

## СИНТЕЗ 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИМИДА- N-ЭТИЛАЦЕТА И ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

В.А. Пылев, А.А. Молчанова, И.С. Аладышев

Научные руководители – к.х.н., доцент Л.С. Сорока; к.х.н., доцент А.А. Ляпков

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет*

*634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, pylev.vadim@gmail.com*

Одним из современных способов при получении полимеров является метатезисная полимеризация с раскрытием цикла. Особое внимание уделяется полимерам на основе норборнена.

Кислородсодержащие мономеры на основе норборнена, в частности, 5-норборнен-2,3-дикарбоновая кислота и их производные, играют значимую роль в качестве промежуточных соединений при получении биологически активных и веществ фармацевтических [1, 2]. Большое внимание уделяется их метатезисной полимеризации с раскрытием цикла, что ведёт к сохранению функциональных кислородсодержащих групп, а следовательно, и к различным областям применения полимерных материалов.

В последние годы растёт интерес к использованию в качестве мономеров на основе норборнена N-замещенных норборнендикарбоксимидов [3].

Для получения мономеров на основе норборнендикарбоновых кислот используется побочный продукт пиролиза нефтяных фракций – дициклопентадиен, – что ведёт к удешевлению производства полимеров.

Настоящая работа посвящена получению мономера 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида N-этилацетата трёхстадийным синтезом, где на первой стадии получают эндиковый ангидрид из дициклопентадиена и малеинового ангидрида. Из синтезированного мономера, в результате метатезисной полимеризации с раскрытием цикла, будет получен полимер, ожидаемыми свойствами которого являются механическая прочность, твёрдость, термостойкость, стойкость к агрессивным средам и ультрафиолетовому облучению.

Синтез эндикового ангидрида проводили по методике, описанной в работе [4]. Полученный продукт перекристаллизовали из кипящего хлорбензола. Получили белые мелкие кристаллы. Выход полученного продукта составил 63 %

от теоретически возможного. Его структура была подтверждена с помощью инфракрасной спектроскопии.

Далее, в результате химического взаимодействия между аминокислотой и этиловым спиртом был получен гидрохлорид этилового эфира аминокислоты. Выход полученного продукта составил 82 % от теоретически возможного.

Синтез 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида N-этилацетата на основе эндикового ангидрида и гидрохлорида этилового эфира аминокислоты проводили в присутствии триэтиламина в растворе толуола. Для этого реагенты выдерживали в течение 15 часов при кипении. По окончании реакции смесь охлаждали, промывали соляной кислотой и водой и отгоняли растворитель под вакуумом. Выход полученного продукта составил 64 % от теоретически возможного.

Структура полученного продукта была подтверждена с помощью инфракрасной спектроскопии. На ИК-спектре полосы поглощения в области  $2900\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям связей C–H; в области  $1400\text{--}1410\text{ см}^{-1}$  – деформационным колебаниям связей C–H; в области  $1700\text{ см}^{-1}$  – валентным колебаниям связей C=O.

Химические сдвиги двух олефиновых протонов на ЯМР  $^1\text{H}$ -спектре эквивалентны, сигнал наблюдается при 6,3 м.д. Сигнал метиленовой группы наблюдается в виде мультиплета в областях 1,6 и 1,8 м.д. Алифатические протоны, находящиеся ближе к кислороду, попадают под его электронно-акцепторное влияние и становятся более дезэкранированными, их сигнал смещается в область слабых полей (4,3 м.д.). Сигналы C–H групп дают два сигнала при химических сдвигах 2,8 и 3,4 м.д. Протоны метильной группы дают один интенсивный сигнал с химическим сдвигом 1,3 м.д.

### Список литературы

1. Adekunle O., Tanner S., Wolfgang H.B. *Synthesis and crossover reaction of TEMPO containing block copolymer via ROMP* // *Beilstein J. Org. Chem.*, 2010.– Vol.6.– №59.– P.1–11.
2. Karabulut S. et al. *Ruthenium-initiated ring opening metathesis polymerization of O-containing norbornene derivatives* // *J. Biol. Chem.*, 2012.– Vol.40.– №1.– P.75–84.
3. Cetinkaya S., Ozker T., Bayram R. *Application of well-defined ruthenium alkylidenes to the ROMP of norbornene derivatives: methoxyphenyl-substituted polynorbornene dicarboximides* // *Appl. Catal. A: General*, 2011.– Vol.393.– №1–2.– P.24–28.
4. Vargas J. et al. *Gas transport and ionic transport in membranes based on polynorbornenes with functionalized imide side groups* // *Macromolecules*, 2007.– Vol.40.– №3.– P.563–570.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТИ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИМИД-N-МЕТИЛ АЦЕТАТА

А.И. Савоськин, Н.А. Смирнова, И.А. Шерстобитов  
 Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Ляпков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, zilotars@rambler.ru

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP) производных норборнена приводит к получению полимеров с различными характеристиками, которые могут быть адаптированы к функциональным группам, замещен-

ным в основной цепи. Развитие катализаторов, содержащих комплексы рутения, толерантные к полярным группам, позволило синтезировать биологические полимеры, содержащие аминокислоты, пептиды и сахараиды методом ROMP.

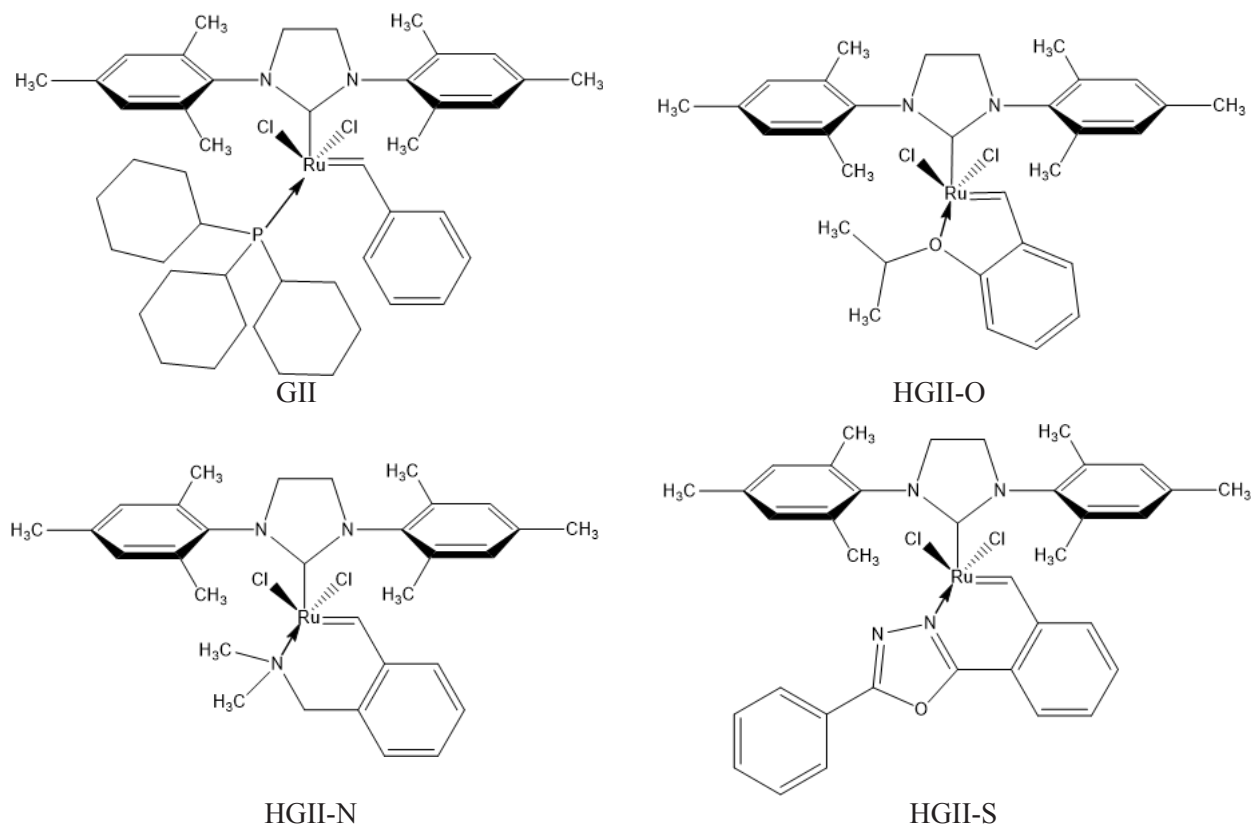


Рис. 1. Структурные формулы катализаторов