

Латентные карбеновые комплексы рутения с шестичленными *N*- и *S*-хелатными циклами

Н. М. Щеглова,^{а*} В. Д. Колесник,^а Р. В. Аширов,^б Е. А. Краснокутская^б

^аООО «НИОСТ»,

Российская Федерация, 634067 Томск, ул. Кузовлевский тракт, 2, стр. 270.

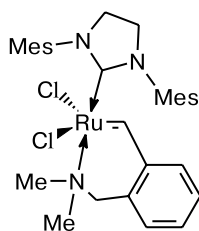
E-mail: Sheglova2006@rambler.ru

^бНациональный исследовательский Томский политехнический университет, Российская Федерация, 634050 Томск, просп. Ленина, 30

Взаимодействием катализатора Граббса второго и третьего поколения с *ortho*-винилбензилзамещенными аминами и сульфидами синтезированы новые карбеновые комплексы рутения с хелатирующими *N*- и *S*-бензилиденовыми лигандами. Показана каталитическая активность этих комплексов в метатезисной полимеризации с раскрытием цикла и в метатезисе с закрытием цикла.

Ключевые слова: метатезис, карбеновые комплексы, рутений, катализатор, полимеризация, дициклопентадиен, полидициклопентадиен.

Метатезис олефинов в последние десятилетия хорошо зарекомендовал себя в синтезе полимеров специального назначения, в частности полидициклопентадиена (ПДЦПД)¹, отличающегося высокой ударной прочностью. Этот синтез стал возможным благодаря разработке уникальных карбеновых катализаторов на основе рутения². Интересной разновидностью таких катализаторов являются латентные комплексы³, проявляющие каталитическую активность при воздействии химического или физического фактора. Использование таких катализаторов делает возможным проведение контролируемых процессов метатезиса. Так, комплекс **1a** с термически контролируемой каталитической активностью хорошо зарекомендовал себя в метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP)⁴.



1a

Известно, что латентность катализаторов зависит от лигандного окружения рутения и может варьироваться при изменении структуры лиганда⁵.

Целью данной работы является получение новых комплексов с *N*- и *S*-хелатирующими лигандами, обладающих латентными каталитическими свойствами, и определение каталитической активности синтезированных комплексов в реакциях метатезиса.

Обсуждение полученных результатов

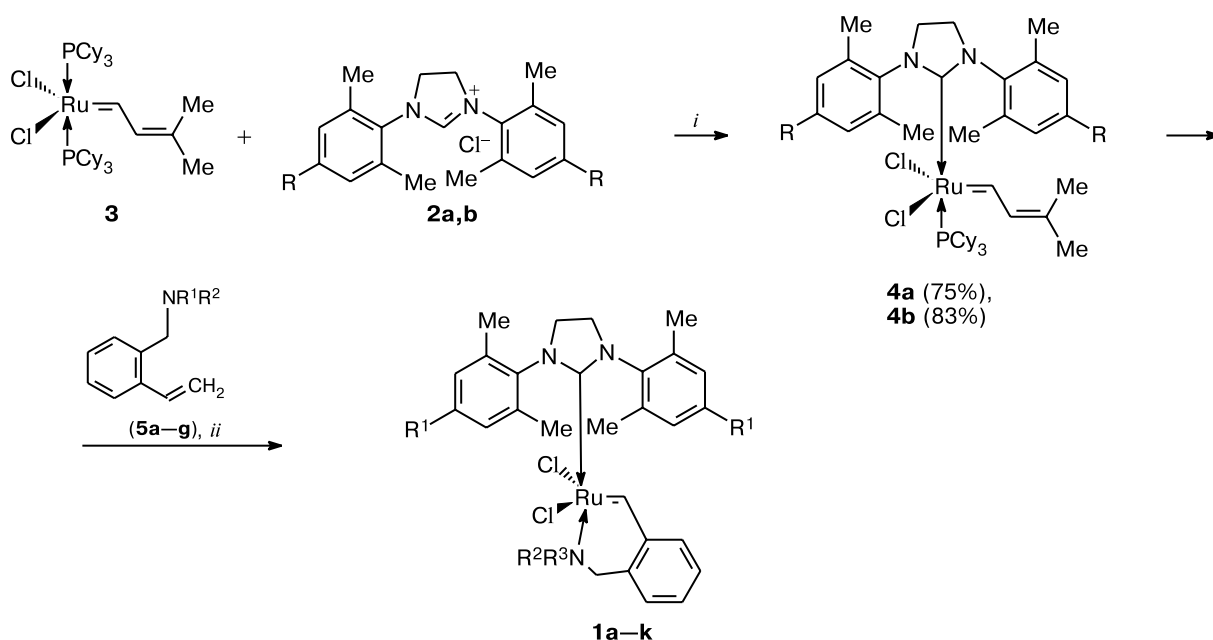
Синтез карбеновых комплексов рутения. Важный вклад в каталитическую активность комплекса вносит присутствие в его структуре *N*-гетероциклического карбена — ННС-карбена — на основе дигидроимидазола. Для введения такого лиганда при получении комплекса **1a** используется труднодоступный термически малостабильный 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-2-трихлорметилимидазолидин⁴.

Мы применили альтернативный подход⁶, используя в качестве предшественника карбена стабильную соль дигидроимидазолидина **2**. Фосфиновый комплекс **3** обрабатывали ННС-карбеном, генерируемым *in situ*, после чего комплекс **4** подвергали взаимодействию с *ortho*-замещенными стиrolами **5a–g** (см. лит.⁷) (схема 1). Образовавшиеся комплексы **1a–h** выделяли из реакционной массы флеш-хроматографией с последующим переосаждением из гексана.

Продолжительность реакции, выход, а также стабильность образующихся комплексов зависят от многих факторов, одним из которых является размер заместителей в бензилиденовом лиганде. Так, образование комплекса **1k** не было зарегистрировано, по-видимому, из-за объемных заместителей при атоме азота. На стабильность комплекса значительное влияние оказывает и нуклеофильность атома азота стирольного реагента. Образование комплексов **1i** и **1j** было установлено методом ТСХ, однако выделить эти комплексы из реакционной массы не удалось. Фосфин, выделяющийся в ходе реакции, по-видимому, замещает лиганд при атоме азота в образующемся комплексе, что дестабилизирует комплекс и приводит к его разрушению.

Пиридиновый комплекс **6** (см. лит.⁸) является удобным предшественником для получения различ-

Схема 1



Cy — циклогексил

2, 4: R = Me (**a**), H (**b**)

5: R¹ = R² = Me (**a**), Et (**b**); R¹ + R² = (CH₂)₅ (**c**),
CH₂CH₂OCH₂CH₂ (**d**), R¹ = R² = Cy (**e**); R¹ = Me, R² = Ph (**f**); R¹ = R² = CH₂CH₂OH (**g**)

Реагенты и условия: *i.* Bu^tOK, ТГФ, толуол, 80 °С; *ii.* толуол, 85 °С.

Соединение 1	R ¹	R ²	R ³	Выход* (%)	Соединение 1	R ¹	R ²	R ³	Выход* (%)
a	Me	Me	Me	71	g	H	(CH ₂) ₅		53
b	Me	Et	Et	45	h	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂		46
c	Me	(CH ₂) ₅		37	i	Me	Me	Ph	0
d	Me	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂		28	j	Me	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	0
e	H	Me	Me	74	k	Me	Cy	Cy	0
f	H	Et	Et	50					

* Указан выход выделенного продукта.

ных комплексов рутения методом лигандного обмена. Обработкой комплекса **6** стиrolами **5f,g** были получены комплексы **1i** и **1j**, которые не удалось получить из соединения **4a**. При взаимодействии комплекса **6** со стиrolами **5h,i** были выделены *S*-хелатные комплексы **1l,m** (схема 2).

Структура синтезированных комплексов **1a–j,l,m** подтверждена методом спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C. Элементный состав полученных комплексов определяли методом MALDI-TOF.

Определение каталитической активности. Активность комплексов **1a–j,l,m** была исследована в реакции метатезиса с закрытием цикла (RCM). Данная реакция легко контролируется, а получаемые результаты хорошо воспроизводятся⁹. В качестве субстрата выбрали диэтилдиаллилмалонат **7** (схема 3). Активность новых комплексов сравнивали с активностью комплексов **4a,b** которые относятся к катализаторам Граббса второго поколения, поведение которых в реакциях типа RCM подробно изучено^{6,9}. Состав реакционной смеси анализировали методом газовой хроматографии.

Показано, что все исследованные комплексы, кроме комплекса **1i**, в метатезисе данного типа проявляют меньшую каталитическую активность, чем их предшественники **4a,b** (табл. 1). Катализаторы с мезитильными заместителями в имидазолидиновом фрагменте **1a–j** имеют практически такую же каталитическую активность, как и катализаторы **1e–h**, полученные из комплекса **4b**. В каждой серии катализаторов прослеживаются закономерности изменения каталитических свойств, которые определяются структурой бензилиденового лиганда. При увеличении размера заместителя при атоме азота (например, комплексы **1c,g**) или уменьшении нуклеофильности атома азота (например, комплексы **1d,h,i**) катализатор быстрее переходит в активную форму, что увеличивает скорость реакции. Комплекс **1j** проявил наименьшую активность, вероятно, из-за наличия гидроксильных групп, которые дестабилизируют комплекс.

Мы впервые исследовали активность синтезированных нами комплексов **1a–d,i,j** в реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP).

Схема 2

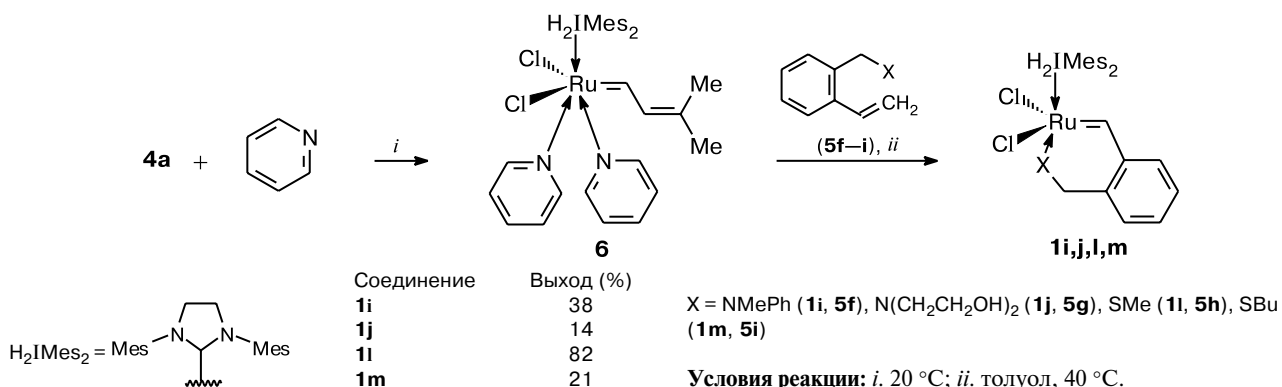
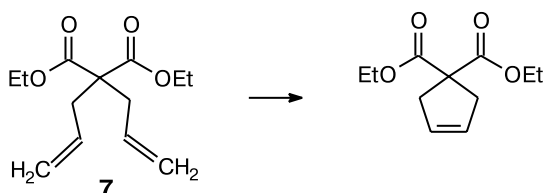


Схема 3



Реагенты и условия: [Ru] (0.5 мол.%), CH₂Cl₂, 25 °C.

В качестве субстрата использовали 1,5-циклооктадиен **8** (схема 4). Каталитическую активность комплексов сравнивали с активностью комплекса **4a**. За протеканием реакции следили с помощью спектроскопии ЯМР ¹H. В процессе метатезисной полимеризации циклооктадиеновый цикл раскрывается с образованием ненасыщенного линейного полимера. Сигналы метиленовых и олефиновых протонов в моно-

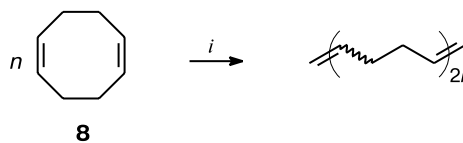
Таблица 1. Конверсия соединения **7** в реакции типа RCM в присутствии комплексов **4a,b** и **1a–j,l,m***

Комплекс	Конверсия 7 (%)
4a	84
4b	85
1a	12
1b	41
1c	57
1d	64
1e	9
1f	36
1g	46
1h	56
1i	98
1j	3
1l	45
1m	23

* Условия реакции: температура 25 °C, C₇ = 0.1 моль · л⁻¹ хлористый метилен, мольное соотношение [комплекс] : [соединение **7**] = 0.005 : 1, продолжительность реакции 60 мин.

мере находятся при δ 2.2 и 5.5 м.д. соответственно, тогда как в полимере они смещены и наблюдаются при δ 2.1 и 5.4 м.д. Определяя изменение интегральных интенсивностей этих сигналов, можно проследить за изменением конверсии соединения **8** в ходе реакции. В таблице 2 представлены результаты определения активности катализаторов в данной реакции.

Схема 4



Реагенты: [Ru], C₆D₆.

Как следует из таблицы 2, комплексы **1c,d,i** проявили высокую активность в полимеризации **8**. В условиях проведения реакции уже в первые минуты достигается почти полная конверсия соединения **8**.

Таблица 2. Зависимость конверсии соединения **8** от продолжительности реакции (*t*) в присутствии комплексов **4a** и **1a–d,i,j**

<i>t</i> /мин	Конверсия 8 (%)						
	4a	1a	1b	1c	1d	1i	1j
1	3.2	0.0	0.0	1.8	3.9	54.7	0.0
2	9.2	0.0	0.0	5.7	53.0	99.7	0.0
3	15.6	0.0	0.0	19.1	99.5	99.5	0.4
4	23.4	0.7	1.0	87.3	99.7	99.6	0.6
9	55.3	3.3	6.2	99.6	99.5	99.7	1.9
15	69.0	6.9	69.1	99.6	99.6	99.6	2.0
25	79.8	22.0	97.5	—	—	—	2.1
45	87.7	59.6	99.6	—	—	—	4.3
60	91.2	79.9	—	—	—	—	5.6
80	96.5	92.9	—	—	—	—	7.0
95	98.7	95.9	—	—	—	—	8.4

* Условия реакции: температура 65 °C, C₆D₆, C₈ = 10 мас.%, мольное соотношение [комплекс] : [соединение **8**] = 0.002 : 1.

Таблица 3. Кинетические параметры реакции полимеризации соединения **8** при соотношениях [комплекс Ru] : **8**, равных 0.002 : 1 (I) и 0.005 : 1 (II)

Параметр	I ^a					II ^b		
	4a	1a	1b	1c	1j	1c	1d	1i
<i>k</i>	0.034	0.045	0.253	1.743	0.001	0.150	0.486	1.004
$\tau_{1/2}$ /мин	7.9	40.0	13.5	3.5	—	20.2	2.8	0.7
t_{ind} /мин	0	3	3	0	2	1	0	0

Примечание: *k* — константа скорости полимеризации; $\tau_{1/2}$ — период полупревращения; t_{ind} — индукционный период. ^a Условия реакции: температура 65 °С, C₆D₆, C₈ = 10 мас.%. ^b Условия реакции: температура 25 °С, C₆D₆.

Комплекс **1j** оказался неэффективным катализатором и в реакции типа ROMP. Каталитическая активность

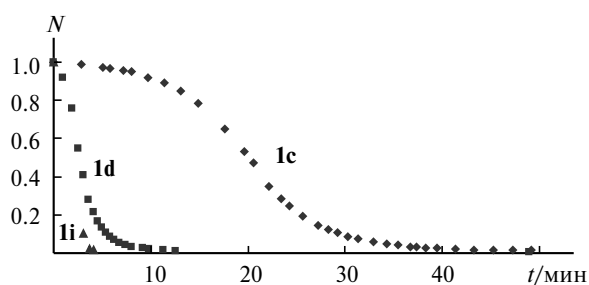


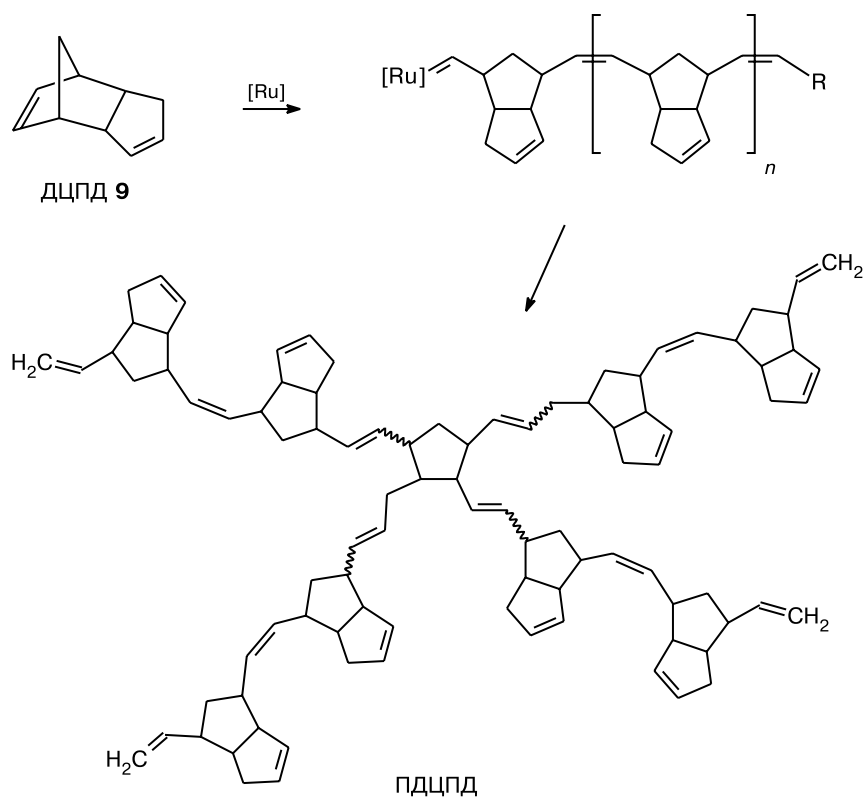
Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации соединения **8** в присутствии комплексов **1c**, **1d** и **1i**. Условия реакции: 25 °С, C₆D₆, C₈ = 10 мас.%, мольное соотношение [комплекс Ru] : [соединение **8**] = 0.005 : 1. *N* — Доля остаточного мономера.

комплексов **1a,b** сравнима с активностью комплекса **4a**. Однако в присутствии катализаторов **1a,b** реакция характеризуется наличием индукционного периода (табл. 3), который не наблюдается при использовании комплекса **4a**.

На основании полученных результатов определены константы скорости (*k*)¹⁰ полимеризации **8** в присутствии катализаторов **1a—d,i,j** (см. табл. 3).

Поскольку комплексы **1c,d,i** проявили повышенную активность в выбранных условиях реакции, мы провели полимеризацию при комнатной температуре (рис. 1). Однако и при комнатной температуре исследуемые комплексы проявили высокую активность, которая возрастает с уменьшением нуклеофильности атома азота бензилиденового лиганда. На основании кинетических кривых реакции нам удалось определить константу скорости и период полупревращения ($\tau_{1/2}$) соединения **8** (см. табл. 3).

Схема 5



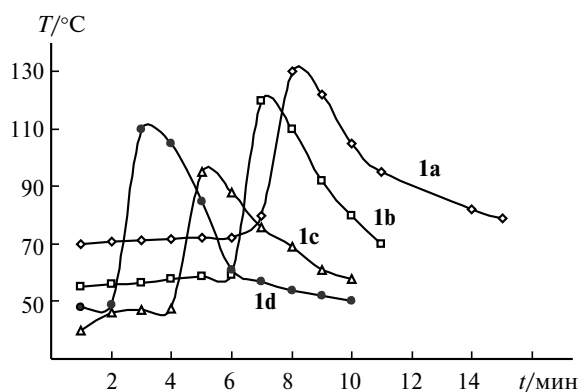


Рис. 2. Реакция типа ROMP соединения **9**, катализируемая комплексами **1a**, **1b**, **1c** и **1d**. Соотношение [комплекс] : [соединение **9**] = 1 : 70000.

Полидициклопентадиен, который является перспективным ударопрочным конструкционным материалом, получают метатезисной полимеризацией дициклопентадиена **9** (ДЦПД) (схема 5) реакционно-инжекционным формованием. При использовании латентного комплекса **1a** был получен ПДЦПД с очень интересными физико-механическими свойствами. Мы сравнили поведение синтезированных нами комплексов **1b–d** и комплекса **1a** в полимеризации ДЦПД **9**. Длительность индукционного периода для исследованных катализаторов достигает 6 мин при температурах 40–70 °С (рис. 2). После начала реакции реакционную массу нагревали до 180 °С и выдерживали при этой температуре 15 мин. Полученные таким образом образцы ПДЦПД обладают физико-механическими характеристиками, сравнимыми с характеристиками образца, полученного при использовании комплекса **1a** (табл. 4).

Таким образом, впервые синтезированы каталитические комплексы на основе рутения, содержащие шестичленный хелатный цикл. Проведено сравнение каталитической активности этих комплексов в реакциях метатезиса с активностью хорошо изученных комплексов. Показано, что наличие хелатного цикла позволяет контролировать каталитическую активность комплекса. В одних случаях активность наблюдается только после определенного индукционного периода, в других — для появления активности необходимо нагревание реакционной массы. Латентный

характер новых катализаторов позволяет использовать их в реакциях типа ROMP, что было показано на примере синтеза полидициклопентадиена.

Экспериментальная часть

В работе использовали коммерчески доступные реагенты фирмы «Sigma-Aldrich». Растворители очищали и высушивали в соответствии со стандартными методиками¹¹. Соединения **2**¹², **5**⁷, **6**⁸ получали по ранее описанным методикам. Комплексы синтезировали в перчаточном боксе «MBraun» в атмосфере аргона. Для очистки использовали силикагель для хроматографии (40–60 мкм). Спектры ЯМР ¹³C и ¹H регистрировали при 25 °С на спектрометре «Bruker AVANCE III 400» с рабочими частотами 400.1 (¹H) и 100.6 МГц (¹³C). Масс-спектры MALDI-TOF регистрировали на приборе «Agilent 1200-6210». В качестве матрицы использовали 2,4-дигидроксibenзойную кислоту, α-циано-4-гидроксикоричную кислоту или 1,8,9-тригидроксиантрацен. При исследовании комплексов в реакциях типа RCM использовали газовый хроматограф «Agilent 7890A» с пламенно-ионизационным детектором (колонка HP-1 длиной 30 м).

Синтез комплексов 4a,b⁵ (общая методика). К раствору 6.72 (59.93 ммоль) *трет*-бутилата калия в 30 мл ТГФ, добавляли 52.44 ммоль соответствующей соли **2**, перемешивали 15 мин при 25 °С, после чего реакционную массу профильтровывали и фильтрат добавляли к раствору 30.00 г (37.46 ммоль) комплекса **3** в 900 мл толуола. Реакционную массу перемешивали 1.5 ч при 80 °С, охлаждали до 25 °С, отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме. Осадок красно-коричневого цвета суспендировали в 500 мл гексана, отфильтровывали осадок, который промывали гексаном, затем метанолом и высушили в вакууме при 45 °С.

Дихлорид [1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден](трициклогексилфосфин)изопентилиденрутения (4a). Выход 23.36 г (75%). Спектральные данные соответствуют ранее опубликованным⁶.

Дихлорид [1,3-бис(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилиден](трициклогексилфосфин)изопентилиденрутения (4b). Выход 24.92 г (83%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.9 (м, 4 H, PCy₃); 1.06 (с, 6 H, Me); 1.09 (м, 10 H, PCy₃); 1.40–1.50 (м, 6 H, PCy₃); 1.53–1.62 (м, 10 H, PCy₃); 2.10 (м, 3 H, PCy₃, J = 11.0); 2.45 (с, 6 H, Me); 2.65 (с, 6 H, Me); 3.92 (м, 4 H, NCH₂CH₂N); 6.92–7.05 (м, 3 H, Ar); 7.11–7.22 (м, 3 H, Ar); 7.35 (д, 1 H, Ru=CHCH, J = 12.0); 18.56 (д, 1 H, Ru=CCH, J = 12.0). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 18.9, 20.0, 20.5, 26.4, 27.5, 27.7, 27.8, 28.8, 31.3, 31.5, 51.4, 51.6, 128.0, 128.7, 129.0, 129.2, 131.0, 137.0, 138.0, 139.4, 139.6, 145.7, 219.2 (д, Ru=C(N)₂, J_{C,P} = 92.0 Гц); 304.8 (м, Ru=CCH). Найдено: *m/z* 798.31640 [M]⁺; C₄₂H₆₃Cl₂N₂PRu; вычислено: M = 798.32352.

Таблица 4. Характеристики ПДЦПД, полученного ROMP соединения **9** в присутствии комплексов **1a–d**^a

Параметр	Катализатор			
	1a	1b	1c	1d
Температура стеклования/°С	140	139	131	135
Модуль упругости/ГПа	1.7	1.8	1.5	1.6
Ударная вязкость по Изоду ^b /кДж·м ⁻²	7.2	6.7	4.0	5.3

^a Мольное соотношение катализатор : мономер = 1 : 70000. Поэтапный нагрев: 40–70 °С (15 мин), затем нагрев до 180 °С (скорость нагрева 10 °С·мин⁻¹), выдержка 15 мин. ^b С надрезом при 23 °С.

Найдено: m/z 757.43052 [$C_{42}H_{63}Cl_2N_2PRu - ^{35}Cl$] $^+$; вычислено: 757.34933. Найдено: m/z 723.28603 [$C_{42}H_{63}Cl_2N_2PRu - 2 ^{35}Cl$] $^+$; вычислено: 723.38380.

Синтез комплексов 1a,b,e,f (общая методика). К раствору 0.45 г (4.00 ммоль) трет-бутилата калия в 20 мл ТГФ добавляли 3.50 ммоль соответствующей соли **2**, перемешивали 15 мин при 25 °С, после чего реакционную массу профильтровывали и фильтрат добавляли к раствору 2.00 г (2.50 ммоль) комплекса **3** в 60 мл толуола. Реакционную массу перемешивали 1.5 ч при 80 °С, затем добавляли 5.00 ммоль 2-(*N,N*-диметиламинометил)стирола (**5a**) или 2-(*N,N*-диэтиламинометил)стирола (**5b**) и реакционную массу перемешивали 2.5 ч при 75 °С, после чего смесь охлаждали и выделяли образовавшийся комплекс в соответствии с приведенными ниже методиками.

[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]-дихлор(2-*N,N*-диметиламинометилбензилиден)рутений (1a). Растворитель удалили в вакууме. Осадок зеленого цвета суспендировали в 20 мл гептана, профильтровали, промыли гептаном и высушили в вакууме при 45 °С. Выход 1.12 г (71%). Спектральные данные соответствуют ранее опубликованным⁴.

[1,3-Бис(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилиден]-дихлор(2-*N,N*-диметиламинометилбензилиден)рутений (1e). Растворитель удалили в вакууме. Осадок зеленого цвета суспендировали в 20 мл гептана, осадок отфильтровали, промыли гептаном и высушили в вакууме при 45 °С. Выход 1.11 г (74%). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 1.86 (с, 6 H, 2 Me); 2.54 (с, 12 H, 4 Me); 4.12 (м, 6 H, NCH_2CH_2N , NCH_2Ar); 6.67 (д, 1 H, Ar, $J = 7.6$); 6.93 (д, 1 H, Ar, $J = 7.6$); 7.10 (т, 1 H, Ar, $J = 7.6$); 7.18–7.26 (м, 4 H, Ar); 7.28–7.35 (м, 2 H, Ar); 7.43 (т, 1 H, Ar, $J = 7.6$); 18.65 (с, 1 H, Ru=CH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 19.7, 47.7, 51.4, 65.7, 127.2, 128.5, 128.6, 128.7, 130.6, 133.5, 148.1, 212.1 (Ru–C(N) $_2$), 314.2 (д, Ru=CH, $J_{C,Ru} = 49.3$). Найдено: m/z 599.12834 [M] $^+$; $C_{29}H_{35}Cl_2N_3Ru$; вычислено: $M = 599.14493$. Найдено: m/z 563.31894; [$C_{29}H_{35}Cl_2N_3Ru - ^{35}Cl$] $^+$; вычислено: 563.17091. Найдено: m/z 523.28404; [$C_{29}H_{35}Cl_2N_3Ru - 2 ^{35}Cl$] $^+$; вычислено: 523.18960.

[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]-дихлор(2-*N,N*-диэтиламинометилбензилиден)рутений (1b). Реакционную массу пропустили через слой силикагеля (толщина слоя 1 см, элюент — дихлорметан—толуол, 2 : 1). После удаления растворителя в вакууме осадок зеленого цвета суспендировали в 20 мл гептана, профильтровали, промыли гептаном и высушили в вакууме при 45 °С. Выход 0.73 г (45%). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 0.43 (т, 6 H, NCH_2CH_3 , $J = 7.0$); 1.96 (м, 2 H, NCH_2CH_3); 2.30 (с, 3 H, Me); 2.32 (с, 6 H, Me); 2.40 (с, 3 H, Me); 2.63 (с, 6 H, Me); 2.91 (м, 2 H, NCH_2CH_3); 4.00 (с, 2 H, NCH_2CH_2N); 4.04 (с, 2 H, NCH_2CH_2N); 4.21 (с, 2 H, NCH_2Ar); 6.53 (д, 1 H, Ar, $J = 7.5$); 6.92 (д, 1 H, Ar, $J = 7.5$); 6.99 (с, 4 H, Ar); 7.07 (м, 1 H, Ar); 7.42 (м, 1 H, Ar); 18.68 (с, 1 H, Ru=CH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 8.2, 18.3, 20.6, 21.0, 46.3, 50.7, 52.1, 58.6, 126.9, 128.3, 128.5, 129.3, 129.5, 130.5, 133.1, 134.9, 137.6, 137.8, 138.1, 138.8, 140.0, 148.4, 212.4 (Ru–C(N) $_2$), 314.4 (д, Ru=CH, $J_{C,Ru} = 49.2$). Найдено: m/z 618.21877 [$C_{33}H_{43}Cl_2N_3Ru - ^{35}Cl$] $^+$; вычислено: 618.25435. Найдено: m/z 582.24209 [$C_{33}H_{43}^{35}Cl_2N_3Ru - 2 ^{35}Cl$] $^+$; вычислено: 582.25194. Найдено: m/z 736.26753; [$C_{33}H_{43}Cl_2N_3Ru - 2 ^{35}Cl + C_7H_5O_4$] $^+$; вычислено: 736.26995.

[1,3-Бис(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилиден]-дихлор(2-*N,N*-диэтиламинометилбензилиден)рутений (1f). Реакционную массу пропустили через слой силикагеля (толщина слоя 1 см, элюент — дихлорметан—толуол, 2 : 1). После удаления растворителя в вакууме осадок зеленого цвета су-

спендировали в 20 мл гептана, профильтровали, промыли гептаном и высушили в вакууме при 45 °С. Выход 0.77 г (50%). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 0.46 (т, 6 H, NCH_2CH_3 , $J = 7.0$); 1.99 (м, 2 H, NCH_2CH_3 , $J = 7.0$); 2.40 (с, 6 H, Me); 2.70 (с, 6 H, Me); 2.92 (м, 2 H, NCH_2CH_3 , $J = 7.0$); 4.08 (м, 4 H, NCH_2CH_2N); 4.20 (с, 2 H, NCH_2Ar); 6.55 (д, 1 H, Ar, $J = 7.4$); 6.95 (д, 1 H, Ar, $J = 7.4$); 7.09 (м, 1 H, Ar); 7.19 (м, 4 H, Ar); 7.30–7.37 (с, 2 H, Ar); 7.44 (м, 1 H, Ar); 18.63 (с, 1 H, Ru=CH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 8.5, 18.6, 20.8, 46.3, 50.8, 52.2, 58.7, 127.0, 128.5, 129.0, 130.5, 133.2, 138.2, 140.3, 148.4, 212.8 (Ru–C(N) $_2$), 314.7 (д, Ru=CH, $J_{C,Ru} = 49.3$). Найдено: m/z 625.15831; [$C_{31}H_{39}^{35}Cl_2N_3Ru$] $^+$; вычислено: $M = 625.16457$. Найдено: m/z 590.18787; [$C_{31}H_{39}Cl_2N_3Ru - ^{35}Cl$] $^+$; вычислено: 590.19239. Найдено: m/z 554.21088; [$C_{31}H_{39}Cl_2N_3Ru - 2 ^{35}Cl$] $^+$; вычислено: 554.22059.

[1,3-Бис(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилиден]-дихлор(2-(*N*-пиперидилметил)бензилиден)рутений (1g). К раствору 1.00 г (1.25 ммоль) комплекса **4b** в 60 мл толуола добавили 0.63 г (3.13 ммоль) 2-(пиперидин-1-илметил)стирола (**5c**) и реакционную массу перемешивали 3 ч при 75 °С, после чего смесь охладили. Выпавший осадок зеленого цвета отфильтровали, промыли 10 мл гептана и высушили в вакууме при 45 °С. Выход 0.42 г (53%). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 1.00 (м, 2 H, $N(CH_2CH_2)_2CH_2$); 1.10–1.30 (м, 1 H, $N(CH_2CH_2)_2CH_2$); 1.45 (м, 1 H, $N(CH_2CH_2)_2CH_2$); 1.55 (м, 2 H, $N(CH_2CH_2)_2CH_2$); 2.20–2.80 (м, 16 H, $N(CH_2CH_2)_2CH_2$, Me); 4.10 (с, 4 H, NCH_2CH_2N); 4.48 (с, 2 H, NCH_2Ar); 6.63 (д, 1 H, Ar, $J = 7.4$); 6.98 (д, 1 H, Ar, $J = 7.4$); 7.08 (м, 1 H, Ar); 7.20 (м, 4 H, Ar); 7.28 (м, 2 H, Ar); 7.41 (м, 1 H, Ar); 18.49 (с, 1 H, Ru=CH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 19.4, 23.3, 50.6, 54.5, 126.4, 128.5, 128.6, 128.8, 131.0, 133.5, 148.6, 213.8 (Ru–C(N) $_2$), 315.4 (д, Ru=CH, $J_{C,Ru} = 48.6$). Найдено: m/z 637.33392; [$C_{32}H_{39}Cl_2N_3Ru$] $^+$; вычислено: $M = 637.16461$. Найдено: m/z 602.18616; [$C_{32}H_{39}Cl_2N_3Ru - ^{35}Cl$] $^+$; вычислено: 602.19243. Найдено: m/z 563.22113; [$C_{32}H_{39}Cl_2N_3Ru - 2 ^{35}Cl$] $^+$; вычислено: 563.31565.

Синтез комплексов 1c,d,h (общая методика). К раствору 1.20 ммоль комплекса **4a** или **4b** в 60 мл толуола добавляли 3.00 ммоль *N*-(2-винилбензил)пиперидина (**5e**) или 3.00 ммоль 2-(морфолинометил)стирола (**5d**) и реакционную массу перемешивали 3.5 ч при 80 °С, после чего смесь охлаждали и пропускали через слой силикагеля (толщина слоя 1 см). После удаления растворителя в вакууме осадок зеленого цвета суспендировали в 20 мл гептана, отфильтровывали, промыли гептаном и высушили в вакууме при 45 °С.

[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]-дихлор(2-(*N*-пиперидилметил)бензилиден)рутений (1c). Элюент — этилацетат—толуол, 1 : 9. Выход 0.29 г (37%). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 1.00 (м, 2 H, $N(CH_2CH_2)_2CH_2$); 1.20 (м, 1 H, $N(CH_2CH_2)_2CH_2$); 1.55 (м, 1 H, $N(CH_2CH_2)_2CH_2$); 1.45 (м, 2 H, $N(CH_2CH_2)_2CH_2$); 2.20–2.70 (м, 22 H, $N(CH_2CH_2)_2CH_2$, Me); 4.06 (с, 4 H, NCH_2CH_2N); 4.48 (с, 2 H, NCH_2Ar); 6.62 (д, 1 H, Ar, $J = 7.5$ Гц); 6.97 (д, 1 H, Ar, $J = 7.5$ Гц); 7.00 (с, 4 H, Ar); 7.08 (м, 1 H, Ar); 7.40 (м, 1 H, Ar); 18.67 (с, 1 H, Ru=CH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 19.4, 21.0, 23.2, 50.7, 54.7, 126.0, 128.3, 128.5, 129.3, 130.9, 133.3, 138.3, 148.8, 213.6 (Ru–C(N) $_2$), 315.8 (д, Ru=CH, $J_{C,Ru} = 48.9$). Найдено: m/z 630.20336; [$C_{34}H_{43}Cl_2N_3Ru - ^{35}Cl$] $^+$; вычислено: 630.22381. Найдено: m/z 594.22632; [$C_{34}H_{43}Cl_2N_3Ru - 2 ^{35}Cl$] $^+$; вычислено: 594.25196. Найдено: m/z 783.26222; [$C_{34}H_{43}Cl_2N_3Ru - 2 ^{35}Cl + C_{10}H_7O_3N$] $^+$; вычислено: 783.29478.

[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]-дихлор(2-морфолинометилбензилиден)рутений (1d). Элюент — этилацетат—толуол, 1 : 8. Выход 0.23 г (28%). Спектр ЯМР 1H

(CDCl₃, δ, м.д.): 2.05 (м, 2 H, N(CH₂CH₂)₂O); 2.30–2.65 (м, 18 H, Me); 3.05 (м, 2 H, N(CH₂CH₂)₂O); 3.20 (м, 2 H, N(CH₂CH₂)₂O); 3.50 (м, 2 H, N(CH₂CH₂)₂O); 4.07 (с, 4 H, NCH₂CH₂N); 4.11 (с, 2 H, NCH₂Ar); 6.55 (д, 1 H, Ar, *J* = 7.4 Гц); 6.95 (д, 1 H, Ar, *J* = 7.4 Гц); 7.02 (с, 4 H, Ar); 7.12 (м, 1 H, Ar); 7.38 (м, 1 H, Ar); 18.87 (с, 1 H, Ru=CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 21.0, 53.0, 60.6, 62.7, 122.8, 128.2, 129.0, 129.4, 130.8, 131.4, 150.9, 150.9, 211.1 (Ru–C(N)₂), 314.8 (д, Ru=CH, *J*_{C,Ru} = 48.1 Гц). Найдено: *m/z* 661.19091; [C₃₃H₄₁Cl₂N₃ORu]⁺; вычислено: *M* = 661.17025. Найдено: *m/z* 632.18211; [C₃₃H₄₁Cl₂N₃ORu – ³⁵Cl]⁺; вычислено: 632.20303. Найдено: *m/z* 596.20645; [C₃₃H₄₁Cl₂N₃ORu – 2 ³⁵Cl]⁺; вычислено: 596.23120. Найдено: *m/z* 785.24673; [C₃₃H₄₁Cl₂N₃ORu – 2 ³⁵Cl + C₁₀H₇O₃N]⁺; вычислено: 785.27403.

[1,3-Бис(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлор(2-морфолинометилбензилиден)рутений (1h). Элюент — дихлорметан—толуол, 2 : 1. Выход 0.35 г (46%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 2.10 (м, 2 H, N(CH₂CH₂)₂O); 2.61 (с, 12 H, Me); 3.10 (м, 2 H, N(CH₂CH₂)₂O); 3.27 (м, 2 H, N(CH₂CH₂)₂O); 3.59 (м, 2 H, N(CH₂CH₂)₂O); 4.18 (с, 6 H, NCH₂CH₂N, NCH₂Ar); 6.61 (д, 1 H, Ar, *J* = 7.4 Гц); 7.01 (д, 1 H, Ar, *J* = 7.4 Гц); 7.20 (м, 1 H, Ar); 7.29 (м, 4 H, Ar); 7.37 (м, 2 H, Ar); 7.44 (м, 1 H, Ar); 18.84 (с, 1 H, Ru=CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 53.0, 60.6, 62.7, 123.1, 128.2, 128.8, 129.0, 129.1, 130.9, 131.3, 150.8, 211.7 (Ru–C(N)₂), 314.5 (д, Ru=CH, *J*_{C,Ru} = 48.7). Найдено: *m/z* 639.13490; [C₃₁H₃₇Cl₂N₃ORu]⁺; вычислено: *M* = 639.14383. Найдено: *m/z* 604.16246; [C₃₁H₃₇Cl₂N₃ORu – ³⁵Cl]⁺; вычислено: 604.17165. Найдено: *m/z* 568.18949; [C₃₁H₃₇Cl₂N₃ORu – 2 ³⁵Cl]⁺; вычислено: 568.19985.

[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлор-2-(*N*-метил-*N*-фениламинометилбензилиден)рутений (1i). К раствору 0.50 г (0.71 ммоль) комплекса **6** в 20 мл толуола добавили 0.40 г (1.77 ммоль) 2-(*N*-метил-*N*-фениламинометил)стирола (**5f**) и перемешивали 2 ч при 40 °С. Затем смесь охладил, растворитель удалил в вакууме, осадок зеленого цвета суспендировали в 20 мл гексана, отфильтровали, промыли гексаном, метанолом и высушили в вакууме при 45 °С. Выход 0.18 г (38%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., *J*/Гц): 1.95 (с, 3 H, Me); 2.05 (с, 3 H, Me); 2.18 (с, 3 H, NCH₃); 2.35 (с, 3 H, Me); 2.40 (с, 3 H, Me); 2.70 (с, 3 H, Me); 2.83 (с, 3 H, Me); 3.45 (д, 1 H, NCH₂Ar, *J* = 12.8); 3.86–4.05 (м, 4 H, NCH₂CH₂N); 6.11 (д, 1 H, NCH₂Ar, *J* = 12.8); 6.66 (д, 1 H, Ar, *J* = 7.0); 6.68 (с, 1 H, Ar); 6.86 (с, 1 H, Ar); 7.00–7.20 (м, 9 H, Ar); 7.49 (м, 1 H, Ar); 18.82 (с, 1 H, Ru=CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 18.0, 18.8, 19.7, 20.5, 21.2, 48.9, 51.1, 52.1, 61.5, 119.9, 123.9, 127.0, 128.8, 129.2, 129.3, 129.8, 131.3, 132.9, 135.2, 138.8, 139.1, 148.1, 150.8, 211.2 (Ru–C(N)₂), 316.2 (д, Ru=CH, *J*_{C,Ru} = 46.7). Найдено: *m/z* 652.18866; [C₃₆H₄₁Cl₂N₃Ru – ³⁵Cl]⁺; вычислено: 652.20823. Найдено: *m/z* 616.20941; [C₃₆H₄₁Cl₂N₃Ru – 2 ³⁵Cl]⁺; вычислено: 616.23636. Найдено: *m/z* 805.24630; [C₃₆H₄₁Cl₂N₃Ru – 2 ³⁵Cl + C₁₀H₇O₃N]⁺; вычислено: 805.27918.

[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлор(2-*N,N*-диэтанололаминометилбензилиден)рутений (1j). К раствору 0.5 г (0.71 ммоль) комплекса **6** в 20 мл толуола добавили 0.39 г (1.77 ммоль) 2-(*N,N*-бис(2-гидроксиэтил)-стирола (**5g**)) и перемешивали 2 ч при 40 °С. Затем смесь охладил, пропустили через слой силикагеля (толщина слоя 1 см, элюент — метанол—хлористый метилен, 1 : 50). После удаления растворителя в вакууме осадок зеленого цвета суспендировали в 20 мл пентана, отфильтровали, промыли диэтиловым эфиром, пентаном и высушили в вакууме при 45 °С. Выход 65.6 мг (14%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., *J*/Гц): 1.55–1.70 (уш.с, 2 H, OH); 1.68 (д, 2 H, NCH₂CH₂OH, *J* = 10.2); 1.95 (д, 2 H, NCH₂CH₂OH, *J* = 10.2); 2.25 (м, 1 H, NCH₂CH₂OH); 2.36 (с, 6 H, Me); 2.43 (с, 6 H, Me); 2.47 (с, 6 H,

Me); 2.85 (д, 1 H, NCH₂Ar, *J* = 19.8); 2.95 (м, 2 H, NCH₂CH₂OH); 4.01 (с, 4 H, NCH₂CH₂N); 4.33 (д, 1 H, NCH₂Ar, *J* = 19.8); 6.50 (д, 1 H, Ar, *J* = 7.5); 6.83 (д, 1 H, Ar, *J* = 7.5); 7.02 (с, 4 H, Ar); 7.07 (м, 1 H, Ar); 7.24 (м, 1 H, Ar); 17.75 (с, 1 H, Ru=CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 18.7, 19.0, 21.2, 51.5, 55.7, 57.7, 61.1, 62.1, 123.3, 123.9, 125.4, 125.6, 129.1, 137.1, 138.3, 139.1, 147.2, 214.3 (Ru–C(N)₂), 316.8 (д, Ru=CH, *J*_{C,Ru} = 45.8). Найдено: *m/z* 648.17638; [C₃₃H₄₃Cl₂N₃O₂Ru – ³⁵Cl]⁺; вычислено: 648.21130. Найдено: *m/z* 612.20428; [C₃₃H₄₃Cl₂N₃O₂Ru – 2 ³⁵Cl]⁺; вычислено: 612.24163. Найдено: *m/z* 801.28430; [C₃₃H₄₃Cl₂N₃O₂Ru – 2 ³⁵Cl + C₁₀H₇O₃N]⁺; вычислено: 801.28430.

[1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлор(2-(метилтиометил)бензилиден)рутений (1l). К раствору 0.50 г (0.71 ммоль) комплекса **6** в 20 мл толуола добавили 0.17 г (1.06 ммоль) (2-винилбензил)метилсульфида (**5h**) и реакционную массу перемешивали 4 ч при 25 °С. Затем смесь охладил, растворитель удалил в вакууме, осадок зеленого цвета суспендировали в 30 мл пентана, отфильтровали, промыли пентаном и высушили в вакууме при 45 °С. Выход 0.37 г (82%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., *J*/Гц): 1.50 (с, 3 H, Me); 2.43 (с, 12 H, Me); 2.62 (с, 6 H, Me); 3.54 (д, 1 H, SCH₂Ar, *J* = 14.7); 4.13 (с, 4 H, NCH₂CH₂N); 5.03 (д, 1 H, SCH₂Ar, *J* = 14.7); 6.58 (д, 1 H, Ar, *J* = 7.6); 7.00 (м, 2 H, Ar); 7.05 (д, 1 H, Ar, *J* = 7.6); 7.11 (м, 2 H, Ar); 7.14 (м, 1 H, Ar); 7.48 (м, 1 H, Ar); 19.01 (с, 1 H, Ru=CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 14.5, 19.4, 21.2, 37.9, 51.7, 96.2, 128.3, 129.0, 129.2, 129.5, 129.7, 132.4, 132.6, 138.5, 148.1, 211.7 (Ru–C(N)₂), 315.9 (д, Ru=CH, *J*_{C,Ru} = 54.7). Найдено: *m/z* 628.10731; [C₃₀H₃₆Cl₂N₂SRu]⁺; вычислено: 628.10995. Найдено: *m/z* 593.13282; [C₃₀H₃₆Cl₂N₂SRu – ³⁵Cl]⁺. Вычислено: 593.3778. Найдено: *m/z* 557.15665; [C₃₀H₃₆Cl₂N₂SRu – 2 ³⁵Cl]⁺; вычислено: 557.16598. Найдено: *m/z* 783.21908; [C₃₀H₃₆Cl₂N₂SRu – 2 ³⁵Cl + C₁₄H₁₀O₃]⁺. Вычислено: 783.22932.

[1,3-Бис(2,4,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилиден]дихлор(2-(бутилтиометил)бензилиден)рутений (1m). К раствору 0.50 г (0.71 ммоль) комплекса **6** в 20 мл толуола добавили 0.19 г (0.92 ммоль) бутил(2-винилбензил)сульфида (**5i**) и перемешивали 5.5 ч при 25 °С. Затем смесь охладил, пропустили через слой силикагеля (толщина слоя 1 см, элюент — толуол—хлористый метилен, 1 : 1). После удаления растворителя в вакууме осадок зеленого цвета суспендировали в 30 мл пентана, осадок отфильтровали, промыли пентаном и высушили в вакууме при 45 °С. Выход 0.10 г (21%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., *J*/Гц): 0.69 (т, 3 H, S(CH₂)₃CH₃, *J* = 7.3); 0.71 (м, 2 H, SCH₂(CH₂)₂CH₃); 1.00–1.50 (м, 4 H, SCH₂CH₂CH₂CH₃); 2.20 (с, 12 H, Me); 2.52 (с, 6 H, Me); 3.83 (д, 1 H, SNCH₂Ar, *J* = 14.2); 4.05 (с, 4 H, NCH₂CH₂N); 4.65 (д, 1 H, SCH₂Ar, *J* = 14.2); 6.48 (д, 1 H, Ar, *J* = 7.3); 6.92–7.08 (м, 6 H, Ar); 7.38 (м, 1 H, Ar); 18.89 (с, 1 H, Ru=CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 13.7, 19.4, 21.2, 21.9, 29.3, 30.1, 35.2, 51.7, 128.3, 128.9, 129.0, 129.6, 129.7, 132.1, 132.6, 138.5, 148.9, 211.8 (Ru–C(N)₂), 315.2 (д, Ru=CH, *J*_{C,Ru} = 53.9). Найдено: *m/z* 670.14895; [C₃₃H₄₂Cl₂N₂SRu]⁺; вычислено: 670.15703. Найдено: *m/z* 635.18074; [C₃₃H₄₂Cl₂N₂SRu – ³⁵Cl]⁺; вычислено: 635.18484. Найдено: *m/z* 825.26818; [C₃₃H₄₂Cl₂N₂SRu – 2 ³⁵Cl + C₁₄H₁₀O₃]⁺; вычислено: 825.27634.

Определение каталитической активности. Реакция типа RCM соединения 7. В атмосфере азота во флакон для хроматографии (с завинчивающейся крышкой и септой) объемом 2 мл помещали 0.75 ммоль испытуемого комплекса рутения, добавляли 1.50 мл 0.1 *M* раствора соединения **7** в хлористом метиле. Смесь выдерживали при 25 °С, пробы отбирали с интервалом 7 мин, состав смеси определяли методом ГХ.

Реакция типа ROMP соединения 8. В ампулу для анализа помещали 60 мкл соединения **8** и 450 мкл C_6D_6 и регистрировали спектр ЯМР 1H полученного раствора. После этого в ампулу добавляли 90 мкл раствора испытуемого комплекса рутения в C_6D_6 . Спектры ЯМР 1H регистрировали с периодичностью 1–2 мин при заданной температуре до завершения реакции.

Реакция типа ROMP соединения 9. Мономер **9** подвергали трехстадийной очистке, включающей осушение над металлическим натрием, мономеризацию при температуре 175–185 °С и последующее нагревание при температуре 165 °С в течение 1 ч. По данным ГХМС полученный мономер содержит 92–95% ДЦПД **9** и 5–8% трициклопентадиена. Полимеризацию **9** проводили в металлической форме (мольное соотношение катализатор : мономер = 1 : 70000) с поэтапным нагревом реакционной массы. Мономер **9** с растворенным в нем катализатором загружали в форму, нагревали до 40–70 °С (в зависимости от катализатора), реакционную массу выдерживали 15 мин при указанной температуре, а затем нагревали до 180 °С со скоростью 10 °С·мин⁻¹. После выдерживания полимеризата при 180 °С в течение 15 мин получали твердый ПДЦПД без запаха. Температуру стеклования определяли методом динамического механического анализа в соответствии со стандартом ASTM E1640-1. Ударную вязкость по Изоду определяли по ГОСТу 19109-84¹³. Размер стандартных образцов 80×10×4 мм. Модуль упругости при изгибе определяли по ГОСТу 9550-81.

Список литературы

- (a) E. R. Freitas, C. R. Gum, *Chem. Eng. Prog.*, 1979, **75**, 73–76; (b) K. C. Caster, E. F. Tokas, C. G. Keck, M. E. Hontz, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **190**, 65; (c) A. Leitgeb, J. Wappel, C. Slugovc, *Polymer*, 2010, **51**, 2927–2946.
- P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1995, **34**, 2039–2041.
- (a) A. Piermattei, S. Karthikeyan, R. P. Sijbesma, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 133–137; (b) M. Barbasiewicz, A. Szadkowska, R. Bujok, K. Grela, *Organometallics*, 2006, **25**, 3599–3604; (c) T. Ung, A. Hejl, R. H. Grubbs, Y. Schrodi, *Organometallics*, 2004, **23**, 5399–5401; (d) C. Slugovc, D. Burtscher, K. Mereiter, F. Stelzer, *Organometallics*, 2005, **24**, 2255–2258; (e) Y. Vidavsky, A. Anaby, N. C. Lemcoff, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 32; (f) Y. Vidavsky, N. C. Lemcoff, *J. Org. Chem.*, 2010, **6**, 1106.
- V. A. Афанасьев, А. В. Низовцев, Т. М. Долгина, Н. В. Беспалова, Пат. РФ 2374269, 2009, № 33.
- M. Zaja, S. J. Connon, A. M. Dunne, M. Rivard, N. Buschman, J. Jiricek, S. Blechert, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 6545–6558.
- M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 953–956.
- Н. М. Щеглова, В. Д. Колесник, Р. В. Аширов, *Журн. орган. химии*, 2013, **49**, 1344–1349 [*Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.)*, 2013, **49**, 1329–1334].
- M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *Organometallics*, 2001, **20**, 5314–5318.
- T. Ritter, A. Hejl, A. G. Wenzel, T. W. Funk, R. H. Grubbs, *Organometallics*, 2006, **25**, 5740–5745.
- Р. Шмид, В. Н. Сапунов, *Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций*, Мир, Москва, 1985, 264 с. [R. Schmid, V. N. Sapunov, *Non-Formal Kinetics: In Search of Chemical Reaction Pathways (Monographs in Modern Chemistry)*, Wiley-VCH, Weinheim, 1982, 199 pp.].
- W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5th ed., Butterworth—Heinemann, Amsterdam, 2003, 609 pp.
- T. E. Wilhelm, T. R. Belderrain, S. N. Brown, R. H. Grubbs, *Organometallics*, 1997, **16**, 3867.
- ГОСТ 19109-84, *Пластмассы. Метод определения вязкости по Изоду*, Изд-во стандартов, 1984; <http://www.gosthelp.ru/gost/gost12783.html>.
- ГОСТ 9550-81, *Пластмассы. Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе*, с Поправкой ИУС 11-89, Изд-во стандартов, 2004; <http://www.gosthelp.ru/gost/gost7768.html>.

Поступила в редакцию 7 апреля 2015;
после доработки — 10 июля 2015