

УДК 547.56.563.364

DOI: 10.15372/ChUR2021318

Эфиры норборненового ряда: синтез и области применения

К. Ф. ГАСАНОВА

*Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, Баку (Азербайджан)**E-mail: kama.babayeva83@mail.ru*

(Поступила 28.10.20; после доработки 25.02.21)

Аннотация

Представлен анализ результатов научных исследований в области синтеза эфирных производных норборненового ряда, их свойств и направлений применения. Отмечено широкое использование эфиров норборненового ряда в качестве добавок к синтетическим маслам и топливным композициям, пластификаторов, модификаторов и отвердителей, компонентов в парфюмерной промышленности, антимикробных и антифунгальных препаратов, катализаторов и сокатализаторов. Показано, что добавление этих эфиров к дизельным топливам приводит к значительному улучшению термоокислительной стабильности, снижению температуры застывания и повышению температуры вспышки. Эфиры норборненового ряда рассматриваются в качестве новых функциональнозамещенных мономеров для синтеза модифицированных норборненосодержащих полимеров и сополимеров. Установлено, что фторзамещенные норборненосодержащие эфиры используются в качестве матричного материала для фоторезистов, применяемых в микролитографии.

Ключевые слова: эфиры норборненового ряда, смазочные масла, антимикробные препараты

ВВЕДЕНИЕ

Различные функционализированные производные норборненового ряда, в частности эфирные производные, являются объектом пристального изучения в мировых научных центрах и на протяжении многих лет вызывают широкий научный и практический интерес. В представленной работе приведены результаты исследований в области синтеза и изучения свойств норборненосодержащих эфиров, преимущественно осуществленных в XXI веке. Показаны основные направления их применения и перспективы использования в различных отраслях промышленности.

ЭФИРЫ НОРБОРНЕНОвого РЯДА В КАЧЕСТВЕ МОНОМЕРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ

Безусловно, одной из основных областей применения эфиров норборненового ряда является

их использование в качестве мономеров для синтеза полимеров и сополимеров с различной функциональностью. Так, в работе [1] изложены результаты исследований по синтезу новых бициклических акриловых мономеров, осуществленному в два этапа. На первом этапе изучены реакции [4+2]-циклоприсоединения циклопентадиена с алкилакрилатами с различной длиной алкильного фрагмента (C_1-C_5) с применением в качестве исходного компонента дициклопентадиена. Для получения алкоксикарбонилнорборненов смесь исходных реагентов нагревали при температуре 185 °С в течение 3 ч в присутствии небольших количеств катализатора – наноразмерного диоксида титана и гидрохинона. Реакция протекает согласно схемы 1.

В ходе экспериментов было установлено, что с ростом длины указанного алкильного фрагмента от CH_3 до C_5H_{11} выход полученных 5-алкоксикарбонилнорборн-2-енов снижается с 94 до 65.4 мас. % в расчете на дициклопентадиен.

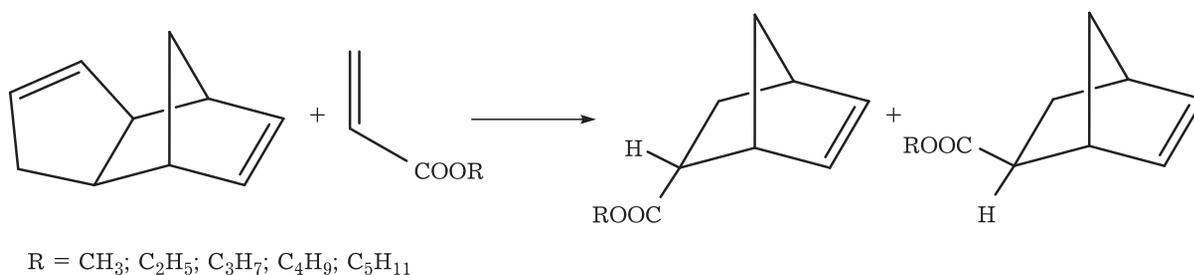


Схема 1.

Была проведена термическая изомеризация полученной смеси *эндо*- и *экзо*-соединений в *экзо*-изомер, максимальное превращение которого достигалось за 2 ч при 200 °С. На втором этапе проведено каталитическое присоединение акриловых кислот к синтезированным 5-алкоксикарбонилнорборн-2-енам в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и осуществлен синтез новых представителей акриловых мономеров, диэфиров оксикислот норборнана. Изучено влияние различных факторов на процесс присоединения: температуры реакции, молярного соотношения исходных компонентов, количества катализатора, продолжительности реакции. Определены оптимальные условия реакции, обеспечивающие достижение максимального выхода (72.2 %) бициклических акриловых диэфиров (молярное соотношение исходных компонентов – 1 : 1.5, количество катализатора – 0.15 мас. %, температура реакции – 80 °С, продолжительность процесса 4 ч). Полученные акриловые эфиры норборненового ряда в дальнейшем подвергали радикальной полимеризации на примере 5-этоксикарбонилнорборн-2-ил-акрилата в массе и в растворе метилэтилкетона с использованием в качестве радикального инициатора ди-*трет*-бутилпероксида. Процесс осуществлен при 140 °С в течение 3 ч с достижением максимального выхода полимера при количестве 0.1 мас. % инициатора. Полученный полимерный продукт характеризовался молекулярной массой 10 000–12 000 г/моль. Покрытие на основе синтезированного полимера, полученного методом налива, имело гладкую, прозрачную поверхность без дефектов и характеризовалось достаточно высокой твердостью, эластичностью, адгезионной прочностью и прочностью на удар. На основании проведенных исследований и характеристик полученного гомополимера сделано предположение о возможности использования таких полимеров в качестве покрытий.

В обзорной публикации [2] приведены литературные данные исследований в области гомо- и сополимеризации норборнена и его производных, в частности сложных эфиров норборненкарбонновых кислот. Эти мономеры благодаря специфической структуре обеспечивают возможность синтеза полимеров и сополимеров различной функциональности, отличающихся строением и физико-механическими свойствами конечных продуктов. Показано, что полимеры, синтезируемые на основе норборненовых эфиров, в зависимости от условий полимеризации характеризуются высокой оптической прозрачностью, твердостью, термической и химической стабильностью, механической прочностью. Авторы отмечают, что доступность сырьевой базы норборнена и его производных, в том числе эфирных, и уникальные эксплуатационные свойства полимеров и сополимеров на их основе определяют интерес к исследованиям в области синтеза новых норборненовых мономеров, а также синтеза полимеров и сополимеров на их основе, нашедших применение в различных областях промышленности.

Сообщается, что метатезисная полимеризация с раскрытием кольца может предоставить широкий спектр возможностей для синтеза полимеров и сополимеров. Так, норборнен и его производные, в частности эфирные, могут служить мономерами для синтеза высокомолекулярных полимеров с широко варьирующейся структурой [3]. В этой статье новые полимеры на основе диметилового эфира норборнендикарбонновых кислот были получены авторами путем метатезисной полимеризации с раскрытием цикла в присутствии катализатора Ховейда–Граббса. Химический выход продуктов составил более 95 %, молекулярная масса полученных полимеров также была относительно высокой (более $4.5 \cdot 10^6$ г/моль). Результаты исследований показали, что полимеры, синтезированные с бифункциональными и три-

функциональными сомономерами, более термостойки и стабильны до температуры 370 °С. Добавление би- и трифункциональных сомономеров способствует значительному улучшению механических и физических свойств. Показано, что полимер, содержащий с 3 мас. % трифункционального сомономера, обладает наибольшими значениями модуля упругости при изгибе, удлинении при разрыве и прочности на разрыв.

Синтезирована серия функционализированных полинорборненов, содержащих боковые эфирные или сложноэфирные мостиковые цепи [4]. Норборненовый комплекс с эфирным мостиком получен путем реакции нуклеофильного ароматического замещения циклопентаденилжелеза. Эта методика в сочетании с методом шивки с дициклогексилкарбодиимидом позволила синтезировать новые олигомерные ариловые эфиры и сложноэфирные замещенные комплексы норборнена. Авторы отмечают, что структурная идентификация экзо- и эндо-изомеров как металлизированных, так и деметаллизированных производных норборнена была выполнена с применением методов ^1H и C^{13} ЯМР-спектроскопии. Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла этих мономеров с использованием RuCl_3 (гидратная форма) позволяет получать функционализированные полинорборнены. Термический анализ полученных полимерных материалов показал большую термическую стабильность по мере увеличения количества ариловых эфирных групп.

Синтезированные изомерно чистые экзо-норборненовые сложные эфиры подвержены сополимеризации путем метатезисной полимеризации с раскрытием цикла с использованием рутениевого инициатора [5]. Проведено сравнение чистых экзо-мономеров и обычно используемых смесей эндо-/экзо-изомеров в соотношении 80 : 20. Авторы отмечают, что экзо-изомеры демонстрируют значительно более высокие скорости реакции при более мягких условиях по сравнению с эндо-/экзо-смесью. Кинетические исследования показали, что константа скорости реакции определяется изомерной чистотой исходных реагентов, но не зависит от состава концевых функциональных групп полимера.

В статье [6] метод ИК-Фурье-спектроскопии (FTIR) был применен для изучения метатезиссополимеризации дициклопентадиена со смесью экзо-/экзо- и эндо-/эндо-2,3-дикарбометокси-5-норборнена с использованием катализатора типа Ховейды-Граббса. Полученные данные позволи-

ли рассчитать отношения реакционной способности мономеров дициклопентадиена и изомеров 2,3-дикарбометокси-5-норборненов. Авторы отмечают, что относительная реакционная способность дициклопентадиена была примерно в восемь раз ниже реакционной способности смесей изомеров.

Определены реакционная способность и параметры активации для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла восьми эфиров норборнена в присутствии N-хелатирующего катализатора типа Ховейды-Граббса с использованием *in situ* ^1H ЯМР-спектроскопии [7]. Авторы отмечают, что молекулы норборненовых сложных эфиров различались строением заместителя и расположением сложноэфирных групп. Кинетические исследования показали, что эффективные константы полимеризации и параметры активации сильно зависят от структуры мономера. Было продемонстрировано, что удлинение алифатической цепи практически не влияет на реакционную способность сложного эфира, но определяет параметры активации реакции. Разветвление алифатического заместителя оказывает значительное влияние как на реакционную способность, так и на параметры активации. Кроме того, параметры активации зависят от ориентации сложноэфирных заместителей в норборненовом кольце.

В работе [8] описан синтез нового спирального сополимера на основе эфирных производных норборнена путем связывания двух гомополимеров с помощью метода молекулярного сочетания. Спиральность регулируется нековалентными взаимодействиями (водородная связь, π - π -стэкинг) и влиянием гидрофобных и гидрофильных взаимодействий. Были предоставлены подробные характеристики сополимера, а его суперструктура подтверждена с помощью методов динамического рассеяния света, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Отмечено, что наблюдаемый размер агрегатов составлял около 200 нм.

Диметилловый эфир 7-окса-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (экзо-,экзо-7-окса-бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты) полимеризовали методом метатезисной полимеризации с раскрытием цикла с использованием различных рутениевых катализаторов и растворителей на водной основе [9]. Рассмотрено влияние растворителя на время индукции, молекулярную массу и выход полимерного продукта. Отмечается, что норборнен (бицикло[2.2.1]гепт-2-ен), который до сих пор считался совер-

шенно инертным в водных растворителях, давал сополимеры с этим окса-мономером с хорошим выходом.

Бета-циклодекстрины (β -ЦД) на основе норборнен-5-ил карбоновой кислоты и норборнен-5-илметилсилилового эфира, содержащие до трех единиц норборненового эфира и до пяти единиц норборнен-силилового эфира, были получены из β -ЦД и норборнен-5-хлорида карбоновой кислоты и норборнен-5-илметилдихлорсилана соответственно [10]. Олигомеры ($n = 2-4$) были получены из них с использованием метатезисной полимеризации с раскрытием цикла. Мономерные и олигомерные замещенные β -ЦД оценивались как хиральные селекторы в неводном капиллярном зонном электрофорезе с использованием 35 мМ бикарбоната натрия в *N*-метилформамиде в качестве фонового электролита. Авторы отмечают, что селекторы типа мономерных и олигомерных производных норборненового сложного эфира и норборнен-силилового эфира проявили хорошее энантиоразрешение дансильированных аминокислот при концентрации хирального селектора до 4 мас. %. Значительное улучшение разрешения наблюдалось при введении до пяти единиц норборнен-силилового эфира в молекулу β -ЦД, тогда как более высокие степени замещения норборнен-5-ил карбоксильными группами приводят к снижению энантиоразделения аминокислот. Кроме того, было обнаружено, что селекторы типа норборнен-силилового эфира более эффективны, чем селекторы типа норборненового эфира.

В работе [11] описаны два новых мономера – циклооктен и эфирное производное норборнена с трифторметилфенил эфирной группой, полученные химической модификацией 1,5-циклооктадиена и 5-норборнен-2-карбоновой кислоты соответственно. Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла каждого из этих мономеров, а также коммерческой карбоновой кислоты осуществляется в присутствии катализатора второго поколения Граббса в среде CH_2Cl_2 . Три функционализированных мономера впоследствии сополимеризуются с *цис*-циклооктеном с целью получения модифицированных полициклооктенов. Отмечено, что растворимость повышается за счет включения функциональной группы. Термические свойства полученных гомополимеров и сополимеров изучены методами ДСК и ТГА. Показано, что кристаллические свойства полимера сильно зависят от содержания циклооктена.

В работе [12] поли(этиленгликоль)звездчатые полимеры с узким распределением масс и настраиваемыми наноскопическими размерами синтезируются в результате метатезисной полимеризации с раскрытием цикла макромономера полиэфирсодержащего норборнена. Показано, что синтезированные новые полимерные составы могут быть использованы в качестве носителя для доставки лекарств, биологической визуализации и в катализе.

В [13] сообщается о получении новых циклических олефиновых полимеров, содержащих сложноэфирную группу и обладающих высокой температурой стеклования, высокой прозрачностью, хорошими механическими характеристиками и превосходной способностью к пленкообразованию. Авторами осуществлена метатезисная сополимеризация с открытием кольца экзо-1,4,4а,9,9а,10-гексагидро-9,10(1',2')-бензено-1,4-метаноантрацена и норборненсодержащих эфирных сомономеров (5-норборнен-2-ил-метилацетата, 5-норборнен-2-ил-метил-2-этилгексаноата или 5-норборнен-2-ил-метилдодеcanoата) в присутствии катализатора Граббса первого поколения ($\text{Ru}(\text{CPh})(\text{Cl})_2(\text{PCy}_3)_2$, где Cy = циклогексил) с последующим гидрированием двойных связей в основной цепи.

В работе [14] осуществлена метатезисная полимеризация эфирных производных *цис*-5-норборнен-эндо-2,3-дикарбонового ангидрида с различными типами неполярных замещенных групп с использованием катализатора Граббса третьего поколения и получены высокомолекулярные полимеры со значительно улучшенной растворимостью по сравнению с гомополимером исходного ангидрида. Было обнаружено, что растворимость этих полимеров возрастает с увеличением стерических затруднений заместителя.

Диметилвые эфиры норборнендикарбоновой кислоты синтезированы по реакции Дильса–Альдера без растворителей, осуществленной при нагревании смеси дициклопентадиена и диенофила [15]. Циклопентадиен, образовавшийся *in situ*, реагировал с диенофилом в термодинамически контролируемой реакции. Помимо отсутствия растворителей, описанная процедура позволяет практически полностью использовать дициклопентадиен и исключить работу с этим ядовитым и опасным соединением.

В работе [16] ангидрид 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты применяли в качестве исходного материала для синтеза производных норборнена. Показано, что диметилвый эфир 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты и дифе-

нилэтиловые эфиры 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты, а также их полимеры имеют широкую перспективу применения во многих областях. Для синтеза этих соединений использовали метатезисную полимеризацию с раскрытием цикла. Подробно исследован процесс полимеризации производных норборнена, на основе чего разработан метод контроля молекулярных масс и температур разложения сополимерных производных норборнена.

Исследована радикальная сополимеризация метил-2-норборнен-2-карбоксилата и 2-фенил-2-норборнена со стиролом, алкилакрилатом и метилметакрилатом в различных комбинациях мономеров с образованием сополимеров, основные цепи которых состоят из норборнанового каркаса [17]. Реакционную способность мономеров для сополимеризации с *n*-бутилакрилатом определяли методом Файнмана–Росса. Анализ ДСК с температурной модуляцией для полученных полимеров показал значительный эффект повышения температуры стеклообразования за счет включения норборнанового каркаса в основную цепь полимера по сравнению с эффектом повторяющегося звена стирола.

В работе [18] изучена сополимеризация метилакрилата с некоторыми производными норборнена, в частности 5-*n*-бутил-2-норборненом, 5-метил-2-норборненом и 5-этокси-2-норборненом, для синтеза новых норборненосодержащих полимеров.

Методы хромато-масс-спектрометрии и ^1H ЯМР-спектроскопии были использованы для изучения реакции между дициклопентадиеном и винилтриэтоксисиланом. Авторы [19] отмечают, что основными продуктами реакции являются *экзо*- и *эндо*-изомеры бицикло [2.2.1]гепт-5-ен-2-ил(триэтоксисилана). Общий выход изомеров составляет 55 % от загружаемых компонентов. Изучено влияние продолжительности и темпе-

ратуры реакции, а также соотношений исходных компонентов на выход аддукта.

В статье [20] рассматривается разработка катализаторов для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла функционализированных норборненов, синтез полимеров, несущих аминокислоты и пептиды, образование агрегатов и мицелл, а также применение полимеров в медицинских материалах. Авторы также описывают управление последовательностями мономерных звеньев, т. е. живую полимеризацию для синтеза блок-сополимеров и чередующуюся сополимеризацию, которая достигается в результате кислотно-основных взаимодействий (схема 2).

Изучена метатезисная полимеризация с раскрытием цикла производных 7-оксабицикло(2.2.1)гепт-5-ена для получения новых алициклических полимерных ионофоров (схема 3) [21].

В обзорной работе [22] показаны успехи в области метатезисной полимеризации с раскрытием цикла норборнена и его функциональнозамещенных производных, установлен механизм и характер влияния катализатора в этом процессе, отмечены основные области применения полимеров и сополимеров норборненового ряда.

Исследованы хиральные производные норборнена, полученные с помощью реакции Дильса–Альдера между циклопентадиеном и асимметричными диенофилами в присутствии/отсутствии катализатора [23]. В качестве катализаторов обычно используют хиральные диолы, дифенолы или оксазолины, координированные с комплексами металлов алюминия, бора, меди, титана или лантаноидов и способствующие увеличению скорости синтеза, стерео- и энантиоселективности хиральных производных норборнена. Авторы выделяют две основные области применения норборненосодержащих производных:

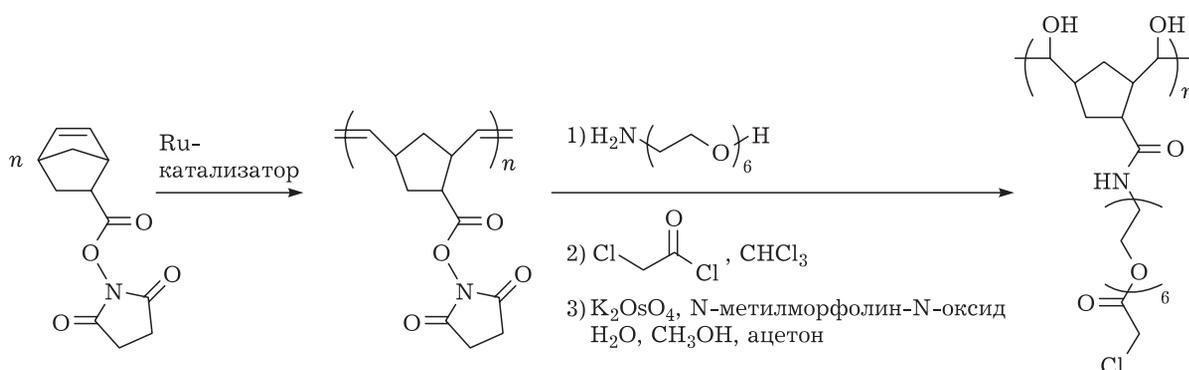


Схема 2.

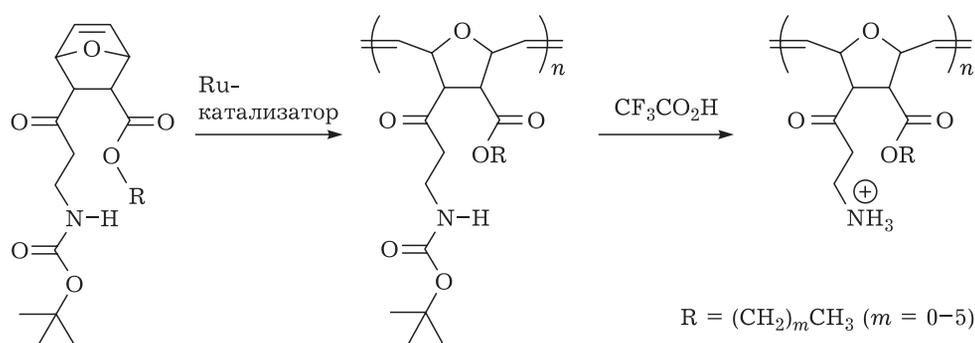
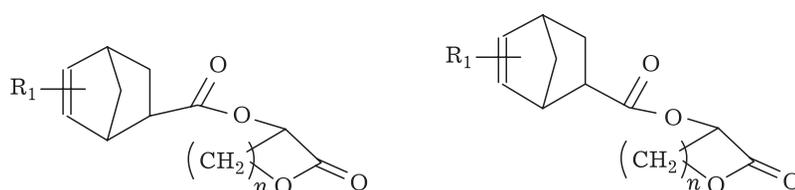


Схема 3.



$R_1 = H$; алкильный радикал C_1-C_{18} линейного, разветвленного или циклического строения

Схема 4.

фотохромные материалы, а также ионообменные мембраны (включая анионные, катионные и композитные).

Различные способы раскрытия цикла производных норборнена, приводящие к стереоселективному синтезу замещенных циклопентанов, циклогексанов, конденсированных и мостиковых колец были кратко рассмотрены в обзорной работе [24].

Сообщается о полимеризации виниловыми мономерами эфиров 5-норборнен-2-карбоновой кислоты в присутствии различных палладиевых катализаторов с образованием полимеров с высокой молекулярной массой [25]. Компьютерное моделирование показало, что эти полимеры демонстрируют жесткую статистическую цепную конформацию и, таким образом, являются еще одним примером полимеров с сильным ограничением вращения. Полимеры растворимы в различных растворителях, несмотря на их жесткость, аморфны, обладают температурой стеклования значительно выше $250\text{ }^\circ\text{C}$ и имеют высокую плотность упаковки. Диполи, расположенные в боковых группах, участвуют во вторичных процессах релаксации, как и в случае гибких или жестких стержневидных полимеров, содержащих сложноэфирные группы.

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла в присутствии катализатора Граббса была использована для синтеза диблочных сополиме-

ров норборнена и норборнендикарбоновой кислоты, обладающих узкой полидисперсностью [26].

В работе [27] предложен способ получения сложного эфира лактона норборнена высокой степени чистоты, имеющего улучшенные физические свойства, с высоким выходом, путем регулирования соотношения *эндо*- и *экзо*-изомеров норборненсодержащих лактонов. Способ получения включает стадии: 1) проведение реакции Дильса-Альдера циклопентадиена с акриловой кислотой для получения норборненкарбоновой кислоты; 2) этерификацию последней галогенсодержащим лактоном (или гидроксилактоновым соединением) в присутствии основания, например, третичного амина, карбоната натрия и гидрокарбоната натрия для получения сложного эфира лактона норборнена; 3) перекристаллизацию полученного лактона из полярного растворителя (этилацетат, метил-*трет*-бутиловый эфир) или неполярного растворителя (гексан, гептан, пентан) для снижения соотношения *эндо*-/*экзо*-изомеров. Авторы отмечают, что полученный аддукт можно использовать в качестве мономера в реакции метатезисной полимеризации (схема 4).

НОРБОРНЕСОДЕРЖАЩИЕ ЭФИРЫ КАК ДОБАВКИ К ТОПЛИВАМ И МАСЛАМ

Одним из важных направлений применения норборненсодержащих эфиров является их ис-

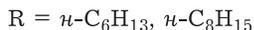
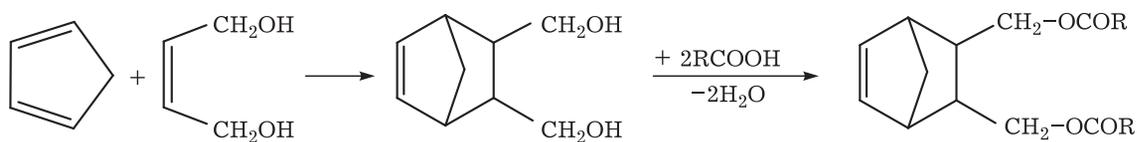


Схема 5.

пользование в качестве добавок к маслам и топливам. Так, в работах [28, 29] получены диэфиры норборненового ряда на основе бициклических диолов (схема 5) и изучены их физико-химические, вязкостно-температурные и термоокислительные свойства.

Показано, что с добавлением этих эфиров к дизельным топливам удалось значительно улучшить термоокислительную стабильность, снизить температуру застывания и повысить температуру вспышки. Эфиры синтезированы путем этерификации бициклических спиртов и кислоты (каприловая, пеларгоновая) в молярном соотношении 1 : 2,2 в присутствии *пара*-толуолсульфоновой кислоты, взятой в количестве 1 мас. % от реагирующей смеси. Выход аддуктов составляет 83,9–88,2 мас. % от теоретического. Авторы отмечают, что синтезированные эфиры обладают высоким индексом вязкости (122–151,3 ед.), высокой температурой вспышки (205–246 °С) и низкой температурой застывания (–56...–64 °С), хорошими вязкостными свойствами в области отрицательных температур. Кроме того, термоокислительная стабильность полученных эфиров характеризуется невысокими кислотными числами после окисления (3,96–6,46 мг КОН/г), вязкостью при 100 °С (после окисления – 4,42–6,72 мм²/с; до окисления – 2,83–4,20 мм²/с), низкими количествами осадка, нерастворимого в изооктане (0,020–0,045 мас. %), малой коррозией электродов АК-4 (0,04–0,08 мг/см²) и ШХ-15 (0,01–0,20 мг/см²), а также незначительной испаряемостью (0,6–0,8 мас. %). Показано, что синтезированные норборненсодержащие эфиры превосходят такие известные антиокислительные присадки, как экранированные фенолы и их композиции, и поэтому могут быть рекомендованы в качестве эффективных антиокислительных добавок.

В патенте [30] предложены композиции алкилзамещенных бициклоалкиловых эфиров, пригодные для получения синтетических смазочных материалов взаимодействием 2-алкилнорборнена с одноатомным спиртом в присутствии кислотного катализатора. Новые синтезированные норборненсодержащие простые эфиры

обладают ценными свойствами (высокой температурой кипения, хорошей стабильностью и желаемой вязкостью), благодаря чему могут найти применений в таких коммерческих значимых областях, как приготовление смазочных композиций.

В монографии [31] описаны синтез новых эфирных смазочных масел и создание композиций на их основе, а также исследованы их свойства. Выявлено, что эксплуатационные свойства химических соединений, в первую очередь, определяются их химической структурой и положением функциональных центров в составе их молекул. Среди представленных авторами эфирных масел описаны сложные эфиры норборненкарбоновой и 2-метилнорборненкарбоновой кислот, а также олигоэфиры, синтезированные на их основе.

Изучено влияние химической структуры сложных эфиров 2,2-диметиллобицикло[2.2.1]гептена-5 на основе алифатических монокарбоновых кислот (C₆, C₈), а также их фосфор- и кремнийсодержащих производных на термоокислительную стабильность [32]. Установленные закономерности позволяют проводить целенаправленный и селективный синтез эфиров с заданными свойствами. Авторы отмечают, что термоокислительная стабильность масел сложнэфирного типа зависит, прежде всего, от числа и места расположения эфирных групп, длины и строения кислотных и спиртовых фрагментов, от вида функциональных групп или гетероатомов, входящих в состав сложных эфиров, а также от вида и конформационного состояния циклических фрагментов и других факторов (схема 6).

Показано, что диэфиры, эфирные группы которых расположены в *гем*-положении, уступают эфирам с группами в *вицинальном* положении. Этот факт авторы объясняют следующим образом: поскольку обе эфирные группы находятся у одного атома углерода, то их связь с четвертичным атомом углерода в цикле ослабляется их взаимодействием между собой. В результате эфирные группы легче поддаются окислению,

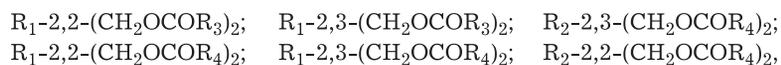


Схема 6.

что отражается на качестве масел: кислотное число, прирост вязкости, осадкообразование и коррозия металлов возрастают.

ЭФИРЫ НОРБОРНЕНОВОГО РЯДА В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Эфиры норборненового ряда также находят применение в качестве модификаторов химических соединений. Так, в работе [33] осуществлен синтез 2-(гидрокси)этилбисцикло[2,2,1]гепт-5-ен-2-карбоксилатов и изучена их реакция с эпихлоргидрином. На базе этих реакций разработан метод получения ди-, три- и полиэфиров с полезными свойствами. Установлено, что модифицирование эпоксидиановой смолы ЭД-20 синтезированными полифункциональными эфирами позволяет получить полимерные композиции с хорошими физико-механическими свойствами и электрической прочностью, а галогенсодержащие эфиры служат эффективными противозадирными присадками к смазочным маслам и обладают высокой биологической активностью.

В работах [34–36] показано, что синтетические смолы на основе эфиров карбоновых кислот, обладая ценными эксплуатационными свойствами, находят широкое применение в различных областях техники и народного хозяйства. Однако низкая термостабильность этих смол в определенной степени суживает диапазон их практического использования. Авторы отмечают, что одна из основных задач современной синтетической органической химии – поиск эффективных методов получения функциональных кремнийорганических мономеров, в частности эфиров кремнийсодержащих кислот, которые с успехом могут быть использованы как для получения термостойких полимеров с заданными свойствами, так и для модификации существующих смол. В этих работах исследован состав и структура продуктов взаимодействия органосиланов с метиловым и аллиловым эфирами норборненкарбоновой кислоты в присут-

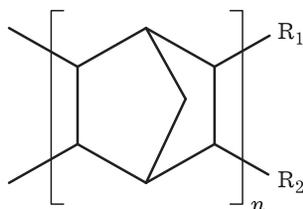
ствии платиновых катализаторов. Показано, что гидросилилирование аллилового эфира указанной кислоты при эквимолекулярном соотношении реагирующих компонентов протекает легко с образованием соответствующих аддуктов, причем в реакции участвует лишь двойная углерод-углеродная связь аллильного радикала, а связь $-\text{CH}=\text{CH}-$ норборненового кольца при этом сохраняется. В противоположность этому, реакция гидросилилирования метилового эфира норборненкарбоновой кислоты по двойной связи цикла протекает уже при относительно высокой температуре с применением избыточного количества катализатора. Синтезированные кремнийорганические эфиры норборненового ряда были использованы для химической модификации свойств эпоксидиановой смолы и в качестве стабилизатора суспензионных поливинилхлоридных композиций.

Осуществлен синтез норборненсодержащих полиэфиров на основе циклопентадиена (дициклопентадиена) и бутилметакрилата (БМА), и показана возможность использования полученных полимеров в качестве модификаторов нефтеполимерных смол [37–39]. Авторами исследована кинетика сополимеризации фракций жидких продуктов пиролиза (C_9 , дициклопентадиеновая и циклопентадиеновая фракции) и индивидуальных мономеров, входящих в составе фракций (стирол, инден, циклопентадиен (ЦПД), дициклопентадиен (ДЦПД)) с БМА под действием тетрахлорида титана (ТХТ) и установлено, что первой стадией процесса является образование комплекса ТХТ–БМА состава 1 : 2. Показано, что комплекс способен инициировать процесс сополимеризации, активность мономеров в котором уменьшается в ряду: инден > ЦПД > ДЦПД > стирол. Установлены основные закономерности сополимеризации, на основании которых разработан способ получения модифицированных смол, позволяющий в мягких условиях (60–80 °С, атмосферное давление) под действием ТХТ и каталитической системы Циглера–Натта (концентрация ТХТ 2 %, соотношение ТХТ/диэтил-

алюминийхлорид = 1 : 1) с высокой скоростью (продолжительность реакции 0.5–1.5 ч) и высокой степенью превращения фракций непредельных соединений (46.6–77.9 %) синтезировать модифицированные нефтеполимерные смолы с выходом 37–54 % и комплексом новых свойств. Показано, что модифицированные нефтеполимерные смолы по ряду показателей (адгезия 1–2 балла, прочность при изгибе 1–4 мм, совместимость с окисленными растительными маслами и пигментами) значительно превосходят немодифицированные смолы, полученные под действием ТХТ и каталитических систем Циглера–Натта, и могут найти применение как пленкообразующие вещества в лакокрасочной промышленности. На основе композиций модифицированных нефтеполимерных смол и окисленного подсолнечного масла разработаны пигментированные лакокрасочные материалы с комплексом свойств, превосходящих свойства аналогичных композиций с немодифицированными смолами.

В работе [40] представлено влияние *экзо,экзо*-N,N'-гексилден-ди(5-норборнен-2,3-дикарбоксимида) на степень сшивки и температуру стеклования полимеров, полученных из смеси диметилэфиров *экзо,экзо*- и *эндо,эндо*-5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты. Было обнаружено, что *экзо,экзо*-N,N'-гексилден-ди(5-норборнен-2,3-дикарбоксимид) можно использовать в качестве сшивающего агента в метатезисной полимеризации с раскрытием цикла. Показано, что температура стеклования полимеров повышается с увеличением концентрации сшивающего агента.

В патенте [41] описана композиция, состоящая из тиола, полимерной смолы на основе эфиров норборненового ряда и метакрилата. Предложенная композиция может быть использована в качестве терморективной смолы для строительных целей. Такая смола-отвердитель применяется для улучшения механической прочности, адгезии к бетону и стали.



$R_1 = \text{H}$; алкильный радикал $\text{C}_1\text{--}\text{C}_{10}$,
 $R_2 = \text{--}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$; $\text{--}(\text{CH}_2)_n\text{OR}$; $\text{--}(\text{CH}_2)_n\text{OCOR}$

Схема 7.

ЭФИРЫ НОРБОРНЕОВОГО РЯДА В КАЧЕСТВЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

В работе [42] синтезированы диэфиры норборнендикарбоновой кислоты и испытаны в качестве пластификаторов для ПВХ-композиций.

Способ получения новых пластификаторов на основе сложноэфирных производных норборнена описан в патентах [43–45]. Отмечено, что хороший пластификатор должен иметь низкую летучесть в горячих и холодных условиях, стабильность, гибкость при низких температурах. Кроме того, смягчающий агент используется для улучшения нескольких функций, включая электроизоляционные свойства, вязкость, устойчивость к холоду и т. д. Предложенный пластификатор не только удовлетворяет всем указанным требованиям, но и является экологически чистым и может заменить используемые в промышленности диалкилфталатные заместители, обладающие высокой генотоксичностью.

ФОТОРЕЗИСТЫ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ НОРБОРНЕОВОГО РЯДА

Эфирные производные норборненового ряда также находят применение в качестве фоторезистов. Так, в патенте [46] описывается радиационно-чувствительная фоторезистная композиция, содержащая генерирующий кислоту фотоинициатор, растворитель, ингибитор растворения и полимер, включающий повторяющиеся полициклические звенья, имеющие кислотно-лабильные группы, с молекулярной массой от 500 до 1 000 000 – продукт полимеризации полициклических мономеров. В качестве такого полимера использовали эфирные полимеры норборненкарбоновых кислот (схема 7).

Авторы отмечают, что при облучении формирующим изображением источником излучения кислотный фотоинициатор генерирует кислоту, расщепляющую боковые лабильные кислотные группы, что приводит к изменению полярности полимера. Полимер приобретает растворимость в водном растворе основания в местах облучения формирующим изображением источником излучения. Таким образом, предложенная фоторезистная композиция обеспечивает совместимость с общей схемой химической амплификации и прозрачность по отношению к формирующему изображению коротковолновому излучению.

В последние годы большое внимание уделяется полимерам и особенно сополимерам норборнена с фторсодержащими заместителями [47].

Этот интерес обусловлен возможностью их использования в качестве матричного материала для фоторезистов, применяемых в микролитографии. Показано, что такие материалы обладают достаточно высокой прозрачностью в области вакуумного ультрафиолета. Это позволяет использовать лазеры с длиной волны 157 нм, что обеспечивает более высокое разрешение в микролитографии. Отмечено, что поскольку материал фоторезистора обязательно должен содержать карбоксильную группу, в большинстве работ проводилась сополимеризация фторсодержащего норборнена с сомономером, имеющим сложноэфирный заместитель с легко снимаемой *трет*-бутильной группой, например, *трет*-бутиловый эфир норборненкарбоновой кислоты (схема 8).

Предложена новая композиция позитивного фоторезиста, включающая: многокомпонентный сополимер на основе эфиров норборненового ряда со средней молекулярной массой в диапазоне 3000–50 000 и молекулярно-массовым распределением от 1.0 до 3.0, низкомолекулярную добавку, генератор кислоты и растворитель [48].

В статье [49] описан простой, эффективный и стереоселективный синтез 5-норборнен-2-карбоновой кислоты и ее производных и исследованы их свойства в качестве фоторезистов. Сначала с помощью реакции Дильса–Альдера был синтезирован метил-5-норборнен-2-карбоксилат. Затем осуществлена изомеризация и *экзо*-селективный гидролиз полученного соединения в щелочной среде для синтеза *экзо*-изомера 5-норборнен-2-карбоновой кислоты. *Экзо*-изомер *трет*-бутил-5-норборнен-2-карбоксилата был получен неселективной этерификацией и выделен после очистки. Случайные сополимеры, состоящие из *экзо*- и *эндо*-изомеров *трет*-бутил-5-норборнен-2-карбоксилата и малеинового ангидрида были синтезированы в качестве резистивных материалов путем свободнорадикальной полимеризации. Полученные сополимеры охарактеризованы методами ГЖХ и ^1H ЯМР-

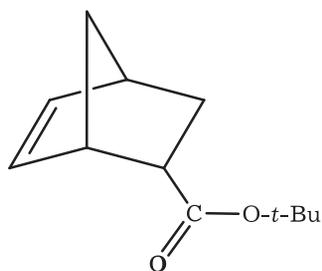


Схема 8.

спектроскопии. Авторы предполагают, что соотношение *эндо*-/*экзо*-производных норборнена влияет на реакционную способность, скорость реакции, свойства полимера и мономера и литографические характеристики фоторезиста.

Отмечается, что сополимеры норборнена и его различных производных с акрилатами могут быть использованы в оптической электротехнике [50].

ЭФИРЫ НОРБОРНЕНОВОГО РЯДА В ОПТИЧЕСКОЙ ТЕХНИКЕ

Описана сополимеризация этилена с производными норборнена, а также их терполимеризация с 1-алкенами с использованием ряда нейтральных квадратно-плоских комплексов никеля, содержащих анионные хелаты [51]. Показано, что при сополимеризации получают до 50 мол. % звеньев норборнена, по сути, чередующийся сополимер. Отмечается, что для синтезированных полимеров этилена и производных норборнена температура стеклования плавно возрастает с увеличением содержания норборнена. Пленки таких полимеров, отлитые из растворов, обладают хорошей оптической прозрачностью и могут быть использованы в оптической технике.

ЭФИРЫ НОРБОРНЕНОВОГО РЯДА В КАЧЕСТВЕ СОКАТАЛИЗАТОРОВ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

В работе [52] описана разработка асимметричного аннелирования арилиодидов с рацемическими эпоксидами в присутствии палладиевого катализатора с хиральным норборненовым сокатализатором для получения 2,3-дигидробензофуранов. По надежному маршруту синтеза был получен ряд энантиочистых сложноэфирно-, амидо- и имидозамещенных норборненов. Значительная энантиоселективность (42–45 %) наблюдалась при использовании изопропилового эфира норборненкарбоновой кислоты и амидозамещенного норборнена. Исследуемая реакция проводилась в среде диметилформамида при температуре 120 °С в присутствии 5 мол. % рутениевого катализатора и 20 мол. % сокатализатора на основе эфирных производных норборнена (схема 9).

Выход аддукта в случае изопропилового эфира норборненкарбоновой кислоты составил 68 % (энантиоселективность – 42 %), в случае изобутилового эфира – не превышал 10 %

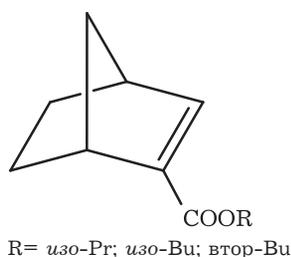


Схема 9.

(энантиоселективность – 31 %), в случае втор-бутилового эфира составил 67 % (энантиоселективность – 38 %) и, наконец, в случае амида – 12 % (энантиоселективность – 45 %).

ПРИМЕНЕНИЕ ЭФИРОВ НОРБОРНЕНОвого РЯДА В ПАРФЮМЕРИИ И КОСМЕТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В патентах [53, 54] описан синтез некоторых эфирных производных норборнена, обладающих приятным запахом. Авторы отмечают, что благодаря своему аромату указанные соединения представляют большой интерес для парфюмерной промышленности, получения косметических средств и средств ухода.

В работе [55] изучено присоединение метакриловой кислоты к трицикло-[5.2.1.0.2,6]дека-3,8-диену в присутствии катализатора КУ-2-8. В результате синтезирован норборненсодержащий метакрилат, который является реакционноспособным мономером для получения высокомолекулярных соединений. На его основе синтезированы предельные и непредельные трициклические эфиры и спирты, которые могут быть использованы в качестве компонентов синтетических душистых веществ (схема 10).

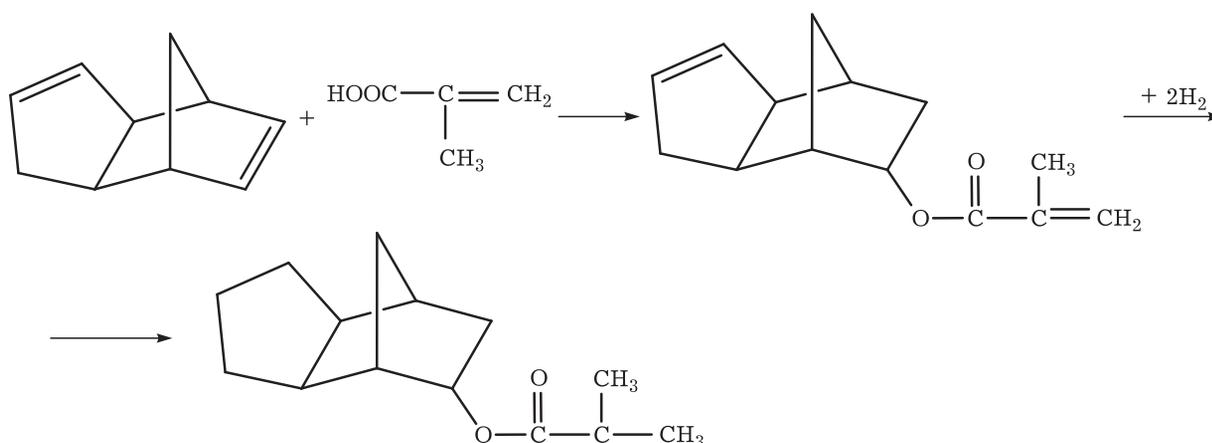


Схема 10.

Авторы определили влияние различных параметров реакции на выход целевого продукта. Установлены оптимальные условия реакции присоединения метакриловой кислоты к дициклопентадиену в присутствии катализатора: температура 100 °С, соотношение диен/кислота = 1 : 2,75, количество катализатора КУ-2-8 (Н-форма) – 5 мас. % на кислоту, продолжительность реакции – 5 ч. При этих условиях выход аддукта составил 81,8 %.

ЭФИРЫ НОРБОРНЕНОвого РЯДА В КАЧЕСТВЕ АНТИМИКРОБНЫХ ВЕЩЕСТВ

Серия норборнан-бисэфирных дигуанидинов была синтезирована и исследована в качестве антибактериальных агентов в отношении некоторых микроорганизмов. Выявлено наличие высокой антибактериальной активности полученных соединений в отношении кишечной палочки и золотистого стафилококка [56].

В исследованиях, проводимых в Институте нефтехимических процессов НАНА (Баку, Азербайджан) [57], нами осуществлен синтез эфиров норборненилметанолового ряда, отмечены основные области их применения и показаны перспективы их использования в качестве антимикробных препаратов и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ результатов научных исследований в области синтеза эфирных производных норборненового ряда, их свойств и направлений применения. Отмечено широкое использование эфиров норборненового ряда в качестве добавок к синтетическим маслам и топливным

композициям, пластификаторов, модификаторов и отвердителей, компонентов в парфюмерной промышленности, антимикробных и антифунгальных препаратов, катализаторов и сокатализаторов. Показано, что добавление этих эфиров к дизельным топливам приводит к значительному улучшению термоокислительной стабильности, снижению температуры застывания и повышению температуры вспышки. Эфиры норборненового ряда рассматриваются в качестве новых функциональнозамещенных мономеров для синтеза модифицированных норборненосодержащих полимеров и сополимеров. Установлено, что фторзамещенные норборненосодержащие эфиры используются в качестве матричного материала для фоторезистов, применяемых в микролитографии.

Результаты приведенных исследований однозначно свидетельствует о постоянном интересе к эфирным производным норборнена. Количество работ, посвященных исследованиям в этой области, непрерывно растет, их актуальность остается значимой и сегодня.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кадырлы В. С., Мамедов М. К., Ибрагимова М. Д., Исмаилова Дж. Г. Синтез и исследование свойств алкоксихарбонилнорборн-2-ил(мет)акрилатов // Вестник ВГУ, Серия: Химия, биология, фармация. 2020. № 1. С. 11–17.
- Расулова Р. А., Ибрагимова М. Д., Кадырлы В. С., Махмудова Э. Г. Гомо- и сополимеризация норборнена и его производных // Химия уст. развития. 2019. Т. 27, № 5. С. 517–524.
- Bozhenkova G. S., Ashirov R. V., Lyapkov A. A., Kiselev S. A., Yusubov M. S., Verpoort F. Novel polymers based on dimethyl esters of norbornene dicarboxylic acids synthesized using metathesis ring-opening polymerization // Current Organic Synthesis. 2017. Vol. 14, No. 3. P. 383–388.
- Abd-El-Aziz A. S., Edel A. L., May L. J., Epp K. M. Controlled molecular design of ether- and ester-bridged norbornenes and their ring-opening metathesis polymerizations // Canadian Journal of Chemistry, 1999, Vol. 77, No. 11, P. 1797–1809.
- Potlino J., Stubbs L., Weck M. Living ROMP of *exo*-norbornene esters possessing Pd^{II} SCS pincer complexes or diaminopyridines // Macromolecules. 2003. Vol. 36, No. 7. P. 2230–2234.
- Ляпков А. А., Боженкова Г. С., Смирнова Н. А., Прокудина Н. И. Относительная реакционная способность дидиклопентадиена и 2,3-дихлорометокси-5-норборнена при метатезис-сополимеризации и свойства сополимера // Наука о полимерах. Серия С. 2019. Т. 69. С. 49–57.
- Kiselev S. A., Lenev D. A., Lyapkov A. A., Semakin S. V. Reactivity of norbornene esters in ring-opening metathesis polymerization initiated by a N-chelating Hoveyda II type catalyst // RSC Adv. 2016. Vol. 6, No. 7. P. 5177–5183.
- Shishankar M., Ashlin S., Raja S. Synthesis of norbornene derived helical copolymer by simple molecular marriage approach to produce smart nanocarrier // Scientific Reports. 2017. Vol. 7. P. 44857–44861.
- Zenki R., Stelzer F. The aqueous ring-opening metathesis polymerization of 7-oxa-norbornene-2,3-dicarboxylic acid dimethyl ester and norbornene with Ru catalysts // Journal of Molecular Catalysis. 1992. Vol. 76, No. 1–3. P. 1–14.
- Eder K., Sinner F., Mupa M., Huber G. Evaluation of norbornene- β -cyclodextrin-based monomers and oligomers as chiral selectors by means of nonaqueous capillary electrophoresis // Electrophoresis. 2001. Vol. 1. P. 109–116.
- Alonso-Villanueva J., Moreno V., Rodriguez L. ROMP of functionalized cyclooctene and norbornene derivatives and their copolymerization with cyclooctene // Journal of Macromolecular Science, Part A. 2011. Vol. 48, No. 3. P. 211–218.
- Liu J., Gao A. X., Johnson J. Particles without a box: Brush-first synthesis of photodegradable PEG star polymers under ambient conditions // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 133. P. 559–566.
- Cui J., Yang J.-X., Li Y.-G., Li Y.-Sh. Synthesis of high performance cyclic olefin polymers (COPs) with ester group *via* ring-opening metathesis polymerization // Polymers. 2015. Vol. 7. P. 1389–1409.
- Vang J., Ren L., Li Y. Ring-opening metathesis polymerization of *cis*-5-norbornene-*endo*-2,3-dicarboxylic anhydride derivatives using the Grubbs third generation catalyst // Chinese Journal of Polymer Science. 2017. Vol. 35, No. 1. P. 36–45.
- Huertas D., Florscher M., Dragoilovic V. Solvent-free Diels-Alder reactions of *in situ* generated cyclopentadiene // Green Chemistry. 2009. Vol. 11. P. 91–95.
- Yu H., Lin Sh., Sun D., Pan Q. Synthesis of norbornene derivatives and their polymers *via* ROMP of norbornene derivatives // High Performance Polymers. 2020. Vol. 32, No. 6. P. 345–351.
- Ihara E., Honjyo S., Kobayashi K., Ishii S. Radical copolymerization of methyl 2-norbornene-2-carboxylate and 2-phenyl-2-norbornene with styrene, alkyl acrylate, and methyl methacrylate: Facile incorporation of norbornane framework into polymer main chain and its effect on glass transition // Polymer. 2010. Vol. 51, No. 2. P. 397–402.
- Elvashiv-Barad S., Greinert N., Ayusman S. Copolymerization of methyl acrylate with norbornene derivatives by atom transfer radical polymerization // Macromolecules. 2002. Vol. 35, No. 19. P. 7521–7526.
- Bondaletov A. A., Troyan A. A., Kuhlenskova N. O., Netesova M. V., Zamanova M. K., Baykova N. A. Research of the formation of regularities siloxane norbornene derivatives by thermal Diels-Alder reaction // Procedia Chemistry. 2015. Vol. 15. P. 259–264.
- Sutthasura S., Shiotsuki M., Sanda F. Recent advances in ring-opening metathesis polymerization, and application to synthesis of functional materials // Polymer Journal. 2010. Vol. 42. P. 905–915.
- Novak B. M., Grubbs R. H. The ring opening metathesis polymerization of 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene derivatives: A new acyclic polymeric ionophore // J. Am. Chem. Soc. 1988. Vol. 110. P. 960–961.
- Jiang Q., Chen Q., Jiang F., Chen C., Francis V. A review of the ring-opening metathesis polymerization involving norbornene or its derivatives // Materials Reports. 2018. Vol. 32, No. 7. P. 1165–1182.
- Cao K., Yuan B., Liu X., Wu M., Yao Z. Preparation and applications of the chiral norbornene derivatives // Progress in Chemistry. 2017. Vol. 29, No. 6. P. 605–616.
- Ghosh S., Banerjee Sh. Carbon-carbon bond cleavage in norbornane derivatives. Convenient route to novel carbocyclic rings // ARKIVOC. 2002. No. 7. P. 8–20.
- Heinz B., Krugel S., Raubacher F., Wendorff J. Poly(norbornene carboxylic acid ester): Synthesis and properties // Acta Polymerica. Vol. 48, No. 9. P. 385–391.

- 26 Sufi R., Bullock S., von Wald Cresce A., Kofinas P. Polydispersity control in ring opening metathesis polymerization of amphiphilic norbornene diblock copolymers // *Polymer*. 2003. Vol. 44, No. 17. P. 4943–4948.
- 27 Pat. KR 20060014287, 2006.
- 28 Мамедъяров М. А., Гурбанов Г. Н., Юсифова Л. М., Мамедова Г. А. Эфиры циклических двухатомных спиртов в качестве антиоксидантов к дизельным топливам // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2019. № 2. С. 34–38.
- 29 Мамедъяров М. А., Гурбанов Г. Н. Синтез диалканоатов 2,3-(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен)диметанола и исследование их в качестве смазочных масел // *Нефтехимия*. 2008. № 6. С. 482–485.
- 30 Pat. US 4365096A, 1981.
- 31 Мамедъяров М. А., Алиева Ф. Х., Гурбанова Г. Н. Синтетические смазочные масла (структура и свойства). М.: Научный мир, 2017. 336 с.
- 32 Гурбанов Г. Н., Кули-заде Ф. А., Мамедъяров М. А. Термоокислительная стабильность циклических многоатомных спиртов // *Химия и технология топлив и масел*. 2008. № 1. С. 36–40.
- 33 Алиева Э. С. Синтез галогенсодержащих сложных эфиров и 1,3-диоксоланов циклогексенового и норборненового рядов на основе хлор-, бромпропангидринов: Дис. ... канд. хим. наук. Баку, 1994. 142 с.
- 34 Мустафаев М. М., Султанов Р. А., Самедов Э. А. Взаимодействие тетраалкилдигидродисилоксанов с метиловым эфиром норборненкарбоновой кислоты // *Изв. вузов. Серия: Химия и хим. технол.* 1991. № 11. С. 106–108.
- 35 Самедов Э. А., Султанов Р. А. Присоединение гидросиланов к метиловому эфиру норборненкарбоновой кислоты // *Азербайджан. хим. журн.* 1990. № 3. С. 87–91.
- 36 Султанов Р. А., Самедов Э. А. Гидросилилирование аллилового эфира норборненкарбоновой кислоты // *Азербайджан. хим. журн.* 1989. № 4. С. 105–110.
- 37 Бондалетов О. В., Бондалетова Л. В., Тюменцева И. В., Сутягин В. М. Сополимеризация жидких продуктов пиролиза и акриловых мономеров // *Ползуновский вестник*. 2009. № 3. С. 24–28.
- 38 Бондалетов О. В., Бондалетов В. Г., Огородников В. Д., Уварова А. С. Использование дициклопентадиеновой фракции для получения модифицированной нефтеполимерной смолы // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2009. № 9. С. 20–24.
- 39 Бондалетов О. В., Бондалетов В. Г., Огородников В. Д., Сутягин В. М. Использование циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза в синтезе модифицированных нефтеполимерных смол // *Изв. Томск. политехн. ун-та*. 2010. Т. 316, № 3. С. 77–82.
- 40 Bozhenkova G. S., Samochernova A. P., Ashirov R. V., Lyapkova A. A. Polymers based on norbornene derivatives // *Procedia Chemistry*. 2015. Vol. 15. P. 8–13.
- 41 Pat. US 20120322928A1, 2010
- 42 Azizov A. G., Gasanov A. G., Aliyeva L. I., Babayeva R. Z. Diesters of tetrahydro- and *endo*-methylenetetrahydrophthalic acids as a plasticizers of PVC-compositions // *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*. 2004. No. 4. P. 31–33.
- 43 Pat. CN 103547557A, 2011.
- 44 Pat. EP 2690085A2, 2011.
- 45 Pat. US 20150152039, 2015.
- 46 Пат. RU 2194295C2, 1997.
- 47 Маковецкий К. Л. Каталитическая аддитивная полимеризация норборнена и его производных и сополимеризация норборнена с олефинами // *Высокомолекулярные соединения, Серия С*. 2008. Т. 50, № 7. С. 1322–1343.
- 48 Pat. EP 1126320A2, 2001.
- 49 Kanao M., Otake A., Tsuchiya K., Ogino K. Stereo-selective synthesis of *exo*-norbornene derivatives for resist materials // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 2009. Vol. 22, No. 3. P. 365–370.
- 50 Быков В. И., Маковецкий К. Л., Попов Д. С., Бермешев М. В., Бутенко Т. А., Талызенков Ю. А. Сополимеры норборнена и его производных с акрилатами – перспективные материалы для оптоэлектроники // *Доклады Академии наук*. 2011. Т. 439, № 6. P. 764–766.
- 51 Benedikt G., Elce E., Goodall B., Kalamarides H. Copolymerization of ethene with norbornene derivatives using neutral nickel catalysts // *Macromolecules*. 2002. Vol. 35, No. 24. P. 8978–8988.
- 52 Renhe L., Feipeng L., Guangbin D. Palladium-catalyzed asymmetric annulation between aryl iodides and racemic epoxides using a chiral norbornene cocatalyst // *Organic Chemistry Frontiers*. 2018. Vol. 21. P. 734–741.
- 53 Pat. WO 2003035595, 2003.
- 54 Pat. US 200500004378A1, 2005.
- 55 Мамедов М. К., Расулова Р. А. Каталитическое присоединение метакриловой кислоты к трицикло[5.2.1.0.2.6]дека-3,8-диену и некоторые превращения полученного эфира // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*. 2008. № 4. С. 185–189.
- 56 Hickey S., Ashton T., White J., Jian L., Nation R., Yu H., Elliott A., Butler M., Huang J., Cooper M., Pfeffer F. Synthesis of norbornane bisether antibiotics *via* silver-mediated alkylation // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 28582–28587.
- 57 Гасанов А. Г., Азизов А. Г., Мамедбейли Э. Г., Аюбов И. Г. Новые бактерицидные препараты на основе побочных продуктов нефтехимического производства // *Азербайджан. нефт. хозяйство*. 2010. № 3. С. 51–54.