнатной температуре, но при этом выход сополимеров растет с повышением температуры реакции. Выход сополимеров также зависит от соотношения Al/Nd в катализаторе и достигает максимума (78.5 %) при молярном соотношении $\text{Al}/\text{Nd} = 30$.

Изучены гомо- и сополимеризация *трет*-бутилметакрилата и норборнена в присутствии $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ (где AcAc – ацетилацетат) в комбинации с метилалюмоксаном. Эта каталитическая система показала высокую активность при гомополимеризации норборнена и *трет*-бутилметакрилата. Однако активность катализатора уменьшалась при сополимеризации, поэтому были получены сополимеры с очень низким выходом (<4 %), содержащие небольшое количество звеньев норборнена. По мнению авторов, определенные константы сополимеризации *трет*-бутилметакрилата ($r_{\text{ТБМА}} = 4.14$) и норборнена ($r_{\text{НБ}} = 0.097$) указывают на координационный характер процесса. Температура стеклования полученных сополимеров составила 100–250 °С [83].

При гомо- и сополимеризации норборнена и бутилметакрилата высокую активность проявлял никелевый катализатор (NiL_2Br_2) (где L – сложный α -дииминный лиганд) после активации $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ [84]. Содержание мономеров бутилметакрилата в сополимерах контролировалось в пределах 6.0–78.7 % путем изменения соотношения подачи этого мономера от 10 до 90 %. Полученные сополимеры имели высокую термическую стабильность (температура разложения $T_p > 390$ °С), высокую молекулярную массу и узкое молекулярно-массовое распределение (коэффициент дисперсности ≤ 1.4). Материалы на их основе могут быть переработаны в плен-

ки с хорошей прозрачностью и механическими свойствами.

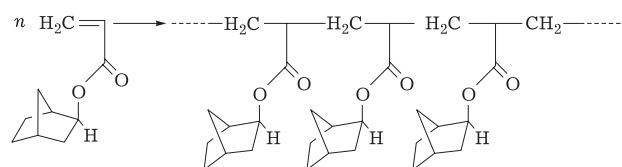
При сополимеризации фторсодержащего производного норборнена с тетрафторэтиленом и *трет*-бутилакрилатом – потенциальным источником карбоксильных групп – получались сополимеры, представляющие интерес в качестве фоторезистных материалов [85]:



Сополимеризация протекала по свободнорадикальному механизму в среде фторированного растворителя в присутствии инициатора пероксидкарбоната. Полученный сополимер характеризовался температурой стеклования 140–150 °С, молекулярная масса около 10 000. Замена норборненового сомономера на производное трициклононена приводила к повышению прозрачности сополимера.

В Институте нефтехимических процессов НАН Азербайджана под руководством М. К. Мамедова на основе норборнена и его различных производных синтезирован ряд реакционноспособных мономеров, легко полимеризующихся в присутствии радикальных инициаторов [86–88]. Наряду с норборнилакрилатом [89–91] получены различные функционально замещенные: Cl - [92], CN - [93, 94], ацетокси-, ацетоксиметил- [95, 96], бутокси- [97] и октилосикарбонил- [98] содержащие бициклические (мет)акрилаты.

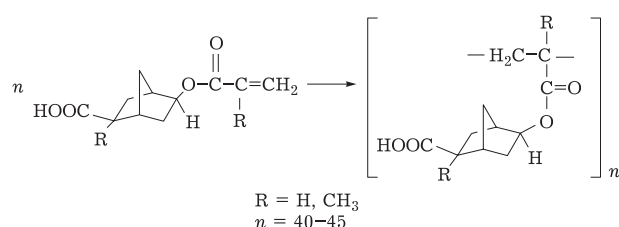
Изучена радикальная полимеризация экзонорборнилакрилата в присутствии *трет*-бутилпероксида, персульфатов аммония и калия [99]:



Полученные полимеры являются прозрачными стеклообразными веществами, хорошо растворимыми в CCl_4 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Температура размягчения полимеров составляет 108–116 °С, молекулярная масса 50 000–60 000. На рентгенограмме на линии фона обнаружен лишь один интенсивный диффузионный максимум $\sim(11-23)^\circ$ и межплоскостным расстоянием $\alpha = 5.033 \text{ \AA}$, доказывающий аморфность полимера при комнатной температуре. Синтезированные полимеры могут быть применены в качестве пленкообразующего материала в лакокрасочной

промышленности и эффективного клея для различных изделий.

С учетом перспективы применения бициклических (мет)акрилатов разработан эффективный способ синтеза 5-карбоксил-5-метилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил-метакрилата путем термического присоединения акриловых кислот к циклопентадиену [100]. Образующиеся (мет)акрилаты имеют исключительно *экзо*-ориентацию кольца относительно норборнанового фрагмента. Это особенно важно для вовлечения этих мономеров в полимеризацию, поскольку *экзо*-замещенные норборнены значительно активнее в полимеризации, чем *эндо*-изомеры. Методом радикальной полимеризации 5-карбоксил-бицикло[2.2.1]гепт-2-ил(мет)акрилатов в присутствии ди-*трет*-бутилпероксида достигается максимальный выход полимеров с молекулярной массой 10 000 [101]:



Синтезированные полимеры могут быть использованы в качестве покрытий.

Исследования в области сополимеризации норборненовых углеводов с акриловыми эфирами продолжают интенсивно развиваться. Это открывает перспективы получения новых полимерных материалов с улучшенными свойствами, объединяющих в себе свойства полинорборненов и полиакрилатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представленный материал указывает на перспективность исследований в области синтеза высокомолекулярных соединений с ценными эксплуатационными свойствами на основе норборненовых углеводов. Это открывает широкие возможности для получения новых полимерных материалов, обладающих комплексом свойств, присущих полинорборнену и сомономерам, в частности полиметакрилатам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Bermeshev M. V., Bulgakov B. A., Genaev A. M., Kostina J. V., Bondarenko G. N., Finkelshtein E. Sh. // *Macromolecules*. 2014. Vol. 47, No. 16. P. 5470-5483.

2 Janiak C., Lassahn P. G. // *Macromol. Rapid Commun.* 2001. Vol. 22, No. 7. P. 479-493.
 3 Маковецкий К. Л. // *Высокомол. Соед. (серия С)*. 2008. Т. 50, № 7. С. 1322-1343.
 4 Ivin K. J., Mol J. C. // *Academic Press*. 1997. P. 407.
 5 Schrock R. R., Feldman J., Cannizzo L. F., Grubbs R. H. // *Macromolecules*. 1987. Vol. 20, No. 5. P. 1169-1172.
 6 Takashima Y., Nakayama Y., Harada A. // *Chem. Lett.* 2001. Vol. 30, No. 6. P. 488-489.
 7 Lehtonen A., Sillanpaa R. // *Inorg. Chem. Commun.* 2002. Vol. 5, No. 4. P. 267-268.
 8 Cazalis C., Herrogoez V., Fontanille M. // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. Vol. 202, No. 9. P. 1513-1517.
 9 Nomura K., Takahashi S., Imanishi Y. // *Macromolecules*. 2001. Vol. 34, No. 14. P. 4712-4723.
 10 Hiya K., Nakayama Y., Yasuda H. // *Macromolecules*. 2003. Vol. 36, No. 21. P. 7916-7922.
 11 O'Dell R., McConville D. H., Hofmeister G. E., Schrock R. R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116, No. 8. P. 3414-3423.
 12 Bazan G. C., Oskam J. H., Cho H.-N., Park L. Y., Schrock R. R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113, No. 18. P. 6899-6907.
 13 Flook M. M., Börner J., Kilyanek S., Gerber L. C. H., Schrock R. R. // *Organometallics*. 2012. Vol. 31, No. 17. P. 6231-6243.
 14 Floros G., Saragas N., Paraskevopoulou P., Psaroudakis N., Koinis S., Pitsikalis M., Hadjichristidis N., Mertis K. // *Polymers*. 2012. No. 4. P. 1657-1673.
 15 Delaude L., Demonceau A., Noels A. F. // *Macromolecules*. 2003. Vol. 36, No. 5. P. 1446-1456.
 16 Bornand M., Torker S., Chen P. // *Organometallics*. 2007. Vol. 26, No. 14. P. 3585-3596.
 17 Amir-Ebrahimi V., Rooney J. J. // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2004. Vol. 208, No. 1-2. P. 115-121.
 18 Benjamin K. K., Fedorov A., Grubbs R. H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, No. 4. P. 2040-2043.
 19 Eisch J. J., Adeosun A. A. // *Eur. J. Org. Chem.* 2005. No. 6. P. 993-997.
 20 Gilliom L. R., Grubbs R. H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. Vol. 108, No. 4. P. 733-742.
 21 Nakayama Y., Tanimoto M., Shiono T. // *Macromol. Rapid Commun.* 2007. Vol. 28, No. 5. P. 646-650.
 22 Nomura K., Sagara A., Imanishi Y. // *Macromolecules*. 2002. Vol. 35, No. 5. P. 1583-1590.
 23 Yamada J., Fujiki M., Nomura K. // *Organometallics*. 2005. Vol. 24, No. 10. P. 2248-2250.
 24 Burmaghim J. L., Girolami G. S. // *Organometallics*. 1999. Vol. 18, No. 10. P. 1923-1929.
 25 Nakayama Y., Tanimoto M., Shiono T. // *Macromol. Rapid Commun.* 2007. Vol. 28, No. 5. P. 646-650.
 26 Rietveld M. H. P., Teunissen W., Hagen H., van de Water L., Grove D. M., van der Schaaf P. A., Muhlebach A., Kooijman H., Smeets W. J. J., Veldman N., Spek A. L., van Koten G. // *Organometallics*. 1997. Vol. 16, No. 8. P. 1674-1684.
 27 Rietveld M. H. P., Lohner P., Nijkamp M. G., Grove D. M., Veldman N., Spek A. L., Pfeffer M., van Koten G. // *Chem. Eur. J.* 1997. Vol. 3, No. 5. P. 817-821.
 28 Frech C. M., Blacque O., Schmalte H. W., Berke H., Adlhart C., Chen P. // *Chem. Eur. J.* 2006. Vol. 12, No. 12. P. 3325-3328.
 29 Kennedy J. P., Makowski H. S. // *J. Macromol. Sci. Chem.* 1967 (A1). P. 345-370.
 30 Gaylord N. G., Mandal B. M., Martan M. // *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1976. Vol. 14, No. 9. P. 555-559.
 31 Gaylord N. G., Deshpande A. B., Mandal B. M., Martan M. // *J. Macromol. Sci. Chem.* 1977 (A11). No. 5. P. 1053-1070.

- 32 Wu Q., Lu Y. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2002. Vol. 40, No. 10. P. 1421–1425.
- 33 Hasan T., Nishii K., Shiono T., Ikeda T. // *Macromolecules.* 2002. Vol. 35, No. 22. P. 8933–8935.
- 34 Mohring P. C., Coville N. J. // *Coord. Chem. Rev.* 2006. Vol. 250, No. 1–2. P. 18–35.
- 35 Karfilidis C., Hermann H., Rufinska A., Gabor B., Mynott R. J., Breitenbruch, G. Weidenthaler C., Rust J., Jopek W., Brookhart M. S., Thiel W., Fink G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. Vol. 43, No. 18. P. 2444–2446.
- 36 Porri L., Scalera V. N., Bagatti M., Famulari A., Meille S. V. // *Macromol. Rapid Commun.* 2006. Vol. 27, No. 22. P. 1937–1942.
- 37 Hasan T., Ikeda T., Shiono T. // *Macromolecules.* 2004. Vol. 37, No. 20. P. 7432–7436.
- 38 Yoshida Y., Mohri J.-I., Ishii S.-I., Mitani M., Saito J., Matsui S., Makio H., Nakano T., Tanaka H., Onda M., Yamamoto Y., Mizuno A., Fujita T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126, No. 38. P. 12023–12032.
- 39 Nishizawa O., Misaka H., Kakuchi T., Satoh T. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2008. V. 46, No. 4. P. 1185–1191.
- 40 Woodman T. J., Sarazin Y., Garratt Sh., Fink G., Bochmann M. // *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2005. Vol. 235, No. 1–2. P. 88–91.
- 41 Ricci G., Boglia A., Boccia A. C., Zetta L. // *Macromol. Symp.* 2007. Vol. 260, No. 1. P. 172–178.
- 42 Leone G., Boglia A., Boccia A. C., Scafati S. T., Bertini F., Ricci G. // *Macromolecules.* 2009. Vol. 42, No. 23. P. 9231–9237.
- 43 Xia M., Zhi M., Weidong Y., Yuanxia L., Hang W., Yucai K., Youliang H. // *Chem. Res. Chinese U.* 2002. Vol. 18, No. 4. P. 462–465.
- 44 Carlini C., Giaiacopi S., Marchetti F., Pinzino C., Galletti A. R., Sbrana G. // *Organometallics.* 2006. Vol. 25, No. 15. P. 3659–3664.
- 45 Blank F., Scherer H., Janiak C. // *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2010. Vol. 330, No. 1. P. 1–9.
- 46 Janiak C., Lassahn P.-G., Lozan V. // *Macromol. Symp.* 2006. Vol. 236, No. 1. P. 88–99.
- 47 Xia M., Zhi M. M., Nannan C., Leyong W., Yucai K., Youliang H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. Vol. 88, No. 14. P. 3273–3278.
- 48 Patil A. O., Zushma S., Stibrany R. T., Rucker S. P., Wheeler L. M. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2003. Vol. 41. P. 2095.
- 49 Hennis A. D., Polley J. D., Long G. S., Sen A. // *Organometallics.* 2001. Vol. 20, No. 13. P. 2802–2812.
- 50 Feng B., Xingqiang L., Beisheng K., Qing W. // *Eur. Polym. J.* 2006. Vol. 42, No. 4. P. 928–934.
- 51 Lassahn P.-G., Lozan V., Janiak C. // *Dalton Transactions.* 2003. Vol. 23, P. 927–935.
- 52 Mi X., Ma Z., Wang L., Ke Y., Hu Y. // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. Vol. 204, No. 5–6. P. 868–876.
- 53 Janiak C., Lassahn P. G. // *Macromol. Rapid Commun.* 2001. Vol. 22, No. 7. P. 479–492.
- 54 Pei L., Tang Y., Gao H. // *Polymers.* 2016. Vol. 8, No. 3. P. 69–73.
- 55 Li X., Mu H.-L., Li Y.-S., Zhang Y.-P., Li W.-W. // *Dalton Transactions.* 2015. Vol. 44, No. 16. P. 7382–7394.
- 56 Xing Y., Chen Y., He X., Nie H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. Vol. 124, No. 2. P. 1323–1332.
- 57 Wendt R. A., Angermund K., Jensen V., Thiel W., Fink G. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. Vol. 9, No. 1. P. 46.
- 58 Diamanti S. J., Ghosh P., Shimizu F. // *Macromolecules.* 2003. Vol. 36, No. 26. P. 9731–9735.
- 59 Diamanti S. J., Khanna V., Hotta A., Coffin R. C., Yamakawa D., Kramer E. J., Fredrickson G. H., Bazan G. C. // *Macromolecules.* 2006. Vol. 39, No. 9. P. 3270–3274.
- 60 Chen Y., Mandal S., Sen A. // *Organometallics.* 2010. Vol. 29, No. 14. P. 3160–3168.
- 61 He L.-P., Liu J.-Y., Li Y.-G., Liu S.-R., Li Y.-S. // *Macromolecules.* 2009. Vol. 42, No. 21. P. 8566–8570.
- 62 Terao H., Iwashita A., Ishii S., Tanaka H., Yoshida Y., Mitani M., Fujita T. // *Macromolecules.* 2009. Vol. 42, No. 13. P. 4359–4361.
- 63 Ravasio A., Zampa C., Boggioni L., Tritto I., Hitzbleck J., Okuda J. // *Macromolecules.* 2008. Vol. 41, No. 24. P. 9565–9569.
- 64 Meng J., Li X., Ni X., Shen Z. // *Polym. Int.* 2017. Vol. 66, No. 11. P. 1617–1623.
- 65 He X., Deng Y., Han Z., Yang Y., Chen D. // *J. Polym. Sci.* 2016. Vol. 54, No. 21. P. 3495–3505.
- 66 USA Pat. No. 3536681, 1970.
- 67 USA Pat. No. 6303724, 2001.
- 68 USA Pat. No. 7087687, 2006.
- 69 Shen H. S., Goodall B. L., Jordan R. F. // *Organometallics.* 2008. Vol. 27, No. 2. P. 402–409.
- 70 Быков В. И., Маковецкий К. Л., Попов Д. С., Бермешев М. В., Бутенко Т. А., Талызенков Ю. А. // *Доклады академии наук.* 2011. Т. 439, № 6. С. 764–766.
- 71 РФ Пат. № 2456304, 2012.
- 72 Ma R., Song Zh., Houb Y., Feng J., Xing B., Bao F. // *Appl. Organomet. Chem.* 2008. Vol. 22, No. 6. P. 346–351.
- 73 Hennis A. D., Sen A. // *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 2000. Vol. 41, No. 5. P. 1383.
- 74 Hennis A. D., Hilt D. C., Kacker S., Sen A. // *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 1998. Vol. 39, No. 2. P. 412–416.
- 75 USA Pat. No. 6111041, 2000.
- 76 Elyashiv-Barad Sh., Greinert N., Sen A. // *Macromolecules.* 2002. Vol. 35, No. 19. P. 7521–7526.
- 77 Gu B., Liu Sh., Dylan Leber J., Sen A. // *Macromolecules.* 2004. Vol. 37, No. 44. P. 5142–5144.
- 78 Ihara E., Honjyo S., Itoh T., Inoue K., Nodono M. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2007. Vol. 45, No. 20. P. 4597–4605.
- 79 Ihara E., Honjyo S., Kobayashi K., Ishii S., Itoh T., Inoue K., Momose H., Nodono M. // *Polymer.* 2010. Vol. 51, No. 2. P. 397–402.
- 80 Wang L., Li Y., Zhu F., Wu Q. // *Polym. Bull.* 2006. Vol. 57, No. 1. P. 73–81.
- 81 Xiang P., Ye Z. // *J. Organomet. Chem.* 2015. Vol. 798, Part 2. P. 429–436.
- 82 Chen B., Fang J., Cong Y., Shao D., Hu M., Wang J., Yang J., Gao H. // *Polym. Bull.* 2011. Vol. 67, No. 6. P. 975–983.
- 83 Huang C.-F., Wang S.-K., Kuo S.-W., Huang Wu-J., Chang F.-C. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. Vol. 92, No. 3. P. 1824–1833.
- 84 He X., Deng Y., Jiang X., Wang Z., Yang Y., Han Z., Chen D. // *Polym. Chem.* 2017. No. 8. P. 2390–2396.
- 85 Feiring A. E., Crawford M. K., Farnham W. B., Feldman J., French R. H., Leffew K. W., Petrov V. A., Schadt III F. L., Wheland R. C., Zumsteg F. C. // *J. Fluorine Chem.* 2003. Vol. 122, No. 1. P. 11–16.
- 86 Мамедов М. К., Пиралиев А. Г., Расулова Р. А. // *Журн. прикл. химии.* 2007. Т. 80, № 12. С. 2007–2011.
- 87 Мамедов М. К., Пиралиев А. Г., Расулова Р. А., Махмудова Э. Г. // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки.* 2007. Т. 31, № 4. С. 3–7.
- 88 Мамедов М. К., Расулова Р. А., Пиралиев А. Г. // *Исследования в области нефтепереработки, нефтехимии, металлургического и ионно-жидкостного катализа: Сб. трудов ИНХП НАНА. Баку: Элм, 2009. С. 278–297.*
- 89 Мамедов М. К., Расулова Р. А., Азизов А. Г. // *Азерб. нефт. хоз-во.* 2008. № 5. С. 53–58.

- 90 Мамедов М. К., Расулова Р. А. // IX Конференция молодых ученых по нефтехимии. Звенигород, 7–10 октября 2008. С. 61.
- 91 Мамедов М. К., Расулова Р. А. // Журн. орган. химии. 2010. Т. 46, № 5. С. 640–642.
- 92 Мамедов М. К., Пиралиев А. Г., Расулова Р. А. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82, № 3. С. 521–523.
- 93 Мамедов М. К., Азизов А. Г., Кулиева И. М. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2009. Т. 39–40, № 3–4. С. 244–248.
- 94 Мамедов М. К., Кулиева И. М., Азизов А. Г., Алиева Р. В. // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83, № 7. С. 1228–1230.
- 95 Мамедов М. К., Кадырлы В. С. // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83, № 11. С. 1846–1849.
- 96 Мамедов М. К., Кадырлы В. С., Мехтиева Г. Н. // Scientific Light. 2017. No. 1 (5). P. 4–7. (ISSN 0548–7110).
- 97 Мамедов М. К., Кадырлы В. С., Алнагиева Н. Г. // Журн. органич. химии. 2012. Т. 48, № 6. С. 871–873.
- 98 Мамедов М. К., Кадырлы В. С., Исмаилова Д. Г. // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86, № 3. С. 441–446.
- 99 Мамедов М. К., Азизов А. Г., Набиева Е. К. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2001. Т. 7, № 4. С. 46–50.
- 100 Мамедов М. К., Кадырлы В. С. // Журн. прикл. химии. 2015. Т. 88, № 10. С. 1516–1518.
- 101 Мамедов М. К., Кадырлы В. С. // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89, № 9. С. 1201–1204.