

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202092823 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.04.21(51) Int. Cl. C08F 32/04 (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)
C09J 145/00 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2019.05.23

(54) НОВЫЕ АМИНОФУНКЦИОНИЛИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

(31) 62/675,465

(32) 2018.05.23

(33) US

(86) PCT/CA2019/050704

(87) WO 2019/222852 2019.11.28

(71) Заявитель:
ЗЕ ЮНИВЕРСИТИ ОФ БРИТИШ
КОЛАМБИЯ (СА)

(72) Изобретатель:

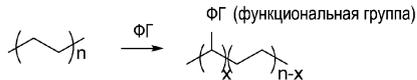
Шафер Лорел Л., Хатзикириакос
Саввас Г., Перри Митчелл Р., Гилмор
Дэймон Дж., Томкович Тая (СА)

(74) Представитель:

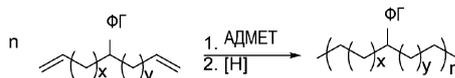
Харин А.В., Буре Н.Н., Галухина Д.В.,
Стойко Г.В. (RU)

(57) Эта заявка относится к аминифункционированным полимерам, полученным путем метатезиса с раскрытием цикла (ROMP) аминифункционированных циклоалкенов.

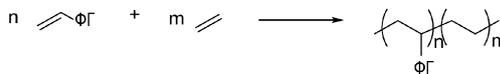
Модификация после полимеризации



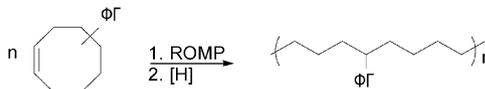
АДМЕТ (метатезис ациклических диенов) после гидрирования



Радикальная/каталитическая сополимеризация



ROMP после гидрирования



202092823

A1

A1

202092823

НОВЫЕ АМИНО-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

Эта заявка испрашивает приоритет по заявке на патент США № 62/675465, поданной 23 мая 2018 г., содержание которой полностью включено в настоящий документ посредством ссылки.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее раскрытие относится к аминифункционализованным полимерам. Более конкретно, настоящая заявка относится к новым полимерам, функционализованным амином, которые могут быть получены метатезисом с раскрытием цикла (ROMP) циклоалкенов, функционализованных амином.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Каталитическая функционализация алкенов представляет собой устойчивый и эффективный способ синтеза молекул, актуальных для химической, фармацевтической и агрохимической промышленности. Такие органические превращения привлекательны в качестве ценных структурных блоков, которые экономично получают из относительно недорогих исходных материалов. Примечательно, что прямая C–H-функционализация аминов алкенами, или гидроаминоалкилирование, приобрела известность благодаря тому факту, что полизамещенные амины теперь можно легко получить в отсутствие каких-либо защитных/направляющих групп или фотоинициаторов.

В данной области известно, что комплексы металлов групп 3 (Sc), 4 (Ti, Zr) и 5 (Nb, Ta) можно использовать в качестве высокоэффективных предварительных катализаторов в реакциях гидроаминоалкилирования. Например, было показано, что комплексы на основе *N,O*-хелатного пиридоната тантала способны реагировать со стерически затрудненными внутренними алкенами и облегчать их реакцию со вторичными анилинами. Эти реакции происходили на 100 % региоселективным образом с образованием разветвленных продуктов.

Несмотря на высокую потребность в простых и экономичных способах синтеза аминных структурных блоков в химической, фармацевтической и агрохимической промышленности,

существуют известные проблемы с каталитическими системами, которые используются в настоящее время. Например, для гидроаминоалкилирования часто требуются высокие температуры реакции (более 110 °С) и довольно длительное время реакции (более 20 ч), но многие катализаторы недостаточно устойчивы, чтобы выдержать эти условия. Более того, совместимость этих катализаторов с субстратом, как известно, является проблематичной, особенно для внутренних алкенов, таких как циклогексен и циклооктен. Тот факт, что для достижения полной конверсии субстрата необходим избыток алкена (избыток минимум в 1,5 эквивалента), также остается проблемой.

В случае каталитических систем, в которых активные соединения имеют фрагмент Ta–NMe₂, избыток алкена часто оправдывают вредными побочными реакциями между высвобожденным HNMe₂ и алкеновыми реагентами, тем самым влияя на стехиометрию реакции. Использование TaMe₃Cl₂ оказалось успешным, поскольку гидроаминоалкилирование аминовых и алкеновых субстратов было достигнуто с использованием этого катализатора в стехиометрических количествах, но с оговоркой, что TaMe₃Cl₂ чувствителен к свету и температуре и, следовательно, не подходит для крупномасштабных промышленных процессов. Используя аналогичный подход, добавление 1-октена к 4-метокси-*N*-метиланилину при комнатной температуре было достигнуто с использованием комплекса Ta-Me на фосфорамидатной основе в качестве катализатора. Хотя этот катализатор продемонстрировал высокую реакционную способность, фосфорамидатный комплекс Ta-Me фактически требовал избытка алкена для полного преобразования субстратов. Для повышения стабильности комплексов ранних переходных металлов стерический объем в форме, например, объемных алкильных групп, таких как, например, CH₂SiMe₃ и CH₂CMe₃, может быть связан в комплекс с металлическим центром. Ранее Wilkinson и Schrock описали комплексы алкилтантала Ta(CH₂SiMe₃)₃Cl₂ и Ta(CH₂CMe₃)₃Cl₂. Однако об их активности в реакциях гидроаминоалкилирования в данной области не сообщалось.

Martinez et al. (Applied Petrochemical Research, 5: 19-25) применили стратегию, в которой используется метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP) аминофункционализированных напряженных мономеров циклооктена с последующим гидрированием для получения линейных полимеров, аналогичных полиэтилену, с ключевым введением ковалентно связанной функциональной группы в основную цепь полимера.

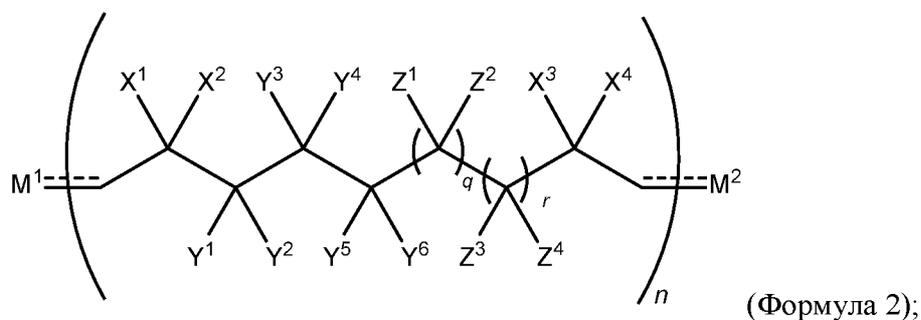
Однако часто наблюдаемая несовместимость коммерчески доступного катализатора Граббса с мономерами, несущими незащищенные аминные функциональные группы, ограничивает применимость этого подхода, поскольку катализатор метатезиса Граббса дезактивируется аминосодержащими циклоалкеновыми мономерами в процессе ROMP.

Таким образом, эффективное получение аминосодержащих полиолефиновых материалов остается сложной задачей.

РАСКРЫТИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее раскрытие частично основано на открытии того, что гидроаминоалкилирование циклоалкена с последующей полимеризацией с раскрытием цикла и необязательно гидрированием приводит к функционализированным полимерам, содержащим по меньшей мере одну аминогруппу. В различных вариантах реализации указанная аминогруппа придает полезные свойства, такие как самовосстановление, адгезионные и/или антимикробные свойства.

Аспекты раскрытия относятся к аминифункционализованному соединению формулы 2:



где (---) обозначает необязательную двойную связь;

где каждый из M^1 и M^2 независимо представляет собой -ОН, замещенный или незамещенный C_{1-15} алкил, замещенный или незамещенный ароматический цикл, замещенный или незамещенный гетероцикл или функциональную концевую группу, подходящую для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла;

где каждый X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляет собой Н или CH_3 ;

где каждый Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 независимо представляет собой Н, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный

или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, $-C(=O)R^1$ или $-C(OR^1)R^2$, и где по меньшей мере один из $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Z^1, Z^2, Z^3$ и Z^4 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$;

где каждый из R^1 и R^2 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

где каждый из R^1, R^2, R^3 и R^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу, или где R^3 и R^4 связаны с образованием циклического фрагмента, или где один из R^3 и R^4 связан с одним из R^1 и R^2 с образованием циклического фрагмента;

где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2; и

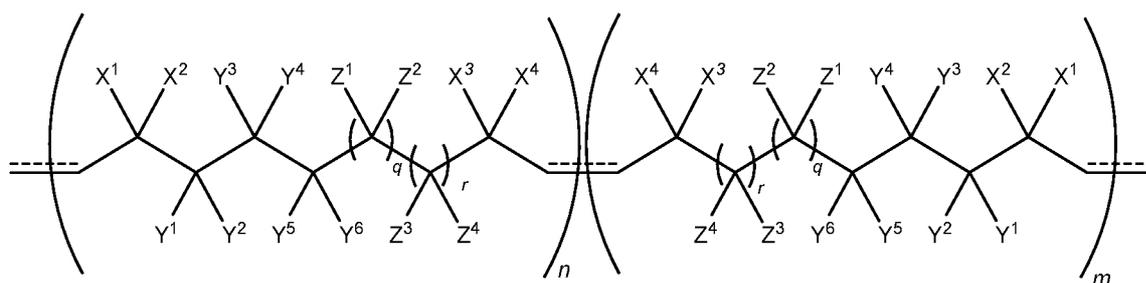
где n - натуральное число больше 1.

В различных вариантах осуществления мономеры, образующие аминокфункционализированное соединение Формулы 2, связаны головой к хвосту, головой к голове, хвостом к хвосту или с помощью любой комбинации указанного.

Аспекты раскрытия относятся к блок-сополимерам, содержащим: аминокфункционализированное соединение, как описано выше; и полимер, образованный радикальной или анионной полимеризацией, для которого функциональные концевые группы M1 и M2 аминокфункционализированного соединения служат точкой инициирования.

Полученный блок-сополимер содержит: аминокфункционализированное соединение, как описано выше; и по меньшей мере один дополнительный полимер.

Аспекты раскрытия относятся к полимеру, содержащему олигомер Формулы 3:



(Формула 3)

где (---) обозначает необязательную двойную связь;

где каждый X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляет собой H или CH_3 ;

где каждый Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, $-\text{C}(=\text{O})\text{R}'$ или $-\text{C}(\text{OR}')\text{R}''$, и где по меньшей мере один из Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 представляет собой $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$;

где каждый из R' и R'' независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

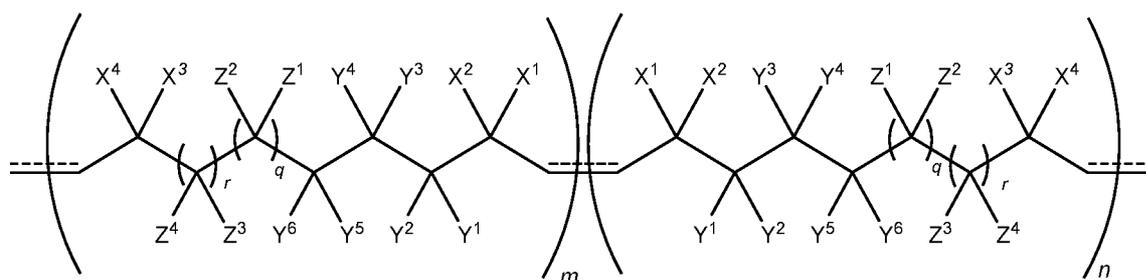
где каждый из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу, или где R^3 и R^4 связаны с образованием циклического фрагмента, или где один из R^3 и R^4 связан с одним из R^1 и R^2 с образованием циклического фрагмента;

где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2;

где n и m - натуральные числа; и

при этом мономеры соединены головой к голове.

Аспекты раскрытия относятся к полимеру, содержащему олигомер Формулы 4:



(Формула 4)

где (---) обозначает необязательную двойную связь;

где каждый X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляет собой H или CH_3 ;

где каждый Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, $-\text{C}(=\text{O})\text{R}'$ или $-\text{C}(\text{OR}')\text{R}''$, и где по меньшей мере один из Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 представляет собой $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$;

где каждый из R' и R'' независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

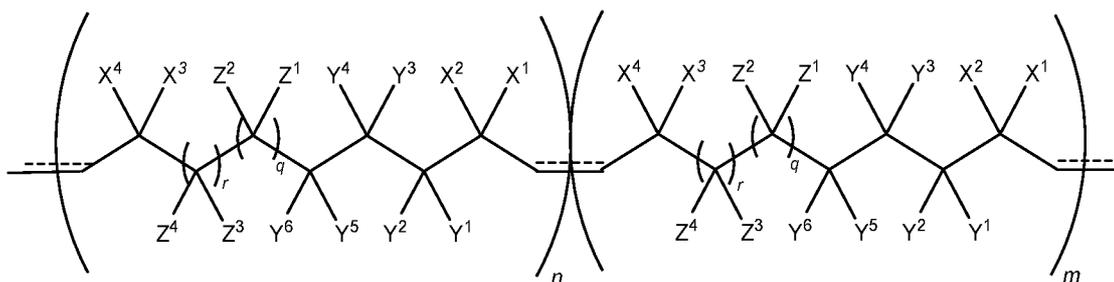
где каждый из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу, или где R^3 и R^4 связаны с образованием циклического фрагмента, или где один из R^3 и R^4 связан с одним из R^1 и R^2 с образованием циклического фрагмента;

где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2;

где n и m - натуральные числа; и

при этом мономеры соединены хвостом к хвосту.

Аспекты раскрытия относятся к полимеру, содержащему олигомер Формулы 7:



(Формула 7)

где (---) обозначает необязательную двойную связь;

где каждый X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляет собой H или CH_3 ;

где каждый Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, $-\text{C}(=\text{O})\text{R}'$ или $-\text{C}(\text{OR}')\text{R}''$, и где по меньшей мере один из Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 представляет собой $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$;

где каждый из R' и R'' независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

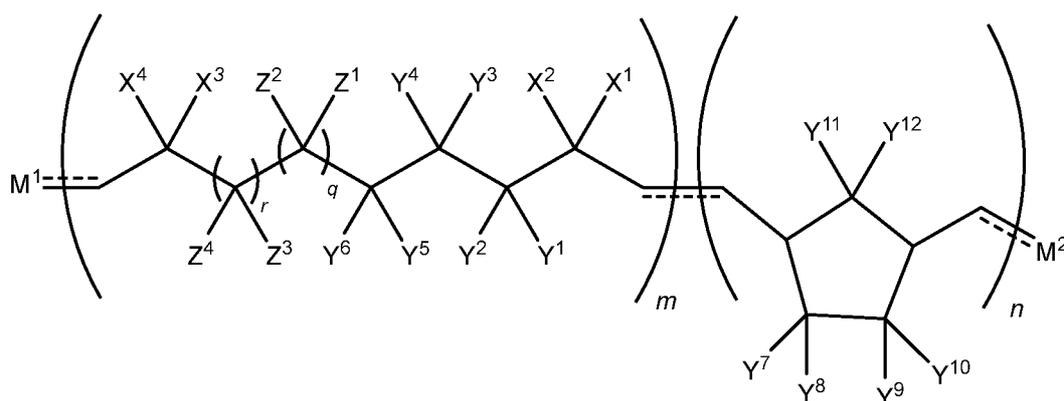
где каждый из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу, или где R^3 и R^4 связаны с образованием циклического фрагмента, или где один из R^3 и R^4 связан с одним из R^1 и R^2 с образованием циклического фрагмента;

где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2;

где n и m - натуральные числа; и

при этом мономеры соединены головой к хвосту.

Аспекты раскрытия относятся к полимерам Формулы X:



(Формула X)

где (---) обозначает необязательную двойную связь;

где каждый из M^1 и M^2 независимо представляет собой -ОН, замещенный или незамещенный C_{1-15} алкил, замещенный или незамещенный ароматический цикл, замещенный или незамещенный гетероцикл или функциональную концевую группу, подходящую для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла;

где каждый X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляет собой H или CH_3 ;

где каждый Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Y^7 , Y^8 , Y^9 , Y^{10} , Y^{11} , Y^{12} , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, $-C(=O)R'$ или $-C(OR')R''$, и где по меньшей мере один из Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$;

где каждый из R' и R'' независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

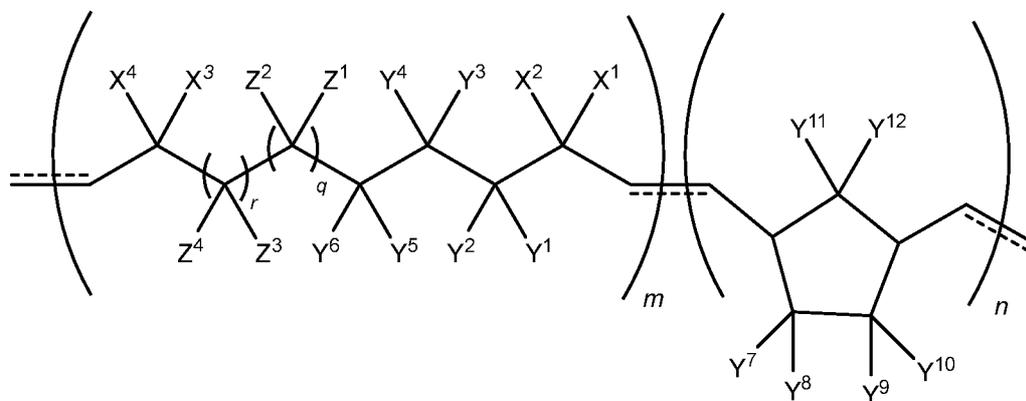
где каждый из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу, или где R^3 и R^4 связаны с образованием циклического фрагмента, или где один из R^3 и R^4 связан с одним из R^1 и R^2 с образованием циклического фрагмента;

где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2;

где n и m - натуральные числа; и

при этом мономеры соединены головой к голове.

Аспекты раскрытия относятся к полимерам, содержащим олигомер Формулы XI:



(Формула XI)

где (---) обозначает необязательную двойную связь;

где каждый X¹, X², X³ и X⁴ независимо представляет собой H или CH₃;

где каждый Y¹, Y², Y³, Y⁴, Y⁵, Y⁶, Y⁷, Y⁸, Y⁹, Y¹⁰, Y¹¹, Y¹², Z¹, Z², Z³ и Z⁴ независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, -C(=O)R' или -C(OR')R'', и где по меньшей мере один из Y¹, Y², Y³, Y⁴, Y⁵, Y⁶, Z¹, Z², Z³ и Z⁴ представляет собой -CR¹R²-NR³R⁴;

где каждый из R' и R'' независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

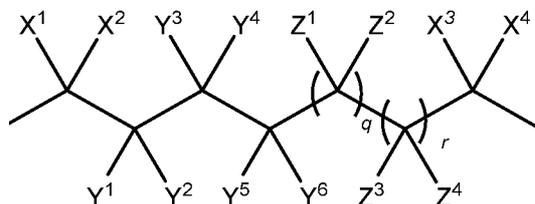
где каждый из R¹, R², R³ и R⁴ независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу, или где R³ и R⁴ связаны с образованием циклического фрагмента, или где один из R³ и R⁴ связан с одним из R¹ и R² с образованием циклического фрагмента;

где *r* = 0 или 1, и *q* = 0 или 1, причем *r* + *q* = 0, 1 или 2;

где *n* и *m* - натуральные числа; и

при этом мономеры соединены головой к голове.

Аспекты настоящего раскрытия относятся к сополимерам, содержащим смесь различных аминифункционализированных мономерных звеньев Формулы б):



(Формула б)

где (---) обозначает необязательную двойную связь;

где каждый X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляет собой H или CH_3 ;

где каждый Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Y^7 , Y^8 , Y^9 , Y^{10} , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, $-\text{C}(=\text{O})\text{R}'$ или $-\text{C}(\text{OR}')\text{R}''$, и где по меньшей мере один из Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 представляет собой $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$;

где каждый из R' и R'' независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

где каждый из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу, или где R^3 и R^4 связаны с образованием циклического фрагмента, или где один из R^3 и R^4 связан с одним из R^1 и R^2 с образованием циклического фрагмента;

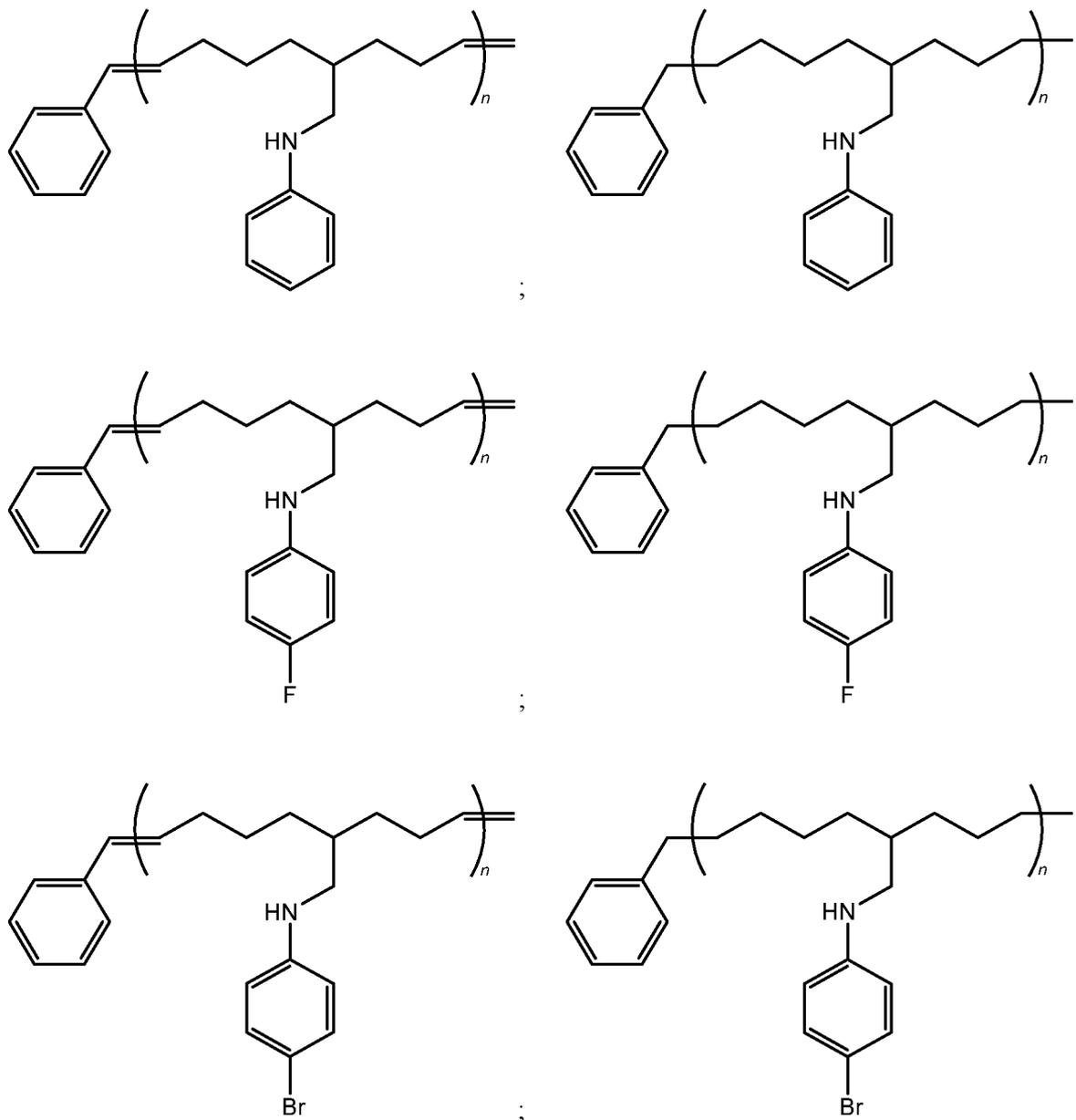
где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2; и

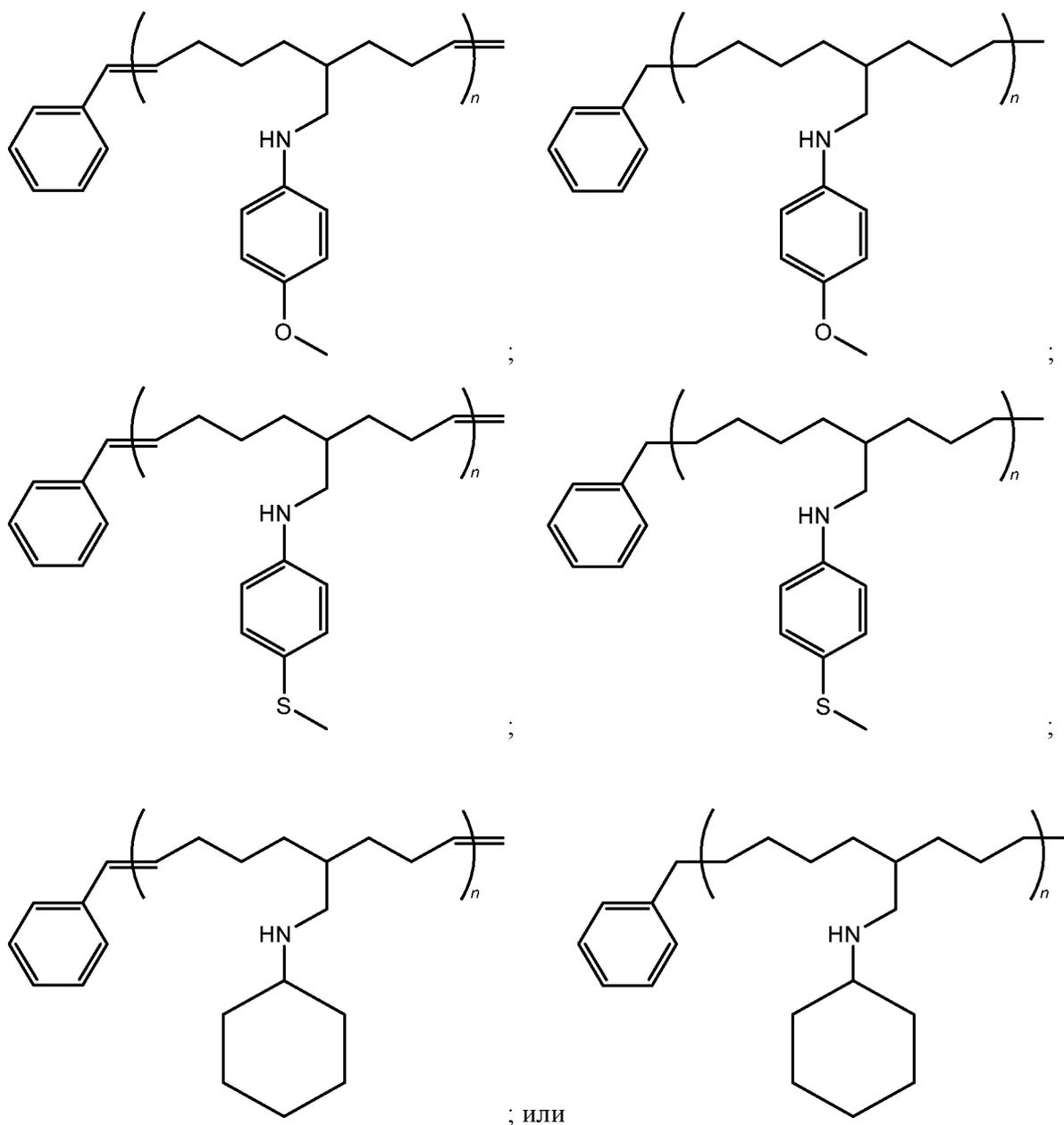
при этом мономерные звенья соединены головой к голове, головой к хвосту, хвостом к хвосту или с помощью любой комбинации указанного.

Аспекты раскрытия относятся к гребнеобразному сополимеру, содержащему описанный выше полимер и полимерные боковые ответвления или "щетинки", где по меньшей мере один

из $X^1, X^2, X^3, X^4, Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, R', R'', R^1, R^2, R^3$ и R^4 служит точкой инициации для последующего синтеза полимерных боковых ответвлений или "щетинок".

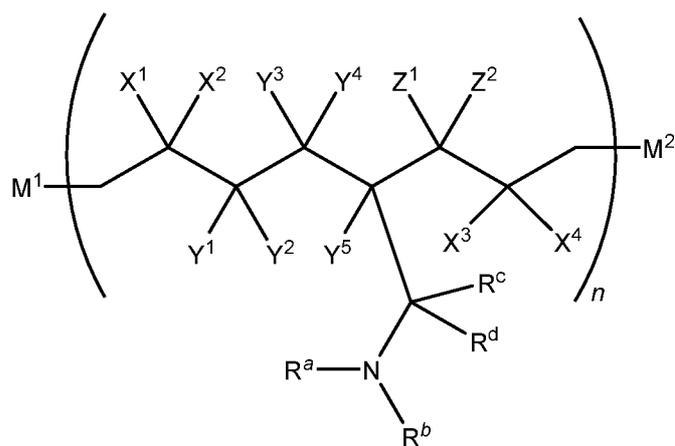
Аспекты раскрытия относятся к аминифункционализованному полиалкелену или полиалкану, причем полиалкелен или полиалкан включает:





где n - натуральное число больше 1.

Аспекты раскрытия относятся к полиалкану Формулы 5:



где каждый из M^1 и M^2 независимо представляет собой $-OH$, замещенный или незамещенный C_{1-15} алкил, замещенный или незамещенный ароматический цикл, замещенный или незамещенный гетероцикл или функциональную концевую группу, подходящую для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла;

где каждый из X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляет собой H или CH_3 ;

где каждый из Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Z^1 и Z^2 независимо представляет собой H , замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, $-C(=O)R'$ или $-C(OR')R''$;

где каждый из R' и R'' независимо представляет собой H , замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

где каждый из R^a , R^b , R^c и R^d независимо представляет собой H , замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу, или где R^b и R^a связаны с образованием циклического фрагмента, или где один из R^a и R^b связан с одним из R^c и R^d с образованием циклического фрагмента;

где $r = 0$ или 1 , и $q = 0$ или 1 , причем $r + q = 0, 1$ или 2 ; и

где n - натуральное число больше 1 .

В различных вариантах осуществления мономеры связаны головой к хвосту, головой к голове, хвостом к хвосту или с помощью любой комбинации указанного.

Полимеры, полиалканы, полиалкены и аминифункционализованные соединения, как описано выше, могут быть полезны в качестве противомикробных агентов. Полимеры, полиалканы, полиалкены и аминифункционализованные соединения, как описано выше, могут быть полезны для уменьшения засорения. Засорение может включать биообрастание. Полимеры, описанные выше, могут быть использованы в качестве адгезивных агентов. Адгезивный агент может применяться для приклеивания к субстрату. Субстрат может быть тефлоновым, стеклянным или металлическим.

Полимеры, полиалканы, полиалкены и аминифункционализованные соединения, как описано выше, могут быть полезны в качестве покрытия, агента совместимости, стабилизатора, акцептор металлов, мембраны, прокладки, антикоагулянта, агента доставки лекарственного средства или агента-акцептора. В различных вариантах осуществления агент-акцептор предназначен для связывания загрязнителей в процессе ремедиации морской среды. В различных вариантах осуществления загрязнители включают масло, частицы пластика или их комбинацию. В различных вариантах реализации мембрана представляет собой электролитную мембрану или фильтрующую мембрану для очистки воды.

Аспекты раскрытия относятся к субстратам, покрытым полимерами, полиалканами, полиалкенами и аминифункционализованными соединениями, как описано выше.

Другие аспекты и признаки настоящего изобретения станут очевидными для специалистов в данной области техники после ознакомления с нижеследующим описанием конкретных вариантов осуществления изобретения вместе с сопровождающими фигурами.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В графических материалах, которые иллюстрируют варианты осуществления изобретения,

Фиг. 1 представляет собой схематическую диаграмму общей стратегии синтеза функционализованных линейных полиэтиленов в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 2 представляет собой схему, изображающую гидроаминоалкилирование циклооктадиена для получения аминифункционализованных производных циклооктадиена согласно

варианту осуществления настоящего описания. Гравиметрические выходы, полученные по результатам хроматографии (%).

Фиг. 3 представляет собой схему, изображающую метатезисную полимеризацию с раскрытием цикла (ROMP) для получения аминоксодержащих полициклооктенов согласно варианту осуществления настоящего раскрытия.

Фиг. 4а представляет собой график зависимости скорости потери массы (%/мин) от температуры для пяти полимеров согласно настоящему раскрытию, т. е. «P1», «P2», «P3», «P4» и «P1H».

Фиг. 4b представляет собой график зависимости потери веса (%) от температуры для пяти полимеров согласно настоящему раскрытию.

Фиг. 5 представляет собой термограммы ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) пяти полимеров согласно настоящему раскрытию.

Фиг. 6 демонстрирует эталонные кривые модулей накопления (G') и потери (G'') и комплексной вязкости ($|\eta^*|$) (символы): (а) P1 при 50 °C; (b) P2 при 30 °C; (c) P3 при 50 °C; (d) P4 при 50 °C; (e) P1H при 50 °C.

Фиг. 7а представляет собой ^1H -ЯМР-спектр (300 МГц) аминоксодержащего циклоалкена «M1» согласно настоящему раскрытию в CDCl_3 при 293 К.

Фиг. 7b представляет собой ^{13}C -ЯМР-спектр (75 МГц) аминоксодержащего циклоалкена «M1» согласно настоящему раскрытию в CDCl_3 при 293 К.

Фиг. 8а представляет собой ^1H -ЯМР-спектр (300 МГц) аминоксодержащего циклоалкена «M2» согласно настоящему раскрытию в CDCl_3 при 293 К.

Фиг. 8b представляет собой ^{13}C -ЯМР-спектр (75 МГц) аминоксодержащего циклоалкена «M2» согласно настоящему раскрытию в CDCl_3 при 293 К.

Фиг. 8с представляет собой ^{19}F -ЯМР-спектр (282 МГц) аминоксодержащего циклоалкена «M2» согласно настоящему раскрытию в CDCl_3 при 293 К.

Фиг. 9а представляет собой ^1H -ЯМР-спектр (300 МГц) аминоксодержащего циклоалкена «M3» согласно настоящему раскрытию в CDCl_3 при 293 К.

Фиг. 9b представляет собой ^{13}C -ЯМР-спектр (75 МГц) аминоксодержащего циклоалкена «M3» согласно настоящему раскрытию в CDCl_3 при 293 К.

Фиг. 10а представляет собой ^1H -ЯМР-спектр (300 МГц) аминоксодержащего циклоалкена «M4» согласно настоящему раскрытию в CDCl_3 при 293 К.

Фиг. 10b представляет собой ^{13}C -ЯМР-спектр (75 МГц) аминоксодержащего циклоалкена «M4» согласно настоящему раскрытию в CDCl_3 при 293 К.

Фиг. 11a представляет собой ^1H -ЯМР-спектр (300 МГц) полимера «P1» согласно настоящему раскрытию в CDCl_3 при 293 К.

Фиг. 11b представляет собой твердотельный спектр полимера «P1» согласно настоящему раскрытию в CDCl_3 при 293 К.

Фиг. 12a представляет собой ^1H -ЯМР-спектр (300 МГц) полимера «P2» согласно настоящему раскрытию в CDCl_3 при 293 К.

Фиг. 12b представляет собой твердотельный спектр полимера «P2» согласно настоящему раскрытию в CDCl_3 при 293 К.

Фиг. 13a представляет собой ^1H -ЯМР-спектр (300 МГц) полимера «P3» согласно настоящему раскрытию в CDCl_3 при 293 К.

Фиг. 13b представляет собой твердотельный спектр полимера «P3» согласно настоящему раскрытию в CDCl_3 при 293 К.

Фиг. 14a представляет собой ^1H -ЯМР-спектр (300 МГц) полимера «P4» согласно настоящему раскрытию в CDCl_3 при 293 К.

Фиг. 14b представляет собой твердотельный спектр полимера «P4» согласно настоящему раскрытию в CDCl_3 при 293 К.

Фиг. 15a представляет собой ^1H -ЯМР-спектр (300 МГц) полимера «P1H» согласно настоящему раскрытию в CDCl_3 при 293 К.

Фиг. 15b представляет собой твердотельный спектр полимера «P1H» согласно настоящему раскрытию в CDCl_3 при 293 К.

Фиг. 16 представляет собой фотографические изображения макроскопического самовосстановления сфер полимера P1: (A) высушенные сферы на PTFE (политетрафторэтилен); (B) сферы, только что приведенные в контакт; (C) и (D) спустя 24 часа в условиях окружающей среды (C) сферы больше не показывают дискретную границу при раздвигании (D).

Фиг. 17 представляет собой фотографическое изображение, показывающее адгезивные свойства полимера.

Фиг. 18 представляет собой график, показывающий влияние соотношения мономеров SAN-1 и P2 в сополимере на наблюдаемую температуру стеклования.

Фиг. 19 демонстрирует эталонные кривые модулей накопления (G') и потери (G'') и комплексной вязкости ($|\eta^*|$) (символы): полимера P2 при 50 °C, сополимера P (ACN-1-co-P2) при 50 °C и гомополимера ACN-1 при 50 °C.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Определения

«Катализатор», как используется в настоящем документе, относится к химическому соединению, которое ускоряет химическую реакцию, при этом не участвуя в ней. «Катализатор» может использоваться взаимозаменяемо с такими терминами, как «предварительный катализатор», «система катализатора» или «каталитическая система». «Катализатор», как используется в настоящем документе, включает каталитические промежуточные соединения или частицы, образованные *in situ*.

«Металл 5-й группы», как используется в настоящем документе, относится к переходным металлам, содержащим d-электрон, перечисленных в периодической таблице элементов под группой 5, включая переходные металлы ванадий (V), ниобий (Nb), тантал (Ta) и дубний (Db).

«Гидроаминоалкилирование» в контексте настоящего документа относится к реакции между фрагментом, содержащим вторичный амин, и олефином. Для ускорения такой реакции зачастую можно использовать катализатор.

«Вторичный амин» в контексте настоящего документа относится к амину, в котором аминогруппа непосредственно связана с двумя атомами углерода при любой гибридизации. Два атома углерода в α -положении по отношению к атому азота могут быть sp^3 -гибридизированными.

«Олефин» или «алкен» в контексте настоящего документа относится к ненасыщенному углеводороду, содержащему одну или несколько пар атомов углерода, связанных двойной связью.

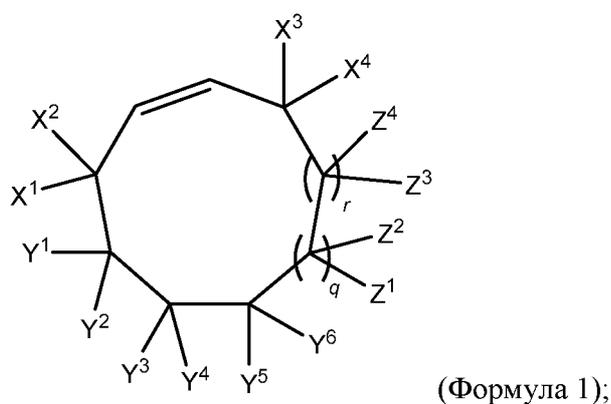
«ТОF», как используется в настоящем документе, относится к «числу оборотов».

Числовые диапазоны включают в себя граничные значения диапазонов. Выражение «содержащий» ("включающий") используется в данном документе как неограниченный

термин, по существу эквивалентный фразе «включая, но не ограничиваясь этим», и слово "содержит" («включает») имеет соответствующее значение. В настоящем описании термины в единственном числе включают соответствующие термины во множественном числе, если из контекста явно не следует иное. Так, например, ссылка на «предмет» включает более одного такого предмета. Цитирование ссылок в данном документе не является признанием того, что такие ссылки являются предшествующим уровнем техники для варианта осуществления настоящего изобретения. Изобретение включает все варианты осуществления и вариации, по существу, как описано здесь выше и со ссылкой на примеры и графические материалы. Заголовки, названия и т. п. предоставлены для улучшения удобочитаемости этого документа и не должны рассматриваться как ограничивающие объем настоящего изобретения.

Аминофункционализованные циклоалкены

Настоящее раскрытие относится к аминофункционализованным циклоалкенам Формулы 1:



в которой:

X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляют собой H или CH_3 ;

Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 каждый независимо представляет собой: H; замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил; замещенный или незамещенный арил; замещенный или незамещенный гетероцикл; совместимую с амином защитную группу; $-\text{C}(=\text{O})\text{R}'$; или $-\text{C}(\text{OR}')\text{R}''$; где по меньшей мере один из Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 представляет собой $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$;

где каждый из R' и R'' независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или

незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу; и

где $r = 0$ или 1 , и $q = 0$ или 1 , причем $r + q = 0, 1$ или 2 .

Каждый из R^1, R^2, R^3 и R^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу. Альтернативно, R^3 и R^4 связаны с образованием циклического фрагмента, причем каждый из R^1 и R^2 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу. В еще одном альтернативном варианте, один из R^3 и R^4 связан с одним из R^1 и R^2 с образованием циклического фрагмента, и в этом случае каждая из оставшихся групп из R^1, R^2, R^3 и R^4 , в зависимости от случая, независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу.

В различных вариантах реализации аминифункционализированных циклоалкенов каждый из X^1, X^2, X^3 и X^4 представляет собой H. В различных вариантах реализации аминифункционализированных циклоалкенов только один из X^1, X^2, X^3 и X^4 представляет собой CH_3 . В различных вариантах реализации аминифункционализированных циклоалкенов каждый из X^1 и X^3 представляет собой H, и каждый из X^2 и X^4 представляет собой CH_3 . В различных вариантах реализации аминифункционализированных циклоалкенов по меньшей мере один из R^1 и R^2 представляет собой H. В различных вариантах реализации аминифункционализированных циклоалкенов по меньшей мере один из R^3 и R^4 представляет собой H.

В различных вариантах реализации аминифункционализированных циклоалкенов, когда $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Z^1, Z^2, Z^3$ или Z^4 представляет собой $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$, по меньшей мере один кольцевой атом углерода, смежный с кольцевым атомом углерода, замещенным $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$, замещен двумя атомами H. В различных вариантах реализации Y^3 представляет собой $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$, и: каждый Y^1 и Y^2 представляет собой H; каждый из Y^5 и Y^6 представляет собой H; или каждый из Y^1, Y^2, Y^5 и Y^6 представляет собой H.

В различных вариантах реализации аминифункционализированных циклоалкенов, когда Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 или Z^4 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$, кольцевой атом углерода, замещенный $-CR^1R^2-NR^3R^4$, дополнительно замещен атомом водорода. В различных вариантах реализации Y^3 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$, а Y^4 представляет собой H.

Настоящее раскрытие далее относится к полимерам, полученным метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла (ROMP) аминифункционализированного циклоалкена, как описано выше.

Настоящее раскрытие далее относится к полимерам, полученным метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла (ROMP) смеси различных аминифункционализированных циклоалкенов, как описано выше. В различных вариантах осуществления смесь включает аминифункционализированные циклоалкены, которые являются региоизомерами. В различных вариантах осуществления положение групп $-CR^1R^2-NR^3R^4$ на соседних атомах углерода меняется местами между региоизомерами.

В различных вариантах осуществления мономерные звенья полимеризуют головой к голове, головой к хвосту, хвостом к хвосту или с помощью любой комбинации указанного.

В различных вариантах реализации полимер гидрируют для удаления двойных связей в полимере.

В различных вариантах реализации полимер обладает свойствами самовосстановления. В различных вариантах реализации полимер обладает адгезивными свойствами. В различных вариантах реализации полимер обладает противомикробной активностью.

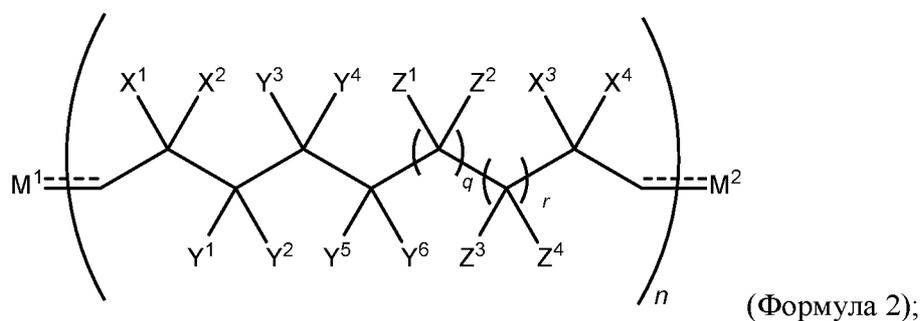
Полимеры, описанные выше, могут быть использованы в качестве противомикробных агентов. Полимеры, описанные выше, могут быть полезны для уменьшения засорения. Засорение может включать биообрастание. Полимеры, описанные выше, могут быть использованы в качестве адгезивных агентов. Адгезивный агент может применяться для

приклеивания к субстрату. Субстрат может быть тефлоновым, стеклянным или металлическим.

Полимеры, описанные выше, могут быть полезны в качестве покрытия, агента совместимости, стабилизатора, акцептора металлов, мембраны, прокладки, антикоагулянта, агента доставки лекарственного средства или агента-акцептора. В различных вариантах осуществления агент-акцептор предназначен для связывания загрязнителей в процессе ремедиации морской среды. В различных вариантах осуществления загрязнители включают масло, частицы пластика или их комбинацию. В различных вариантах реализации мембрана представляет собой электролитную мембрану или фильтрующую мембрану для очистки воды.

Аминофункционализованные соединения

Настоящее раскрытие также относится к аминофункционализованным соединениям
 Формулы 2:



где (---) обозначает необязательную двойную связь;

где каждый из M^1 и M^2 независимо представляет собой -ОН, замещенный или незамещенный C_{1-15} алкил, замещенный или незамещенный ароматический цикл, замещенный или незамещенный гетероцикл или функциональную концевую группу, подходящую для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла;

где каждый X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляет собой H или CH_3 ;

где каждый Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином

защитную группу, $-C(=O)R^1$ или $-C(OR^1)R''$, и где по меньшей мере один из $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Z^1, Z^2, Z^3$ и Z^4 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$;

где каждый из R^1 и R'' независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2; и

где n - натуральное число.

Каждый из R^1, R^2, R^3 и R^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу. Альтернативно, R^3 и R^4 связаны с образованием циклического фрагмента, причем каждый из R^1 и R^2 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу. В еще одном альтернативном варианте, один из R^3 и R^4 связан с одним из R^1 и R^2 с образованием циклического фрагмента, и в этом случае каждая из оставшихся групп из R^1, R^2, R^3 и R^4 , в зависимости от случая, независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу.

В различных вариантах осуществления мономерные звенья, образующие аминокфункционализированное соединение Формулы 2, связаны головой к хвосту, головой к голове, хвостом к хвосту или с помощью любой комбинации указанного.

В различных вариантах реализации n находится в диапазоне от 3 до 1000. В различных вариантах реализации n находится в диапазоне от 3 до 1000. В различных вариантах реализации n находится в диапазоне от 3 до 600. В различных вариантах реализации n находится в диапазоне от 5 до 400.

В различных вариантах реализации каждый из X^1, X^2, X^3 и X^4 представляет собой H. В различных вариантах реализации только один из X^1, X^2, X^3 и X^4 представляет собой CH_3 . В

различных вариантах реализации каждый из X^1 и X^3 представляет собой H, и каждый из X^2 и X^4 представляет собой CH_3 . В различных вариантах реализации по меньшей мере один из R^1 и R^2 представляет собой H. В различных вариантах реализации по меньшей мере один из R^3 и R^4 представляет собой H.

В различных вариантах реализации, когда $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Z^1, Z^2, Z^3$ или Z^4 представляет собой $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$, по меньшей мере один кольцевой атом углерода, соседний с кольцевым атомом углерода, замещенным $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$, замещен двумя атомами H. Например, когда Y^3 - это $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$: каждый Y^1 и Y^2 представляет собой H; каждый из Y^5 и Y^6 представляет собой H; или каждый из Y^1, Y^2, Y^5 и Y^6 представляет собой H.

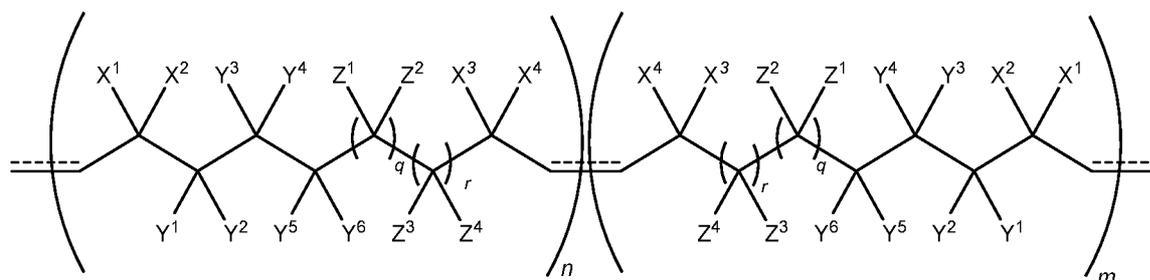
В различных вариантах реализации, когда $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Z^1, Z^2, Z^3$ или Z^4 представляет собой $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$, кольцевой атом углерода, замещенный $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$, дополнительно замещен атомом водорода. Например, в случае, когда Y^3 — это $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$, то Y^4 — это H.

Аминофункционализованные соединения, как описано выше, могут быть полезны в качестве противомикробных агентов. Аминофункционализованные соединения, как описано выше, могут быть полезны для уменьшения засорения. Засорение может включать биообрастание. Аминофункционализованные соединения, как описано выше, могут быть полезны в качестве адгезивных агентов. Адгезивный агент может применяться для приклеивания к субстрату. Субстрат может быть тефлоновым, стеклянным или металлическим.

Аминофункционализованные соединения, как описано выше, могут быть полезны в качестве покрытия, агента совместимости, стабилизатора, акцептора металлов, мембраны, прокладки, антикоагулянта, агента доставки лекарственного средства или агента-акцептора. В различных вариантах осуществления агент-акцептор предназначен для связывания загрязнителей в процессе ремедиации морской среды. В различных вариантах осуществления загрязнители включают масло, частицы пластика или их комбинацию. В различных вариантах реализации мембрана представляет собой электролитную мембрану или фильтрующую мембрану для очистки воды.

Полимеры Формул 3, 4 и 7

Настоящее раскрытие далее относится к полимерам, содержащим олигомер Формулы 3:



(Формула 3)

где (---) обозначает необязательную двойную связь;

где каждый X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляет собой H или CH_3 ;

где каждый Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, $-\text{C}(=\text{O})\text{R}'$ или $-\text{C}(\text{OR}')\text{R}''$, и где по меньшей мере один из Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 представляет собой $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$;

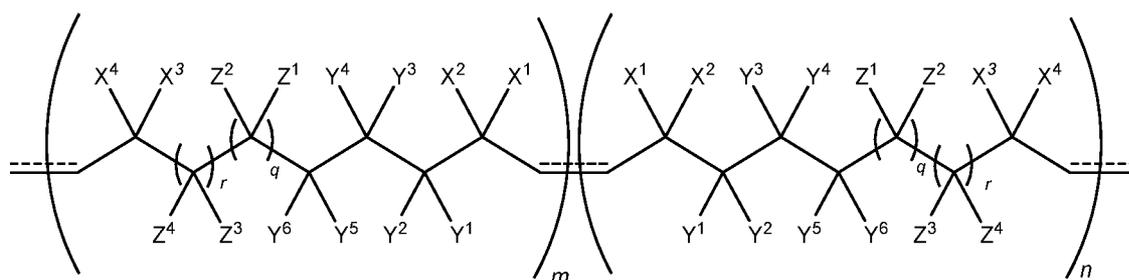
где каждый из R' и R'' независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2;

где n и m - натуральные числа; и

при этом мономеры соединены головой к голове.

Настоящее раскрытие дополнительно относится к полимерам, содержащим олигомер Формулы 4:



(Формула 4)

где (---) обозначает необязательную двойную связь;

где каждый X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляет собой H или CH_3 ;

где каждый Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ или $-\text{C}(\text{OR}^1)\text{R}''$, и где по меньшей мере один из Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 представляет собой $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$;

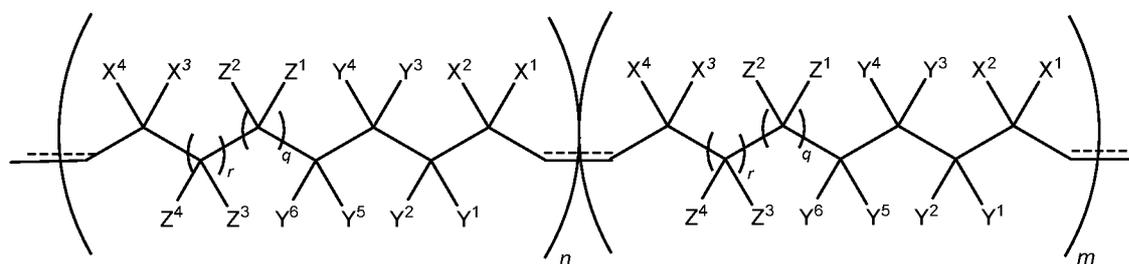
где каждый из R^1 и R'' независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2;

где n и m - натуральные числа; и

при этом мономеры соединены хвостом к хвосту.

Настоящее раскрытие далее относится к полимерам, содержащим олигомер Формулы 7:



(Формула 7)

где (---) обозначает необязательную двойную связь;

где каждый X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляет собой H или CH_3 ;

где каждый Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный

или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, $-C(=O)R^1$ или $-C(OR^1)R^2$, и где по меньшей мере один из $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Z^1, Z^2, Z^3$ и Z^4 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$;

где каждый из R^1 и R^2 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2;

где n и m - натуральные числа; и

при этом мономеры соединены головой к хвосту.

Для олигомеров Формул 3, 4 и 7 каждый из R^1, R^2, R^3 и R^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу. Альтернативно, R^3 и R^4 связаны с образованием циклического фрагмента, причем каждый из R^1 и R^2 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу. В еще одном альтернативном варианте, один из R^3 и R^4 связан с одним из R^1 и R^2 с образованием циклического фрагмента, и в этом случае каждая из оставшихся групп из R^1, R^2, R^3 и R^4 , в зависимости от случая, независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу.

В то время как Формулы 3, 4 и 7 сейчас определяют, в зависимости от случая, что мономеры связаны головой к хвосту, головой к голове или хвостом к хвосту, квалифицированный специалист поймет, что мономеры могут быть связаны в любой комбинации указанного.

В различных вариантах реализации полимеров, содержащих олигомер Формул 3, 4 и 7, $n+m$ находится в диапазоне от 3 до 1000. В различных вариантах реализации n находится в диапазоне от 3 до 1000. В различных вариантах реализации $n+m$ находится в диапазоне от 3 до 600. В различных вариантах реализации $n+m$ находится в диапазоне от 5 до 400.

В различных вариантах реализации полимеров, содержащих олигомер Формул 3, 4 и 7, полимер блокирован -ОН, замещенным или незамещенным C_{1-15} алкилом, замещенным или незамещенным ароматическим циклом, замещенным или незамещенным гетероциклом, функциональной концевой группой, подходящей для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла, или любой комбинацией указанного.

В различных вариантах реализации полимеров, содержащих олигомер Формул 3, 4 и 7, каждый из X^1 , X^2 , X^3 и X^4 представляет собой Н. В различных вариантах реализации полимеров Формул 3 и 4 только один из X^1 , X^2 , X^3 и X^4 представляет собой CH_3 . В различных вариантах реализации полимеров Формул 3 и 4 каждый из X^1 и X^3 представляет собой Н, и каждый из X^2 и X^4 представляет собой CH_3 . В различных вариантах реализации полимеров Формул 3 и 4 по меньшей мере один из R^1 и R^2 представляет собой Н. В различных вариантах реализации полимеров Формул 3 и 4 по меньшей мере один из R^3 и R^4 представляет собой Н.

В различных вариантах реализации полимеров, содержащих олигомер Формул 3, 4 и 7, когда Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 или Z^4 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$, по меньшей мере один кольцевой атом углеродом, соседний с кольцевым атомом углерода, замещенным $-CR^1R^2-NR^3R^4$, замещен двумя атомами Н. Например, когда Y^3 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$: каждый из Y^1 и Y^2 представляет собой Н; каждый из Y^5 и Y^6 представляет собой Н; или каждый из Y^1 , Y^2 , Y^5 и Y^6 представляет собой Н.

В различных вариантах реализации полимеров, содержащих олигомер Формул 3, 4 и 7, когда Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 или Z^4 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$, кольцевой атом углерода, замещенный $-CR^1R^2-NR^3R^4$, дополнительно замещен атомом водорода. Например, в случае, когда Y^3 — это $-CR^1R^2-NR^3R^4$, то Y^4 — это Н.

В различных вариантах реализации полимер обладает свойствами самовосстановления. В различных вариантах реализации полимер обладает адгезивными свойствами. В различных вариантах реализации полимер обладает противомикробной активностью.

Аспекты раскрытия также относятся к блок-сополимерам, полученным метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла: аминифункционализованного циклоалкена, как

описано выше; и по меньшей мере одного дополнительного циклоалкена. По меньшей мере один дополнительный циклоалкен включает норборнен или норборнен, замещенный ариламином.

Аспекты раскрытия также относятся к блок-сополимерам, содержащим: аминифункционализированное соединение, как описано выше; и полимер, образованный радикальной или анионной полимеризацией, для которого функциональная концевая группа М аминифункционализированного соединения служит точкой инициирования.

Аспекты раскрытия также относятся к гребнеобразным сополимерам, содержащим описанный выше полимер и полимерные боковые ответвления или "щетинки", причем по меньшей мере один из $X^1, X^2, X^3, X^4, Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, R^1, R^2, R^3$ и R^4 служит точкой инициации для последующего синтеза полимерных боковых ответвлений или "щетинок".

Аспекты раскрытия также относятся к статистическим сополимерам, полученным метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла: аминифункционализированного циклоалкена, как описано выше; и по меньшей мере одного дополнительного циклоалкена. Указанный по меньшей мере один дополнительный циклоалкен включает норборнен или норборнен, замещенный ариламином.

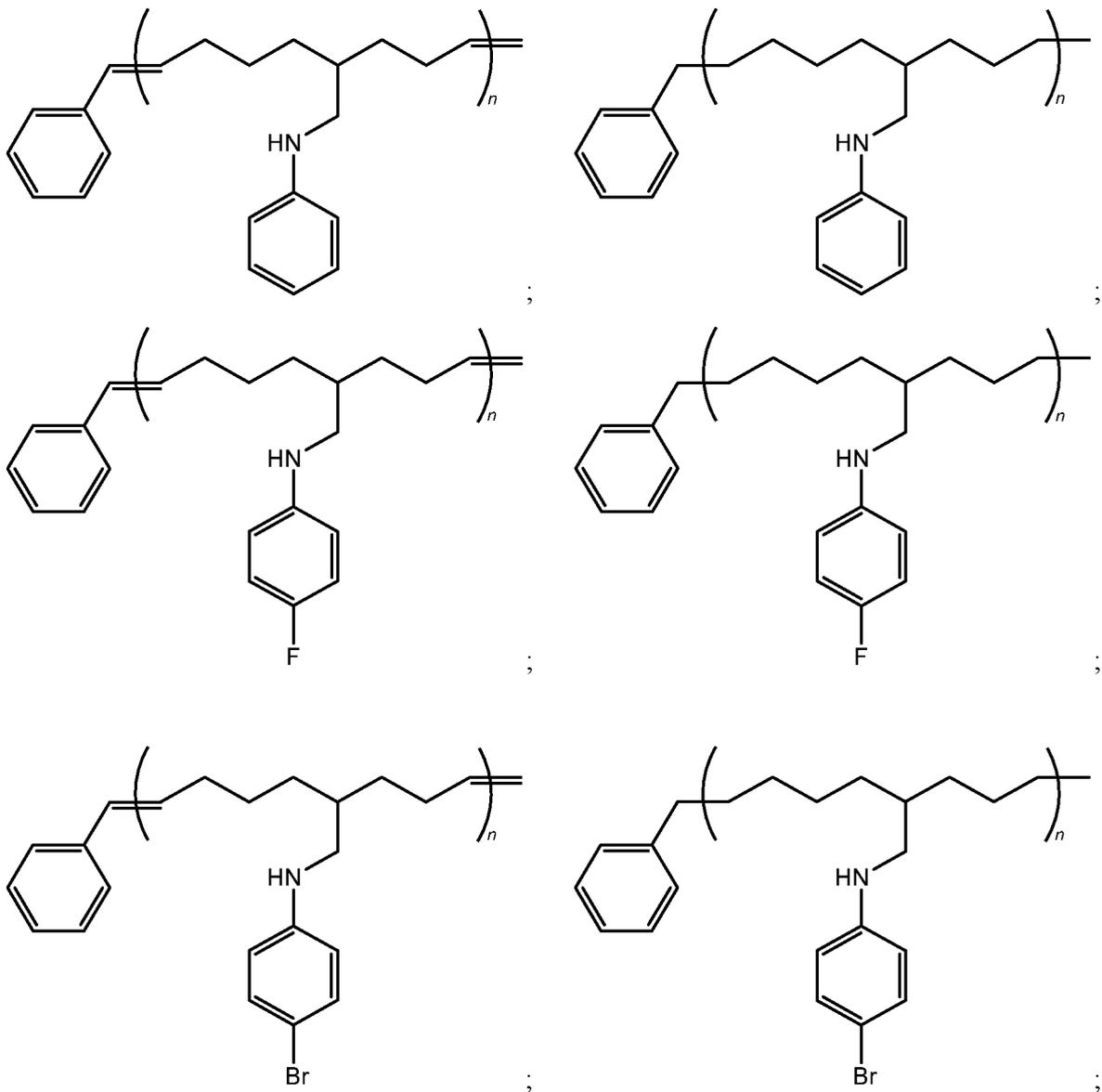
Полимеры, описанные выше, могут быть использованы в качестве противомикробных агентов. Полимеры, описанные выше, могут быть полезны для уменьшения засорения. Засорение может включать биообрастание. Полимеры, описанные выше, могут быть использованы в качестве адгезивных агентов. Адгезивный агент может применяться для приклеивания к субстрату. Субстрат может быть тефлоновым, стеклянным или металлическим.

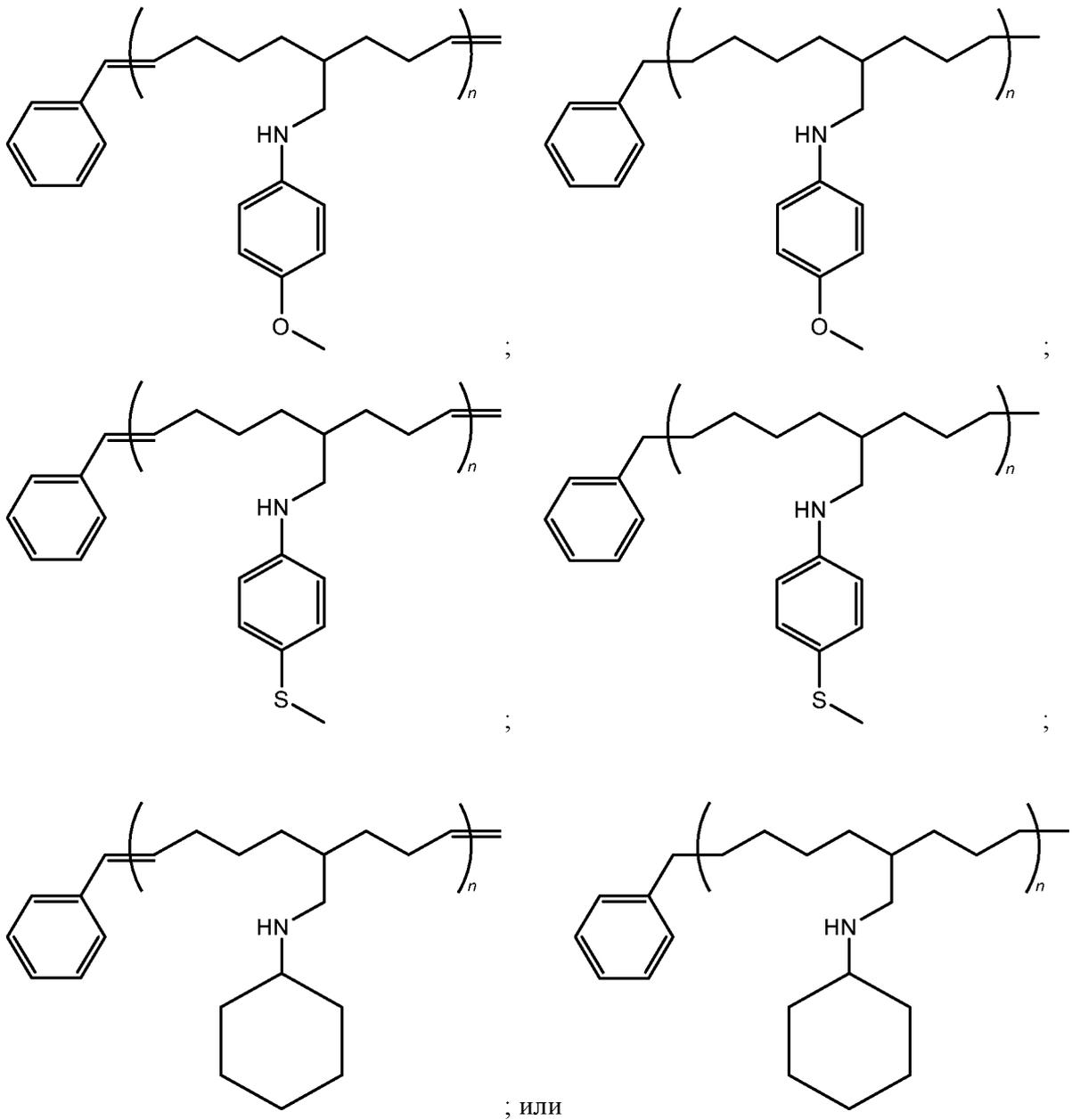
Полимеры, описанные выше, могут быть полезны в качестве покрытия, агента совместимости, стабилизатора, акцептора металлов, мембраны, прокладки, антикоагулянта, агента доставки лекарственного средства или агента-акцептора. В различных вариантах осуществления агент-акцептор предназначен для связывания загрязнителей в процессе ремедиации морской среды. В различных вариантах осуществления загрязнители включают

масло, частицы пластика или их комбинацию. В различных вариантах реализации мембрана представляет собой электролитную мембрану или фильтрующую мембрану для очистки воды.

Аминофункционализованные полиалкены и полиалканы

Аспекты раскрытия также относятся к аминофункционализованному полиалкену или полиалкану, причем полиалкен или полиалкан включает:

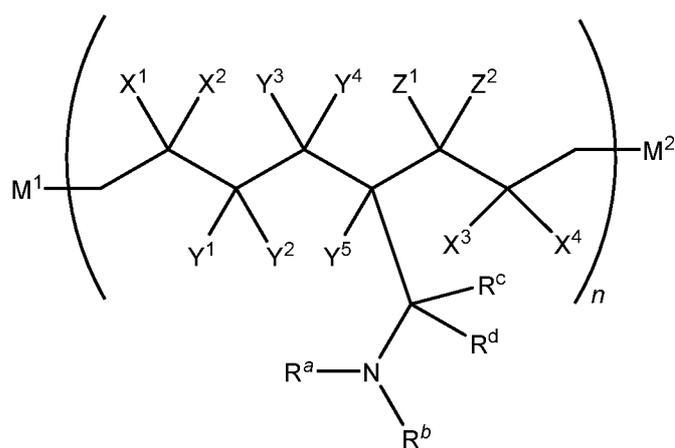




где n - натуральное число больше 1.

В различных вариантах реализации n находится в диапазоне от 3 до 1000. В различных вариантах реализации n находится в диапазоне от 3 до 600. В различных вариантах реализации n находится в диапазоне от 5 до 400.

Аспекты раскрытия также относятся к полиалканам Формулы 5:



(Формула 5);

где каждый из M^1 и M^2 независимо представляет собой -ОН, замещенный или незамещенный C_{1-15} алкил, замещенный или незамещенный ароматический цикл, замещенный или незамещенный гетероцикл или функциональную концевую группу, подходящую для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла;

где каждый из X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляет собой Н или CH_3 ;

где каждый из Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Z^1 и Z^2 независимо представляет собой Н, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, $-C(=O)R'$ или $-C(OR')R''$;

где каждый из R' и R'' независимо представляет собой Н, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2; и

где n - натуральное число больше 1.

Каждый из R^a , R^b , R^c и R^d независимо представляет собой Н, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу. Альтернативно, R^b и R^a связаны с образованием циклического фрагмента, причем каждый из R^c и R^d независимо представляет собой Н, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу. В качестве альтернативы один из R^a и R^b связан с одним из R^c и R^d с образованием циклического

фрагмента, и в этом случае каждая из оставшихся групп R^a , R^b , R^c и R^d , в зависимости от обстоятельств, независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу.

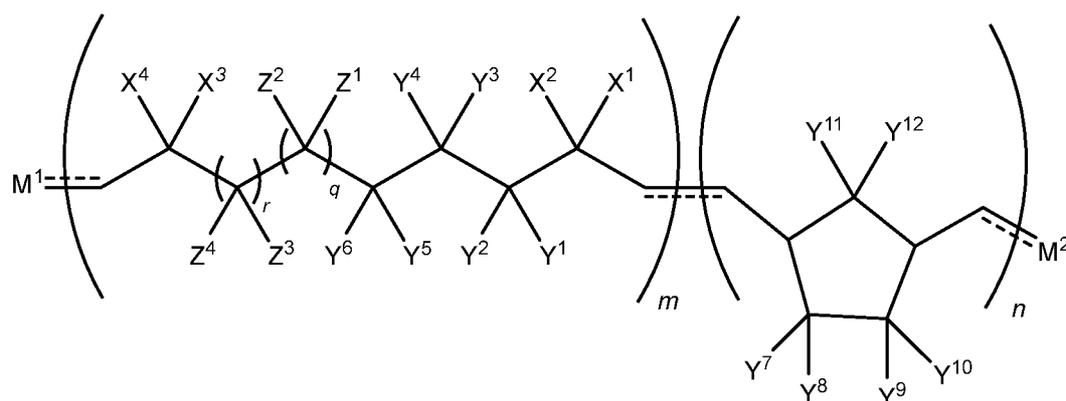
В различных вариантах реализации по меньшей мере один из R^b и R^a представляет собой H. В различных вариантах реализации один из R^b и R^a представляет собой H. В различных вариантах реализации R^b представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$, где каждый из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу.

В различных вариантах осуществления мономерные звенья, образующие полиалканы Формулы 5, связаны головой к хвосту, головой к голове, хвостом к хвосту или с помощью любой комбинации указанного.

В различных вариантах реализации n находится в диапазоне от 3 до 1000. В различных вариантах реализации n находится в диапазоне от 3 до 600. В различных вариантах реализации n находится в диапазоне от 5 до 400.

В различных вариантах реализации каждый из X^1 , X^2 , X^3 и X^4 представляет собой H. В различных вариантах реализации только один из X^1 , X^2 , X^3 и X^4 представляет собой CH_3 . В различных вариантах реализации только один из X^1 , X^2 , X^3 и X^4 представляет собой CH_3 . В различных вариантах реализации каждый из X^1 и X^3 представляет собой H, и каждый из X^2 и X^4 представляет собой CH_3 . В различных вариантах реализации по меньшей мере один из R^1 и R^2 представляет собой H. В различных вариантах реализации по меньшей мере один из R^3 и R^4 представляет собой H.

Аспекты раскрытия относятся к сополимерам Формулы X:



(Формула X)

где (---) обозначает необязательную двойную связь;

где каждый из M^1 и M^2 независимо представляет собой -ОН, замещенный или незамещенный C_{1-15} алкил, замещенный или незамещенный ароматический цикл, замещенный или незамещенный гетероцикл или функциональную концевую группу, подходящую для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла;

где каждый X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляет собой H или CH_3 ;

где каждый Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Y^7 , Y^8 , Y^9 , Y^{10} , Y^{11} , Y^{12} , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, $-C(=O)R'$ или $-C(OR')R''$, и где по меньшей мере один из Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$;

где каждый из R' и R'' независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2; и

где n и m - натуральные числа; и

Каждый из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу. Альтернативно, R^3 и R^4 связаны с образованием циклического фрагмента, причем каждый из R^1 и R^2 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или

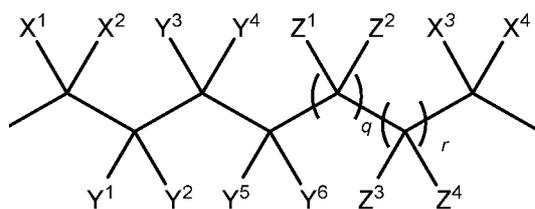
циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу. В еще одном альтернативном варианте, один из R^3 и R^4 связан с одним из R^1 и R^2 с образованием циклического фрагмента, и в этом случае каждая из оставшихся групп из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 , в зависимости от случая, независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу.

В различных вариантах осуществления мономерные звенья, образующие сополимеры формулы X, связаны головой к хвосту, головой к голове, хвостом к хвосту или с помощью любой комбинации указанного. В различных вариантах осуществления мономерные звенья соединены головой к голове.

В различных вариантах реализации полимеров Формулы X $n+m$ находится в диапазоне от 3 до 1000. В различных вариантах реализации $n+m$ находится в диапазоне от 3 до 600. В различных вариантах реализации $n+m$ находится в диапазоне от 5 до 400.

В различных вариантах реализации каждый из X^1 , X^2 , X^3 и X^4 представляет собой H. В различных вариантах реализации только один из X^1 , X^2 , X^3 и X^4 представляет собой CH_3 . В различных вариантах реализации каждый из X^1 и X^3 представляет собой H, и каждый из X^2 и X^4 представляет собой CH_3 . В различных вариантах реализации по меньшей мере один из R^1 и R^2 представляет собой H. В различных вариантах реализации по меньшей мере один из R^3 и R^4 представляет собой H. В различных вариантах реализации, когда Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 или Z^4 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$, по меньшей мере один кольцевой атом углерода, смежный с кольцевым атомом углерода, замещенным $-CR^1R^2-NR^3R^4$, замещен двумя атомами H. В различных вариантах реализации, когда Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 или Z^4 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$, кольцевой атом углерода, замещенный $-CR^1R^2-NR^3R^4$, дополнительно замещен атомом водорода.

Аспекты настоящего раскрытия относятся к сополимерам, содержащим смесь различных аминифункционализованных мономерных звеньев Формулы б:



(Формула 6)

где (---) обозначает необязательную двойную связь;

где каждый X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляет собой H или CH_3 ;

где каждый Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, $-\text{C}(=\text{O})\text{R}'$ или $-\text{C}(\text{OR}')\text{R}''$, и где по меньшей мере один из Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 представляет собой $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$;

где каждый из R' и R'' независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу; и

где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2.

Каждый из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу. Альтернативно, R^3 и R^4 связаны с образованием циклического фрагмента, причем каждый из R^1 и R^2 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу. В еще одном альтернативном варианте, один из R^3 и R^4 связан с одним из R^1 и R^2 с образованием циклического фрагмента, и в этом случае каждая из оставшихся групп из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 , в зависимости от случая, независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу.

В различных вариантах осуществления мономерные звенья Формулы 6, образующие сополимер, связаны головой к хвосту, головой к голове, хвостом к хвосту или с помощью любой комбинации указанного.

В различных вариантах реализации количество мономерных звеньев Формулы 6, образующих полимер, находится в диапазоне от 3 до 1000. В различных вариантах реализации количество мономерных звеньев Формулы 6, образующих полимер, находится в диапазоне от 3 до 600. В различных вариантах реализации $n+m$ находится в диапазоне от 5 до 400.

В различных вариантах реализации каждый из X^1 , X^2 , X^3 и X^4 представляет собой H. В различных вариантах реализации только один из X^1 , X^2 , X^3 и X^4 представляет собой CH_3 . В различных вариантах реализации каждый из X^1 и X^3 представляет собой H, и каждый из X^2 и X^4 представляет собой CH_3 . В различных вариантах реализации по меньшей мере один из R^1 и R^2 представляет собой H. В различных вариантах реализации по меньшей мере один из R^3 и R^4 представляет собой H. В различных вариантах реализации, когда Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 или Z^4 представляет собой $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$, по меньшей мере один кольцевой атом углерода, смежный с кольцевым атомом углерода, замещенным $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$, замещен двумя атомами H. В различных вариантах реализации, когда Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 или Z^4 представляет собой $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$, кольцевой атом углерода, замещенный $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$, дополнительно замещен атомом водорода.

Различные полиалкены или полиалканы, как описано выше, могут быть полезны в качестве противомикробного агента. Различные полиалкены или полиалканы, как описано выше, могут быть полезны для уменьшения засорения. Засорение может включать биообрастание. Различные полиалкены или полиалканы, как описано выше, могут быть использованы в качестве адгезивного агента. Адгезивный агент может применяться для приклеивания к субстрату. Субстрат может быть тефлоновым, стеклянным или металлическим.

Различные полиалкены или полиалканы, как описано выше, могут быть использованы в качестве покрытия, агента совместимости, стабилизатора, акцептора металлов, мембраны, прокладки, антикоагулянта, агента доставки лекарственного средства или агента-акцептора.

В различных вариантах осуществления агент-акцептор предназначен для связывания загрязнителей в процессе ремедиации морской среды. В различных вариантах осуществления загрязнители включают масло, частицы пластика или их комбинацию. В различных вариантах реализации мембрана представляет собой электролитную мембрану или фильтрующую мембрану для очистки воды.

Субстраты

Аспекты настоящего раскрытия относятся к субстрату, покрытому полиалкеном или полиалканом, аминофункционализированным соединением, или полимером, как описано выше.

В различных вариантах реализации субстрат уменьшает биообрастание.

Способы получения полимеров

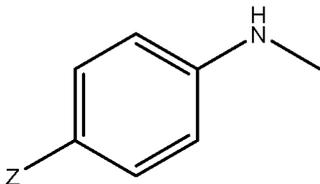
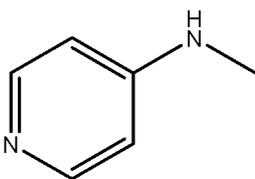
Раскрытые в данном документе новые аминоксодержащие полимеры обеспечиваются благодаря разработанному и раскрытому в данном документе каталитическому синтезу с использованием комбинации гидроаминоалкилирования и метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP) при использовании катализатора Граббса второго поколения («G2»). Это производство преобразует коммерчески доступные исходные материалы в богатый и разнообразный класс новых полимеров без использования добавок или направляющих/защитных групп, тем самым сводя к минимуму образование отходов. Разработка этого экономичного с точки зрения атомной эффективности производства в масштабе грамма была проведена для серии вторичных ариламиносодержащих производных циклооктена. Получение таких аминоксодержащих аналогов полиэтилена включает две и, необязательно, три стадии. Во-первых, мономеры синтезируют каталитическим гидроаминоалкилированием циклоалкена, например циклооктадиена, реакцией аминоалкилирования алкена, которая протекает с атомной эффективностью. Этот метод позволяет избежать применения аминонаправляющих или аминосодержащих групп (см. Фиг. 2). Во-вторых, эти аминоксодержащие мономеры затем полимеризуют с использованием ROMP для получения линейного поли(циклооктена) с боковыми вторичными аминами (см. Фиг. 3). В-третьих, и необязательно, последующее гидрогенизирующее восстановление

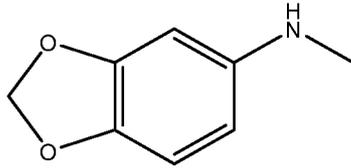
алкена затем дает аминифункционализированный полиэтилен, в котором каждый восьмой углерод содержит вторичную аминогруппу.

Аспекты настоящего раскрытия относятся к способам получения полиалканов Формулы 5, как определено выше, способам получения аминифункционализированных соединений, как определено выше, способам получения полиалкена или полиалкана, как определено выше, или способам получения полимера, содержащего олигомер Формулы 3, Формулы 4 или Формулы 7, как определено выше. Эти способы включают: (i) приведение циклоалкена в контакт с компонентом, содержащим вторичный амин, в присутствии каталитического комплекса на основе металла 5-й группы с получением гидроаминоалкилзамещенного циклоалкена; (ii) проведение метатезисной полимеризации с раскрытием цикла указанного гидроаминоалкилзамещенного циклоалкена с получением аминифункционализированного полиалкена; и, необязательно, (iii) гидрирование указанного аминифункционализированного полиалкена со стадии (ii) с получением аминифункционализированного полиалкана Формулы 5, полиалкена, полиалкана или полимера, в зависимости от обстоятельств.

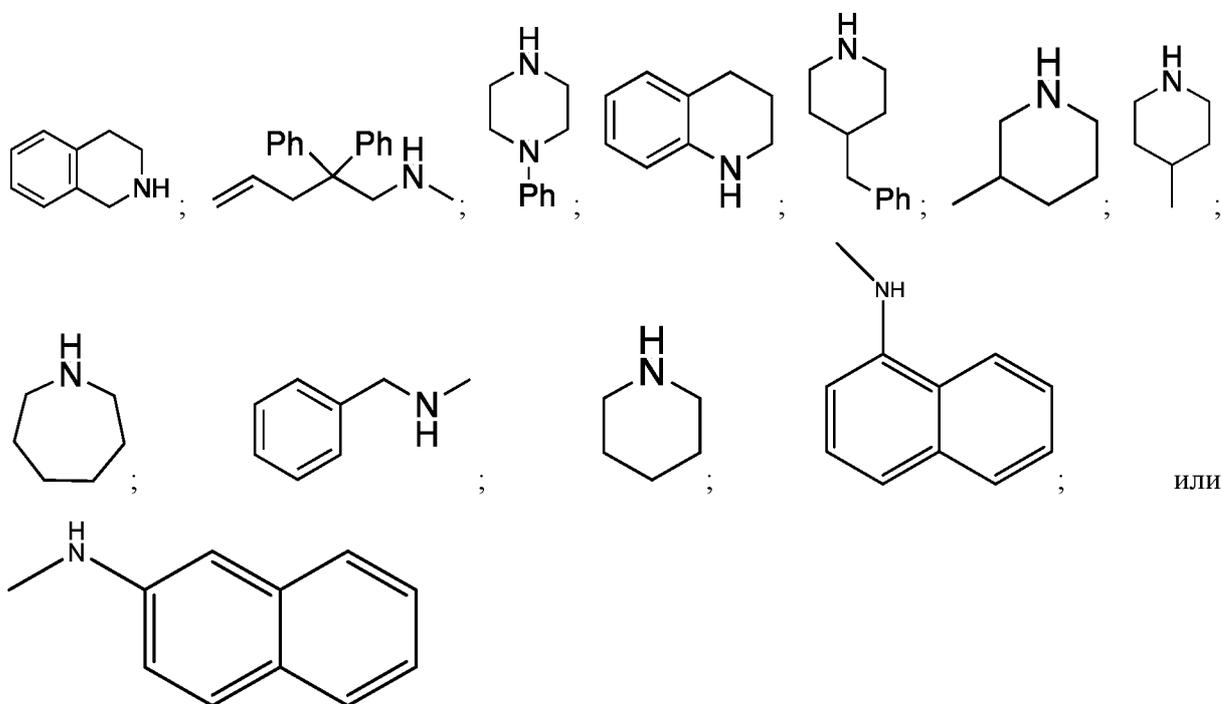
Аспекты данного раскрытия также относятся к способу получения аминифункционализированного циклоалкена Формулы 1, который включает: (i) приведение циклоалкена в контакт с компонентом, содержащим вторичный амин, в присутствии каталитического комплекса на основе металла 5-й группы для получения гидроаминоалкилзамещенного циклоалкена.

В различных вариантах реализации способов, описанных выше, компонент, содержащий вторичный амин, содержит по меньшей мере две α -sp³-гибридизированные связи С-Н. В различных вариантах реализации компонент, содержащий вторичный амин, представляет собой С₄-С₁₀₀ линейный, разветвленный или циклический алкил, необязательно замещенный и/или содержащий гетероатомы. В различных вариантах реализации компонент, содержащий вторичный амин, замещен галогеном, простым эфиром, другим амином, алкилом, алкеном, ацеталем, фосфином, амидом, алкином, имином, нитрилом, изоцианидом, эпоксидом, сложным эфиром бороновой кислоты; фенилом, который необязательно может быть замещен и/или может быть частью конденсированной кольцевой системы, или любой комбинацией указанного. В различных вариантах реализации компонент, содержащий вторичный амин,

представляет собой пирролидин; пиперидин;  ;  ;

или  ;

где Z представляет собой H, OCF₃, F, Cl, Br, I или OCH₃. В различных вариантах реализации фрагмент, содержащий вторичный амин, представляет собой:

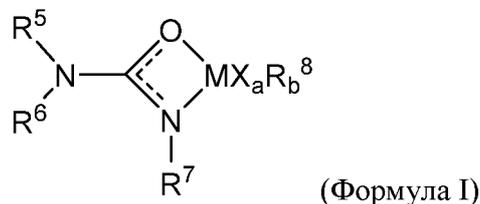


Циклоалкены

В различных вариантах раскрытых выше способов циклоалкен, контактирующий с фрагментом, содержащим вторичный амин, представляет собой циклооктадиен. Однако специалист поймет, что другие циклоалкены могут быть использованы в контексте этого раскрытия.

Каталитические комплексы

В различных вариантах реализации способов, раскрытых выше, каталитический комплекс на основе металла 5-й группы имеет структуру Формулы I:



в которой:

R^5 и R^6 представляют собой:

каждый независимо: H; C_1 - C_{40} замещенный или незамещенный линейный, разветвленный или циклический алкил или алкенил или алкинил; замещенный или незамещенный арил; или замещенную или незамещенную гетероциклическую группу; или

связаны вместе, образуя вместе с атомом азота, с которым они оба связаны, гетероцикл;

R^7 :

представляет собой H; C_1 - C_{40} замещенный или незамещенный линейный, разветвленный или циклический алкил или алкенил или алкинил; или замещенный или незамещенный арил; или замещенную или незамещенную гетероциклическую группу; или

связан вместе с R^5 и/или R^6 с образованием гетероцикла.

M - металл 5-й группы;

a равно от 0 до 4, и b равно от 0 до 4, причем сумма a и b равна 4;

каждый X представляет собой галогеновый заместитель;

каждый R^8 независимо представляет собой: H; или C_1 - C_{20} замещенный или незамещенный линейный, разветвленный или циклический алкил, необязательно содержащий гетероатомы. В различных вариантах реализации каждый X независимо представляет собой Cl или Br. В различных вариантах a равно 1, или a равно 2.

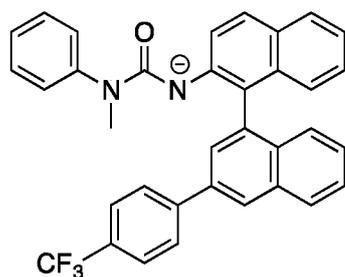
В различных вариантах реализации каждый из R^5 и R^6 независимо представляет собой: метил; этил; изопропил; циклогексил; фенил; 2,6-диметилфенил; 2,4,6-триметилфенил; 4-

метилфенил; необязательно замещенный пиперидин; необязательно замещенный пирролидин; или замещенный морфолин.

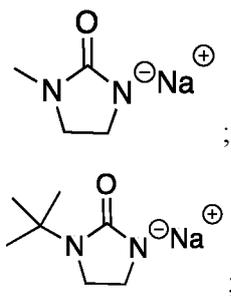
В различных вариантах осуществления R^5 и R^6 связаны вместе, образуя вместе с атомом азота, с которым они оба связаны, 6-членное кольцо, которое необязательно может быть замещено.

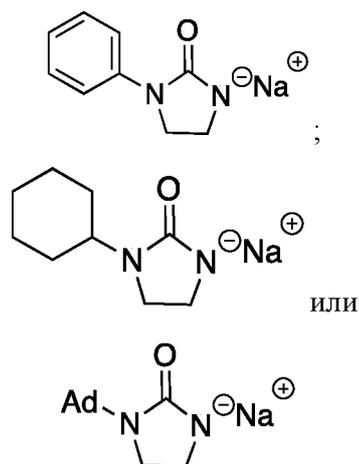
В различных вариантах реализации: каждый из R^5 и R^6 представляет собой фенил; R^5 - фенил, а R^6 - изопропил; R^5 и R^6 связаны вместе, образуя вместе с атомом азота, с которым они оба связаны, пиперидинил; R^5 - фенил, а R^6 - метил; R^5 - метил, а R^6 - 1-фенилэтил; R^5 - метил, а R^6 - изопропил; или R^5 - фенил, а R^6 - дифенилметил.

В различных вариантах реализации R^7 представляет собой: фенил; 2,6-диметилфенил; 2,6-ди(изопропил)фенил; или



В различных вариантах реализации R^7 связан вместе с R^5 и/или R^6 с образованием вместе с каждым из атомов азота, с которыми они связаны, 5-членного кольца, которое необязательно может быть замещено. R^7 связан вместе с R^5 и/или R^6 и каждым из атомов азота, с которыми они связаны, образуя:

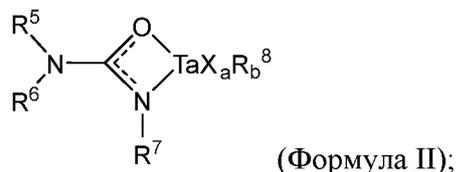




В различных вариантах реализации R^8 представляет собой $-CH_3$, $-NMe_2$, $-CH_2C(CH_3)_3$ или $-CH_2Si(CH_3)_3$.

В различных вариантах осуществления M представляет собой тантал (Ta), ниобий (Nb) или ванадий (V).

В различных вариантах реализации способов, раскрытых выше, каталитический комплекс на основе металла 5-й группы имеет структуру Формулы II



в которой:

R^5 и R^6 :

представляют собой, каждый независимо: метил; этил; изопропил; циклогексил; фенил; 2,6-диметилфенил; 2,4,6-триметилфенил; 4-метилфенил; необязательно замещенный пиперидин; необязательно замещенный пирролидин; или замещенный морфолин; или же связаны вместе, образуя вместе с атомом азота, с которым они оба связаны, 6-членное кольцо, которое необязательно может быть замещено;

R^7 :

представляет собой фенил; 2,6-диметилфенил; или 2,6-ди(изопропил)фенил; или же связан вместе с R^5 и/или R^6 , образуя вместе с каждым из атомов азота, с которыми они связаны, 5-членное кольцо, которое необязательно может быть замещено;

каждый X независимо представляет собой Cl или Br;

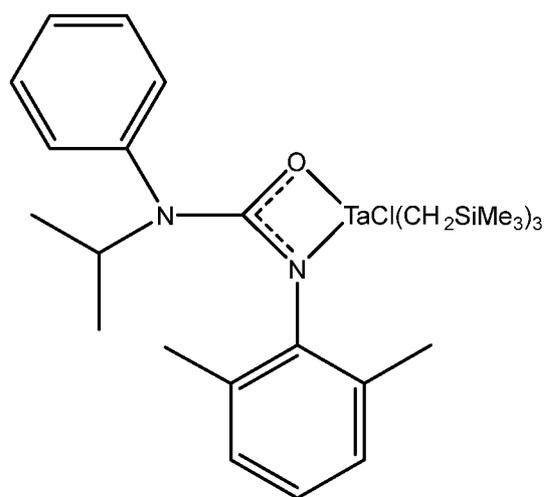
a равно 1 или 2, и b равно $(4-a)$; и

R^8 представляет собой $-CH_3$, $-NMe_2$, $-CH_2C(CH_3)_3$ или $-CH_2Si(CH_3)_3$.

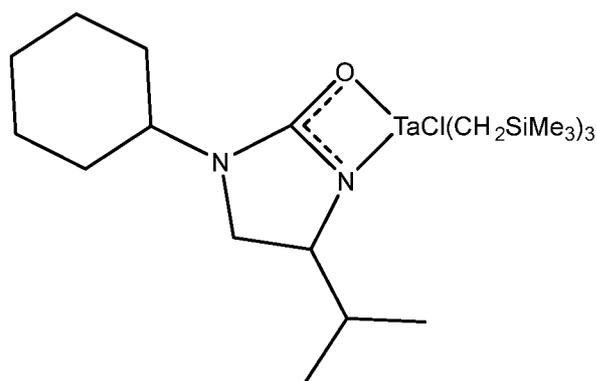
В различных вариантах реализации каталитический комплекс на основе металла 5-й группы представляет собой:



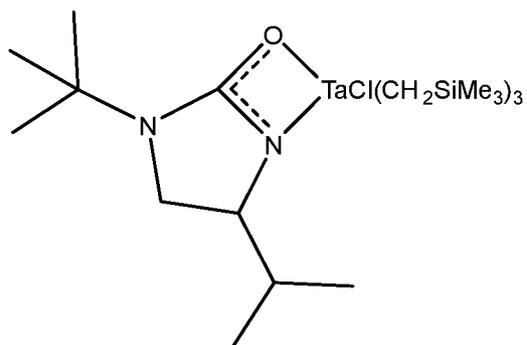
(Формула III);



(Формула IV);



(Формула V);



(Формула VI); или же

Хлортрис(диметиламино)(κ²-*N,O*-3-метил-2-пиридonato)тантал(V).

Условия реакции могут включать температуру реакции в диапазоне от 50 °С до 200 °С, температуру реакции в диапазоне от 75 °С до 165 °С, температуру реакции в диапазоне от 90 °С до 150 °С, температуру реакции в диапазоне от 110 °С до 130 °С, температуру реакции примерно 110 °С, или температуру реакции примерно 130 °С.

Условия реакции могут включать растворитель. Растворитель может быть апротонным. Растворителем может быть толуол, бензол или их смесь.

Компонент, содержащий вторичный амин, и указанный циклоалкен могут быть представлены в стехиометрическом соотношении от 0,1 до 1,5. Компонент, содержащий вторичный амин, и указанный циклоалкен могут находиться в стехиометрическом соотношении примерно 1:1.

ПРИМЕРЫ

Здесь описаны различные альтернативные варианты осуществления и примеры. Эти варианты осуществления и примеры являются иллюстративными и не должны

рассматриваться как ограничивающие объем изобретения. В частности, хотя тантал использовался в качестве типичного металла 5-й группы для этих исследований, специалист будет ожидать, что другие металлы 5-й группы, и особенно ниобий, будут вести себя аналогичным образом.

Материалы и методы

Процедуры, описанные в данном документе, приведены только в целях примера и иллюстрации и не должны рассматриваться как ограничивающие сущность или объем изобретения.

1. Общая информация

Все реакции проводили в инертной атмосфере с использованием двойной линии Шленка, снабжаемой N_2 и высоким вакуумом (10^{-3} мбар), или главбокса, заполненного N_2 . Вся используемая стеклянная посуда перед применением была нагрета до температуры выше $160\text{ }^\circ\text{C}$ в печи. Реакции проводили в 20 мл сцинтилляционных сосудах с резьбой, снабженных магнитной мешалкой с тефлоновым покрытием и закручивающейся крышкой из полипропилена с тефлоновым покрытием. Толуол и гексан очищали путем пропускания через колонки с активированным оксидом алюминия перед сбором и хранением в главбоксе. Тонкослойную хроматографию (ТСХ) проводили на пластинах EMD Silica gel 60 F254 и визуализировали в УФ-свете 254 нм. Флэш-хроматографию выполняли с использованием автоматической системы очистки Biotage, используя силикагель SilicaFlash F60 (230-400 меш) (Silicycle) в качестве стационарной фазы и гексаны/этилацетат квалификации ACS в качестве подвижной фазы.

2. Реагенты

Все реагенты были получены из коммерческих источников. 3-метил-2-пиридон (Комбиплоки) очищали сублимацией. Циклооктадиен (Aldrich), N-метиланилин (Aldrich), 4-фтор-N-метиланилин (Aldrich) и 4-бром-N-метиланилин (Oakwood) перемешивали над CaH_2 в течение минимум 2 ч, разделяли перегонкой, затем применяли с помощью стандартных методик Шленка. 4-метокси-N-метиланилин получали в соответствии с литературными источниками и очищали сублимацией. $[TaCl_2(NMe_2)_3]$ и хлортрис(диметиламино)(κ^2 -N,O-3-метил-2-

пиридонато)тантал(V) получали согласно литературным прецедентам. Grubbs Catalyst™ 2-го поколения (Sigma-Aldrich) был приобретен и использован без дополнительной очистки.

3. Контрольно-измерительные приборы

ЯМР-спектроскопия. Спектры ^1H ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker Avance 300 МГц или 400 МГц при температуре окружающей среды при 293 К. Спектры ^{13}C и ^{19}F ЯМР регистрировали прибором Bruker Avance 300 при 293 К. Химические сдвиги (δ) указаны в частях на миллион (ppm). Константы взаимодействия J указаны в герцах (Гц). Для обозначения кратности сигнала используются следующие сокращения: s = синглет; d = дублет; dd = дублет дублетов; t = триплет; q = квартет; m = мультиплет; br = широкий; appt = очевидный. Соотнесение сигналов проводили с использованием 1D (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) и 2D (COSY, HSQC и HMBC) ЯМР-экспериментов.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия Спектры регистрировали при комнатной температуре на Perkin Elmer FTIR, оснащенном приставкой ATR для прямого измерения масел и полимерных материалов. Полосы представлены в виде волновых чисел (cm^{-1}) и обозначаются сокращениями s = сильная, m = средняя, w = слабая, sh = плечо, br = широкая.

Гель-проникающая хроматография M_n , M_w и дисперсность (Đ) полимера были определены с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с тройным детектированием с использованием жидкостного хроматографа Waters, оснащенного изократическим насосом Agilent серии 1200 и автодозатором, колонками Phenomenex Phenogel 5 мкм узкого диаметра, дифференциальным рефрактометром Wyatt OptilabEx, Wyatt tristar miniDAWN (детектор рассеяния лазерного света) и вискозиметром Wyatt ViscoStar. Скорость потока составляла 0,5 мл·мин⁻¹, и образцы растворяли в ТГФ (тетрагидрофуран) (~2 мг·мл⁻¹). Измерения проводили при длине волны лазера 690 нм при 25 °С. Данные были проанализированы с использованием программы обработки Astra®, предоставленной Wyatt Technology Corp.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). ДСК проводили на приборе TA Instruments DSC Q2000, оборудованном TA Instruments Refrigerated Cooling System 90. Скорость нагрева/охлаждения 5 °С/мин применяли в каждом прогоне в диапазоне от -90 °С

до 120 °С. Дублирующие прогоны были измерены после завершения одного цикла нагрева/охлаждения для удаления термической истории.

Термогравиметрический анализ (ТГА). Термогравиметрический анализатор модели Shimadzu TGA-60 использовали для измерения ТГ образцов. Небольшое количество (3-5 мг) анализировали с использованием тигля из оксида алюминия. Образцы предварительно нагревали при 105 °С в течение 15 мин в печи ТГА для удаления влаги. Затем образцы были испытаны при температуре от 30 до 600 °С со скоростью 10 °С/мин в атмосфере азота.

Реологические измерения. Реологическое исследование было выполнено с использованием ротационного реометра Anton Paar MCR 702 с геометрией типа конус-плита. Основное преимущество такой геометрии - исключение краевого излома²⁹. Верхняя часть геометрии этого типа содержит пластину диаметром 8 мм, прикрепленную к преобразователю (центральная пластина), и соосное неподвижное кольцо (разделенная пластина диаметром 25 мм), которое действует как экран и предотвращает краевое разрушение образца. Нижняя пластина имеет диаметр 25 мм и угол 0,07 рад. Эксперименты проводились при зазоре 51 мкм.

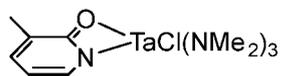
Термическую стабильность образцов отслеживали изотермически в течение 2 часов, применяя частоту 0,1 Гц и деформацию сдвига 0,01. Тест начальной деформации развертки на частоте 0,1 Гц был использован для определения порога линейной вязкоупругой области. Эксперименты с частотной разверткой (0,01-100 Гц) при фиксированной деформации сдвига 0,01 проводились при различных температурах, что позволяет использовать принцип наложения времени-температуры (tTS) и строить эталонную кривую для каждого образца при эталонных температурах. Эксперименты проводились в трех повторностях, и представлены репрезентативные данные.

4. Синтез и результаты

Общие способы синтеза каталитических комплексов металлов Группы V, применимых в контексте настоящего раскрытия, включая хлортрис(диметиламино)(κ²-N,O-3-метил-2-пиридонато)тантал(V), описаны в международной патентной заявке № PCT/CA2018/050619,

опубликованный как WO 2018/213938, содержание которой включено в настоящий документ посредством ссылки.

4.1 Хлортрис(диметиламида)(κ²-N,O-3-метил-2-пиридонато)тантал(V).



К суспензии $[\text{TaCl}_2(\text{NMe}_2)_3]_2$ (0,23 г, 0,3 ммоль) в толуоле (~2 мл) добавляли суспензию 3-метил-2-пиридоната натрия (0,075 г, 0,6 ммоль) в толуоле (~2 мл) при комнатной температуре. После перемешивания в течение ночи первоначально желтая непрозрачная смесь превращалась в оранжевый прозрачный раствор. Летучие вещества удаляли *в вакууме*, получая 0,250 г оранжево-коричневого масла (90 %). Неочищенный остаток растворяли в 1,0 г толуольного растворителя (0,25 мас./мас.%) и использовали для гидроаминоалкилирования (НАА). ¹H ЯМР (400 МГц, d₈-тол): δ 8,23 (d d, 1H, ArH), δ 6,83 (d, 1H, ArH), δ 6,20 (t, 1H, ArH), δ 3,75-3,53 (br s, 18H, (NCH₃)₂) δ 2,10 (s, 3H, CH₃). Характеристика соответствовала значениям, о которых ранее сообщалось.

4.2 Реакция гидроаминоалкилирования:

На Фигуре 2 представлена общая схема гидроаминоалкилирования циклоалкенов согласно настоящему раскрытию. Гидроаминоалкилированные мономеры, полученные из циклооктадиена, были получены гидроаминоалкилированием с использованием катализатора Хлортрис(диметиламида)(κ²-N,O-3-метил-2-пиридонато)тантал(V). Хотя хлортрис(диметиламида)(κ²-N,O-3-метил-2-пиридонато)тантал(V) использовался исключительно в вариантах осуществления, приведенных в качестве примеров для простоты, квалифицированный специалист поймет, что каталитические комплексы на основе других металлов 5-й группы, как описано здесь, могут быть полезны при получении аминофункционализированных циклоалкенов и полимеров, описанных здесь. Точно так же специалист поймет, что хотя циклооктадиен использовался исключительно в вариантах осуществления, приведенных в качестве примеров в данном документе, дополнительные циклоалкены могут быть полезны в производстве аминофункционализированных

циклоалкенов и полимеров, описанных в данном документе. Все указанные выходы рассчитаны после колоночной хроматографии.

Обращаясь к Фигуре 2, можно отметить, что каталитический комплекс продемонстрировал выход и реакционную способность в масштабе нескольких граммов (см. **Фигуру 2**). Используя эту каталитическую систему, различные *пара*-замещенные *N*-метиланилины были использованы для доступа к 4 различным аминифункционализированным мономерам (M1-M4), включая галогениды и заместители анилина, функционализированные метоксигруппой. При использовании небольшого избытка циклооктадиена (1,5 эквивалента) только небольшие количества *бис*алкилированного продукта образовывались в качестве второстепенного побочного продукта (менее 15 %), а затем его удаляли с помощью колоночной хроматографии с получением высоких выходов желаемых аминированных мономеров циклооктена с высоким выходом (более 81 %).

(Z)-N-(циклоокт-4-ен-1-илметил)анилин (аминифункционализированный циклоалкен «M1»). К раствору хлортрис(диметиламидо)(κ^2 -*N,O*-3-метил-2-пиридонато)тантала(V) (200 мг, 5 мол.%) в толуоле (~3 мл) добавляли *N*-метиланилин (1 г, 9,34 ммоль), а затем циклооктадиен (1,54 г, 14 ммоль). Первоначально оранжевый непрозрачный раствор был снабжен мешалкой, закрыт крышкой, извлечен из главбокса и нагрет до 145 °C на масляной бане. По достижении температуры реакционная смесь становится темно-красной, после чего ее нагревали при перемешивании в течение 20 ч. По истечении этого времени реакцию гасили выдержкой в окружающей атмосфере и добавлением ~1 мл метанола. Очистку завершили с помощью автоматической колоночной хроматографии (градиент от 0 до 20 % этилацетат/гексаны), получив 1,68 г бледно-желтого масла (84,0 %). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , **Фиг. 7a**): δ 7,20 (d d, $^3J_{\text{AB}}=7,35$ Гц, $^3J_{\text{AC}}=8,53$ Гц, 2H, 2 \times ArH), δ 6,72 (t, $^3J_{\text{AB}}=7,39$ Гц, 1H, ArH), δ 6,64 (d, $^3J_{\text{AC}}=8,79$ Гц, 2H, 2 \times ArH), δ 5,68 (m, 2H, 2 \times RHC=CHR), δ 4,09 (br s, 1H, NH), δ 2,96 (m, 2H, CH_2), δ 2,38 (m, 1H, CH), δ 2,16 (m, 3H, CH_2), δ 1,81-1,19 (m, 7H, CH_2) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , **Фиг. 7b**): δ 148,7 (C), δ 130,2 (CH), δ 130,1 (CH), δ 129,3 (CH), δ 117,0 (CH), δ 112,7 (CH), δ 51,7 (CH_2), δ 37,8 (CH_2), δ 33,5 (CH_2), δ 31,2 (CH_2), δ 28,3 (CH), δ 26,0 (CH), δ 24,9 (CH) ИК (чистое масло, cm^{-1} , int): 3428br, 3019w, 2924s, 2856sh, 1600s, 1506s, 1314m, 1252w, 1125br, 994br, 749s, 689s HRMS-ESI (m/z) вычислено: 216,1752; найдено: 216,748.

(Z)-N-(циклоокт-4-ен-1-илметил)-4-фторанилин (аминофункционализованный циклоалкен «М2»). Получен как **М1** с использованием 4-фтор-*N*-метиланилина в качестве аминного субстрата с получением 1,53 г бледно-желтого масла (81,7 %). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , **Фиг. 8a**): δ 6,90 (t, 2H, 2 \times ArH), δ 6,72 (m, 2H, 2 \times ArH), δ 5,69 (m, 2H, 2 \times RHC=CHR), δ 3,50 (br s, 1H, NH), δ 2,91 (m, 2H, CH_2), δ 2,38 (m, 1H, CH), δ 2,17 (m, 3H, CH_2), δ 1,79-1,19 (m, 7H, CH_2) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , **Фиг. 8b**): δ 157,2 (C), δ 154,1 (CH), δ 145,0 (CH), δ 130,1 (CH), δ 115,4 (CH), δ 113,5 (CH), δ 52,4 (CH_2), δ 37,7 (CH_2), δ 33,4 (CH_2), δ 31,2 (CH_2), δ 28,2 (CH), δ 25,9 (CH), δ 24,8 (CH) $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (282 МГц, CDCl_3 , **Фиг. 8c**): δ -128,6 ИК (чистое масло, cm^{-1} , int): 3428br, 3010w, 2909m, 2856sh, 1615w, 1513s, 1470sh, 1320w, 1221s, 814s, 720m **HRMS-EI** (m/z) вычислено: 233,15798; найдено: 233,15817.

(Z)-N-(циклоокт-4-ен-1-илметил)-4-броманилин (аминофункционализованный циклоалкен «М3»). Получен как **М1** с использованием 4-бром-*N*-метиланилина в качестве аминного субстрата с получением 1,29 г бледно-желтого масла (81,3 %). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , **Фиг. 9a**): δ 7,25 (d, $^3J_{\text{AB}}=8,77$ Гц, 2H, 2 \times ArH), δ 6,48 (d, $^3J_{\text{AB}}=8,77$ Гц, 2H, 2 \times ArH), δ 5,68 (m, 2H, 2 \times RHC=CHR), δ 3,78 (br s, 1H, NH), δ 2,91 (m, 2H, CH_2), δ 2,36 (m, 1H, CH), δ 2,17 (m, 3H, CH_2), δ 1,78-1,18 (m, 7H, CH_2) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , **Фиг. 9b**): δ 147,5 (C), δ 131,9 (CH), δ 130,1 (CH), δ 114,3 (CH), δ 108,5 (CH), δ 51,7 (CH_2), δ 37,6 (CH_2), δ 33,4 (CH_2), δ 31,1 (CH_2), δ 28,2 (CH), δ 26,0 (CH), δ 24,8 (CH) ИК (чистое масло, cm^{-1} , int): 3422br, 3015w, 2922s, 2854sh, 1593s, 1497s, 1313m, 1249m, 1175w, 1073w, 999w, 808s, 723m **HRMS-EI** (m/z) вычислено: 293,07791; найдено: 293,07770.

(Z)-N-(циклоокт-4-ен-1-илметил)-4-метоксианилин (аминофункционализованный циклоалкен «М4»). Получен как **М1** с использованием 4-метокси-*N*-метиланилина в качестве аминного субстрата с получением 1,52 г желтого масла (85,0 %). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , **Фиг. 10a**): δ 6,81 (d, $^3J_{\text{AB}}=9,24$ Гц, 2H, 2 \times ArH), δ 6,60 (d, $^3J_{\text{AB}}=8,79$ Гц, 2H, 2 \times ArH), δ 5,68 (m, 2H, 2 \times RHC=CHR), δ 3,77 (s, 3H, OCH_3), δ 3,38 (br s, 1H, NH), δ 2,91 (m, 2H, CH_2), δ 2,38 (m, 1H, CH), δ 2,18 (m, 3H, CH_2), δ 1,81-1,19 (m, 7H, CH_2) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3 , **Фиг. 10b**): δ 152,0 (C), δ 142,7 (CH), δ 130,2 (CH), δ 115,0 (CH), δ 114,1 (CH), δ 55,9 (CH_3), 52,9 (CH_2) δ 37,7 (CH_2), δ 33,5 (CH_2), δ 31,2 (CH_2), δ 28,2 (CH), δ 26,0 (CH), δ 24,9 (CH). ИК (чистое масло, cm^{-1}): 3415br, 3014w, 2919s, 2854sh, 1620w, 1506s, 1463m, 1228s, 1125w, 1035m, 818s, 724w, **HRMS-EI** (m/z) вычислено: 245,17796; найдено: 245,17794.

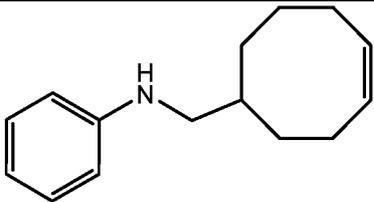
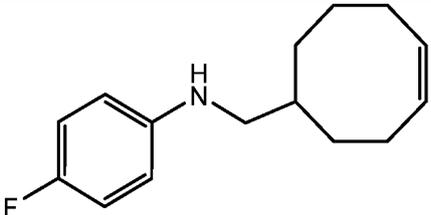
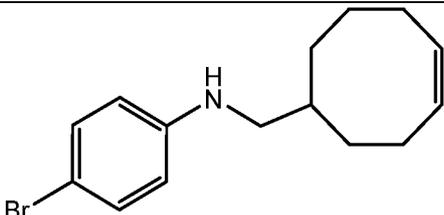
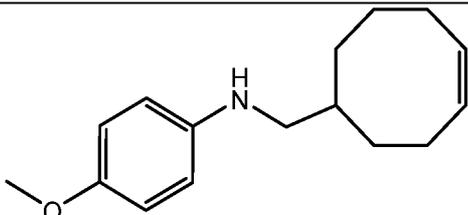
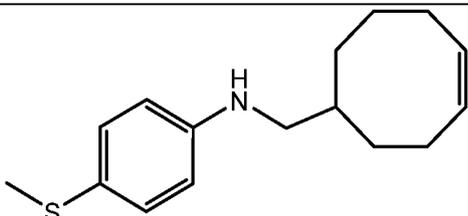
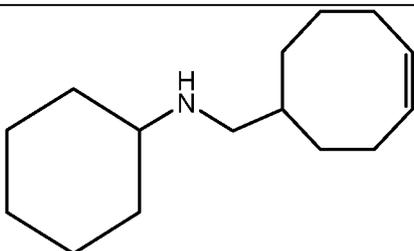
(Z)-N-(циклоокт-4-ен-1-илметил)-4-(метилтио)анилин (аминофункционализованный циклоалкен «М5»). Получен как **М1** с использованием N-метил-4-(метилтио)анилина (2,5 г) в качестве аминного субстрата с получением 1,52 г желтого масла (71 %). $^1\text{H ЯМР}$ (300 МГц, CDCl_3): δ 7,22 (d d, $^3\text{J}=8,7$ Гц, $^3\text{J}=2,5$ Гц, 2H, $2\times\text{ArH}$), δ 6,54 (t, $^3\text{J}=8,7$ Гц, 1H, ArH), δ 5,67 (m, 2H, $2\times\text{RHC=CHR}$), δ 3,88 (br s, 1H, NH), δ 2,93 (m, 2H, CH_2), δ 2,42 (s, 3H, CH_3), δ 2,38 (m, 1H, CH), δ 2,16 (m, 3H), δ 1,77-1,19 (m, 7H) $^{13}\text{C}\{1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ 146,9 (C), δ 131,5 (CH), δ 130,1 (CH), δ 124,2 (C), δ 113,6 (CH), δ 51,9 (CH_2), δ 37,5 (CH_2), δ 33,3 (CH_2), δ 31,1 (CH_2), δ 28,1 (CH), δ 25,9 (CH), δ 24,7 (CH), δ 19,2 (CH_3) ИК (чистое масло, cm^{-1} , int): 3417br, 3013w, 2915vs, 2850s, 1598vs, 1500vs, 1466m, 1437w, 1400w, 1367w, 1312m, 1289m, 1248m, 1201w, 1181w, 1128w, 1103w, 966w, 884w, 812m, 756w, 722m HRMS-ESI (m/z) вычислено: 262,1629; найдено: 262,1637.

(Z)-N-(циклоокт-4-ен-1-илметил)циклогексанами (аминофункционализованный циклоалкен «М6»). Получен как **М1** с использованием N-метилциклогексанамина (0,45 г) в качестве аминного субстрата с получением 0,6 г желтого масла (53 %). $^1\text{H ЯМР}$ (300 МГц, CDCl_3): δ 5,64 (m, 2H, $2\times\text{RHC=CHR}$), δ 2,44 (m, 3H, N- CH_2 , N-CH), δ 2,34 (m, 1H, CH), δ 2,12 (m, 3H), δ 1,88-1,00 (m, 18H) $^{13}\text{C}\{1\text{H}\}$ ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ 130,2 (CH), δ 129,9 (CH), δ 56,9 (CH), δ 54,9 (CH_2), δ 38,1 (CH), δ 33,7 (CH_2), δ 33,6 (CH_2), δ 31,6 (CH_2), δ 28,2 (CH), δ 26,2 (CH_2), δ 25,9 (CH_2), δ 25,1 (CH_2), δ 24,9 (CH_2) ИК (чистое масло, cm^{-1} , int): 3014w, 2923vs, 2851s, 1651m, 1612w, 1570w, 1463s, 1449s, 1374w, 1348w, 1258w, 1228w, 1131m, 1028w, 989w, 972w, 941w, 886m, 844w, 775m, 754m, 721vs HRMS-ESI (m/z) вычислено: 222,2222; найдено: 222,2228.

В Таблице 1 представлена сводная информация о синтезированных аминофункционализованных циклоалкенах согласно примерам.

Таблица 1. Обзор синтезированных аминофункционализованных циклоалкенов.

Идентификатор соединения	Наименование по ИЮПАК	Химическая структура

M1	(Z)-N-(циклоокт-4-ен-1-илметил)анилин	
M2	(Z)-N-(циклоокт-4-ен-1-илметил)-4-фторанилин	
M3	(Z)-N-(циклоокт-4-ен-1-илметил)-4-броманилин	
M4	(Z)-N-(циклоокт-4-ен-1-илметил)-4-метоксианилин	
M5	(Z)-N-(циклоокт-4-ен-1-илметил)-4-(метилтио)анилин	
M6	(Z)-N-(циклоокт-4-ен-1-илметил)-циклогексанамин	

Эти мономеры, несущие боковые вторичные ариламины, были склонны к ROMP с использованием катализатора Граббса 2-го поколения с получением линейных полимеров.

4.3 Полимеризация

На Фигуре 3 представлена общая схема полимеризации гидроаминоалкилированных циклоалкеновых мономеров согласно настоящему раскрытию. Полимеризация аминофункционализированных циклоалкеновых мономеров М1, М2, М3 и М4 была завершена с использованием метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP) с использованием Grubbs Catalyst™ 2-го поколения. В общем случае раствор катализатора в CH_2Cl_2 добавляли к раствору мономера в CH_2Cl_2 при перемешивании. Для достижения высокой степени превращения мономера реакции проводили в количествах в граммах при комнатной температуре. Реакциям позволяли протекать в течение минимум 1 часа, чтобы гарантировать полную конверсию. По завершении реакции раствор медленно становится светло-янтарно-желто-зеленым по сравнению с первоначально темно-янтарным раствором. Реакции гасили выдержкой в окружающей атмосфере и добавлением по каплям избытка этилвинилового эфира (минимум 2 капли на мг [Ru] катализатора) и оставляли перемешиваться как минимум на тридцать минут, после чего раствор медленно меняет цвет на темно-янтарный/черный. Полимер осаждали в виде смолистого белесоватого твердого вещества *путем* добавления по каплям к перемешиваемому водовороту метанола ($-35\text{ }^\circ\text{C}$, минимум 1 мл на мг полимера), и он заметно отличался по внешнему виду от нефункционализованного поли(циклооктена), который выпадал в осадок в виде белого хлопьевидного твердого вещества. Выделение завершали декантированием супернатанта и сушкой собранного материала в течение ночи в высоком вакууме. После этого были проведены все исследования, за исключением анализа ГПХ, для которого дальнейшая очистка была проведена *посредством* двух дополнительных осадений (с помощью добавления раствора полимера в CH_2Cl_2 в большой избыток метанола) с последующей сушкой в вакуумной печи.

Поли(*N*-(циклоокт-4-ен-1-илметил)анилин) (полимер «P1»). Синтезирован как указано выше с получением 0,602 г белесого порошкообразного твердого вещества (81 %). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , **Фиг. 11a**): δ 7,17 (m, 2H, $2\times\text{ArH}$), δ 6,73 (br s, 3H, $3\times\text{ArH}$), δ 5,40 (m, 2H, $2\times\text{RHC}=\text{CHR}$), δ 3,03 (d, 2H, CH_2), δ 2,00 (m, 4H, CH_2), δ 1,68 (br s, 1H, CH), δ 1,49-1,26 (m, 6H, CH_2) ИК (чистое масло, cm^{-1} , int, **Фиг. 11b**): 3425br, 2924s, 2847sh, 1602s, 1505s, 1430sh, 1320m, 1258m, 1180w, 1023w, 964m, 862w, 743s, 691s.

Поли(*N*-(циклоокт-4-ен-1-илметил)-4-фторанилин) (полимер «P2»). Синтезирован как указано выше с получением 0,690 г смолистого белесого твердого вещества (88 %). ^1H

ЯМР (300 МГц, CDCl_3 , **Фиг. 12а**): δ 6,87 (m, 2H, $2 \times \text{ArH}$), δ 6,55 (br s, 2H, $2 \times \text{ArH}$), δ 5,39 (m, 2H, $2 \times \text{RHC}=\text{CHR}$), δ 2,97 (d, 2H, CH_2), δ 2,00 (m, 4H, CH_2), δ 1,63 (br s, 1H, CH), δ 1,36 (br s, 6H, CH_2) **$^{19}\text{F}\{1\text{H}\}$ ЯМР** (282 МГц, CDCl_3): δ -127,7 **ИК** (чистое масло, cm^{-1} , int, **Фиг. 12b**): 3419br, 2919m, 2850sh, 1614w, 1510s, 1473sh, 1316w, 1214s, 1101w, 816s

Поли(N-(циклоокт-4-ен-1-илметил)-4-броманилин) (полимер «Р3»). Синтезирован как указано выше с получением 0,592 г смолистого белесого твердого вещества (94 %). **^1H ЯМР** (400 МГц, CDCl_3 , **Фиг. 13а**): δ 7,27 (m, 2H, $2 \times \text{ArH}$), δ 6,52 (br s, 2H, $2 \times \text{ArH}$), δ 5,42 (m, 2H, $2 \times \text{RHC}=\text{CHR}$), δ 3,00 (d, 2H, CH_2), δ 2,01 (br s, 4H, CH_2), δ 1,66 (br s, 1H, CH_2), δ 1,38 (br s, 6H, CH_2) **ИК** (чистое масло, cm^{-1} , int, **Фиг. 13b**): 3422br, 2922s, 2854sh, 1593s, 1497s, 1313m, 1249m, 1175m, 1073m, 964m, 808s.

Поли(N-(циклоокт-4-ен-1-илметил)-4-метоксианилин) (полимер «Р4»). Синтезирован как указано выше с получением 0,541 г смолистого белесого твердого вещества (88 %). **^1H ЯМР** (400 МГц, CDCl_3 , **Фиг. 14а**): δ 6,78 (d, 2H, $2 \times \text{ArH}$), δ 6,59 (br s, 2H, $2 \times \text{ArH}$), δ 5,39 (m, 2H, $2 \times \text{RHC}=\text{CHR}$), δ 3,74 (s, 3H, OCH_3), δ 2,98 (d, 2H, CH_2), δ 2,01 (br s, 4H, CH_2), δ 1,63 (br s, 1H, CH_2), δ 1,37 (br s, 6H, CH_2) **ИК** (чистое масло, cm^{-1} , int, **Фиг. 14b**): 3394br, 2923s, 2848sh, 1655br, 1510s, 1464sh, 1233s, 1017s, 816s, 668m.

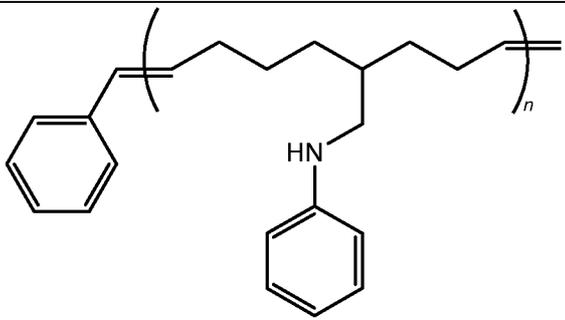
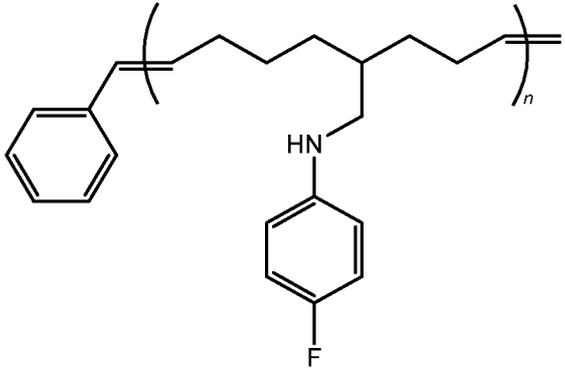
Поли(N-(окт-4-ен-1-илметил)-4-(метилтио)анилин) (полимер «Р5»). Синтезирован как указано выше с получением темно-пурпурного твердого вещества (70 %). **^1H ЯМР** (300 МГц, CDCl_3): δ 7,22 (m, 2H, $2 \times \text{ArH}$), δ 6,54 (m, 2H, $2 \times \text{ArH}$), δ 5,40 (br s, 2H, $2 \times \text{RHC}=\text{CHR}$), δ 3,69 (br s, 1H, NH), δ 2,99 (m, 2H, CH_2), δ 2,42 (m, 3H, CH_3), δ 1,99 (m, 4H), δ 1,77-1,19 (m, 7H) **ИК** (чистое масло, cm^{-1} , int): 3414br, 2917s, 2852m, 1597vs, 1500vs, 1474m, 1455m, 1435w, 1401w, 1312m, 1289m, 1250m, 1181m, 1101w, 966s, 812s, 735w.

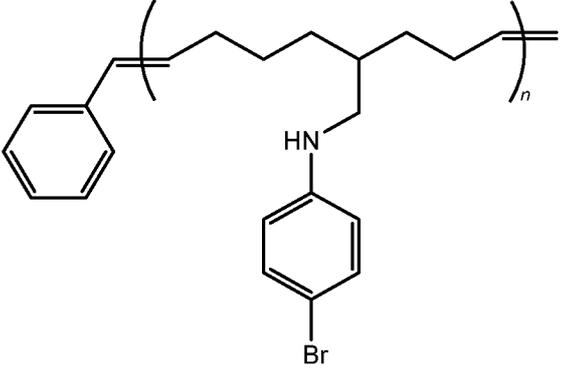
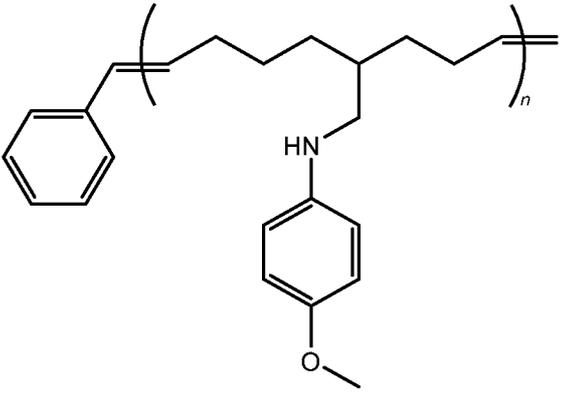
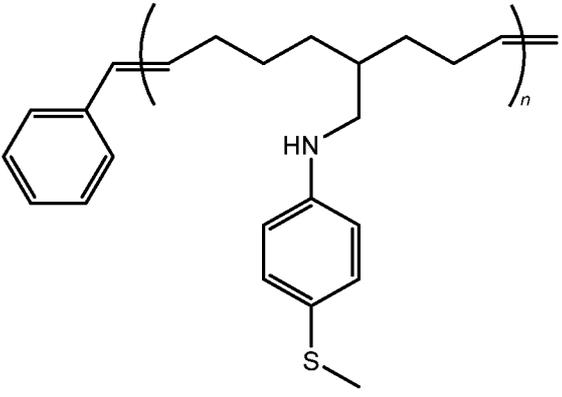
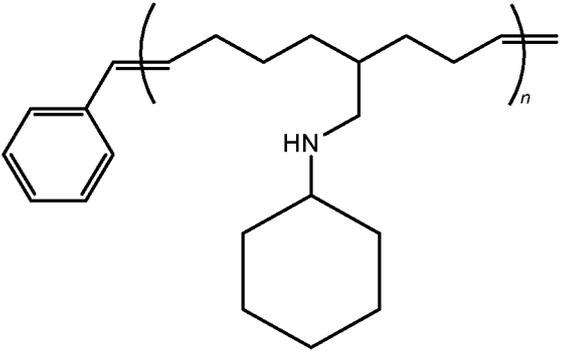
Поли(N-(окт-4-ен-1-илметил)циклогексанамиин) (полимер «Р6»). Синтезировали как указано выше с получением темно-оранжевого твердого вещества (42 %). **^1H ЯМР** (300 МГц, C_7D_8): δ 5,53 (br s, 2H, $2 \times \text{RHC}=\text{CHR}$), δ 2,55 (br s, 2H, CH_2), δ 2,37 (m, 1H, CH), δ 2,11 (br s, 4H, CH_2), δ 1,86-1,07 (m, 17H, CH, CH_2), δ 0,52 (br s, 1H, NH) **ИК** (чистое масло, cm^{-1} , int): 2921vs, 2851s, 1670w, 1449s, 1365w, 1347w, 1259w, 1241w, 1130m, 966vs, 922w, 888m, 845m, 845w, 786w, 723s.

Полимеры от P1 до P6 были получены с высоким выходом (более 80 %) независимо от бокового заместителя с вторичного амина. Анализ химических сдвигов в спектрах ^1H ЯМР показал уширенные сигналы, соответствующие образованию полимера. Например, для полимера **P2** в спектре ^{19}F ЯМР наблюдался один главный пик; широкий синглет при δ -127,7 ppm, в то время как для полимера **P4** заместитель метокси обеспечивает диагностический сигнал ЯМР, который наблюдается в виде широкого синглета (δ 3,74 ppm) в спектре ^1H ЯМР; кроме того, этот пик интегрирован в соотношении 3:2 по сравнению с олефиновыми резонансами при 5,41 ppm. В случае M1 неочищенная реакционная смесь после гидроаминоалкилирования оказалась пригодной для ROMP без очистки с помощью колоночной хроматографии, однако полученный материал, такой как P2 и P4, можно охарактеризовать только с помощью ЯМР и ИК-спектроскопии.

Таблица 2 представляет собой сводку синтезированных полимеров согласно примерам.

Таблица 2. Обзор синтезированных полимеров.

Идентификатор соединения	Наименование по ИЮПАК	Химическая структура
P1	Поли(N-(окт-4-ен-1-илметил)анилин)	
P2	Поли(N-(окт-4-ен-1-илметил)-4-фторанилин)	

P3	Поли(N-(окт-4-ен-1-илметил)-4-броманилин)	
P4	Поли(N-(окт-4-ен-1-илметил)-4-метоксианилин)	
P5	Поли(N-(окт-4-ен-1-илметил)-4-(метилтио)анилин)	
P6	Поли(N-(окт-4-ен-1-илметил)-циклогексанамин)	

4.4 Гидрирование

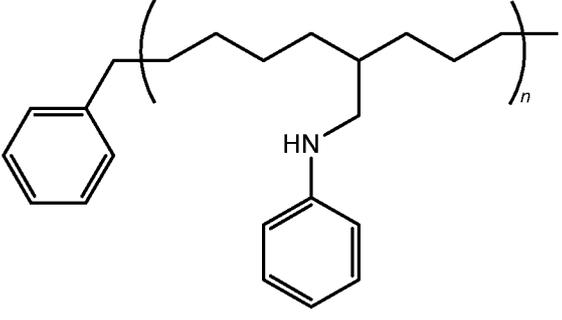
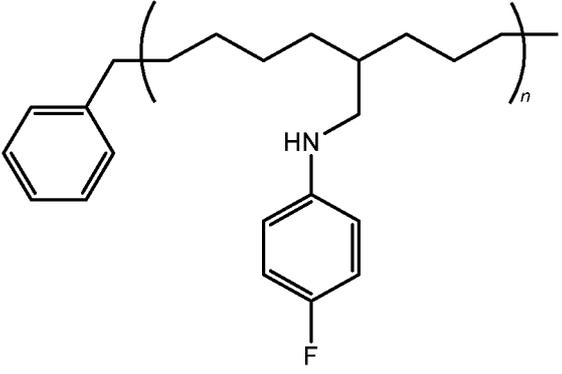
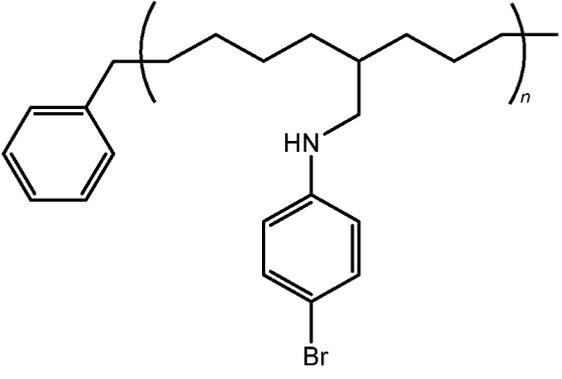
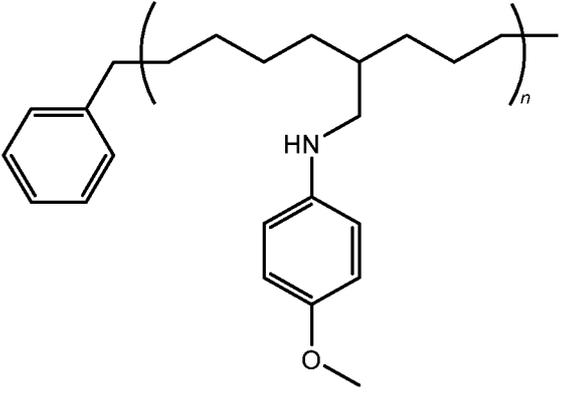
Гидрогенизирующее восстановление основной цепи полимера P1 было нацелено на получение насыщенного полимера, аналогичного полиэтилену. Восстановление может быть осуществлено с использованием тозилгидразина в качестве источника водорода, который селективно восстанавливает двойную связь C=C полимера P1. Из-за бокового вторичного амина требовалась основная обработка полимера.

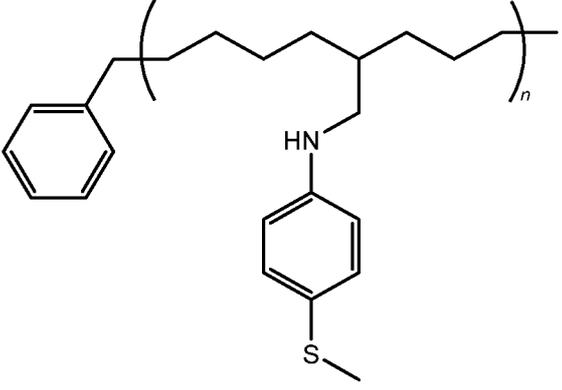
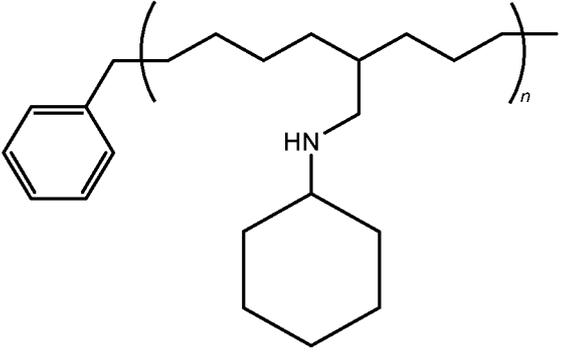
Поли(*N*-(циклоокт-4-ан-1-илметил)анилин) (полимер «P1H»). P1 (480 мг, 2 ммоль алкена) и *n*-толуолсульфонилгидразид (1,5 г, 8 ммоль) в ксилоле (15 мл) вместе с несколькими мг 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола, добавленными в качестве "радикальной губки", добавляли в реакционный сосуд объемом 100 мл, оборудованный клапаном с тефлоновой крышкой, боковым отводом и мешалкой с тефлоновым покрытием. Полученную гетерогенную смесь заполняли N₂, трижды проводили охлаждение-откачку-нагревание, затем снова заполняли N₂. Сосуд герметично закрывали и нагревали до 130 °C на масляной бане в течение минимум 8 часов. По истечении времени реакции получали бледно-желтый прозрачный раствор. Сосуд открывали, и смесь переносили в делительную воронку, используя этилацетат (50 мл) для количественного переноса. Органический слой трижды промывали 3 М NaOH, затем один раз соевым раствором, затем объем доводили до ~3 мл с помощью роторного испарителя при пониженном давлении. Затем этот остаток добавляли по каплям к большому избытку перемешиваемого метанола (-35 °C, 250 мл) с получением продукта в виде белесого смолистого твердого вещества. После трех избыточных осадений было получено 0,350 г материала (73,0 %). ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃, Фиг. 15a): δ 7,17 (m, 2H, 2×ArH), δ 6,69 (t, 1H, ArH), δ 6,63 (d, 2H, ArH), δ 3,01 (d, 2H, CH₂), δ 1,61 (br s, 1H, CH), δ 1,28 (m, 14H, CH₂) ИК (чистое масло, см⁻¹, int, Фиг. 15b): 3420br, 3045w, 2922s, 2849sh, 1601s, 1504s, 1466sh, 1316m, 1261m, 1095br, 1030br, 804s, 746s, 689s.

Таблица 3 представляет собой сводку синтезированных гидрогенизированных полимеров согласно примерам.

Таблица 3. Обзор соединений по примерам.

Идентификатор соединения	Наименование по ИЮПАК	Химическая структура

P1H	Поли(N-(окт-4-ан-1-илметил)анилин)	 <p>The structure shows a repeating unit of a polymer. It consists of an octyl chain (represented by a zigzag line) with a benzene ring attached to the 1st carbon. The 4th carbon of the octyl chain is connected to a nitrogen atom (HN), which is further connected to another benzene ring. The entire unit is enclosed in large parentheses with a subscript 'n'.</p>
P2H	Поли(N-(окт-4-ан-1-илметил)-4-фторанилин)	 <p>The structure is similar to P1H, but the second benzene ring has a fluorine atom (F) attached at the para position (4-position).</p>
P3H	Поли(N-(окт-4-ан-1-илметил)-4-броманилин)	 <p>The structure is similar to P1H, but the second benzene ring has a bromine atom (Br) attached at the para position (4-position).</p>
P4H	Поли(N-(окт-4-ан-1-илметил)-4-метоксианилин)	 <p>The structure is similar to P1H, but the second benzene ring has a methoxy group (O-CH₃) attached at the para position (4-position).</p>

P5H	Поли(N-(окт-4-ан-1-илметил)-4-(метилтио)анилин	
P6H	Поли(N-(окт-4-ан-1-илметил)-циклогексанамин	

Вторичный ариламин и его заместители могут быть изменены для регулирования взаимодействий, обуславливаемых водородными связями, что может привести к полимерам, проявляющим различные физические свойства, например жидкую, гелеобразную, мягкую или твердую структуру

Пример 2: Исследование полимеризации с помощью ЯМР. Полимеризацию M1 контролировали методом ЯМР-спектроскопии. В запаянную пробирку для ЯМР добавляли инициатор Граббса, 100 эквивалентов M1 и *прибл.* 1 мл дейтерированного хлороформа. Через 10 мин было израсходовано примерно 35 % мономера; через 30 минут реакция завершилась более чем на 95 %. В отличие от других аминифункционированных мономеров, которые несовместимы с инициаторами Граббса, быстрая конверсия M1 показывает, что арилзамещенные вторичные амины поддаются ROMP. Примечательно, что на протяжении всей полимеризации сигнал, приписываемый протону бензилидена $Ru=CHPh$ при 19,2 ppm, оставался в спектре (**Фиг. 10**), где это наблюдение может указывать на неполное иницирование катализатора и скорости распространения, которые превышают скорости инициации катализатора.

Чтобы проверить, произошел ли обрыв цепи после завершения реакции, использовали аликвоту *прибл.* 25 эквивалентов **M2**, которую добавляли спустя длительное время после того, как мономер **M1** был полностью израсходован (12 часов). После добавления **M2** произошла быстрая полимеризация, и через 30 минут не наблюдалось никаких сигналов, согласующихся с внутренним алкеном **M2**, в то время как перекрывающиеся пики алкенов **P1** и **P2** указывают на то, что полимеризация не является самообрывающейся и добавление гасящего реагента требуется для завершения реакции. Кроме того, спектр ^{19}F ЯМР показал единственный широкий синглет, соответствующий полимерному материалу **M2** с разомкнутым кольцом, что подтверждает данные, представленные в спектре ^1H ЯМР.

4.4 Молекулярная масса и дисперсность.

Полимеры, которые обладали растворимостью в тетрагидрофуране (ТГФ), подвергали анализу с использованием гель-проникающей хроматографии (ГПХ) для определения молекулярной массы и дисперсности полимера (**Таблица 2**). Экспериментальные молекулярные массы не коррелировали точно с предсказанными на основании отношений мономера к инициатору ($M_{n, \text{теор.}} = [\text{M}]/[\text{I}]$), в то время как значения дисперсности (Đ) от 1,1 до 1,6 указывают на то, что полимеризация протекала только с умеренным контролем. Как обсуждалось ранее, мониторинг реакции показал, что скорость распространения была высокой по сравнению с иницированием, что приводило к большей, чем ожидалось, молекулярной массе и повышенной дисперсности полимера. Примечательно, что не все изолированные полимеры обладали растворимостью в ТГФ, необходимой для анализа ГПХ; например, **P4** с его метоксизаместителем, связывающим водород, мог быть исследован в хлороформе с помощью ЯМР-спектроскопии, но он был не полностью растворим в ТГФ или хлороформе. Это наблюдение может указывать на то, что образование обширных сетей водородных связей может приводить к более низкой растворимости полимера из-за увеличения *меж-* и *внутри*молекулярных сил. **P2** также продемонстрировал отсутствие растворимости, предположительно из-за сильной способности акцептирования водородной связи заместителя-фтора.

Таблица 2. Экспериментальная и теоретическая молекулярная масса (M_n).

Запись	Полимер	[Ru]/мол.%	Теор. $M_n /$ г•моль $^{-1}$	Эксп. $M_n^a /$ г•моль $^{-1}$	Đ ^a
--------	---------	------------	---------------------------------	-----------------------------------	----------------

2	P1	0,5	43000	82970	1,32
3	P1	1	21500	18100	1,40
5	P2	1	23400	-	-
6	P3	1	29600	35080	1,65
7	P4	1	24700	-	-

^a Определено с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ)

4.5 Термическая стабильность.

Термическую стабильность (потерю массы) полимеров определяли с помощью динамических экспериментов ТГА. Каждый образец предварительно нагревали при 105 °С в течение 5 минут, затем нагревали от 30 °С до 600 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин в атмосфере азота и кислорода.

Было сделано в среднем три независимых измерения. Кривые ТГА для образцов, испытанных в атмосфере азота или кислорода, не различались, что свидетельствует о хорошей термоокислительной стабильности. На **Фигурах 4а и 4б** показаны избранные кривые потери веса, а в **Таблице 4** приведены значения температуры, соответствующие 5 %-ной потере массы, для тестируемых полимеров. Результаты показывают, что Р (циклооктен) представляет собой термостойкий полимер, имеющий только одну стадию потери массы при 415 °С, которая была приписана разложению полимерной цепи. Функционализированный Р1 показывает двухступенчатую потерю массы. Первоначальная потеря массы при температуре около 300 °С была связана с потерей боковой группы *N*-метиланилина. Вторая термическая деградация примерно при 420 °С относится к разрушению основной полимерной цепи. Как правило, полимеры подчиняются механизмам свободнорадикальной деградации, которые инициируются диссоциацией связей при температуре пиролиза. Наблюдая за структурой полимера и прочностью связи, вероятным начальным механизмом разложения полимеров с боковой аминогруппой (РРА) может быть устранение боковых групп.

Производные кривых TGA, или кривые DTG, были полезны для определения перекрывающихся событий потери массы, идентификации стадий незначительной потери массы и нахождения максимумов процессов потери веса, при этом каждый пик на кривых TG может быть отдельным событием, которое может указывать на максимальную скорость потери массы. Обращаясь к Фигуре 5, термограммы, полученные с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), показывают поведение, типичное для аморфных полимеров. Температуры стеклования были приписаны цепи перехода из стеклообразных в резиноподобные области, и их значения суммированы в Таблице 4 для каждого полимера.

Таблица 4. Термическая характеристика методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа.

Полимеры	T _g (°C)	T _{5%} (°C)
P (циклооктен)	-	415
P1	-13,7	275
P2	-10,4	280
P3	-2,0	255
P4	-4,7	287
P1H	-16,8	400

4.6 Реология

Репрезентативные эталонные кривые сдвига модулей накопления и потерь и комплексной вязкости различных аминопроизводных поли(циклооктена) в зависимости от сдвинутой угловой частоты показаны на Фиг. 6а-6е. Было получено множество отчетливо различающихся реологических характеристик поведения, которые можно связать с различными совокупностями водородных связей, которые обусловлены различными ариламинами. Информация, полученная для P1, P1H до гидрогенизации, P1H и P3, представлена в Таблицах 5А-5D ниже.

P1 демонстрировал жидкоподобное поведение ($G'' > G'$), тогда как P3 и P4 демонстрировали переход от жидкоподобного к твердоподобному поведению через гелеобразное поведение. P2

проявил умеренно твердое поведение ($G' \geq G''$), что стало более очевидным при введении полярной функциональной группы F, которая также может участвовать в образовании водородных связей. Кроме того, наличие прочных связей F-H может быть причиной образования трехмерной сетки, в результате чего материал ведет себя как вязкоупругое твердое тело с более высокой температурой плавления, чем референсный материал. При сравнении модулей накопления для P1 и P2 очевиден переход от жидкоподобному к твердоподобному поведению. Сильное физическое сшивание P2 наблюдалось во время изготовления/формирования пленки с использованием отливки из раствора. Это можно объяснить выравниванием полимерных цепей в растворе, что способствует более легкому образованию водородных связей. P3 и P4 показали явную вязкость при нулевом сдвиге, которая была выше, чем у P3. Поли(циклооктен), функционализированный бромом, может образовывать более прочную структуру с водородными связями из-за возможно более высокой молекулярной массы.

Таблица 5А. Реологические свойства полимера P1.

Конфигурация	<p>Примечания:</p> <p>Источник концентрации: RI</p> <p>Скорость потока: 0,500 мл/мин</p> <p>Светорассеивающий прибор: miniDAWN TREOS</p> <p>Тип ячейки: плавленный диоксид кремния</p> <p>Длина волны: 659,4 нм</p> <p>Калибровочная константа: $4,8798 \times 10^{-5} \text{ l/(B см)}$</p> <p>Инструмент RI: Optilab rEX</p> <p>Вискозиметр: ViscoStar</p> <p>Коэффициент разбавления: 0,4972</p> <p>Растворитель: ТГФ</p> <p>Температурная коррекция включена: нет</p> <p>Показатель преломления: 1,402</p>
--------------	---

Обработка	Время сбора: вторник, 20 июня 2017 г., 12:35:00 PM по тихоокеанскому летнему времени			
	Время обработки: среда, 21 июня 2017 г., 11:02:17 AM по тихоокеанскому летнему времени			
	Пиковые настройки:			
	Название пика	Пик 1		
	Пределы пика (мин.)	10,360 – 18,692		
	Модель рассеяния света	по Зимму		
	Степень аппроксимации	1		
	dn/dc (мл/г)	0,1068		
	A2 (моль мл/г ²)	0,000		
	УФ внеш. Коэф. (мл/(мг·см))	0,000		
	Модель вискозиметрии	по Хаггинсу		
	Параметр уравнения Хаггинса	0		
	Параметр уравнения Кремерса	0		
	Молярная масса и радиус от LS:			
	Включенные детекторы: 1 2 3			
Процедура аппроксимации результатов:				
Данные	Модель аппроксимации	Степень	R ²	Экстраполяция
Молярная масса	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует
Среднеквадратичный радиус	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует
Среднеарифметическое квадратное радиуса	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует

	Гидродинамический радиус (Q)	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует
Результаты	<p>Результаты измерения пиков</p> <p style="text-align: right;">Пик 1</p> <p>Моменты гидродинамического радиуса (v) (нм)</p> <p style="padding-left: 20px;">Rh(v)n 2,604 (±2,059 %)</p> <p style="padding-left: 20px;">Rh(v)w 3,097 (±1,947 %)</p> <p style="padding-left: 20px;">Rh(v)z 3,709 (±2,067 %)</p> <p>Массы</p> <p style="padding-left: 20px;">Расчетная масса (мкг) 243,98</p> <p style="padding-left: 20px;">Восстановление массы (%) 100,0</p> <p style="padding-left: 20px;">Массовая доля (%) 100,0</p> <p>Молярно-массовые моменты (г/моль)</p> <p style="padding-left: 20px;">Mn 1,810×10⁴ (±4,998 %)</p> <p style="padding-left: 20px;">Mp 2,505×10⁴ (±4,301 %)</p> <p style="padding-left: 20px;">Mv 2,355×10⁴ (±0,234 %)</p> <p style="padding-left: 20px;">Mw 2,527×10⁴ (±4,388 %)</p> <p style="padding-left: 20px;">Mz 3,526×10⁴ (±9,764 %)</p> <p>Полидисперсность</p> <p style="padding-left: 20px;">Mw/Mn 1,397 (±6,651 %)</p> <p style="padding-left: 20px;">Mz/Mn 1,949 (±10,969 %)</p> <p>Моменты среднеквадратического радиуса (нм)</p> <p style="padding-left: 20px;">Rn 2,7 (±2275,8 %)</p> <p style="padding-left: 20px;">Rw 7,6 (±273,0 %)</p> <p style="padding-left: 20px;">Rz 10,1 (±148,5 %)</p> <p>Моменты характеристической вязкости (мл/г)</p> <p style="padding-left: 20px;">[η]n 6,663 (±3,679 %)</p> <p style="padding-left: 20px;">[η]w 8,11 (±3,49 %)</p> <p style="padding-left: 20px;">[η]z 9,881 (±4,059 %)</p> <p>Марк-Хаувинк-Сакурада а: 0,595 (±0,459 %)</p> <p>Марк-Хаувинк-Сакурада К: 2,041×10⁻² (±2,803 %) мл/г</p>				

Таблица 5В. Реологические свойства полимера Р1Н до гидрогенизации.

Конфигура	Примечания:
-----------	-------------

ция	<p>Источник концентрации: RI</p> <p>Скорость потока: 0,500 мл/мин</p> <p>Светорассеивающий прибор: miniDAWN TREOS</p> <p>Тип ячейки: плавленный диоксид кремния</p> <p>Длина волны: 659,4 нм</p> <p>Калибровочная константа: $4,8798 \times 10^{-5}$ 1/(В см)</p> <p>Инструмент RI: Optilab rEX</p> <p>Вискозиметр: ViscoStar</p> <p>Коэффициент разбавления: 0,4972</p> <p>Растворитель: ТГФ</p> <p>Температурная коррекция включена: нет</p> <p>Показатель преломления: 1,402</p>																		
Обработка	<p>Время сбора: четверг, 27 июля 2017 г., 09:21:33 AM по тихоокеанскому летнему времени</p> <p>Время обработки: четверг, 10 августа 2017 г., 11:29:41 AM по тихоокеанскому летнему времени</p> <p>Пиковые настройки:</p> <table data-bbox="411 1330 1117 1935"> <tr> <td>Название пика</td> <td>Пик 1</td> </tr> <tr> <td>Пределы пика (мин.)</td> <td>10,273 - 15,431</td> </tr> <tr> <td>Модель рассеяния света</td> <td>по Зимму</td> </tr> <tr> <td>Степень аппроксимации</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>dn/dc (мл/г)</td> <td>0,1217</td> </tr> <tr> <td>A2 (моль мл/г²)</td> <td>0,000</td> </tr> <tr> <td>УФ внеш. Коэф. (мл/(мг·см))</td> <td>0,000</td> </tr> <tr> <td>Модель вискозиметрии</td> <td>по Хаггинсу</td> </tr> <tr> <td>Параметр уравнения Хаггинса</td> <td>0</td> </tr> </table>	Название пика	Пик 1	Пределы пика (мин.)	10,273 - 15,431	Модель рассеяния света	по Зимму	Степень аппроксимации	1	dn/dc (мл/г)	0,1217	A2 (моль мл/г ²)	0,000	УФ внеш. Коэф. (мл/(мг·см))	0,000	Модель вискозиметрии	по Хаггинсу	Параметр уравнения Хаггинса	0
Название пика	Пик 1																		
Пределы пика (мин.)	10,273 - 15,431																		
Модель рассеяния света	по Зимму																		
Степень аппроксимации	1																		
dn/dc (мл/г)	0,1217																		
A2 (моль мл/г ²)	0,000																		
УФ внеш. Коэф. (мл/(мг·см))	0,000																		
Модель вискозиметрии	по Хаггинсу																		
Параметр уравнения Хаггинса	0																		

	<p>Параметр уравнения Кремерса 0</p> <p>Молярная масса и радиус от LS:</p> <p>Включенные детекторы: 1 2 3</p> <p>Процедура аппроксимации результатов:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Данные</th> <th>Модель аппроксимации</th> <th>Степень</th> <th>R²</th> <th>Экстраполяция</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Молярная масса</td> <td>Отсутствует</td> <td>не применимо</td> <td>не применимо</td> <td>отсутствует</td> </tr> <tr> <td>Среднеквадратичный радиус</td> <td>Отсутствует</td> <td>не применимо</td> <td>не применимо</td> <td>отсутствует</td> </tr> <tr> <td>Среднеарифметическое квадратное радиуса</td> <td>Отсутствует</td> <td>не применимо</td> <td>не применимо</td> <td>отсутствует</td> </tr> <tr> <td>Гидродинамический радиус (Q)</td> <td>Отсутствует</td> <td>не применимо</td> <td>не применимо</td> <td>отсутствует</td> </tr> </tbody> </table>	Данные	Модель аппроксимации	Степень	R ²	Экстраполяция	Молярная масса	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует	Среднеквадратичный радиус	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует	Среднеарифметическое квадратное радиуса	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует	Гидродинамический радиус (Q)	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует
Данные	Модель аппроксимации	Степень	R ²	Экстраполяция																						
Молярная масса	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует																						
Среднеквадратичный радиус	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует																						
Среднеарифметическое квадратное радиуса	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует																						
Гидродинамический радиус (Q)	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует																						
Результаты	<p>Результаты измерения пиков</p> <p style="text-align: right;">Пик 1</p> <p>Моменты гидродинамического радиуса (v) (нм)</p> <p>Rh(v)n 6,465 (±0,962 %)</p> <p>Rh(v)w 7,437 (±0,918 %)</p> <p>Rh(v)z 9,278 (±1,010 %)</p> <p>Массы</p> <p>Расчетная масса (мкг) 147,97</p> <p>Восстановление массы (%) 100,0</p> <p>Массовая доля (%) 100,0</p> <p>Молярно-массовые моменты (г/моль)</p> <p>Mn 7,357×10⁴ (±2,562 %)</p> <p>Mr 9,930×10⁴ (±2,425 %)</p> <p>Mv 9,110×10⁴ (±0,177 %)</p> <p>Mw 9,831×10⁴ (±2,461 %)</p> <p>Mz 1,587×10⁵ (±5,461 %)</p> <p>Полидисперсность</p> <p>Mw/Mn 1,336 (±3,553 %)</p> <p>Mz/Mn 2,156 (±6,032 %)</p> <p>Моменты среднеквадратического радиуса (нм)</p> <p>Rn 21,4 (±21,5 %)</p>																									

Rw	21,7 (±20,7 %)
Rz	22,3 (±19,2 %)
Моменты характеристической вязкости (мл/г)	
[η] _n	24,537 (±1,116 %)
[η] _w	28,97 (±0,94 %)
[η] _z	37,624 (±1,610 %)
Марк-Хаувинк-Сакурада а: 0,587 (±0,163 %)	
Марк-Хаувинк-Сакурада К: $3,619 \times 10^{-2}$ (±1,111 %) мл/г	

Таблица 5С. Реологические свойства полимера Р1Н.

Конфигурация	<p>Примечания:</p> <p>Источник концентрации: RI</p> <p>Скорость потока: 0,500 мл/мин</p> <p>Светорассеивающий прибор: miniDAWN TREOS</p> <p>Тип ячейки: плавленый диоксид кремния</p> <p>Длина волны: 659,4 нм</p> <p>Калибровочная константа: $4,8798 \times 10^{-5}$ 1/(В см)</p> <p>Инструмент RI: Optilab rEX</p> <p>Вискозиметр: ViscoStar</p> <p>Коэффициент разбавления: 0,4972</p> <p>Растворитель: ТГФ</p> <p>Температурная коррекция включена: нет</p> <p>Показатель преломления: 1,402</p>
Обработка	<p>Время сбора: среда, 16 августа 2017 г., 01:48:03 PM по тихоокеанскому летнему времени</p> <p>Время обработки: четверг, 17 августа 2017 г., 12:32:27 PM по тихоокеанскому летнему времени</p> <p>Пиковые настройки:</p> <p>Название пика Пик 1</p>

	Пределы пика (мин.)	9,078 - 17,166			
	Модель рассеяния света	по Зимму			
	Степень аппроксимации	1			
	dn/dc (мл/г)	0,1182			
	A2 (моль мл/г ²)	0,000			
	УФ внеш. Коэф. (мл/(мг·см))	0,000			
	Модель вискозиметрии	по Хаггинсу			
	Параметр уравнения Хаггинса	0			
	Параметр уравнения Кремерса	0			
	Молярная масса и радиус от LS:				
	Включенные детекторы: 1 2 3				
	Процедура аппроксимации результатов:				
	Данные	Модель аппроксимации	Степень	R ²	Экстраполяция
	Молярная масса	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует
	Среднеквадратичный радиус	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует
	Среднеарифметическое квадратное радиуса	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует
	Гидродинамический радиус (Q)	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует
Результаты	Результаты измерения пиков				
	Пик 1				
	Моменты гидродинамического радиуса (v) (нм)				
	Rh(v)n	6,165 (±1,466 %)			
	Rh(v)w	6,804 (±1,444 %)			
	Rh(v)z	7,984 (±1,516 %)			
	Массы				

Расчетная масса (мкг)	159,99
Восстановление массы (%)	100,0
Массовая доля (%)	100,0
Молярно-массовые моменты (г/моль)	
Mn	$7,123 \times 10^4$ ($\pm 3,741$ %)
Mp	$8,224 \times 10^4$ ($\pm 3,418$ %)
Mv	$8,257 \times 10^4$ ($\pm 0,218$ %)
Mw	$8,710 \times 10^4$ ($\pm 3,581$ %)
Mz	$1,201 \times 10^5$ ($\pm 8,008$ %)
Полидисперсность	
Mw/Mn	1,223 ($\pm 5,179$ %)
Mz/Mn	1,686 ($\pm 8,839$ %)
Моменты среднеквадратического радиуса (нм)	
Rn	23,5 ($\pm 23,9$ %)
Rw	23,2 ($\pm 23,9$ %)
Rz	23,1 ($\pm 23,6$ %)
Моменты характеристической вязкости (мл/г)	
$[\eta]_n$	21,831 ($\pm 1,685$ %)
$[\eta]_w$	24,71 ($\pm 1,68$ %)
$[\eta]_z$	29,566 ($\pm 2,407$ %)
Марк-Хаувинк-Сакурада а:	0,601 ($\pm 0,222$ %)
Марк-Хаувинк-Сакурада К:	$2,989 \times 10^{-2}$ ($\pm 1,536$ %) мл/г

Таблица 5D. Реологические свойства полимера P3.

Конфигурация	Примечания:
	Источник концентрации: RI
	Скорость потока: 0,500 мл/мин
	Светорассеивающий прибор: miniDAWN TREOS
	Тип ячейки: плавленный диоксид кремния
	Длина волны: 659,4 нм
	Калибровочная константа: $4,8798 \times 10^{-5}$ 1/(В см)
	Инструмент RI: Optilab rEX
	Вискозиметр: ViscoStar
	Коэффициент разбавления: 0,4972
	Растворитель: ТГФ

	<p>Температурная коррекция включена: нет</p> <p>Показатель преломления: 1,402</p>																																																																					
Обработка	<p>Время сбора: четверг, 27 июля 2017 г., 12:04:40 PM по тихоокеанскому летнему времени</p> <p>Время обработки: четверг, 10 августа 2017 г., 11:22:31 AM по тихоокеанскому летнему времени</p> <p>Пиковые настройки:</p> <table> <tr> <td>Название пика</td> <td colspan="4">Пик 1</td> </tr> <tr> <td>Пределы пика (мин.)</td> <td colspan="4">8,699 - 17,441</td> </tr> <tr> <td>Модель рассеяния света</td> <td colspan="4">по Зимму</td> </tr> <tr> <td>Степень аппроксимации</td> <td colspan="4">1</td> </tr> <tr> <td>dn/dc (мл/г)</td> <td colspan="4">0,1179</td> </tr> <tr> <td>A2 (моль мл/г²)</td> <td colspan="4">0,000</td> </tr> <tr> <td>УФ внеш. Коэф. (мл/(мг·см))</td> <td colspan="4">0,000</td> </tr> <tr> <td>Модель вискозиметрии</td> <td colspan="4">по Хаггинсу</td> </tr> <tr> <td>Параметр уравнения Хаггинса</td> <td colspan="4">0</td> </tr> <tr> <td>Параметр уравнения Кремерса</td> <td colspan="4">0</td> </tr> </table> <p>Молярная масса и радиус от LS:</p> <p>Включенные детекторы: 1 2 3</p> <p>Процедура аппроксимации результатов:</p> <table> <thead> <tr> <th>Данные</th> <th>Модель аппроксимации</th> <th>Степень</th> <th>R²</th> <th>Экстраполяция</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Молярная масса</td> <td>Отсутствует</td> <td>не применимо</td> <td>не применимо</td> <td>отсутствует</td> </tr> <tr> <td>Среднеквадратичный радиус</td> <td>Отсутствует</td> <td>не применимо</td> <td>не применимо</td> <td>отсутствует</td> </tr> </tbody> </table>					Название пика	Пик 1				Пределы пика (мин.)	8,699 - 17,441				Модель рассеяния света	по Зимму				Степень аппроксимации	1				dn/dc (мл/г)	0,1179				A2 (моль мл/г ²)	0,000				УФ внеш. Коэф. (мл/(мг·см))	0,000				Модель вискозиметрии	по Хаггинсу				Параметр уравнения Хаггинса	0				Параметр уравнения Кремерса	0				Данные	Модель аппроксимации	Степень	R ²	Экстраполяция	Молярная масса	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует	Среднеквадратичный радиус	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует
Название пика	Пик 1																																																																					
Пределы пика (мин.)	8,699 - 17,441																																																																					
Модель рассеяния света	по Зимму																																																																					
Степень аппроксимации	1																																																																					
dn/dc (мл/г)	0,1179																																																																					
A2 (моль мл/г ²)	0,000																																																																					
УФ внеш. Коэф. (мл/(мг·см))	0,000																																																																					
Модель вискозиметрии	по Хаггинсу																																																																					
Параметр уравнения Хаггинса	0																																																																					
Параметр уравнения Кремерса	0																																																																					
Данные	Модель аппроксимации	Степень	R ²	Экстраполяция																																																																		
Молярная масса	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует																																																																		
Среднеквадратичный радиус	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует																																																																		

	Среднеарифметическое квадратное радиуса	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует
	Гидродинамический радиус (Q)	Отсутствует	не применимо	не применимо	отсутствует
Результаты	Результаты измерения пиков				
	Пик 1				
	Моменты гидродинамического радиуса (v) (нм)				
	Rh(v)n			3,615 (±2,518 %)	
	Rh(v)w			4,737 (±1,844 %)	
	Rh(v)z			6,387 (±1,847 %)	
	Массы				
	Расчетная масса (мкг)			133,00	
	Восстановление массы (%)			100,0	
	Массовая доля (%)			100,0	
	Молярно-массовые моменты (г/моль)				
	Mn			$3,508 \times 10^4$ (±2,050 %)	
	Mp			$5,788 \times 10^4$ (±2,766 %)	
	Mv			$5,136 \times 10^4$ (±0,167 %)	
	Mw			$5,802 \times 10^4$ (±2,577 %)	
	Mz			$1,007 \times 10^5$ (±6,010 %)	
	Полидисперсность				
	Mw/Mn			1,654 (±3,293 %)	
	Mz/Mn			2,870 (±6,350 %)	
	Моменты среднеквадратического радиуса (нм)				
	Rn			не применимо	
	Rw			10,5 (±71,9 %)	
	Rz			15,7 (±35,9 %)	
	Моменты характеристической вязкости (мл/г)				
	[η]n			9,733 (±5,087 %)	
	[η]w			13,61 (±3,65 %)	
	[η]z			18,507 (±4,394 %)	
	Марк-Хаувинк-Сакурада			a: 0,580 (±0,380 %)	
	Марк-Хаувинк-Сакурада K: $2,753 \times 10^{-2}$ (±2,463 %) мл/г				

4.7 Свойства самовосстановления

Обращаясь к Фигуре 17, можно отметить, что полимеры, раскрытые в данном документе, проявляют свойства самовосстановления. Свойства самовосстановления этих полимеров, по-

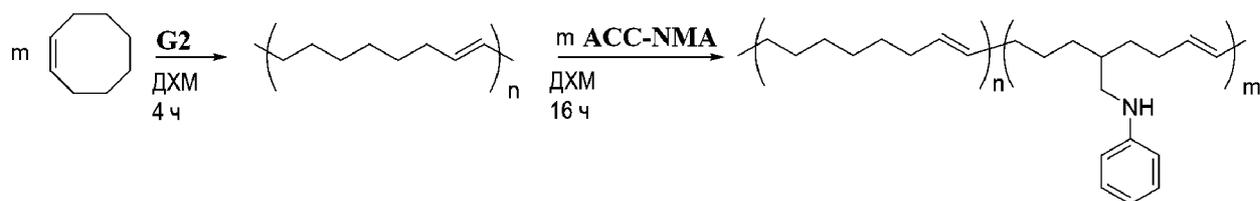
видимому, связаны с их способностью обладать подвижностью цепи, как аморфные материалы.

4.8 Сополимеры

4.8.1 Сополимеры с циклооктеном

В попытке исследовать степень, в которой выгодные свойства этих новых полимеров могут быть сохранены при меньшем уровне включений амина в полимер, включение амина в конечный полимер было уменьшено путем добавления избыточных эквивалентов циклооктена в реакцию ROMP. Конечная цель состоит в том, чтобы сохранить желаемые свойства, приданные функциональной аминогруппой, при одновременном снижении уровня ее включения в менее дорогие, менее функционализированные полиолефины.

Синтез полимера с пониженным уровнем включения амина проводили по следующей схеме.



P(P1-*co*-циклооктен) Общая схема получения для сополимера с молярным соотношением 1:1 была следующей: в скintилляционный сосуд объемом 20 мл добавляли первый мономер, *например* циклооктен (51 мг, 0,4 ммоль) и раствор G2 (3,7 мг, 0,004 ммоль) в ТГФ (1 мл) с мешалкой. После реакции первого мономера при комнатной температуре в течение необходимого времени (*например*, 4 часа для циклооктена), второй мономер, *например* M1 (100 мг, 0,4 ммоль, молярное соотношение с циклооктеном 1:1). По прошествии времени, необходимого для реакции второго мономера, всю реакцию гасили и выделяли полимер, используя стандартную методику с добавлением этилвинилового эфира и осаждением в метаноле. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7,19 (m, 2H, $2 \times \text{ArH}$), δ 6,71 (br s, 3H, $3 \times \text{ArH}$), δ 5,40 (m, 4H, $\text{RHC}=\text{CHR}$), δ 3,03 (d, 2H, CH_2), δ 2,00 (m, 8H, CH_2), δ 1,68 (br s, 1H, CH), δ 1,49-1,26 (m, 14H, CH_2). Результаты синтеза дополнительно представлены в Таблице 6 ниже.

Таблица 6

Первый мономер	Второй мономер	Характеристика
циклооктен	M1	$M_{n, \text{ расч.}}=19019$; $\bar{D}=1,48^*$. $^1\text{H ЯМР: } 59/41$ M1:M2
циклооктен	M1	$M_{n, \text{ расч.}}=36951$; $\bar{D}=1,07^*$. $^1\text{H ЯМР: } 57/43$ M1:M2

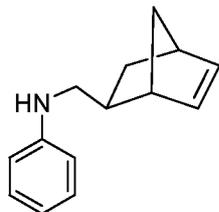
$M_{n, \text{ расч.}}$ определяют с использованием молекулярной массы погашенной аликвоты P1, а затем соотносят M_w P2 с использованием интегрирования в спектр $^1\text{H ЯМР}$.

4.8.2 Сополимеры с ариламино-замещенными мономерными звеньями норборнена

В отличие от полимеров, раскрытых и полученных в данном документе, полимеры, образованные из мономеров норборнена, замещенных ариламином, не проявляют самовосстановления. Было интересно объединить эти мономеры, чтобы выяснить, можно ли изменить это поведение и можно ли получать материалы с различными физическими свойствами

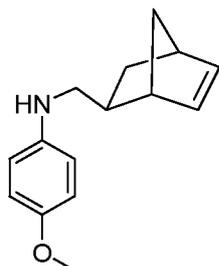
Сополимеры аминифункционализированных мономеров циклоалкена, описанных выше, и нескольких мономеров норборнена, замещенных ариламином, включая:

(«ACN-1»)



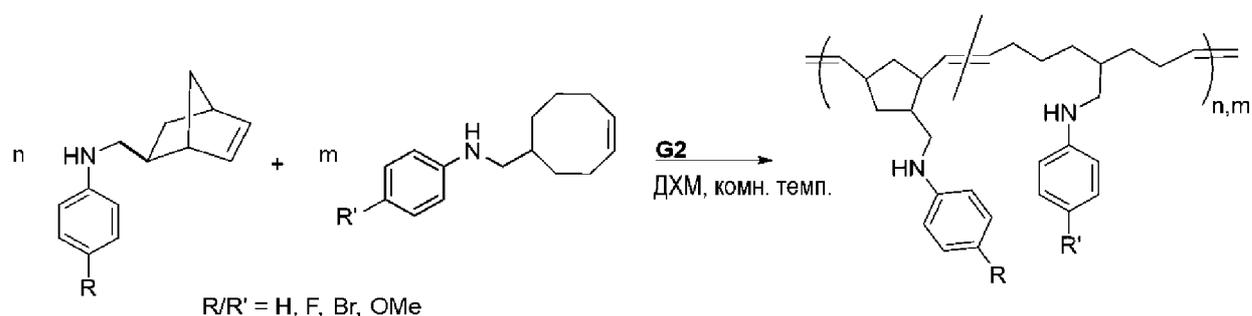
и

(«ACN-4»)



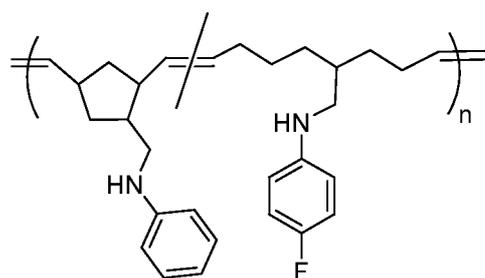
Мономеры ACN-1 и ACN-4 могут быть получены, как описано Perry et al. (Macromolecules, 49: 4423-4430).

Одновременное добавление мономеров было использовано при попытке синтеза сополимеров.



Ряд различных комбинаций мономеров с различными *para*-R/R' заместителями сополимеризовали *посредством* ROMP (50 эквивалентов каждого мономера). Сополимеры получали, как гомополимеры, с использованием различных стехиометрических количеств различных мономеров для получения теоретического соотношения в полимерном продукте. Типичная процедура выглядит следующим образом:

P(ACN-1-*co*-P2)



В сцинтилляционный сосуд на 20 мл добавляли ACN-1 (50 мг, 0,25 ммоль) и полимер P2 (58 мг, 0,25 ммоль) с *прим.* 1 мл CH₂Cl₂. К этому раствору добавляли раствор Grubbs Catalyst™ 2-го поколения («G2»; 4,2 мг, 0,005 ммоль) в *прим.* 1 мл CH₂Cl₂. Реакционную смесь перемешивали в течение 20 ч при комнатной температуре, в течение которых раствор

медленно менял цвет с первоначально янтарного на коричнево-зеленый. Полимер выделяли стандартной методикой с добавлением этилвинилового эфира и осаждением метанолом; выходы были количественными с потерями, вызванными осаждением. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7,16 (s, 2H, $2 \times \text{ArH}$), δ 6,87 (m, 2H, $2 \times \text{ArH}$), δ 6,75 (m, 3H, 3 ArH), δ 6,55 (br s, 2H, $2 \times \text{ArH}$), δ 5,39-5,27 (m, 4H, $2 \times \text{RHC}=\text{CHR}$), δ 3,05-2,97 (d, 4H, CH_2), δ 2,90 (s, 1H, CH), δ 2,53 (s, 1H, CH), δ 2,00–1,95 (m, 6H, CH_2), δ 1,65–1,63 (br s, 3H), δ 1,36 (br s, 6H, CH_2), δ 1,19 (s, 1H, CH).

Выделение из гашеных реакционных растворов осаждением дало материал с физическими свойствами, которые являются промежуточными по сравнению с соответствующими гомополимерами. Если гомополимеры, полученные из мономеров норборнена, замещенного ариламином, представляют собой жесткие нити, а гомополимеры, описанные в данном документе, представляют собой липкие и жесткие смолы, сополимеры агрегируются и являются липкими, как и в последнем случае, однако с более выраженной жесткостью. С помощью спектроскопии ^1H ЯМР было обнаружено, что полученные полимеры имели более высокое включение данного ACN (52-74 %). ACN-1 ($\text{R}=\text{H}$) и ACC-2 ($\text{R}'=\text{F}$) были выбраны в качестве модельной системы, поскольку оба мономера были включены равномерно (52:48 ACN:ACC). Чтобы убедиться, что образовался сополимер, а не два гомополимера, был проведен анализ этого образца методом ГПХ; наблюдался один пик с разумным сходством с теоретическим значением ($M_{n, \text{эксп.}} = 18130 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $D=1,61$, $M_{n, \text{теор.}} = 21630 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Чтобы выяснить, можно ли регулировать термические свойства на основе относительного включения мономеров, были получены три различных соотношения модельной системы полимера **P(ACN-1-co-P2)**. Экспериментальные соотношения, определенные с помощью спектроскопии ^1H ЯМР, указаны в Таблице 7. Температуры стеклования, определенные ДСК, показаны в Таблице 7 и на Фигуре 18. Как показано на Фигуре 18, точку стеклования можно регулировать, регулируя соотношение подачи обоих мономеров. Наблюдение единственной точки стеклования в каждом образце также указывает на синтез сополимера, в котором оба блока обладают способностью смешиваться.

Таблица 7. Соотношения мономеров в сополимере.

% ACN теоретич.	% ACN эксп. ^a	$T_g^b / ^\circ\text{C}$
-----------------	--------------------------	--------------------------

0,00	0,00	-10,4
0,25	0,28	8,55
0,50	0,52	17,3
0,75	0,81	37,6
1,00	1,00	58,4
^a вычислено 1Н ЯМР спектроскопией ^b определено ДСК		

Было исследовано влияние этих различных соотношений на вязкоупругость. Ссылаясь на Фигуру 19, можно отметить, что реология расплава была проведена на модельном сополимере с равным включением сегментов ACN-1 и M2. Соплимер P(ACN-1-co-P2) демонстрирует реологические характеристики, которые являются промежуточными по сравнению с двумя чистыми гомополимерами. Полимер P2 показывает, что модуль потерь доминирует во всем частотном диапазоне, что свидетельствует о жидкоподобном поведении. Модуль упругости преобладает в P(ACN-1) как в твердом материале с мягкой консистенцией. В сополимере модули накопления и потерь примерно эквивалентны на низкой частоте; на более высоких частотах модуль накопления является доминирующим, с точкой перехода в конечной зоне. Это наблюдаемое реологическое поведение также предполагает наличие сополимера со смешивающимися доменами.

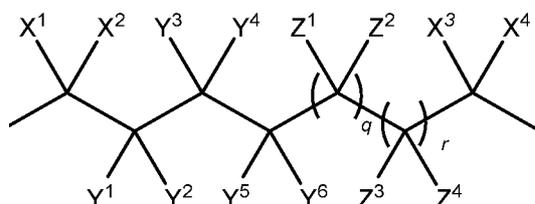
Были проведены качественные тесты на восстановление, чтобы изучить влияние изменения температуры стеклования (T_g). Было высказано предположение, что все образцы, температура стеклования которых ниже комнатной, будут демонстрировать самовосстановление. Из трех сополимеров только образец с соотношением M2:ACN-1, равным 3:1 ($T_g=8,6$ °C), продемонстрировал восстановление в течение 24 часов. Образец с соотношением M2:ACN-1, равным 1:1 ($T_g=17,3$ °C), не показал восстановления в условиях окружающей среды. Эти результаты указывают на то, что настройка термического поведения может позволить настроить время восстановления в зависимости от потребностей материала.

Хотя были описаны и проиллюстрированы конкретные варианты осуществления изобретения, такие варианты осуществления следует рассматривать только как иллюстративные, а не как ограничивающие изобретение, как оно истолковывается в соответствии с прилагаемой формулой изобретения. Многие адаптации и модификации могут

быть выполнены в пределах объема изобретения в соответствии с общими знаниями специалистов в данной области. Такие модификации включают замену известных эквивалентов для любого аспекта изобретения для достижения того же результата по существу таким же образом.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полимер, содержащий смесь различных аминифункционализированных мономерных звеньев Формулы 6:



(Формула 6)

где (---) обозначает необязательную двойную связь;

где каждый X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляет собой H или CH_3 ;

где каждый Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, $-\text{C}(=\text{O})\text{R}'$ или $-\text{C}(\text{OR}')\text{R}''$, и где по меньшей мере один из Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 представляет собой $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$;

где каждый из R' и R'' независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

где каждый из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу, или где R^3 и R^4 связаны с образованием циклического фрагмента, или где один из R^3 и R^4 связан с одним из R^1 и R^2 с образованием циклического фрагмента;

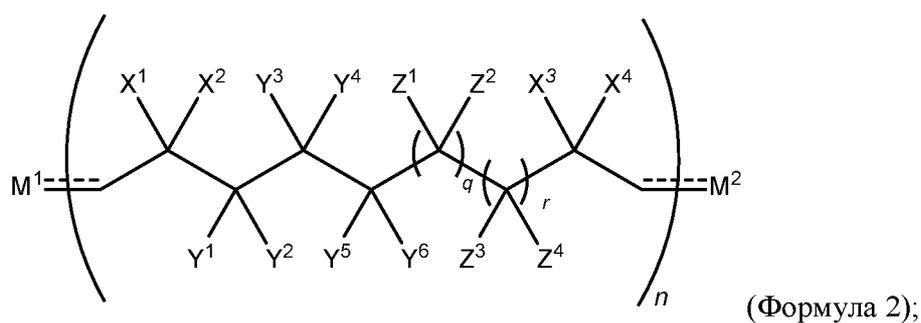
где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2;

при этом мономерные звенья соединены головой к голове, головой к хвосту, хвостом к хвосту или с помощью любой комбинации указанного.

2. Полимер по п. 1, в котором каждый из X^1 , X^2 , X^3 и X^4 представляет собой H.

3. Полимер по п. 1, в котором только один из X^1 , X^2 , X^3 и X^4 представляет собой CH_3 .
4. Полимер по п. 1, в котором каждый из X^1 и X^3 представляет собой H , и каждый из X^2 и X^4 представляет собой CH_3 .
5. Полимер по любому из пп. 1-4, где по меньшей мере один из R^1 и R^2 представляет собой H .
6. Полимер по любому из пп. 1-5, где по меньшей мере один из R^3 и R^4 представляет собой H .
7. Полимер по любому из пп. 1-6, где, когда Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 или Z^4 представляет собой $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$, по меньшей мере один кольцевой атом углерода, смежный с кольцевым атомом углерода, замещенным $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$, замещен двумя атомами H .
8. Полимер по любому из пп. 1-7, где, когда Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 или Z^4 представляет собой $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$, кольцевой атом углерода, замещенный $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$, дополнительно замещен атомом водорода.

9. Аминофункционализированное соединение Формулы 2:



где (---) обозначает необязательную двойную связь;

где каждый из M^1 и M^2 независимо представляет собой $-\text{OH}$, замещенный или незамещенный C_{1-15} алкил, замещенный или незамещенный ароматический цикл, замещенный или незамещенный гетероцикл или функциональную концевую группу, подходящую для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла;

где каждый X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляет собой H или CH_3 ;

где каждый Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ или $-\text{C}(\text{OR}^1)\text{R}^2$, и где по меньшей мере один из Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 представляет собой $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$;

где каждый из R^1 и R^2 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

где каждый из R^3 , R^4 , R^5 и R^6 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу, или где R^3 и R^4 связаны с образованием циклического фрагмента, или где один из R^3 и R^4 связан с одним из R^5 и R^6 с образованием циклического фрагмента;

где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2; и

где n - натуральное число больше 1.

10. Аминофункционализированное соединение по п. 9, где каждый из X^1 , X^2 , X^3 и X^4 представляет собой H.

11. Аминофункционализированное соединение по п. 9, где только один из X^1 , X^2 , X^3 и X^4 представляет собой CH_3 .

12. Аминофункционализированное соединение по п. 9, где каждый из X^1 и X^3 представляет собой H, и каждый из X^2 и X^4 представляет собой CH_3 .

13. Аминофункционализированное соединение по любому из пп. 9-12, где по меньшей мере один из R^1 и R^2 представляет собой H.

14. Аминофункционализированное соединение по любому из пп. 9-13, где по меньшей мере один из R^3 и R^4 представляет собой H.

15. Аминофункционализированное соединение по любому из пп. 9-14, где, когда $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Z^1, Z^2, Z^3$ или Z^4 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$, по меньшей мере один кольцевой атом углерода, смежный с кольцевым атомом углерода, замещенным $-CR^1R^2-NR^3R^4$, замещен двумя атомами H.

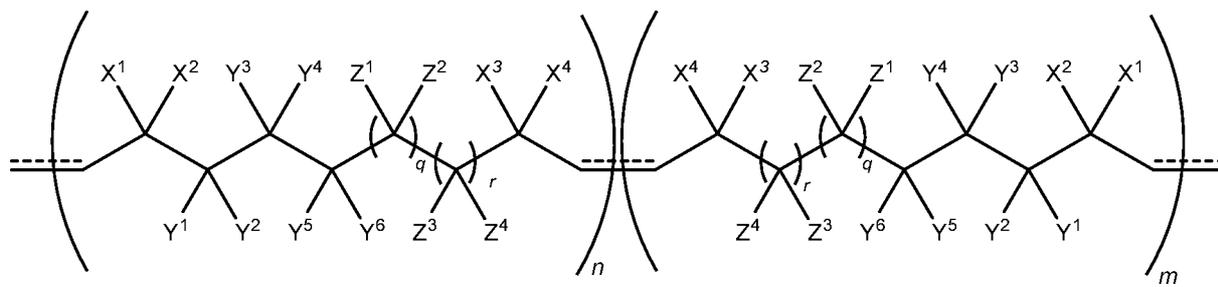
16. Аминофункционализированное соединение по любому из пп. 9-15, где, когда $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Z^1, Z^2, Z^3$ или Z^4 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$, кольцевой атом углерода, замещенный $-CR^1R^2-NR^3R^4$, дополнительно замещен атомом водорода.

17. Аминофункционализированное соединение по любому из пп. 9-16, где полимер обладает свойствами самовосстановления.

18. Аминофункционализированное соединение по любому из пп. 9-17, где полимер обладает адгезивными свойствами.

19. Аминофункционализированное соединение по любому из пп. 9-18, где полимер обладает противомикробной активностью.

20. Полимер, содержащий олигомер Формулы 3:



(Формула 3)

где (---) обозначает необязательную двойную связь;

где каждый X^1, X^2, X^3 и X^4 независимо представляет собой H или CH_3 ;

где каждый $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Z^1, Z^2, Z^3$ и Z^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином

защитную группу, $-C(=O)R'$ или $-C(OR')R''$, и где по меньшей мере один из $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Z^1, Z^2, Z^3$ и Z^4 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$;

где каждый из R' и R'' независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

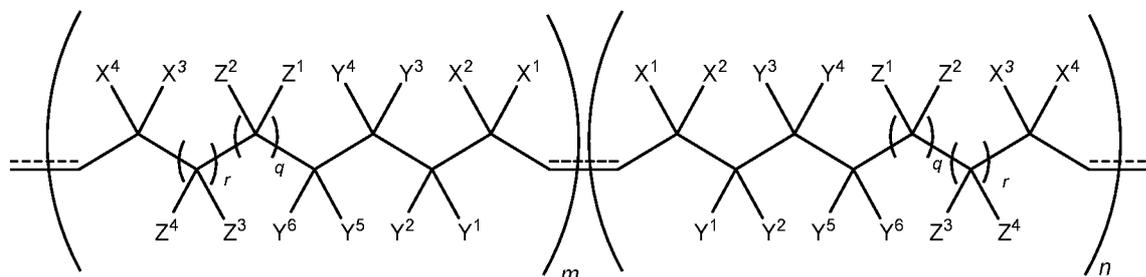
где каждый из R^1, R^2, R^3 и R^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу, или где R^3 и R^4 связаны с образованием циклического фрагмента, или где один из R^3 и R^4 связан с одним из R^1 и R^2 с образованием циклического фрагмента;

где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2;

где n и m - натуральные числа; и

при этом мономерные звенья соединены головой к голове.

21. Полимер, содержащий олигомер Формулы 4:



(Формула 4)

где (---) обозначает необязательную двойную связь;

где каждый X^1, X^2, X^3 и X^4 независимо представляет собой H или CH_3 ;

где каждый $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Z^1, Z^2, Z^3$ и Z^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, $-C(=O)R'$ или $-C(OR')R''$, и где по меньшей мере один из $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Z^1, Z^2, Z^3$ и Z^4 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$;

где каждый из R' и R'' независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или

незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

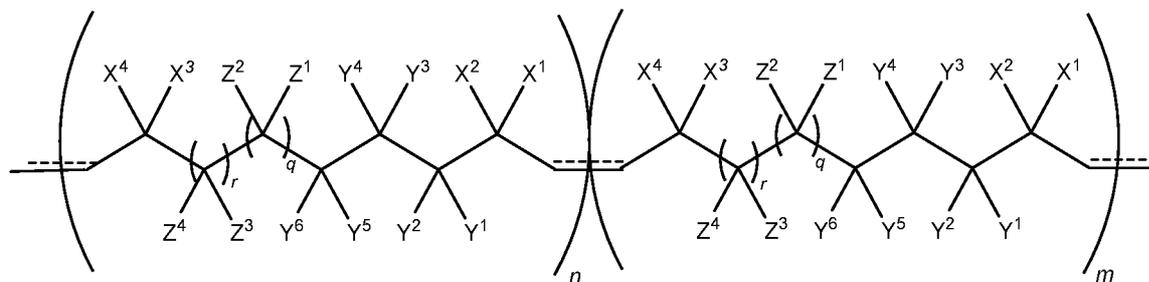
где каждый из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу, или где R^3 и R^4 связаны с образованием циклического фрагмента, или где один из R^3 и R^4 связан с одним из R^1 и R^2 с образованием циклического фрагмента;

где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2;

где n и m - натуральные числа; и

где мономерные звенья соединены хвостом к хвосту.

22. Полимер, содержащий олигомер Формулы 7:



(Формула 7)

где (---) обозначает необязательную двойную связь;

где каждый X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляет собой H или CH_3 ;

где каждый Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, $-C(=O)R^1$ или $-C(OR^1)R^2$, и где по меньшей мере один из Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$;

где каждый из R^1 и R^2 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

где каждый из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином

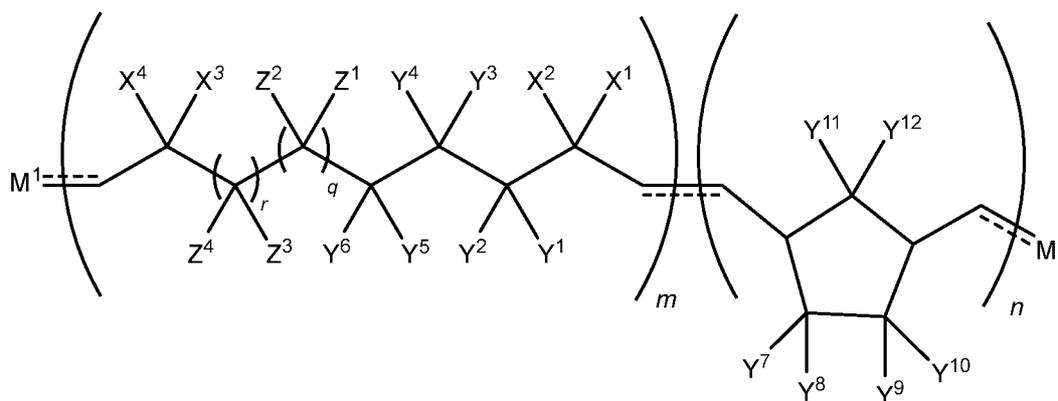
защитную группу, или где R^3 и R^4 связаны с образованием циклического фрагмента, или где один из R^3 и R^4 связан с одним из R^1 и R^2 с образованием циклического фрагмента;

где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2;

где n и m - натуральные числа, и

при этом мономерные звенья соединены головой к хвосту.

23. Полимер Формулы X:



(Формула X)

где (---) обозначает необязательную двойную связь;

где каждый из M^1 и M^2 независимо представляет собой -ОН, замещенный или незамещенный C_{1-15} алкил, замещенный или незамещенный ароматический цикл, замещенный или незамещенный гетероцикл или функциональную концевую группу, подходящую для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла;

где каждый X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляет собой H или CH_3 ;

где каждый Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Y^7 , Y^8 , Y^9 , Y^{10} , Y^{11} , Y^{12} , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, $-C(=O)R'$ или $-C(OR')R''$, и где по меньшей мере один из Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$;

где каждый из R' и R'' независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

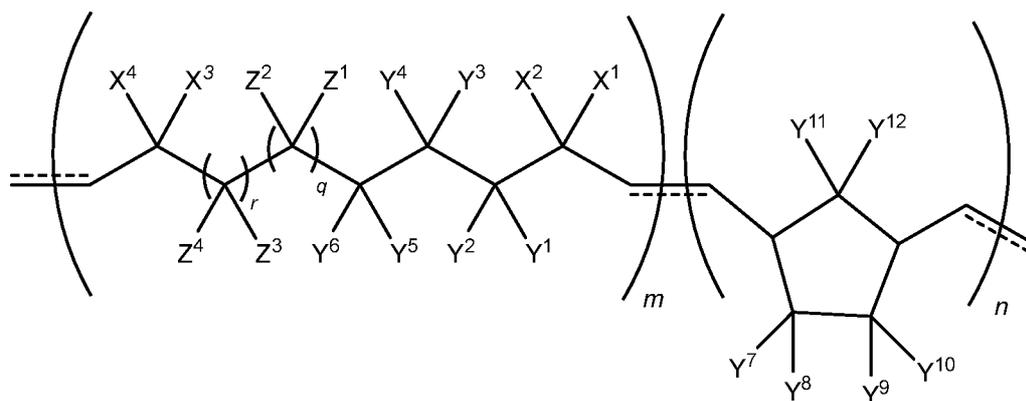
где каждый из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу, или где R^3 и R^4 связаны с образованием циклического фрагмента, или где один из R^3 и R^4 связан с одним из R^1 и R^2 с образованием циклического фрагмента;

где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2;

где n и m - натуральные числа, и

при этом мономерные звенья соединены головой к голове, головой к хвосту, хвостом к хвосту или с помощью любой комбинации указанного.

24. Полимер, содержащий олигомер Формулы XI:



(Формула XI)

где (---) обозначает необязательную двойную связь;

где каждый X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляет собой H или CH_3 ;

где каждый Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Y^7 , Y^8 , Y^9 , Y^{10} , Y^{11} , Y^{12} , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, $-C(=O)R'$ или $-C(OR')R''$, и где по меньшей мере один из Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 и Z^4 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$;

где каждый из R' и R'' независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

где каждый из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 независимо представляет собой H, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу, или где R^3 и R^4 связаны с образованием циклического фрагмента, или где один из R^3 и R^4 связан с одним из R^1 и R^2 с образованием циклического фрагмента;

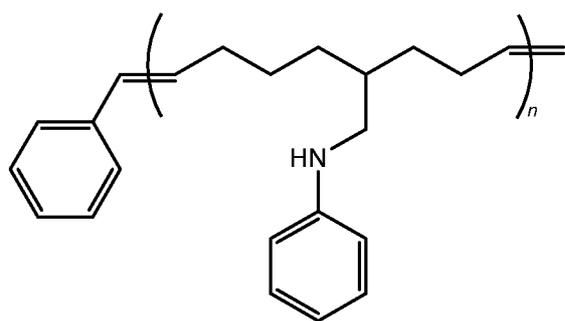
где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2;

где n и m - натуральные числа, и

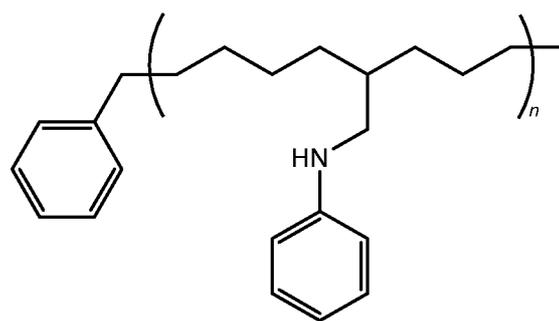
при этом мономерные звенья соединены головой к голове, головой к хвосту, хвостом к хвосту или с помощью любой комбинации указанного.

25. Полимер по п. 23 или п. 24, где мономерные звенья соединены головой к голове.
26. Полимер по любому из пп. 20-25, где каждый из X^1 , X^2 , X^3 и X^4 представляет собой H.
27. Полимер по любому из пп. 20-25, в котором только один из X^1 , X^2 , X^3 и X^4 представляет собой CH_3 .
28. Полимер по любому из пп. 20-25, где каждый из X^1 и X^3 представляет собой H, и каждый из X^2 и X^4 представляет собой CH_3 .
29. Полимер по любому из пп. 20-28, в котором по меньшей мере один из R^1 и R^2 представляет собой H.
30. Полимер по любому из пп. 20-29, где по меньшей мере один из R^3 и R^4 представляет собой H.
31. Полимер по любому из пп. 20-30, где, когда Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 или Z^4 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$, по меньшей мере один кольцевой атом углерода, смежный с кольцевым атомом углерода, замещенным $-CR^1R^2-NR^3R^4$, замещен двумя атомами H.
32. Полимер по любому из пп. 20-31, где, когда Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 или Z^4 представляет собой $-CR^1R^2-NR^3R^4$, кольцевой атом углерода, замещенный $-CR^1R^2-NR^3R^4$, дополнительно замещен атомом водорода.

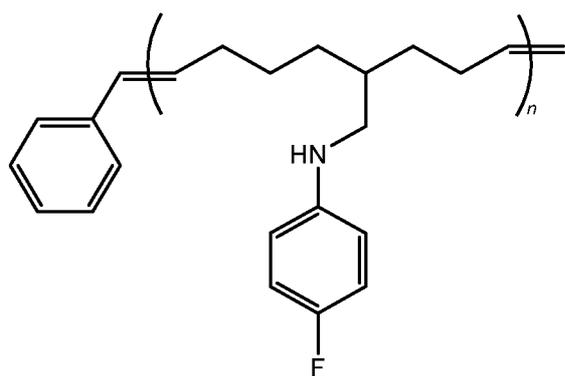
33. Полученный блок-сополимер, включающий: аминифункционализированное соединение, как определено в любом из пп. 9-19; и полимер, образованный радикальной или анионной полимеризацией, для которого функциональные концевые группы M1 и M2 аминифункционализированного соединения служат точкой инициирования.
34. Полученный блок-сополимер, включающий: аминифункционализированное соединение, как определено в любом из пп. 9-19; и по меньшей мере один дополнительный полимер.
35. Блок-сополимер, полученный из аминифункционализированного соединения, как определено в любом из пп. 9-19; и по меньшей мере одного дополнительного гидроаминоалкилированного циклоалкана.
36. Блок-полимер по п. 35, в котором указанный по меньшей мере один дополнительный полимер включает ариламинзамещенный норборнен.
37. Гребнеобразный сополимер, включающий полимер, как определено в любом из пп. 1-8 и 20-33, и полимерные боковые ответвления или щетинки, причем по меньшей мере один из X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 , R' , R'' , R^1 , R^2 , R^3 и R^4 служит точкой инициирования для последующего синтеза полимерных боковых ответвлений или щетинок.
38. Полимер по любому из пп. 1-8 и 20-37, который обладает свойствами самовосстановления.
39. Полимер по любому из пп. 1-8 и 20-37, который обладает адгезивными свойствами.
40. Полимер по любому из пп. 1-8 и 20-37, который обладает противомикробной активностью.
41. Аминифункционализированный полиалкен или полиалкан, включающий:



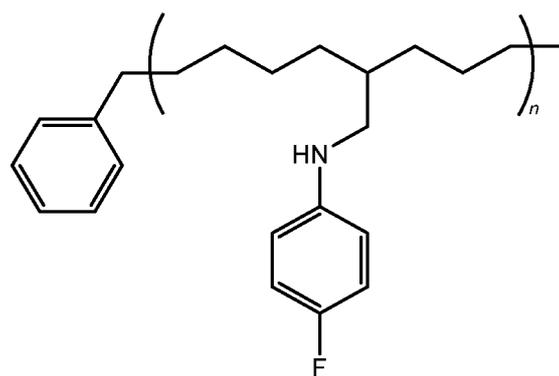
;



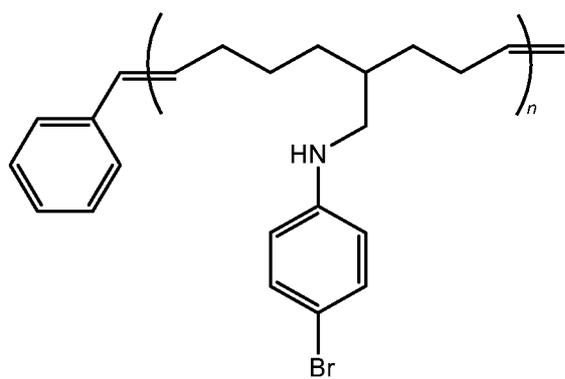
;



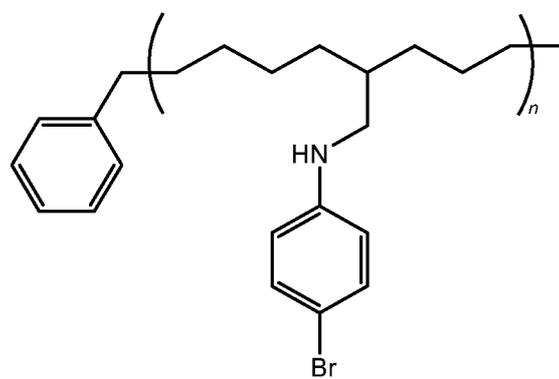
;



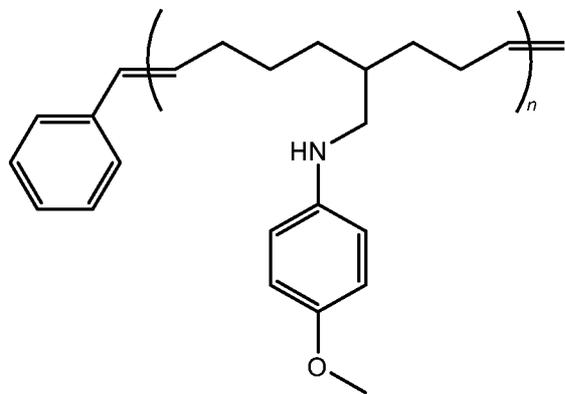
;



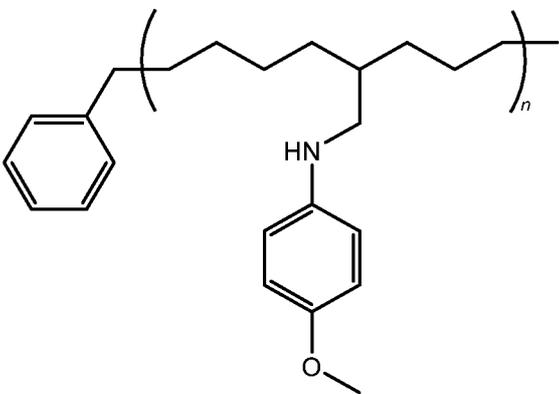
;



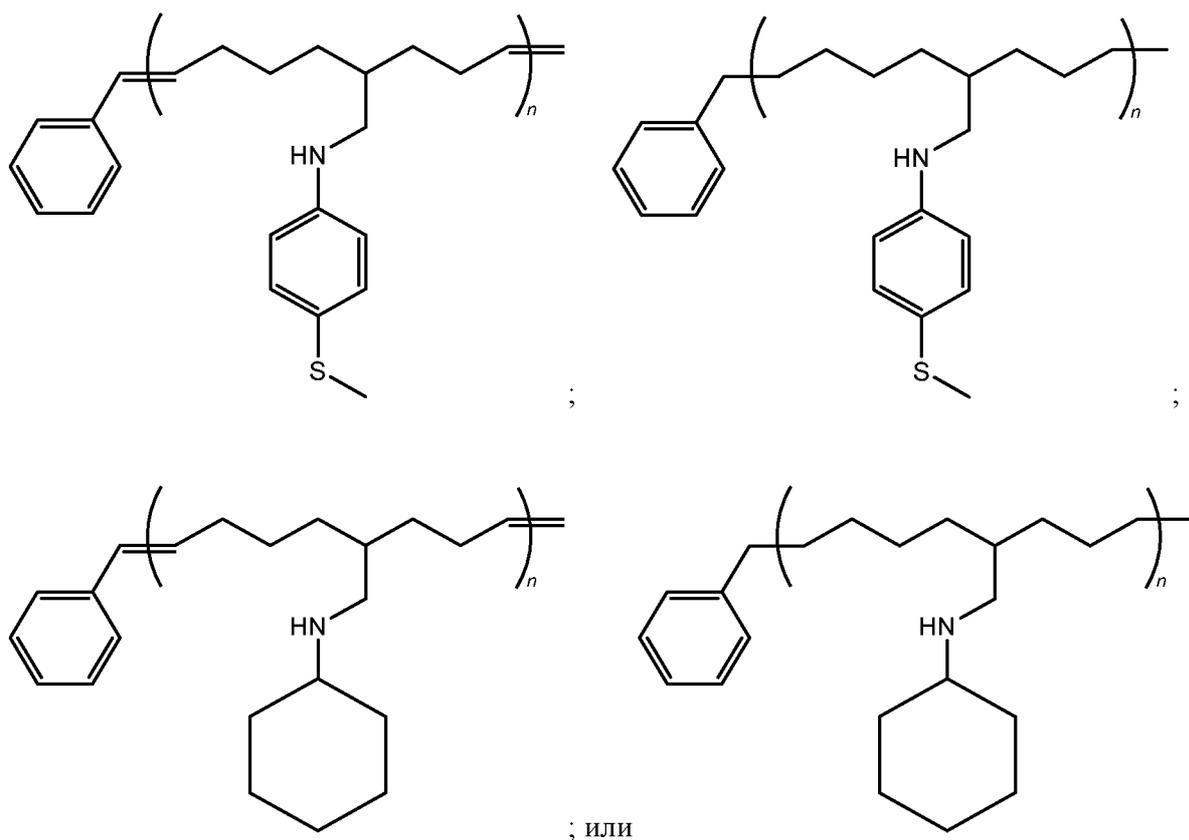
;



;



;



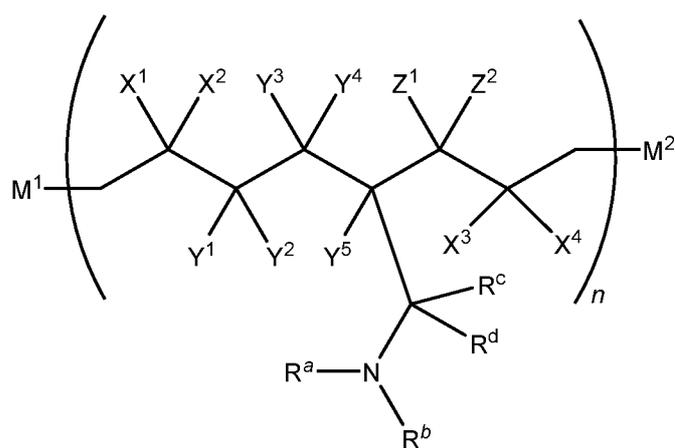
где n - натуральное число больше 1.

42. Аминофункционализированный полиалкен или полиалкан по п. 41, который обладает свойствами самовосстановления.

43. Аминофункционализированный полиалкен или полиалкан по п. 41 или п. 42, который обладает адгезивными свойствами.

44. Аминофункционализированный полиалкен или полиалкан по пп. 41, 42 или 43, который обладает противомикробной активностью.

45. Полиалкан Формулы 5:



(Формула 5);

где каждый из M^1 и M^2 независимо представляет собой -ОН, замещенный или незамещенный C_{1-15} алкил, замещенный или незамещенный ароматический цикл, замещенный или незамещенный гетероцикл или функциональную концевую группу, подходящую для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла;

где каждый из X^1 , X^2 , X^3 и X^4 независимо представляет собой Н или CH_3 ;

где каждый из Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Z^1 и Z^2 независимо представляет собой Н, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл, совместимую с амином защитную группу, $-C(=O)R'$ или $-C(OR')R''$;

где каждый из R' и R'' независимо представляет собой Н, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу;

где каждый из R^a , R^b , R^c и R^d независимо представляет собой Н, замещенный или незамещенный линейный или циклический алкил или алкенил, замещенный или незамещенный арил, замещенный или незамещенный гетероцикл или совместимую с амином защитную группу, или где R^b и R^a связаны с образованием циклического фрагмента, или где один из R^a и R^b связан с одним из R^c и R^d с образованием циклического фрагмента;

где $r = 0$ или 1, и $q = 0$ или 1, причем $r + q = 0, 1$ или 2;

где n - натуральное число больше 1; и

при этом мономерные звенья соединены головой к голове, головой к хвосту, хвостом к хвосту или с помощью любой комбинации указанного.

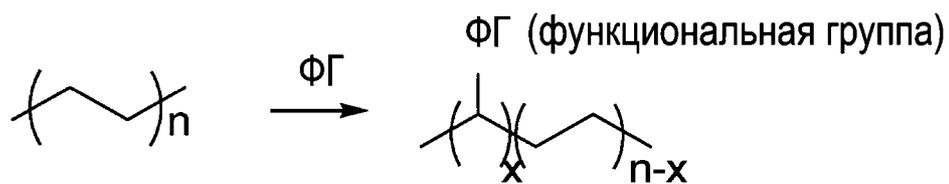
46. Полиалкан по п. 45, в котором каждый из X^1 , X^2 , X^3 и X^4 представляет собой Н.

47. Полиалкан по п. 45, в котором только один из X^1 , X^2 , X^3 и X^4 представляет собой CH_3 .
48. Полиалкан по п. 45, в котором каждый из X^1 и X^3 представляет собой H , и каждый из X^2 и X^4 представляет собой CH_3 .
49. Полиалкан по любому из пп. 45-48, где по меньшей мере один из R^1 и R^2 представляет собой H .
50. Полиалкан по любому из пп. 45-49, где по меньшей мере один из R^3 и R^4 представляет собой H .
51. Полимер по любому из пп. 45-50, где один из R^b и R^a представляет собой H .
52. Полимер по любому из пп. 45-51, который обладает свойствами самовосстановления.
53. Полимер по любому из пп. 45-52, который обладает адгезивными свойствами.
54. Полимер по любому из пп. 45-53, который обладает противомикробной активностью.
55. Применение аминифункционализованного полиалкена или полиалкана, как определено в п. 41, в качестве противомикробного агента.
56. Применение полимера, как определено в любом из пп. 1-8 и 20-37 в качестве противомикробного агента.
57. Применение аминифункционализованного соединения, как определено в любом из пп. 9-19, в качестве противомикробного агента.
58. Применение аминифункционализованного полиалкена или полиалкана, как определено в п. 41, для уменьшения засорения.

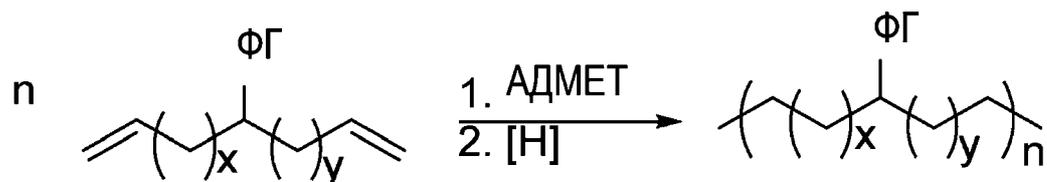
59. Применение полимера, как определено в любом из пп. 1-8 и 20-37, для уменьшения засорения.
60. Применение аминифункционализированного соединения, как определено в любом из пп. 9-19, для уменьшения засорения.
61. Применение по пп. 58, 59 или 60, где засорение включает биообрастание.
62. Применение аминифункционализированного полиалкена или полиалкана, как определено в п. 41, в качестве адгезивного агента.
63. Применение полимера, как определено в любом из пп. 1-8 и 20-37, в качестве адгезивного агента.
64. Применение аминифункционализированного соединения, как определено в любом из пп. 9-19, в качестве адгезивного агента.
65. Применение по пп. 62, 63 или 64, где адгезивный агент предназначен для приклеивания к субстрату.
66. Применение по п. 65, в котором субстрат является тефлоновым, стеклянным или металлическим.
67. Применение аминифункционализированного полиалкена или полиалкана, как определено в п. 41, в качестве покрытия, агента совместимости, стабилизатора, акцептора металлов, мембраны, прокладки, антикоагулянта, агента доставки лекарственного средства или агента-акцептора.
68. Применение полимера, как определено в любом из пп. 1-8 и 20-37, в качестве покрытия, агента, улучшающего совместимость, стабилизатора, акцептора металлов, мембраны, прокладки, антикоагулянта, агента доставки лекарственного средства или агента-акцептора.

69. Применение аминифункционализованного соединения, как определено в любом из пп. 9-19, в качестве покрытия, агента совместимости, стабилизатора, акцептора металлов, мембраны, прокладки, антикоагулянта, агента доставки лекарственного средства или агента-акцептора.
70. Применение по пп. 67, 68 или 69, где агент-акцептор предназначен для связывания загрязнителей в процессе ремедиации морской среды.
71. Применение по п. 70, в котором загрязнители включают масло, частицы пластика или их комбинацию.
72. Применение по пп. 67, 68 или 69, где мембрана представляет собой электролитную мембрану или фильтрующую мембрану для очистки воды.
73. Субстрат, покрытый аминифункционализированным полиалкеном или полиалканом, как определено в п. 41.
74. Субстрат, покрытый аминифункционализированным соединением, как определено в любом из пп. 9-19.
75. Субстрат, покрытый полимером, как определено в любом из пп. 1-8 и 20-37.
76. Субстрат по пп. 73, 74 или 75, который уменьшает биообрастание.

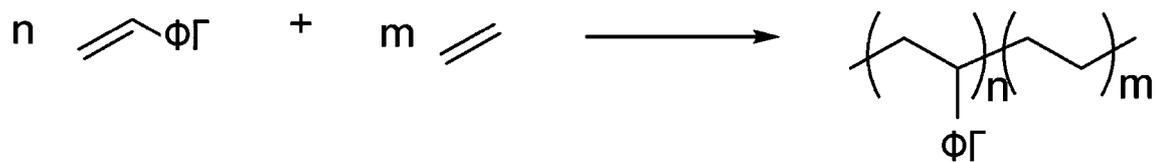
Модификация после полимеризации



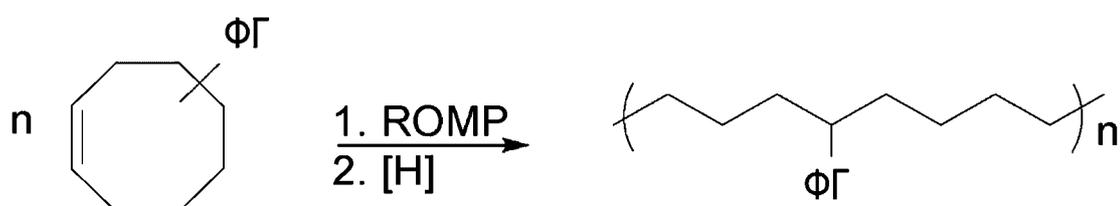
АДМЕТ (метатезис ациклических диенов) после гидрирования



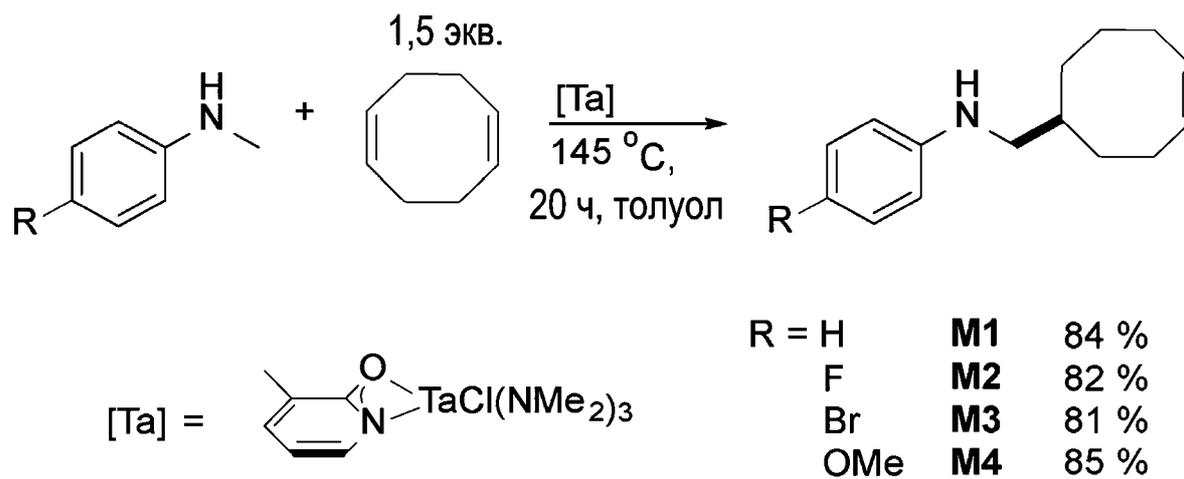
Радикальная/каталитическая сополимеризация



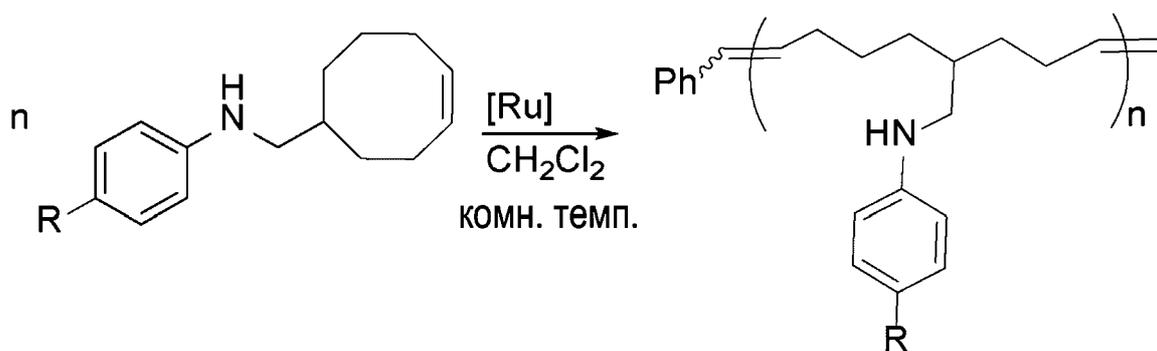
ROMP после гидрирования



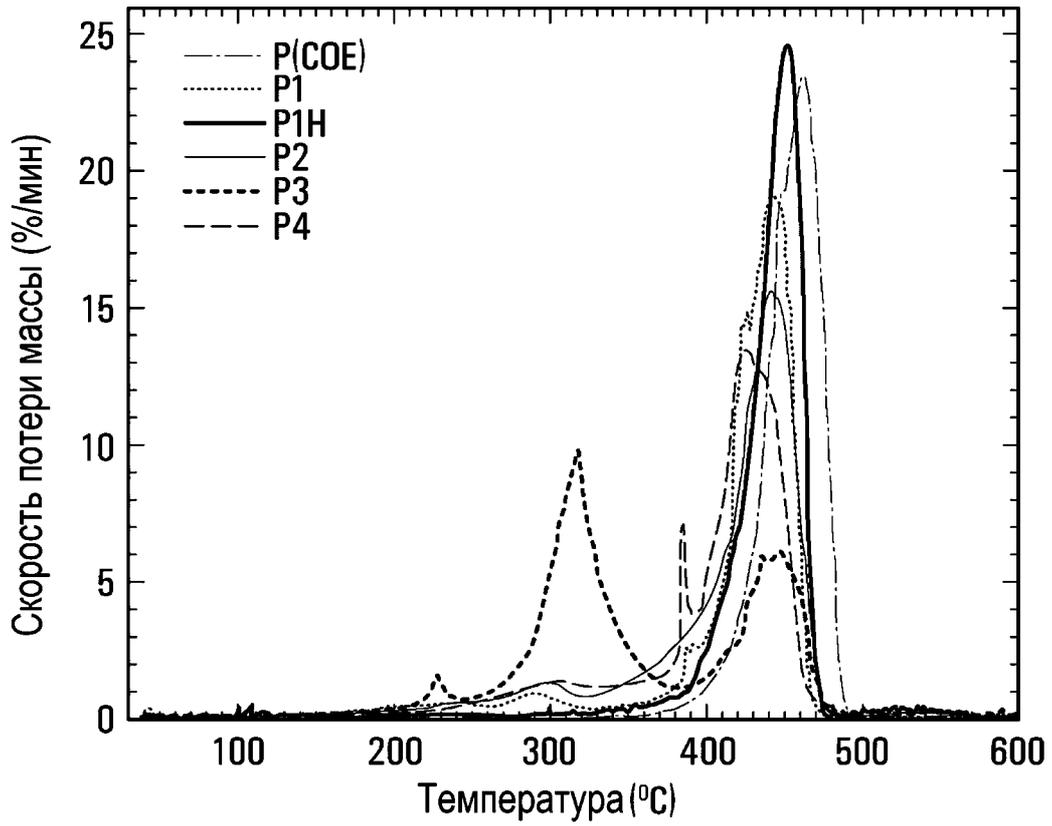
Фиг. 1



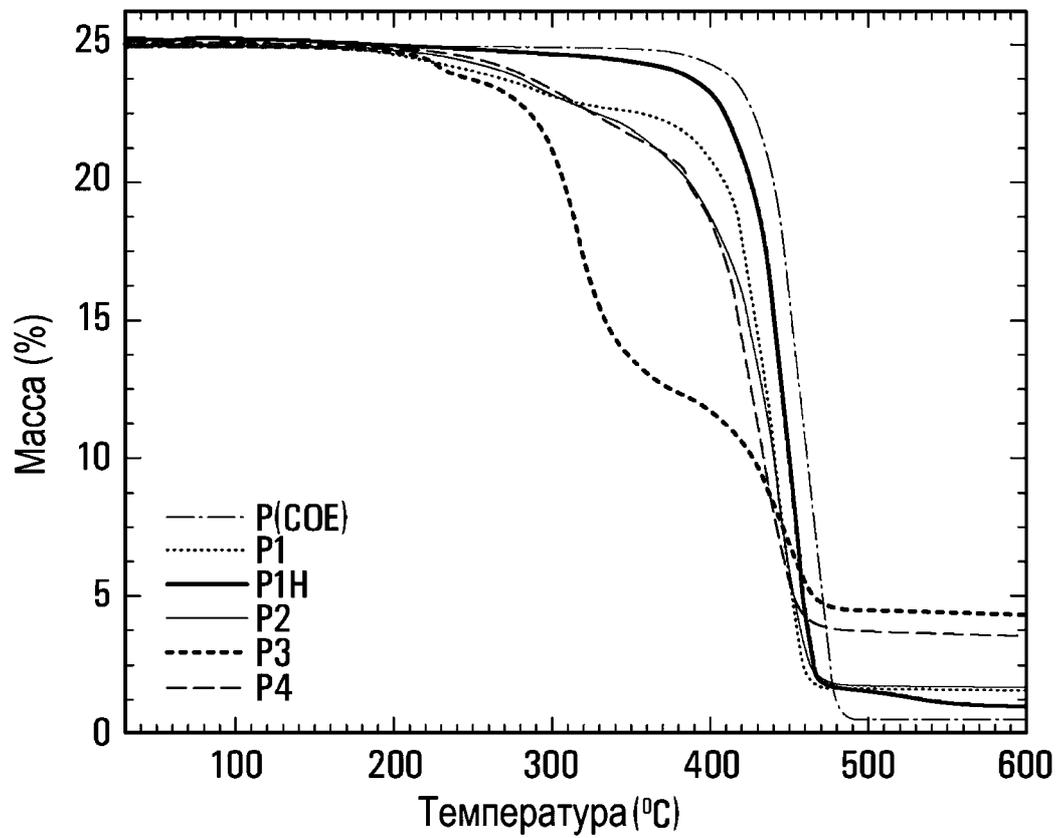
Фиг. 2



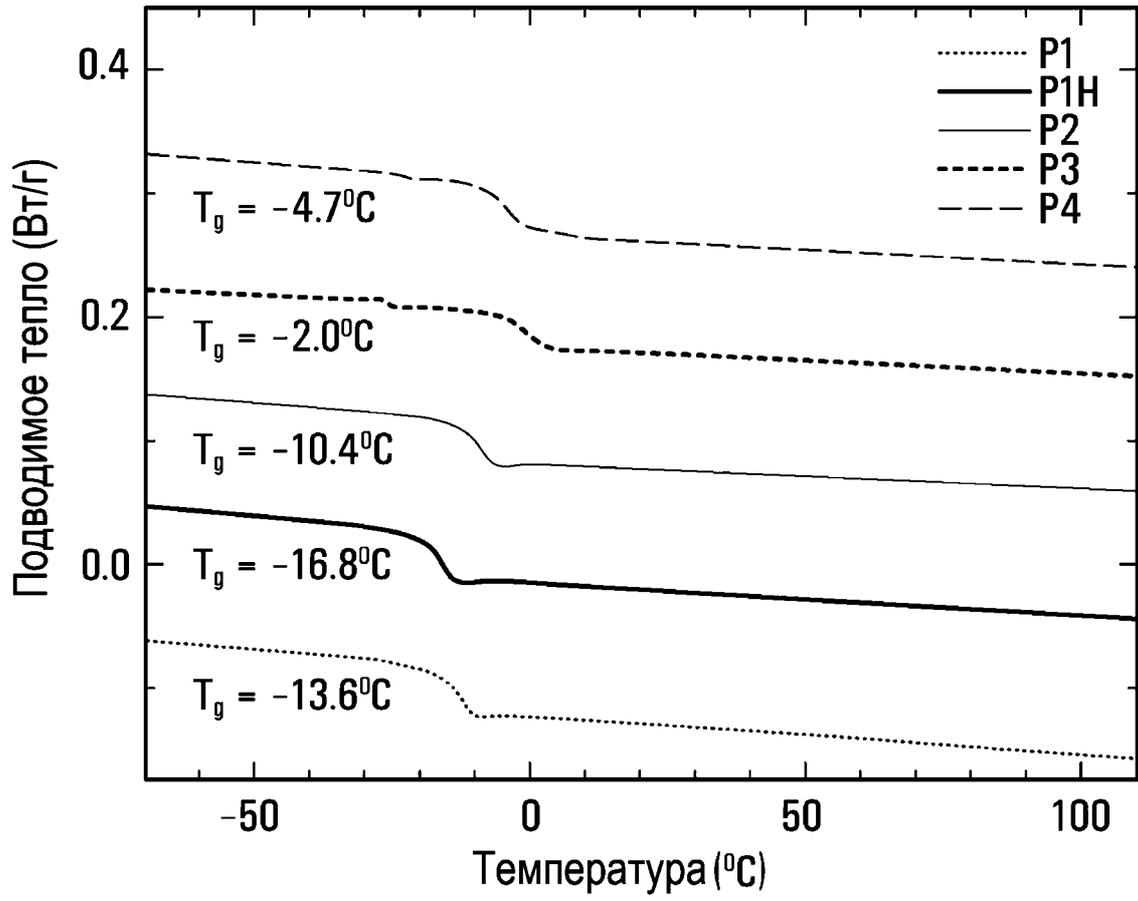
Фиг. 3



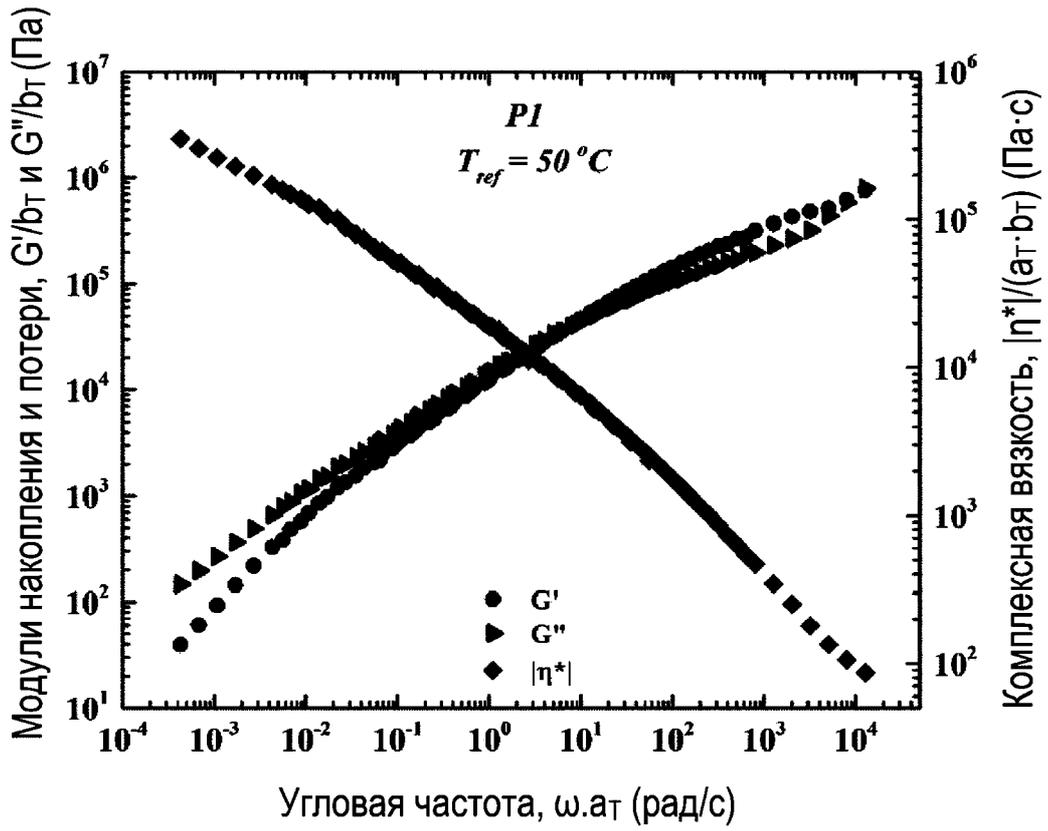
Фиг. 4А



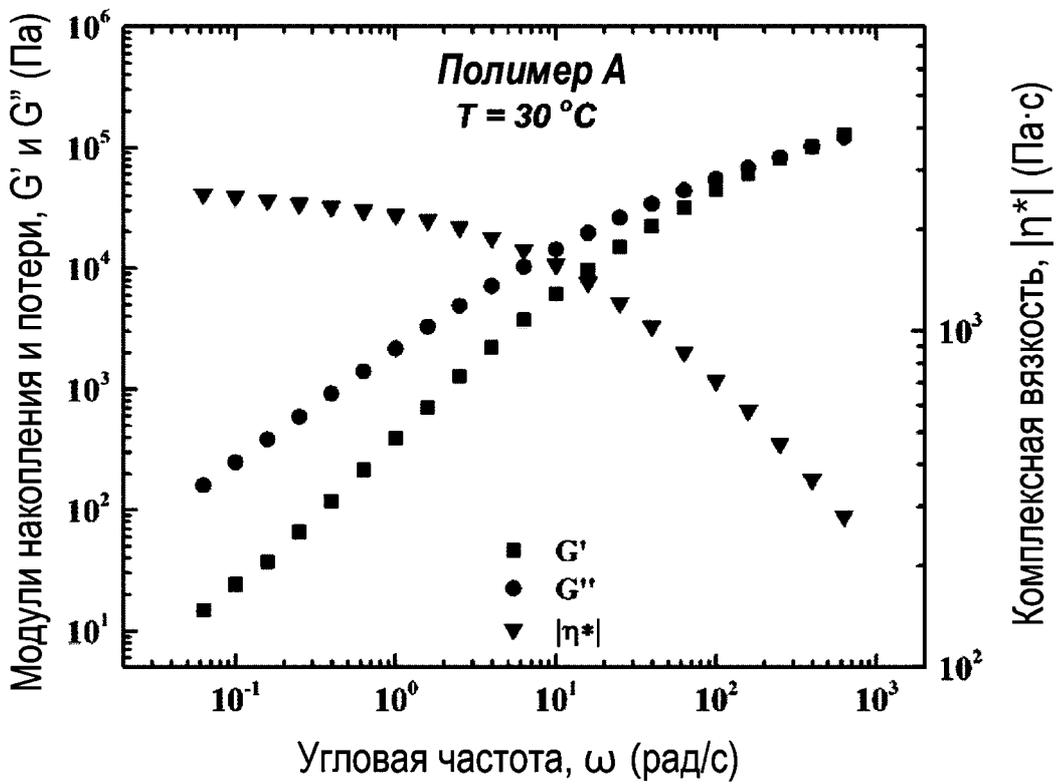
Фиг. 4В



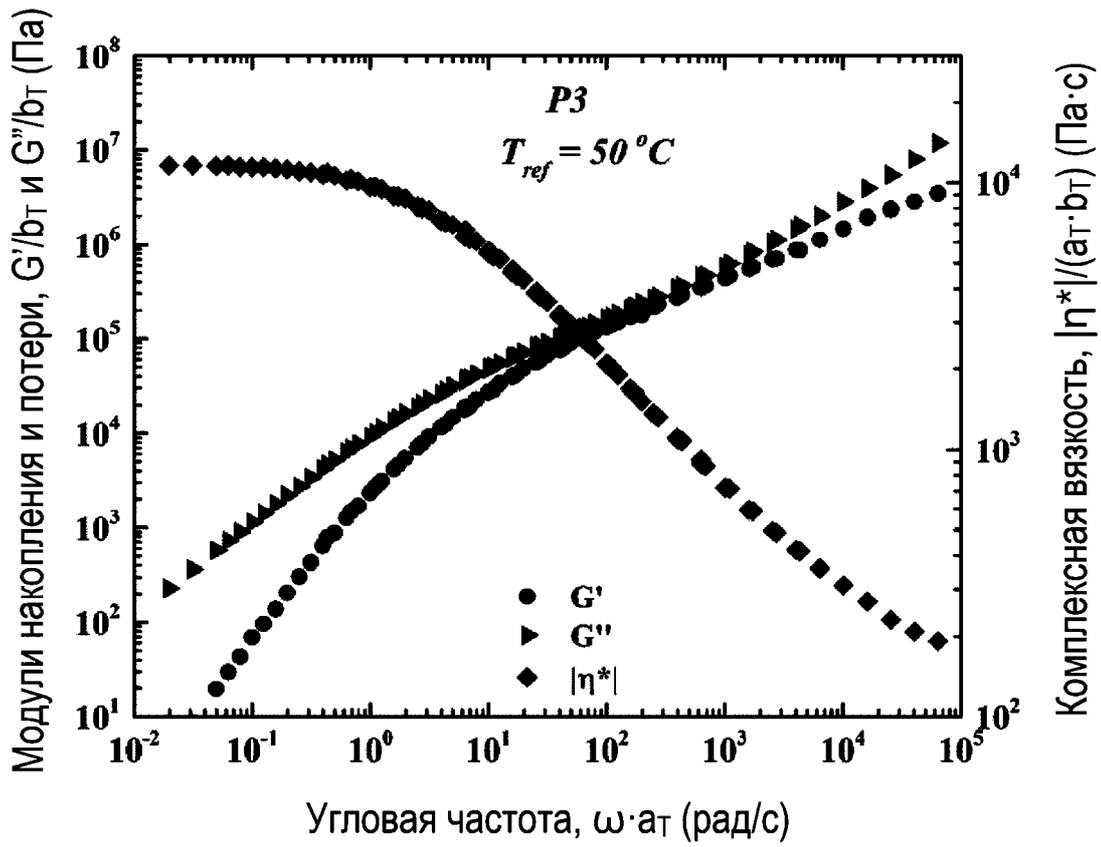
Фиг. 5



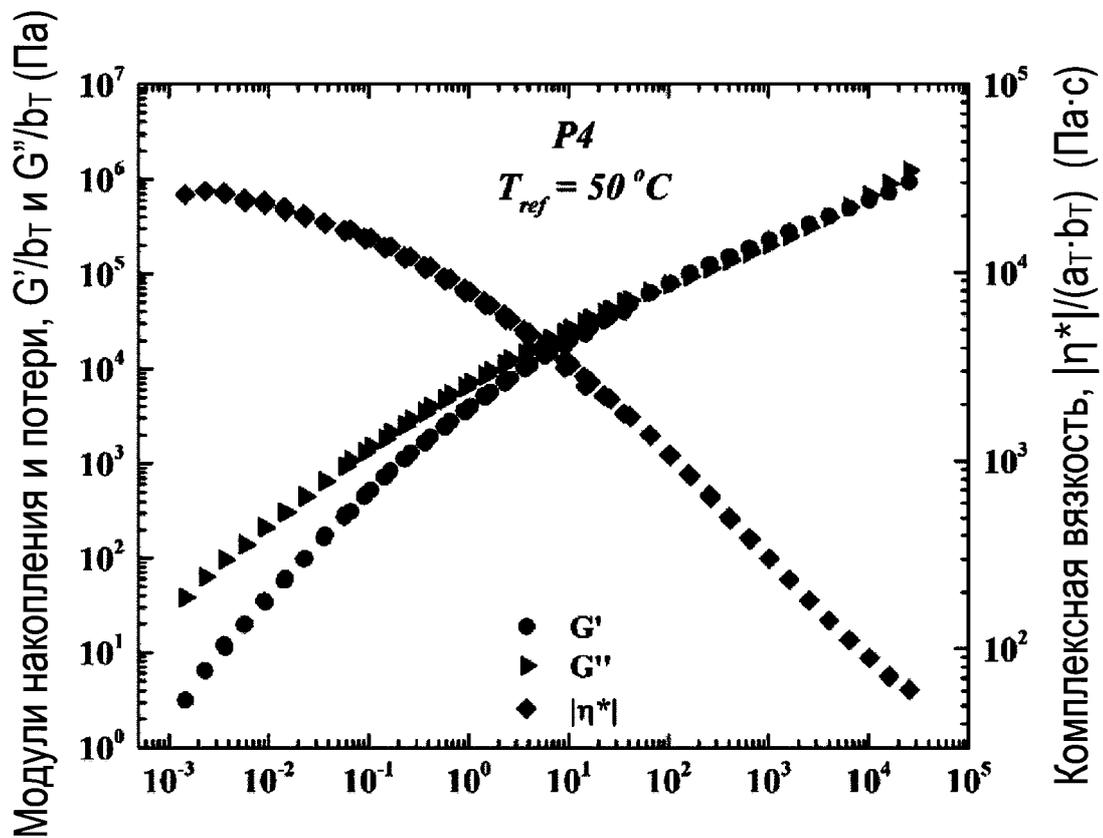
Фиг. 6А



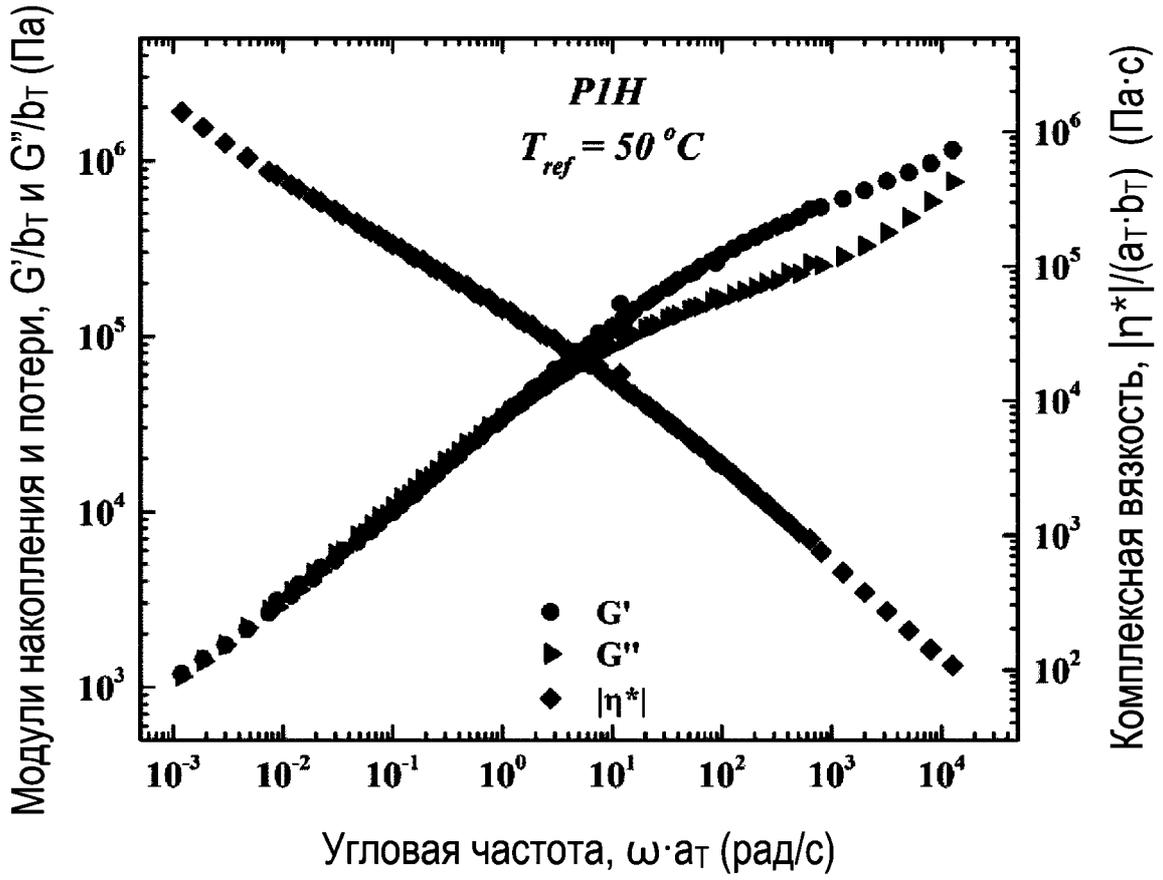
Фиг. 6В



Фиг. 6С

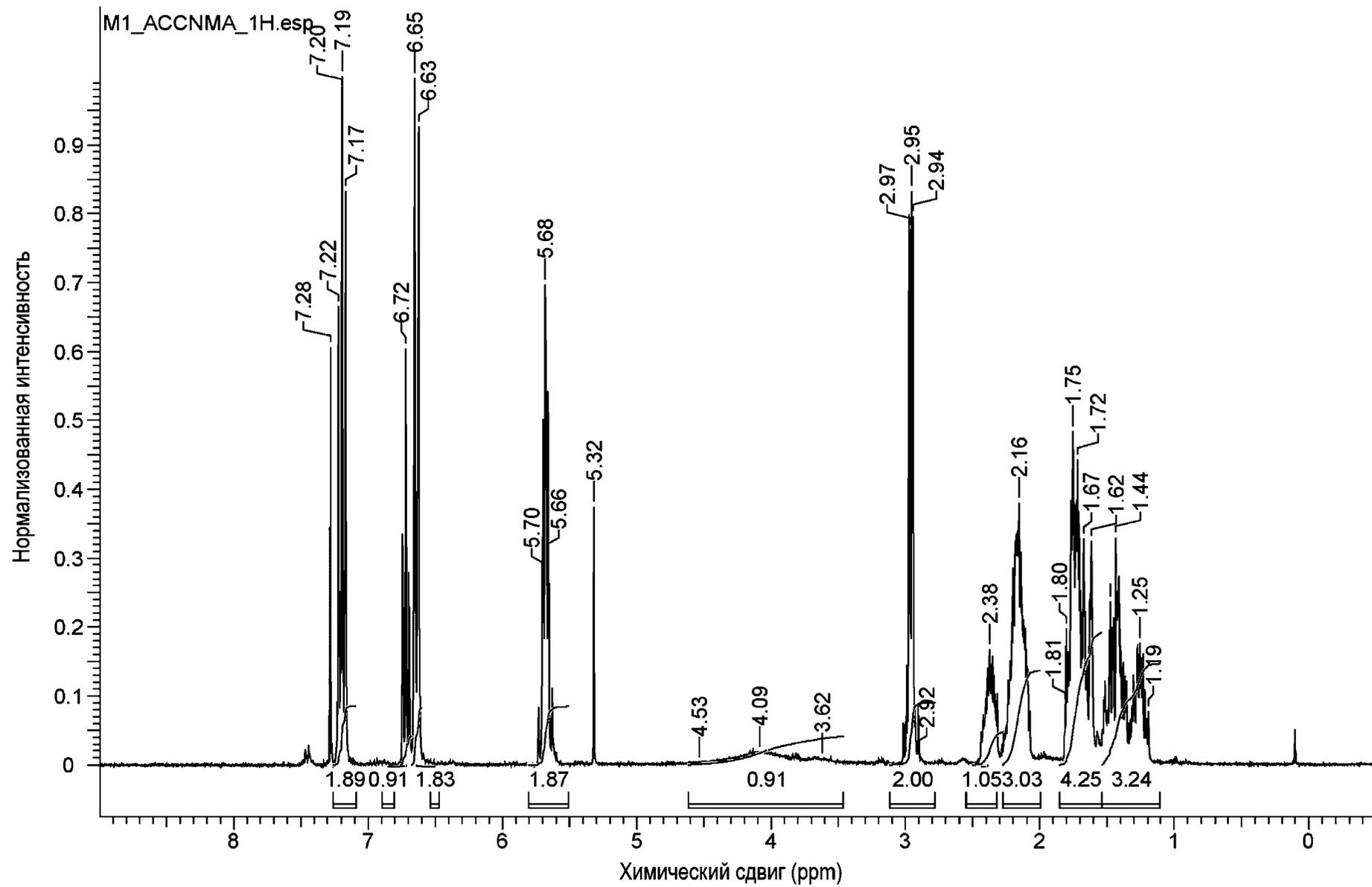


Фиг. 6D

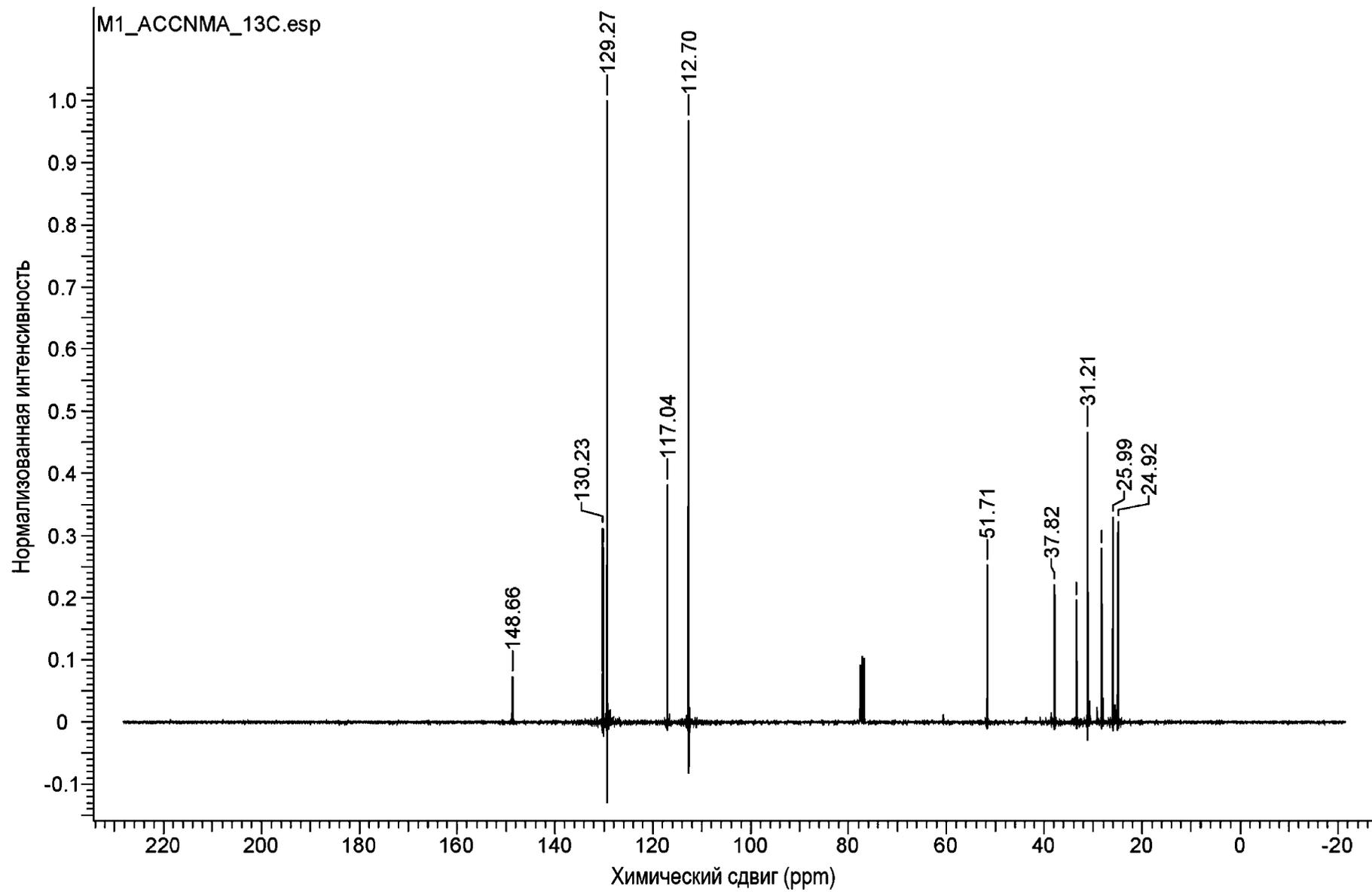


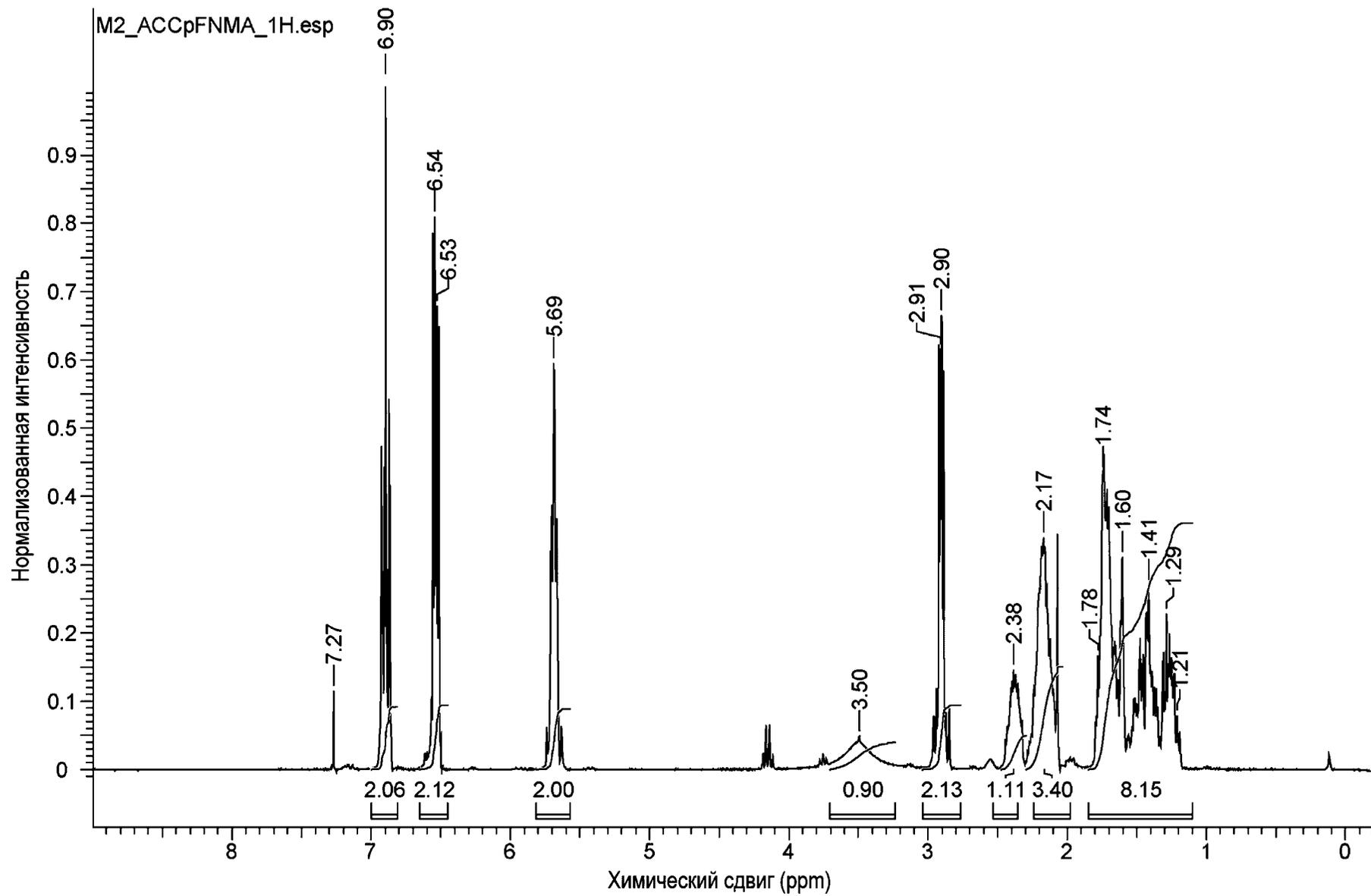
Фиг. 6Е

VL лиФ

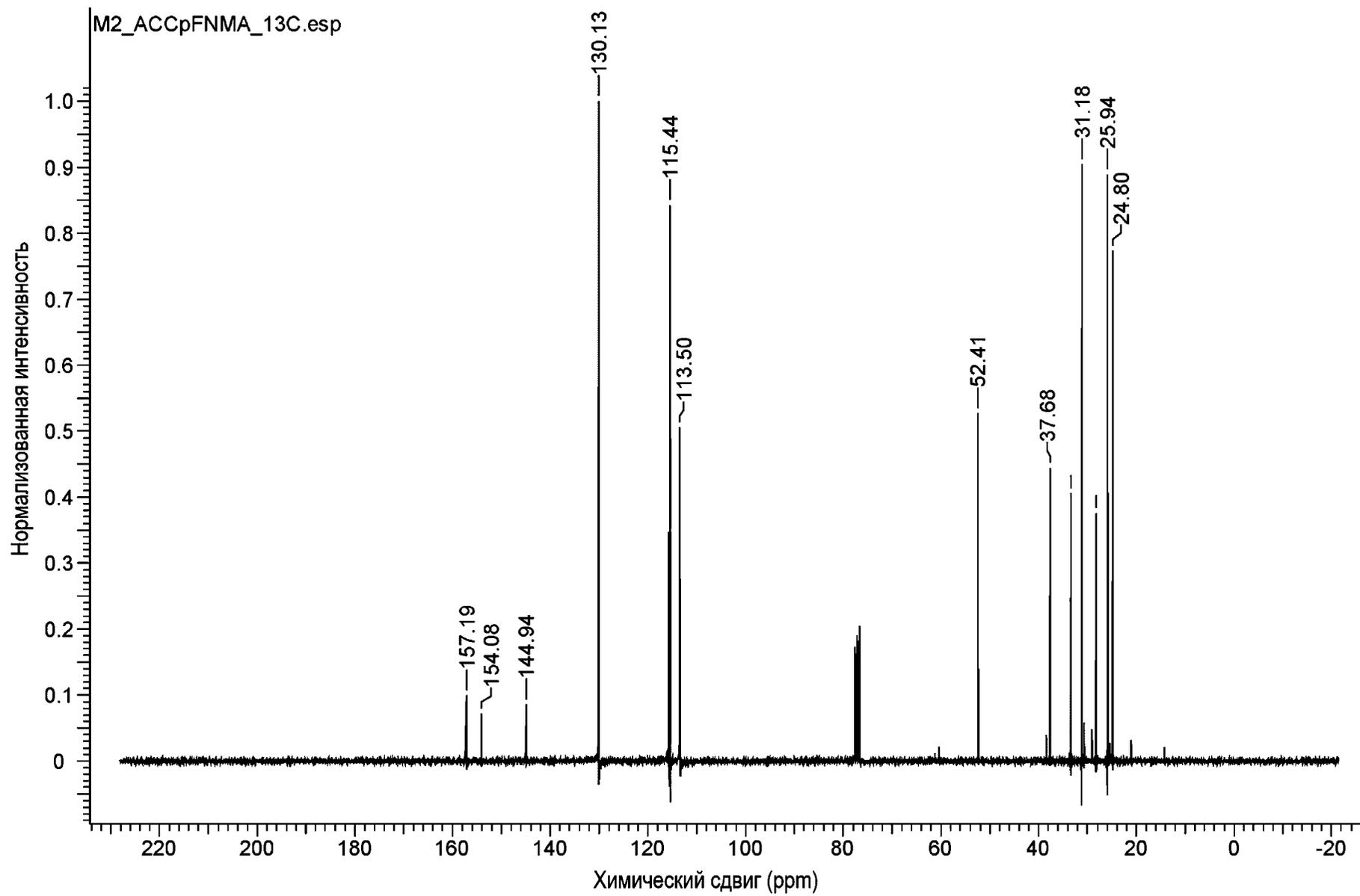


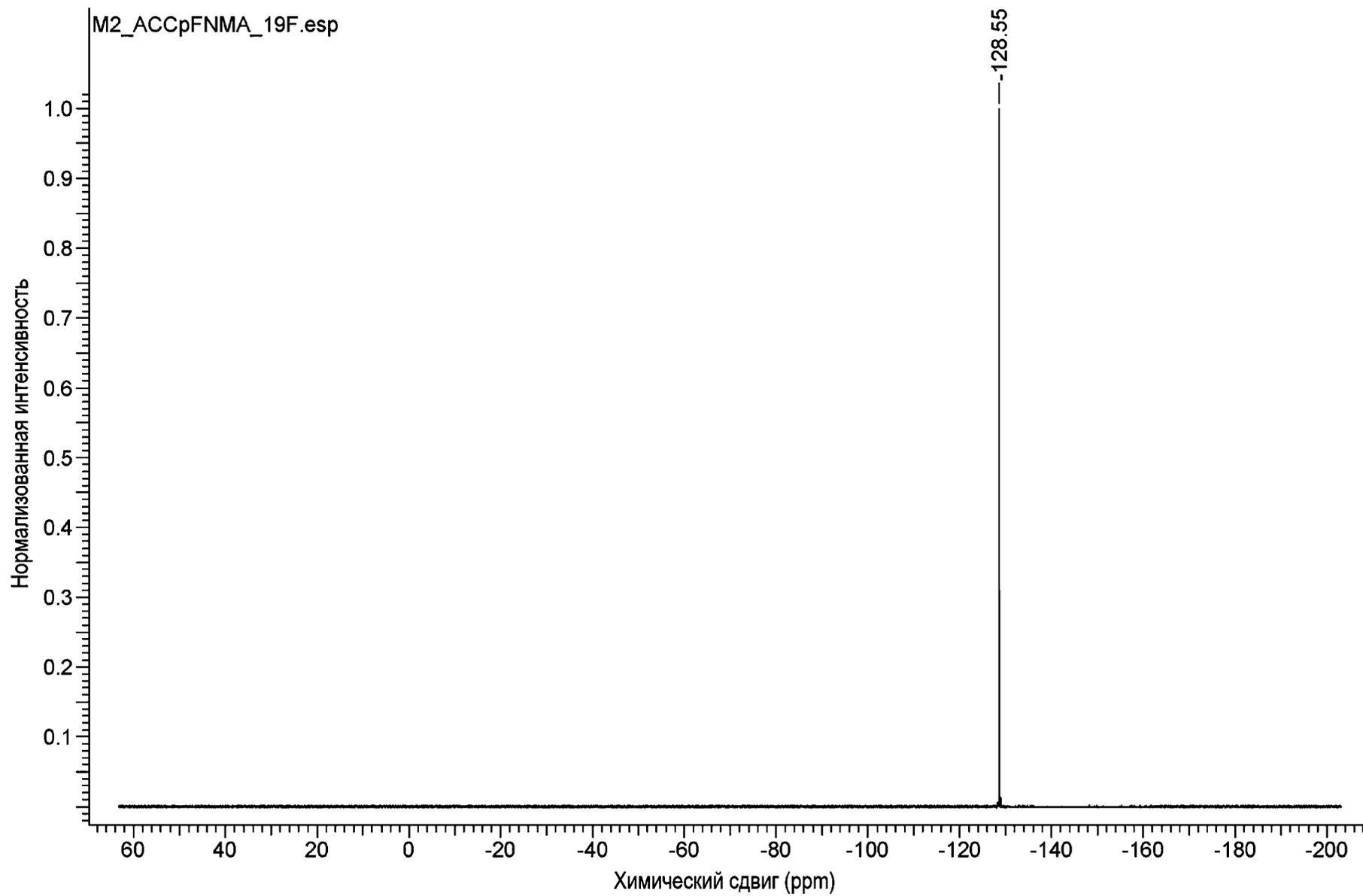
Фиг. 7B



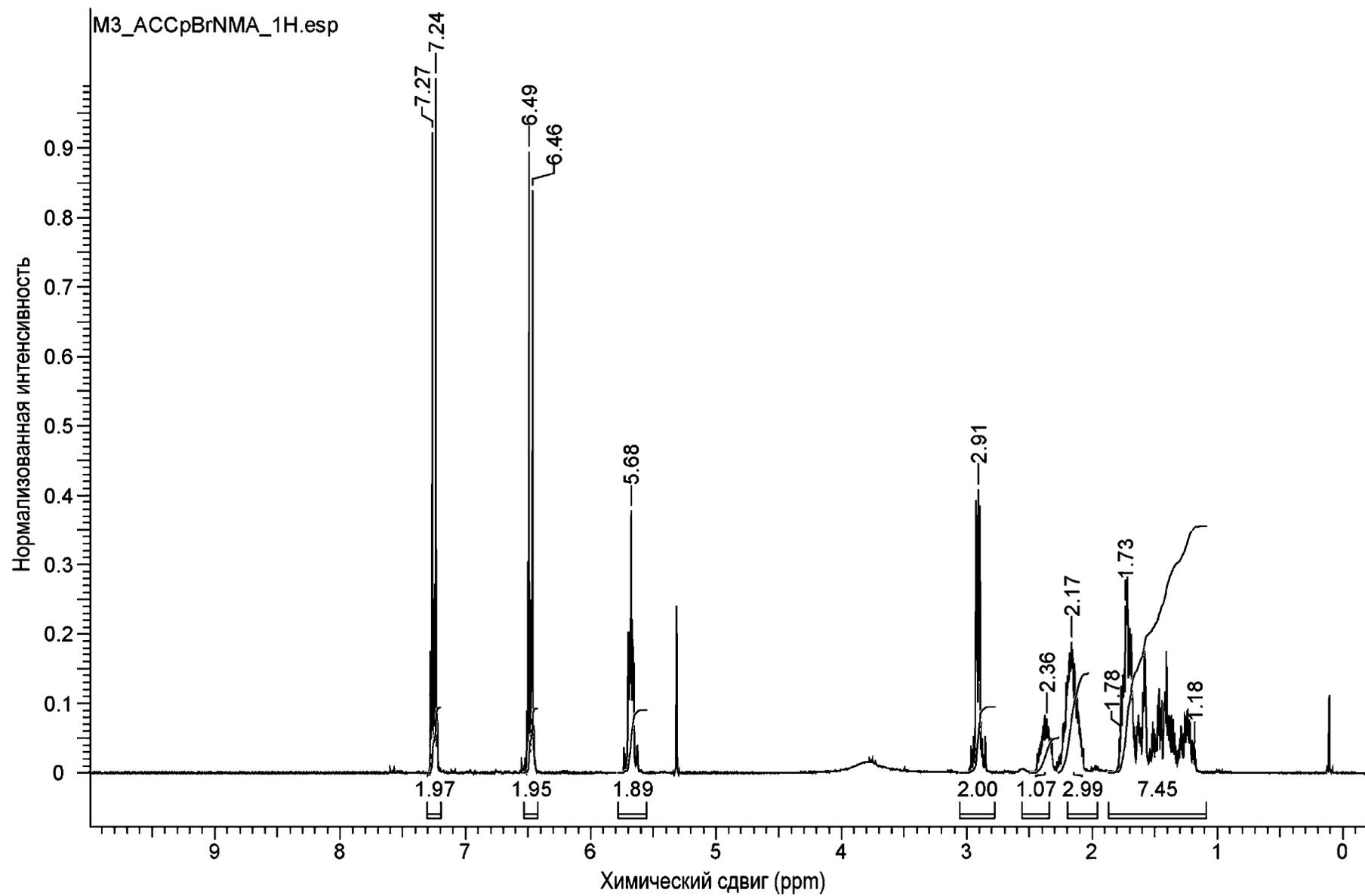


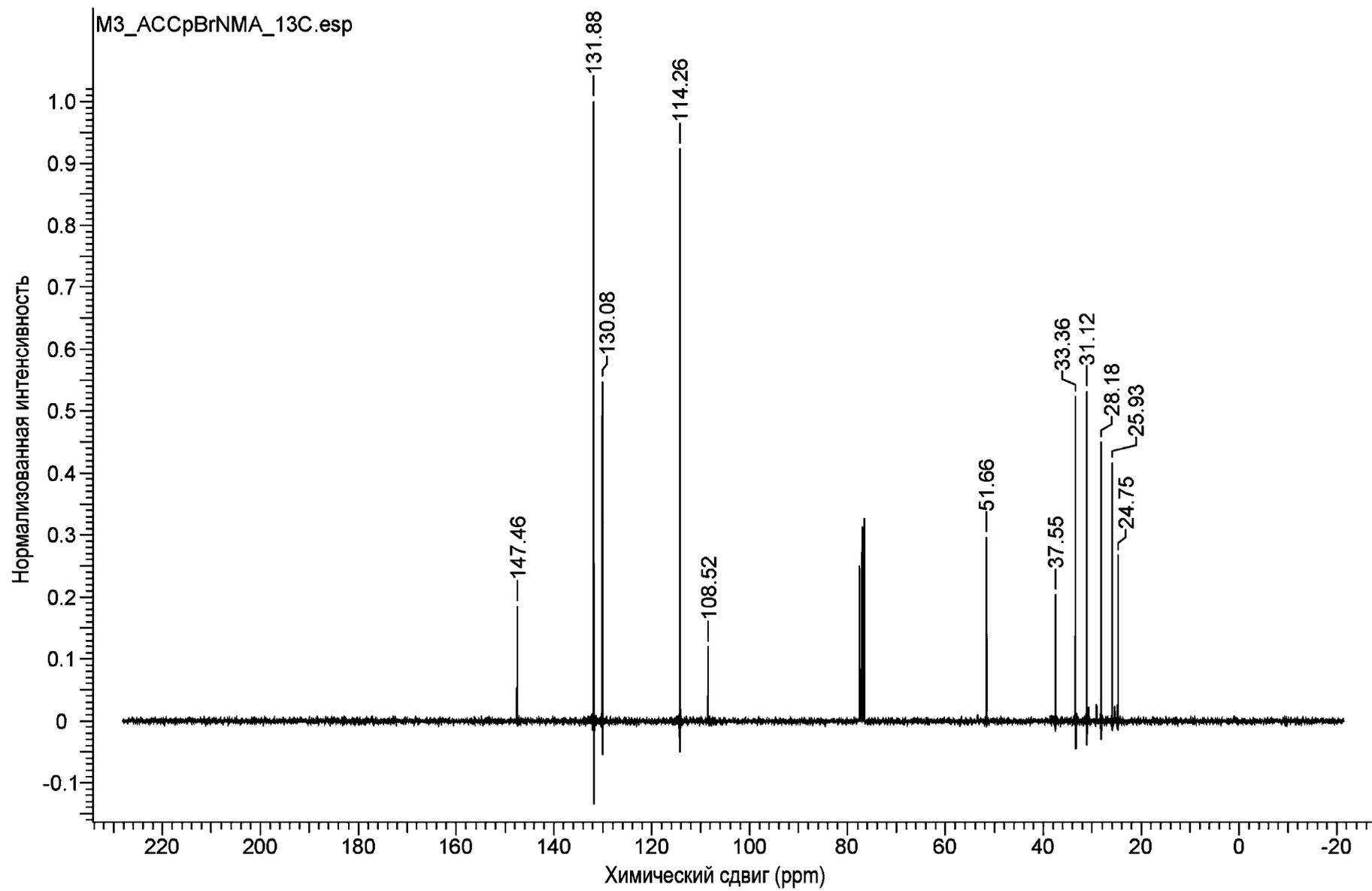
Фиг. 8B



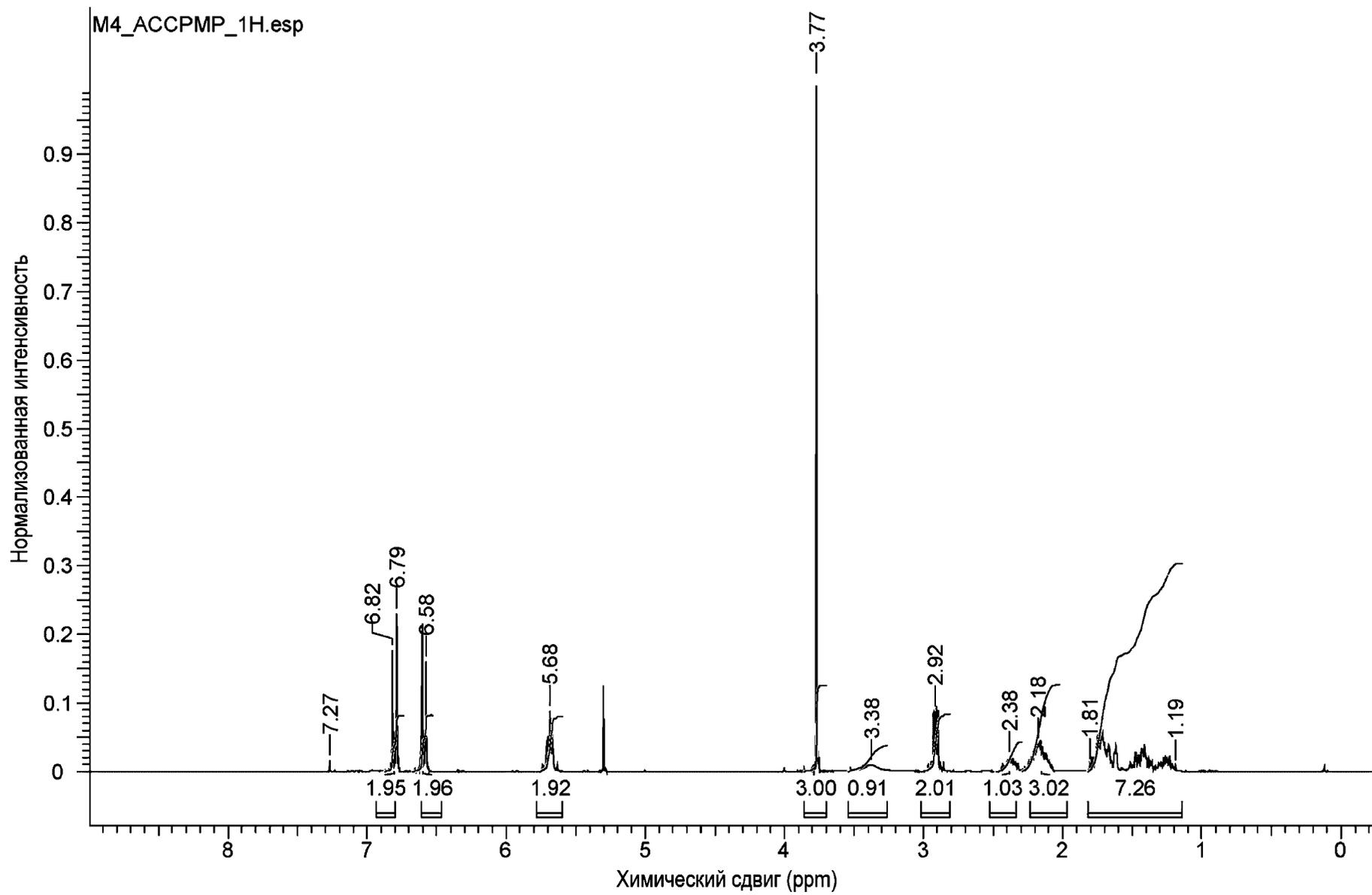


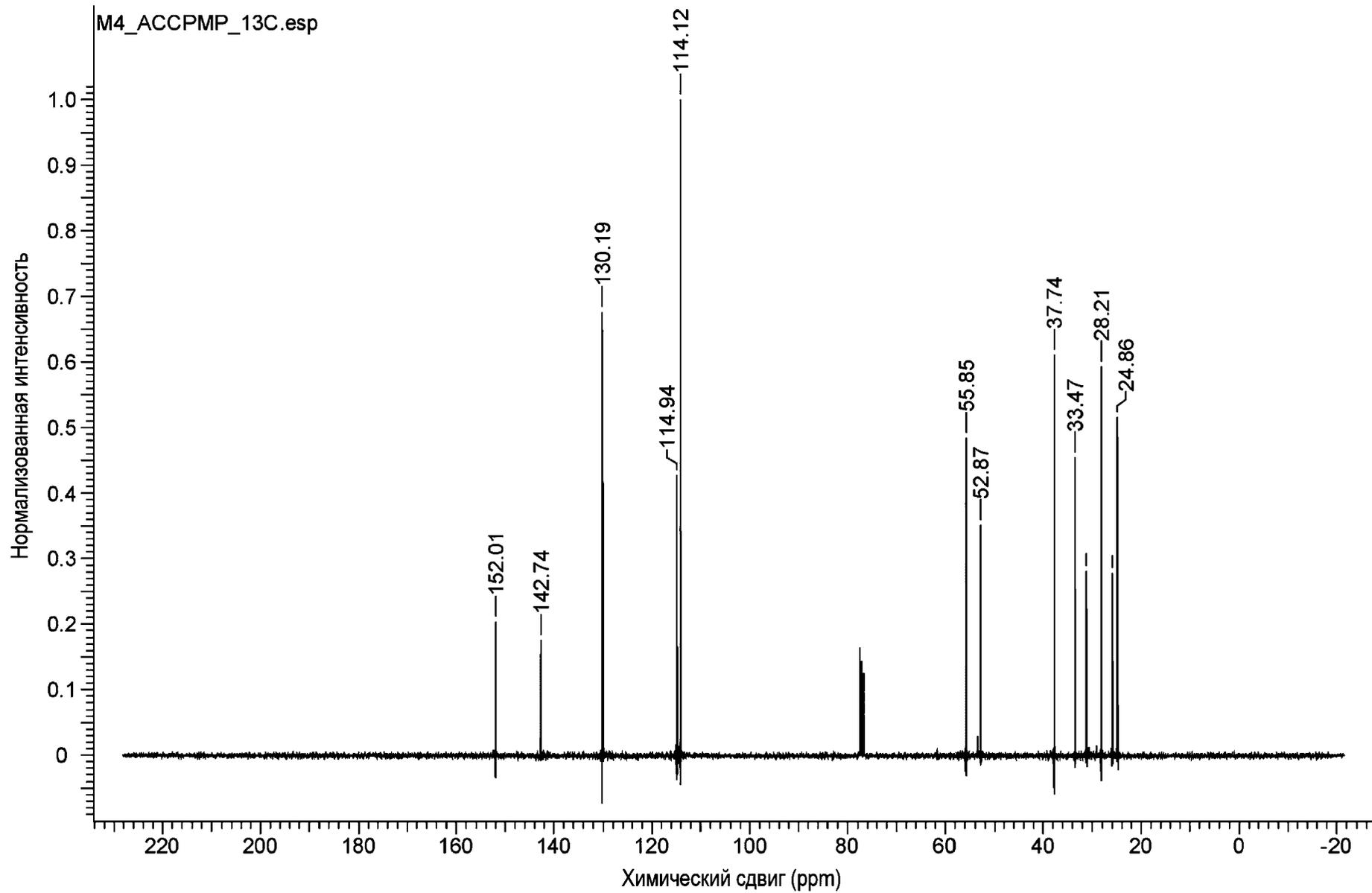
Фиг. 9А

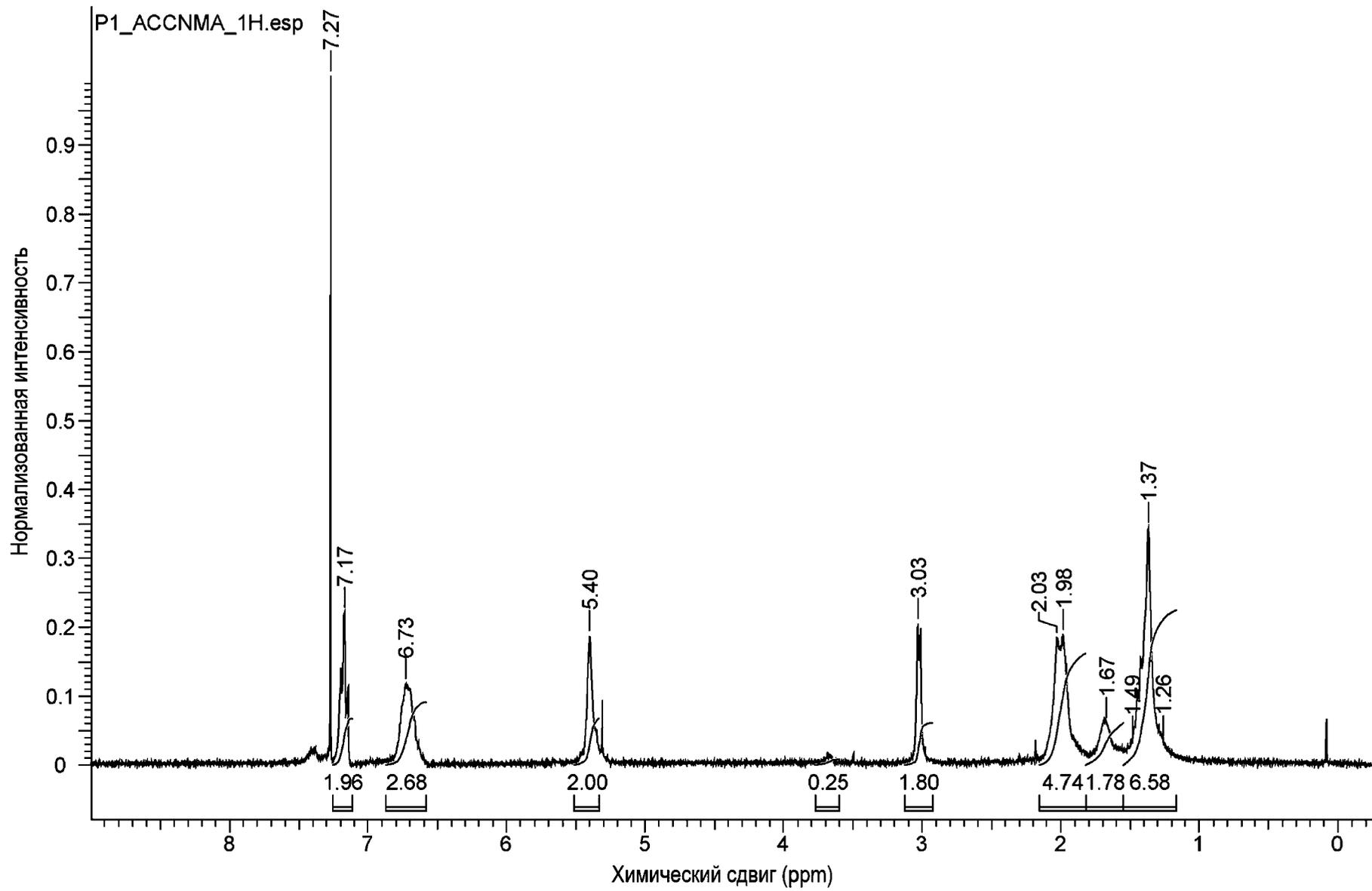


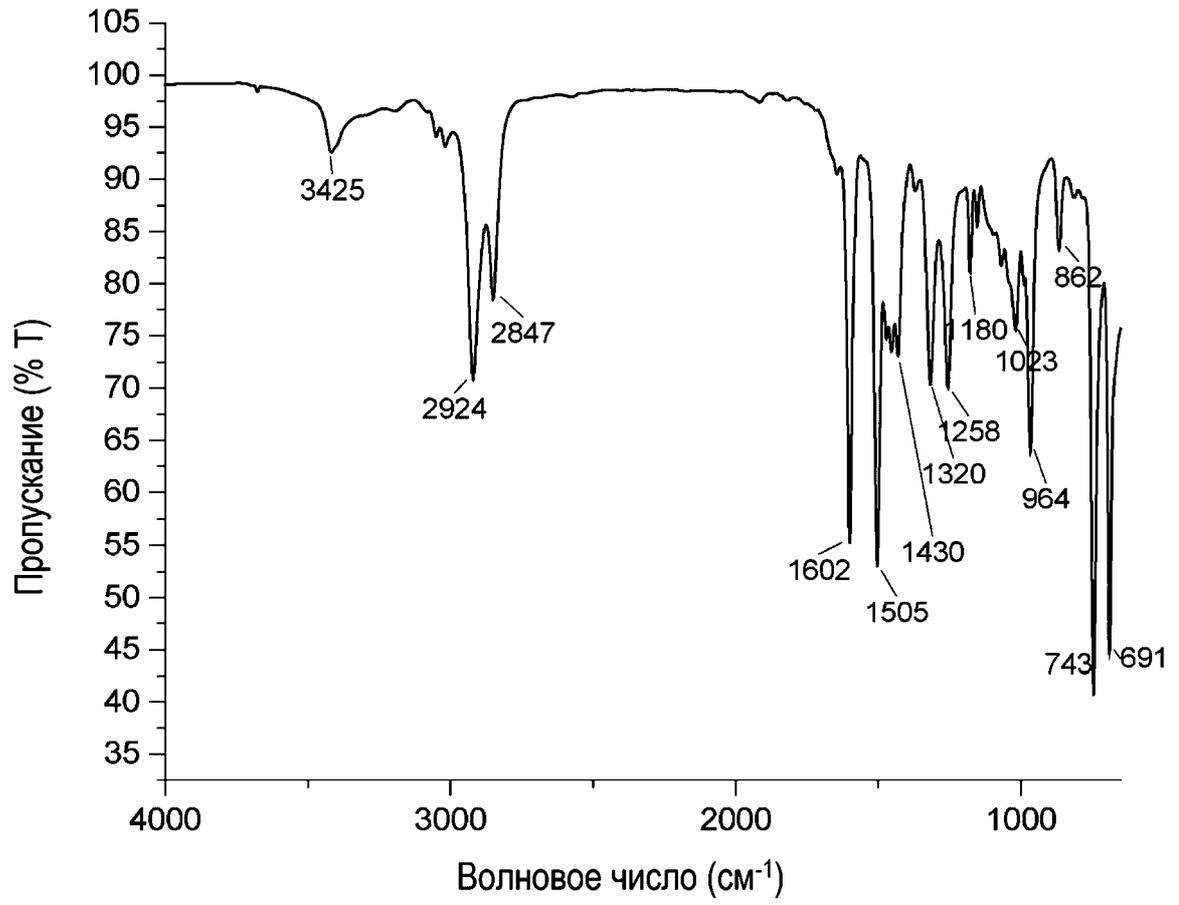


Фиг. 10А



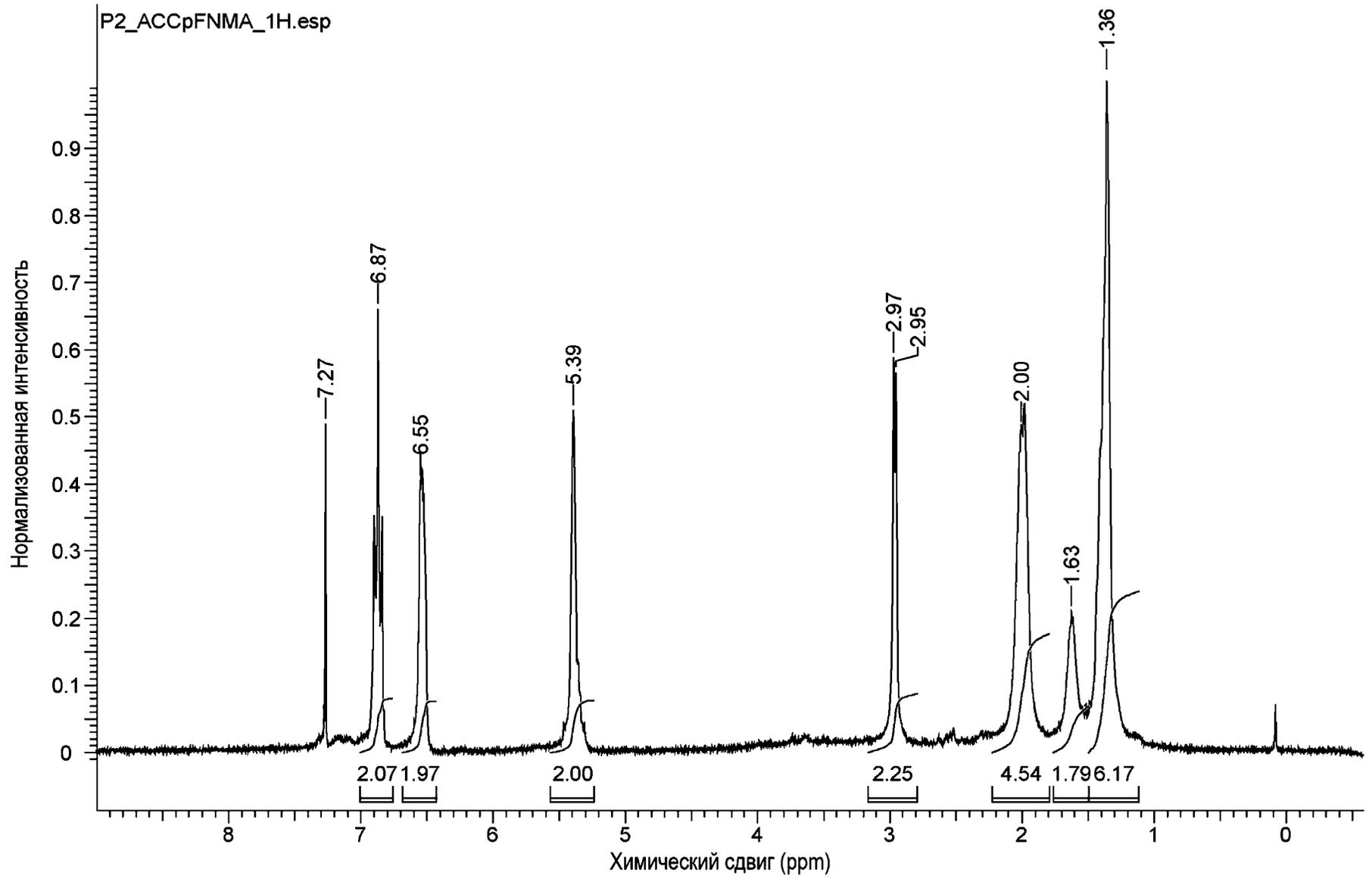


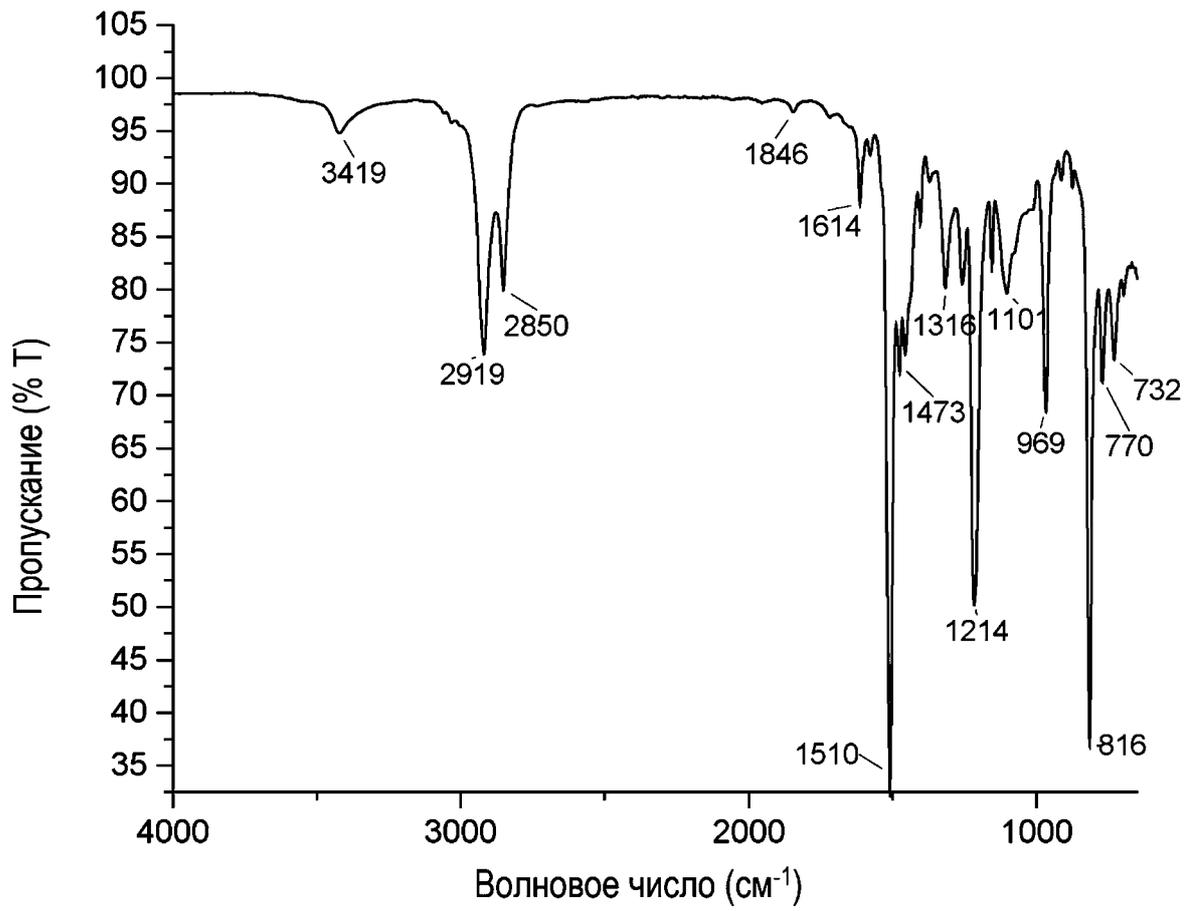




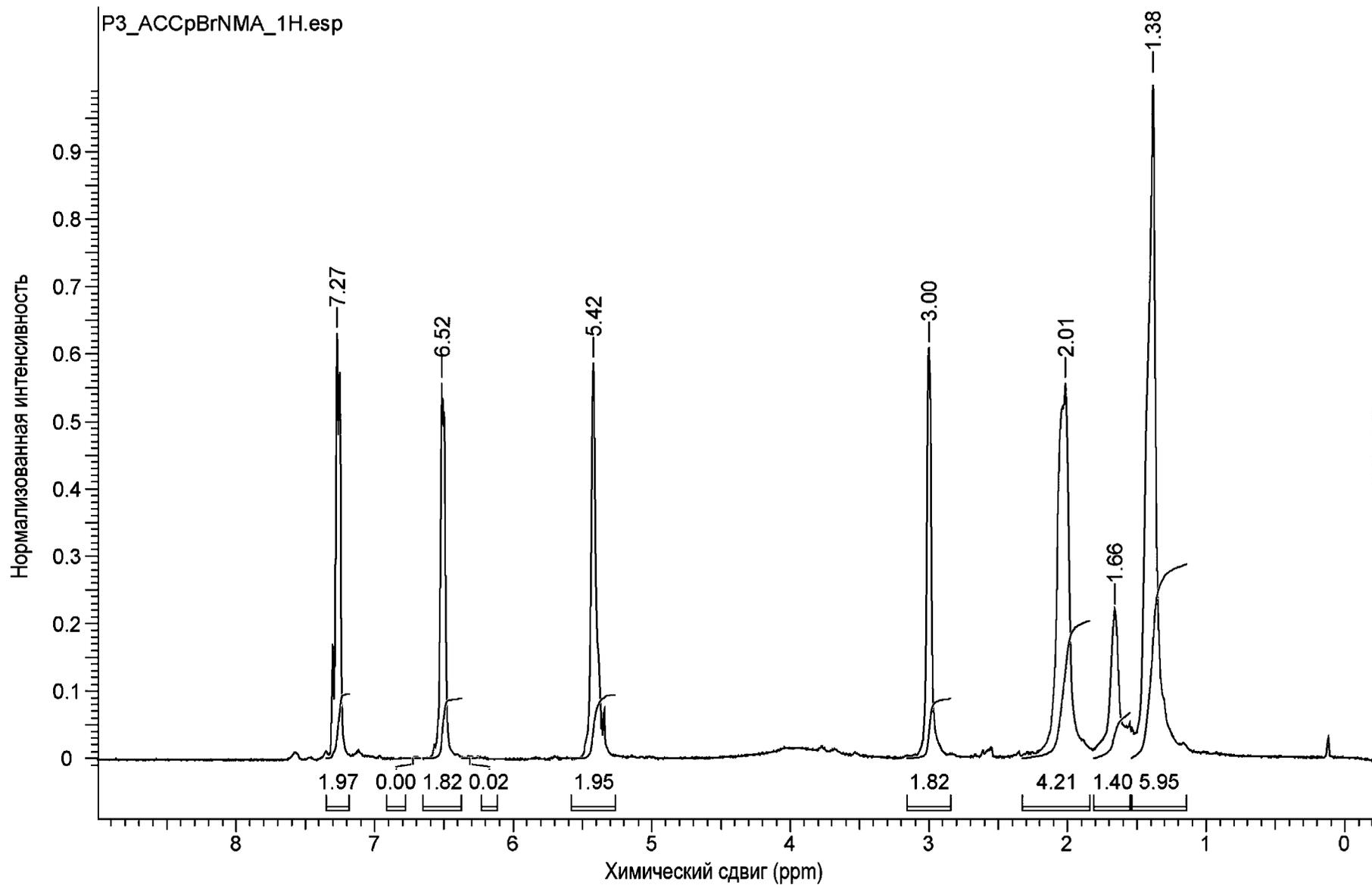
Фиг. 11В

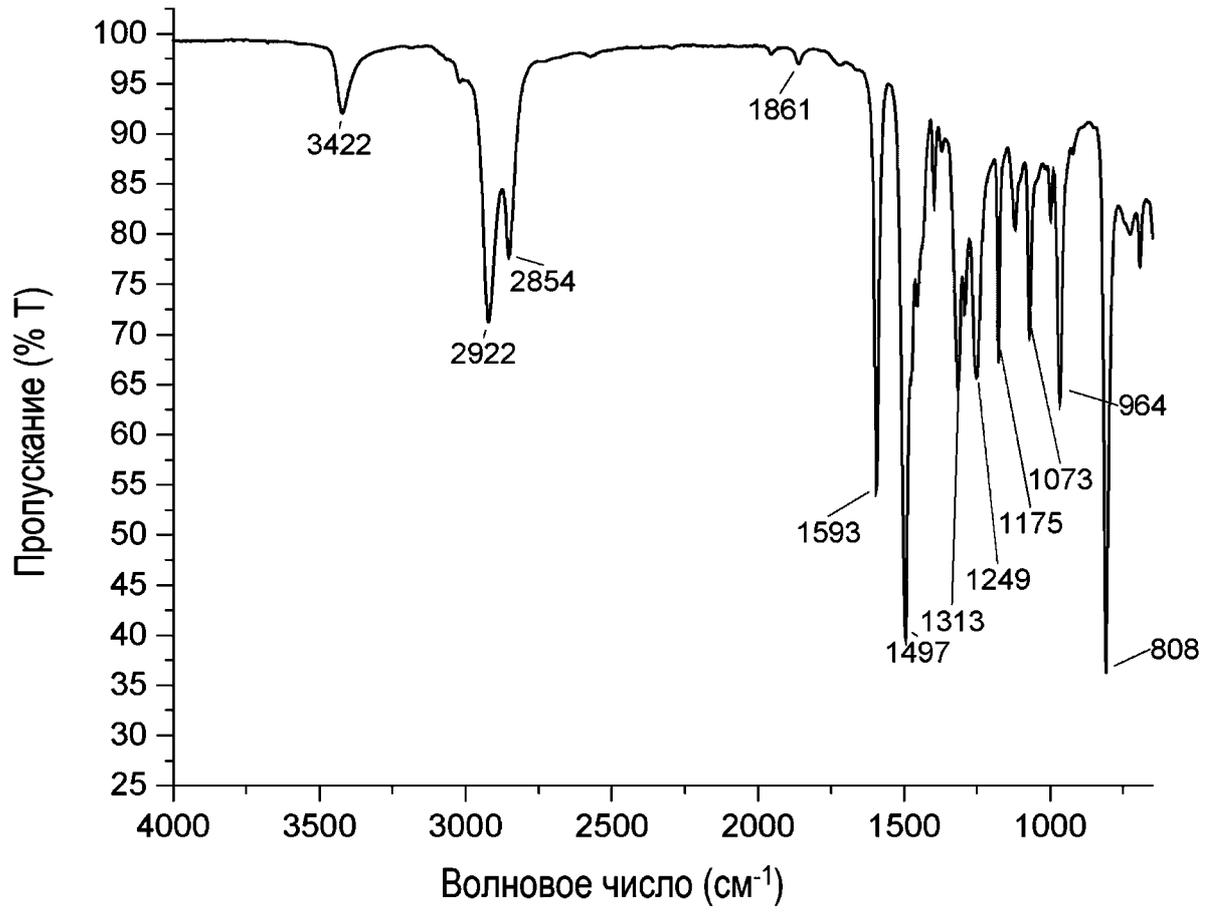
Фиг. 12А





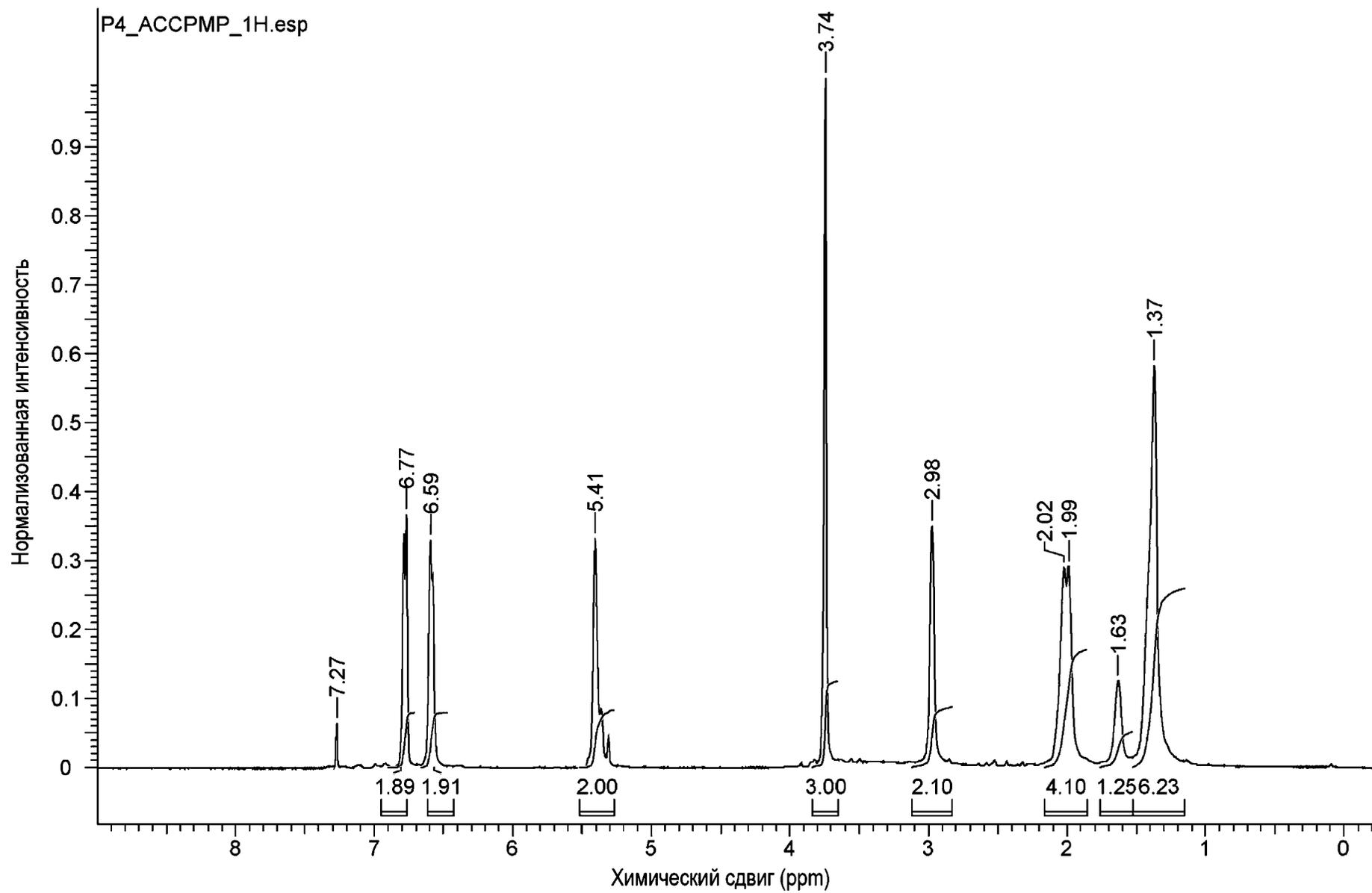
Фиг. 12В

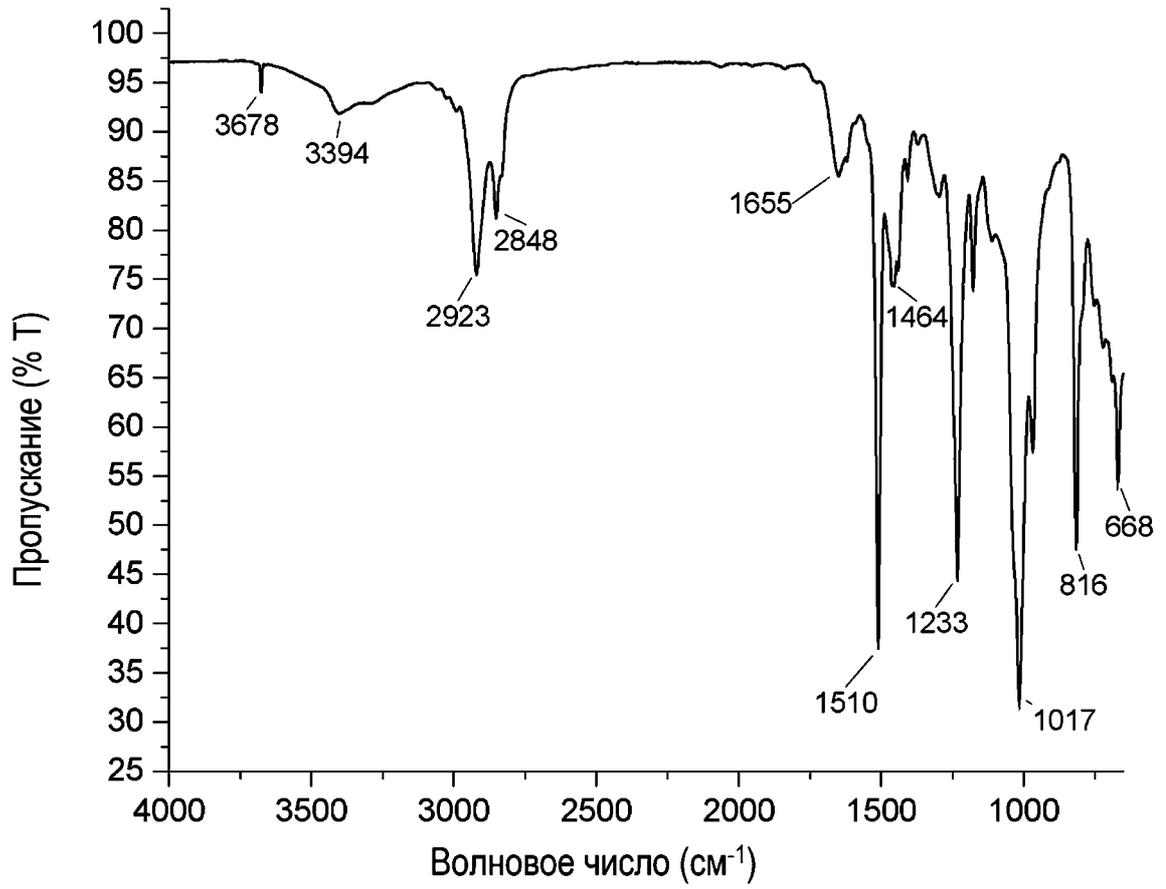




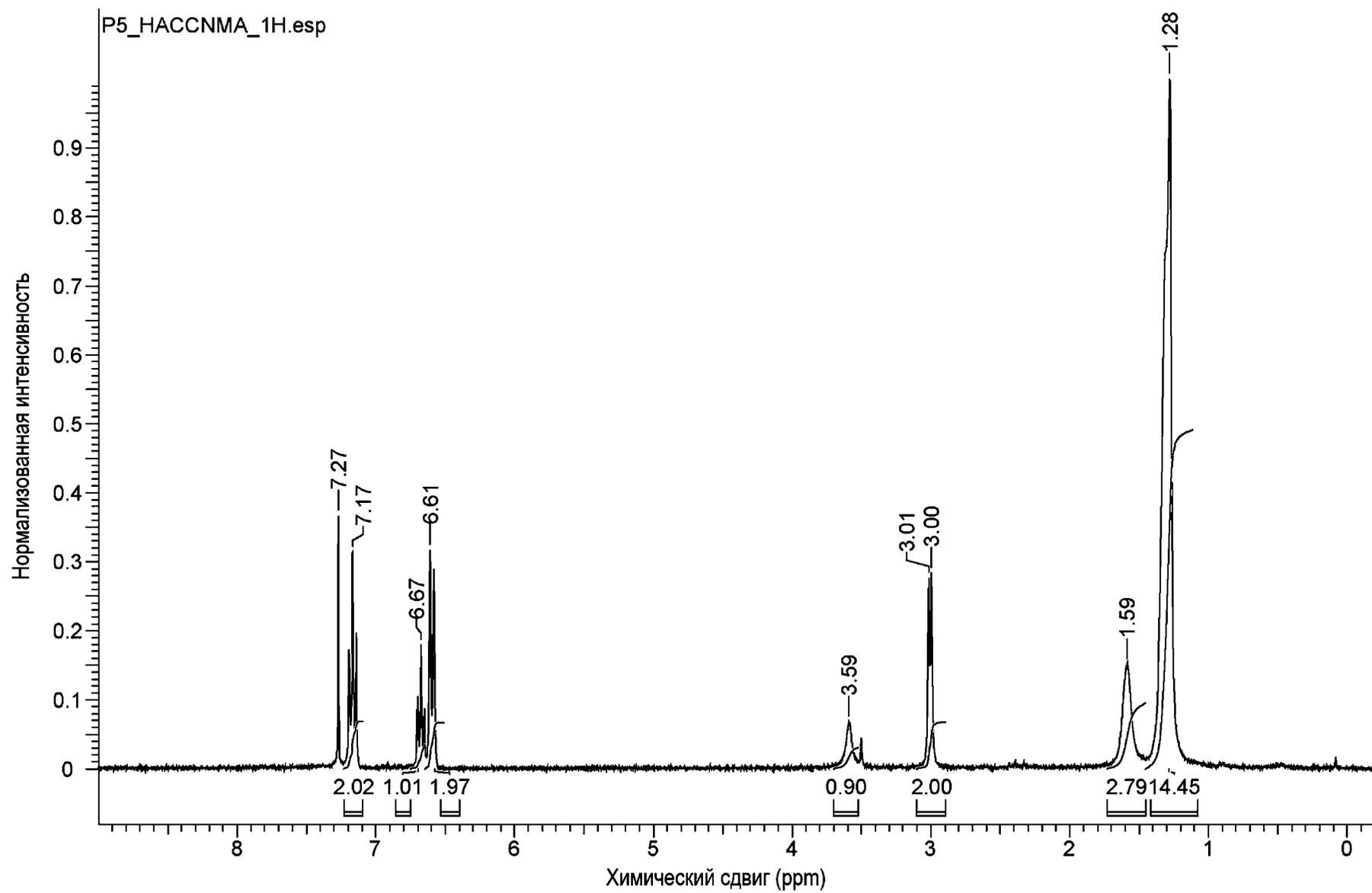
Фиг. 13В

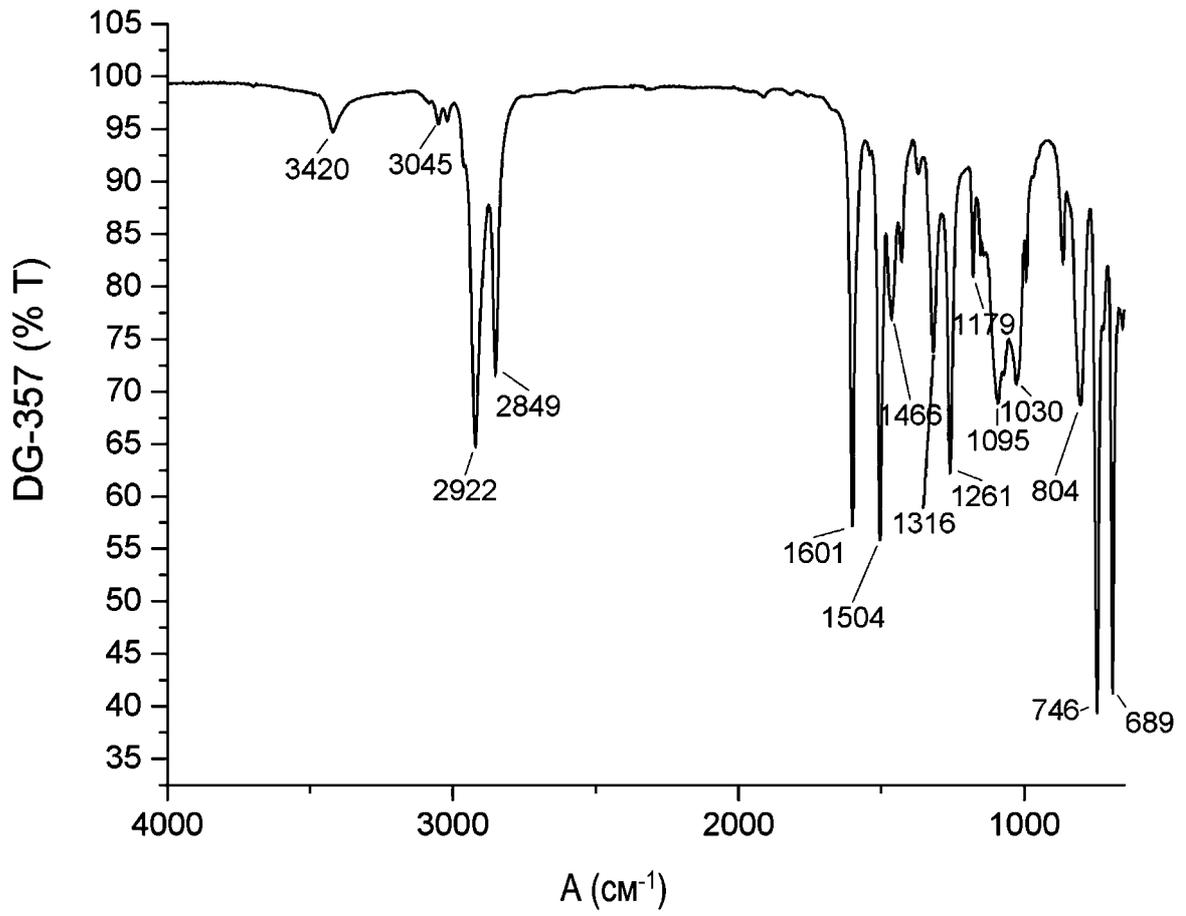
Фиг. 14А



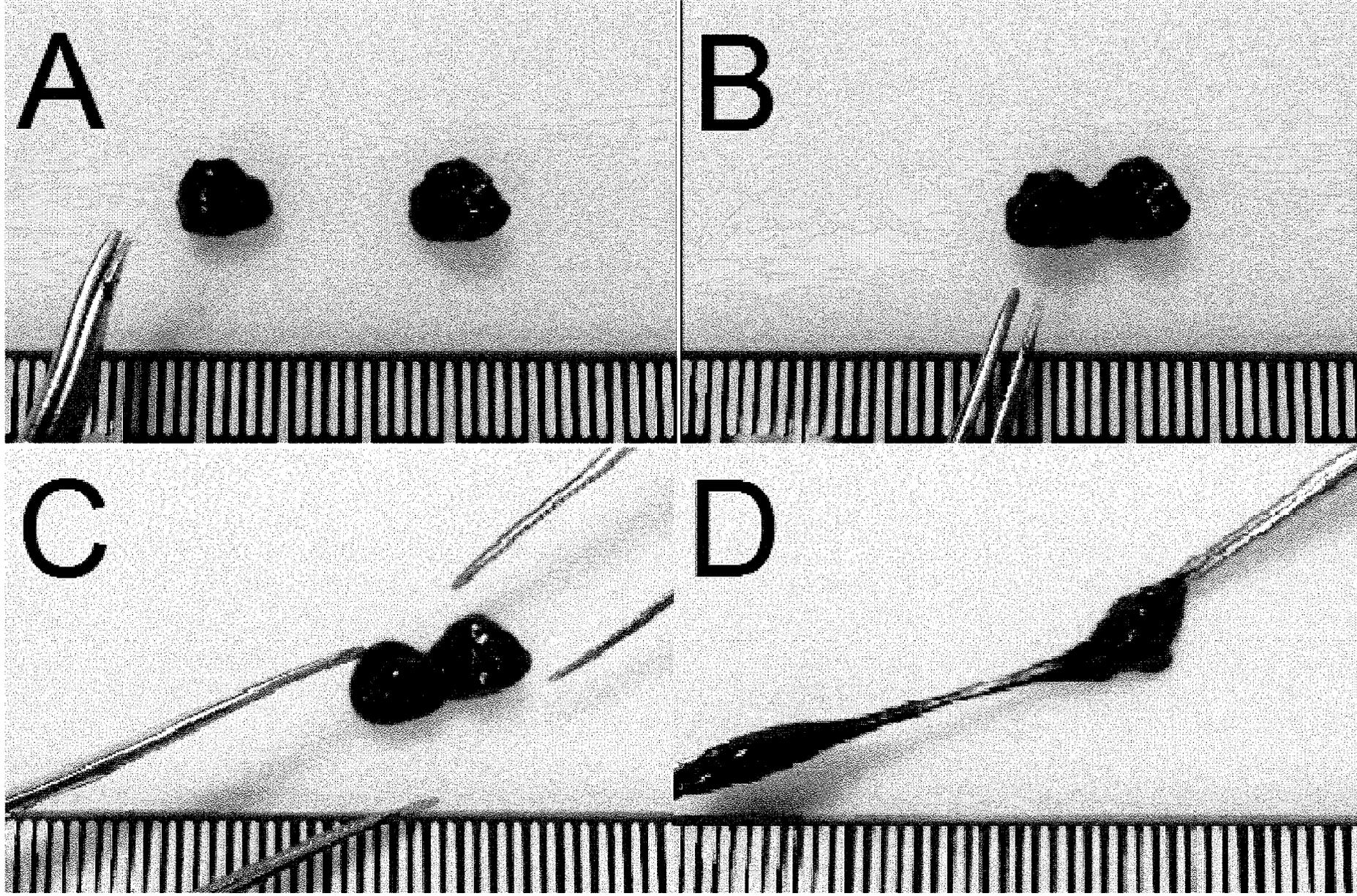


Фиг. 14В





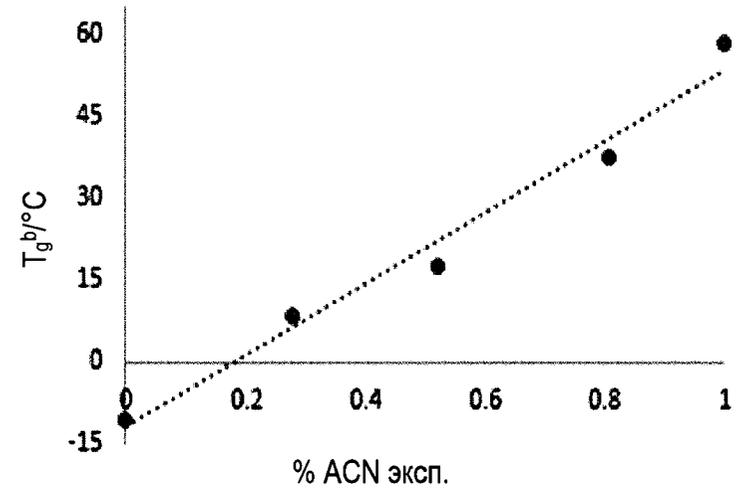
Фиг. 15В

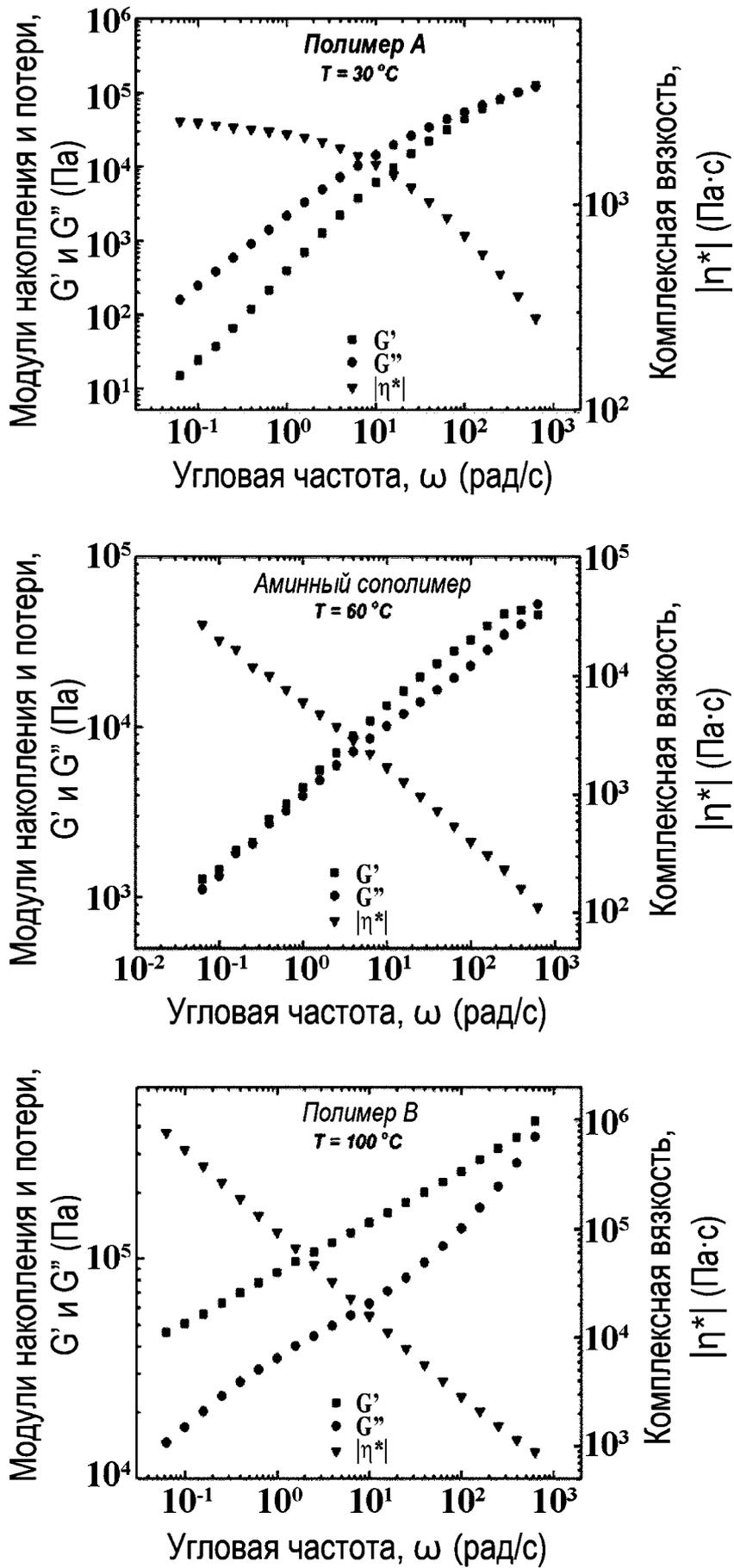




% ACN теоретич.	% ACN эксп. ^a	$T_g^b/^\circ\text{C}$
0.00	0.00	-10.4
0.25	0.28	8.55
0.50	0.52	17.3
0.75	0.81	37.6
1.00	1.00	58.4

^a вычислено 1H ЯМР спектроскопией ^b определено ДСК





Фиг. 19