

К 300-летию со дня основания
Санкт-Петербургского государственного университета

СИНТЕЗ АДДИТИВНОГО ПОЛИ(5-МЕТИЛ-2-НОРБОРНЕНА) В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫЕ ЛИГАНДЫ

© А. П. Хрычкова^{1,2}, Е. И. Меденцева¹, Е. В. Бермешева¹, А. И. Возняк¹,
М. В. Кашина³, М. А. Кинжалов³, М. В. Бермешев^{1,*}

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН),
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

³ Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

* E-mail: bmv@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 27 декабря 2022 г.

После доработки 6 февраля 2023 г.

Принята к публикации 2 марта 2023 г.

Исследована аддитивная полимеризация производного норборнена в присутствии палладиевых комплексов, содержащих ациклические диаминокарбеновые лиганды. На примере полимеризации 5-метил-2-норборнена показано, что такие комплексы при активации органометаллом ($\text{Na}^+[\text{B}(\text{Z},5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$) катализируют аддитивную полимеризацию, позволяя получать высокомолекулярные продукты с унимодальным молекулярно-массовым распределением. Анализ строения полученного полимера с помощью спектроскопии ^1H ЯМР позволил установить, что полимеризация протекает селективно, без разрушения бициклического норборнанового фрагмента. Синтезированный аддитивный поли(5-метил-2-норборнен) охарактеризован методами дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа и рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: аддитивная полимеризация; норборнен; 5-метил-2-норборнен; комплексы палладия; диаминокарбеновые лиганды

DOI: 10.31857/S0044461822100103; EDN: AEOPZO

Возможность контролируемого синтеза насыщенных полимеров с жесткими основными цепями на основе полупродуктов нефтехимии — норборненов и его функциональных производных — может открыться простой и доступный путь к направленному созданию на базе таких мономеров полимерных материалов, характеризующихся высокой температурой стеклования, сочетающих термическую и химическую стабильность с хорошими механическими свойствами и стабильностью свойств во времени [1, 2]. Производные норборнена способны вовлекаться в полимеризацию по метатезисной и аддитивной схе-

мам. Полимеры, образованные по метатезисной схеме, содержат внутренние (в основной цепи) двойные связи, которые снижают термическую и химическую стабильность. Аддитивная полимеризация в отличие от метатезисной приводит к образованию полимеров, не содержащих двойные связи в основной цепи, и, как следствие, на основе этих веществ возможно формирование более термически и химически стабильных материалов [3, 4]. Кроме того, структура основных цепей аддитивных полинорборненов является более жесткой. Однако аддитивная полимеризация замещенных норборненов гораздо чувствительнее к наличию

заместителей [5–8] по сравнению с метатезисной и является заметно менее изученным процессом. При проведении аддитивной полимеризации, как правило, возникают несколько трудностей [2, 9, 10]: высокая чувствительность каталитических систем к кислороду воздуха, влаге и качеству очистки мономера; недостаточно высокие молекулярные массы образующихся полимеров (например, необходимых для формирования тонких пленок для проведения исследований) и др. Таким образом, синтез таких полимеров является непростой задачей, и ключевой проблемой для успешного их получения является разработка эффективных каталитических систем для данного процесса.

Ранее было показано, что каталитические системы на основе палладиевых комплексов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами проявляют высокую активность и селективность в полимеризации производных норборнена, позволяя проводить данный процесс в присутствии кислорода воздуха и следов воды [11, 12]. Ключевым фактором, определяющим активность этих систем, является природа N-гетероциклического карбенового лиганда. Показано, что каталитическая активность систем на основе палладиевых комплексов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами существенно зависит от размера гетероцикла и его природы (насыщенный/ненасыщенный). В связи с вышесказанным нам представляется актуальным и востребованным разработка эффективных каталитических систем для гомо- и сополимеризации норборненов и последующее целенаправленное создание с использованием разработанных катализаторов новых функциональных полимерных материалов. Одним из перспективных направлений данного исследования представляется оптимизация природы карбенового лиганда в Pd-комплексах, в частности систематическое изучение каталитических свойств в аддитивной полимеризации родственных Pd-комплексов, содержащих ациклические диаминокарбеновые лиганды. Ациклические диаминокарбеновые лиганды имеют схожее строение с N-гетероциклическими, но их стереоэлектронные параметры могут значительно различаться [13].

Цель работы — исследование каталитической активности в аддитивной полимеризации новых систем на основе палладиевых комплексов, содержащих ациклические диаминокарбеновые лиганды.

Экспериментальная часть

Исходный мономер 5-метил-2-норборнен синтезировали по ранее описанной методике [14]. Хлористый

метилен (для ВЭЖХ, ООО ТД «Химмед», $T_{\text{кип}} = 40\text{--}41^\circ\text{C}$) кипятили над CaH_2 (х.ч., Clearsynth) в токе аргона 5 ч и перегоняли. Хлороформ (х.ч., ООО ТД «Химмед», $T_{\text{кип}} = 61\text{--}62^\circ\text{C}$) кипятили над CaH_2 в токе аргона (99.998%, ООО «НИИ КМ») 5 ч и перегоняли. Тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]-борат натрия $\text{Na}^+[\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^-$ (NaBARF) (98%, J&K Scientific) и метанол (99%, Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Для регистрации ЯМР-спектров использовали CDCl_3 (99.96%, Sigma-Aldrich, кат. номер 212-742-4). Комплексы (II)–(IV) синтезированы по ранее описанным методикам [15–18].

Спектры ^1H ЯМР регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE III HD (400 МГц) при частоте 400.1 МГц. Химические сдвиги сигналов в спектрах ^1H ЯМР определяли относительно сигналов остаточного CHCl_3 в CDCl_3 (7.24 м. д.).

Калориметрические исследования выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре TA-4000 (Mettler) с ячейкой DSC-30 при скорости повышения температуры $20 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ в атмосфере аргона. Термогравиметрический анализ производили с помощью термогравиметрического анализатора Perkin Elmer TGA-7 при скорости повышения температуры $10 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Рентгенографические измерения осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М (АО «ИЦ «Буревестник») в режиме регистрации пропускаемого излучения (асимметричный, фокусирующий на детектор, кварцевый монохроматор на первичном пучке). Использовали CuK_α -излучение. Сканирование дифракционной картины проводили в «пошаговом режиме» с шагом $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ и временем накопления $\tau = 10 \text{ с}$. Длина волны 0.154 нм .

Молекулярные массы определяли методом гель-проникающей хроматографии на системе Millipore 590 (Waters) с дифференциальным рефрактометром [Chromatopack Microgel-5, элюент — хлороформ (99%, AppliChem GmbH), скорость потока $1 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$, объем пробы 200 мкл, концентрация образцов $1 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$] по рефрактометрическому детектору. Молекулярные массы рассчитывали по стандартной методике* относительно стандартных образцов монодисперсного полистирола (Agilent, кат. номер PL2010-0105).

* ГОСТ 33418–2015. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение средней молекулярной массы и среднего молекулярно-массового распределения полимеров методом гель-проникающей хроматографии.

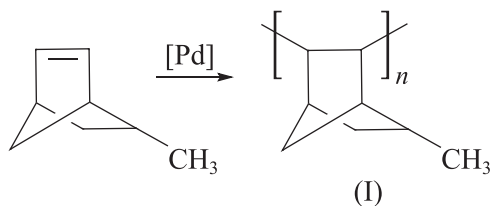
Аддитивная полимеризация 5-метил-2-норборнена. В первой виале готовили раствор палладиевого комплекса концентрацией 0.047 М путем растворения 9.3 мг ($1.59 \cdot 10^{-5}$ моль) комплекса (II) в 0.34 мл хлористого метилена. Раствор интенсивно перемешивали в течение 15 мин при 30°C. Во второй виале готовили раствор сокатализатора концентрацией 0.03 М путем растворения 25 мг ($2.82 \cdot 10^{-5}$ моль) NaBARF в 0.94 мл хлористого метилена. Данные два раствора смешивали в количествах, обеспечивающих мольные соотношения компонентов в каталитической системе $[Pd]:[NaBARF] = 1:3.2$, т. е. 0.19 мл 0.047 М раствора комплекса (VI) смешивали с 0.94 мл 0.03 М раствора NaBARF. Раствор каталитической смеси интенсивно перемешивали в течение 10 мин, затем пропускали через шприцевый фильтр PTFE-20/25 (Chromafil) с размером пор 0.25 мкм.

В стеклянную виалу последовательно загружали 0.17 г (1.57 ммоль) 5-метил-2-норборнена и 0.22 мл хлористого метилена. Затем к раствору мономера добавляли 0.39 мл раствора каталитической смеси в хлористом метилена, мольные соотношения компонентов в реакционной массе $[мономер]:[Pd]:[NaBARF] = 500:1:3.2$. Реакционную массу интенсивно перемешивали 10 с и оставляли для полимеризации при 45°C в течение 48 ч. Полученный полимер осаждали метанолом и сушили в вакууме в течение 3 ч до постоянной массы. Полимер очищали переосаждением из раствора в хлороформе метанолом и снова сушили в вакууме, процедуру повторили дважды.

Выделенный полимер поли(5-метил-2-норборнен) представлял собой белое твердое вещество. Выход 30%. $M_n = 3.2 \cdot 10^5$, $M_w/M_n = 2.4$.

Обсуждение результатов

В качестве модельного мономера для изучения полимеризации выбран 5-метил-2-норборнен, ближайший гомолог норборнена. Выбор данного мономера обусловлен как его доступностью, так и возможностью получения растворимых полимеров на его основе в отличие от аддитивного полимера на основе незамещенного норборнена, как правило нерастворимого в большинстве органических растворителей.



Аддитивная полимеризация 5-метил-2-норборнена была исследована в присутствии пяти Pd-комплексов, содержащих ациклические диаминокарбеновые лиганды различной природы [далее (ADC) Pd-комплексы] (табл. 1).

Без активации сокатализатором все исследуемые (ADC)Pd-комплексы оказались неактивными в аддитивной полимеризации 5-метил-2-норборнена. Установлено, что (ADC)Pd-комплексы (III)–(V) не катализировали полимеризацию 5-метил-2-норборнена даже при введении в реакционную массу нескольких эквивалентов одного из наиболее эффективных сокатализаторов — органобората $Na^+[B(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4]^-$ (NaBARF). В свою очередь активация комплексов (II) и (VI) тремя эквивалентами NaBARF привела к появлению каталитической активности в аддитивной полимеризации 5-метил-2-норборнена. Соответствующие полимеры были выделены с невысокими выходами. Полученный аддитивный полимер на основе 5-метил-2-норборнена [поли(5-метил-2-норборнен)] хорошо растворим в хлороформе. Анализ молекулярно-массовых характеристик продуктов реакции полимеризации позволил сделать вывод, что (ADC)Pd-комплексы (II) и (VI) позволяют получать высокомолекулярные ($M_n > 10^5$) полимеры на основе 5-метил-2-норборнена с унимодальным молекулярно-массовым распределением (рис. 1). Унимодальное молекулярно-массовое распределение свидетельствует о полимеризации 5-метил-2-норборнена на каталитических центрах одного типа.

Отсутствие активности комплексов (IV) и (V) в аддитивной полимеризации скорее всего связано с на-

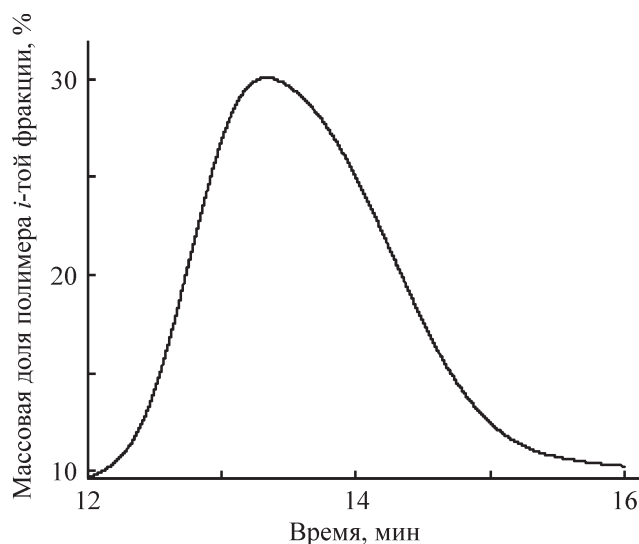


Рис. 1. Кривая молекулярно-массового распределения образца поли(5-метил-2-норборнена), построенная по данным гель-проникающей хроматографии.

личием двух бидентатных лигандов, препятствующих подходу и координации мономера к каталитическому центру. В то же время неактивность комплекса (III) может быть обусловлена как *транс*-расположением карбенового и изонитрильного лигандов, так и менее электронодонорными свойствами данных лигандов. Интересно, что активность исследуемых (ADC) Pd-комплексов в аддитивной полимеризации заметно ниже активности родственных Pd-комплексов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами [19, 20], катализирующих полимеризацию норборненов с углеводородными заместителями до конверсий выше 90% при высоких мольных соотношениях мономер/

катализатор. Разница в активности этих двух групп Pd-комплексов с карбеновыми лигандами, вероятно, объясняется разными электронодонорными свойствами карбеновых лигандов. Ациклические карбены являются более сильными донорами по сравнению с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами [13, 21–22] и, таким образом, значительно снижают эффективный заряд на атоме палладия и его электрофильность и соответственно понижают активность всего комплекса.

Строение и чистота полученного аддитивного поли(5-метил-2-норборнена) подтверждены с помощью методов ^1H и ^{13}C ЯМР (рис. 2).

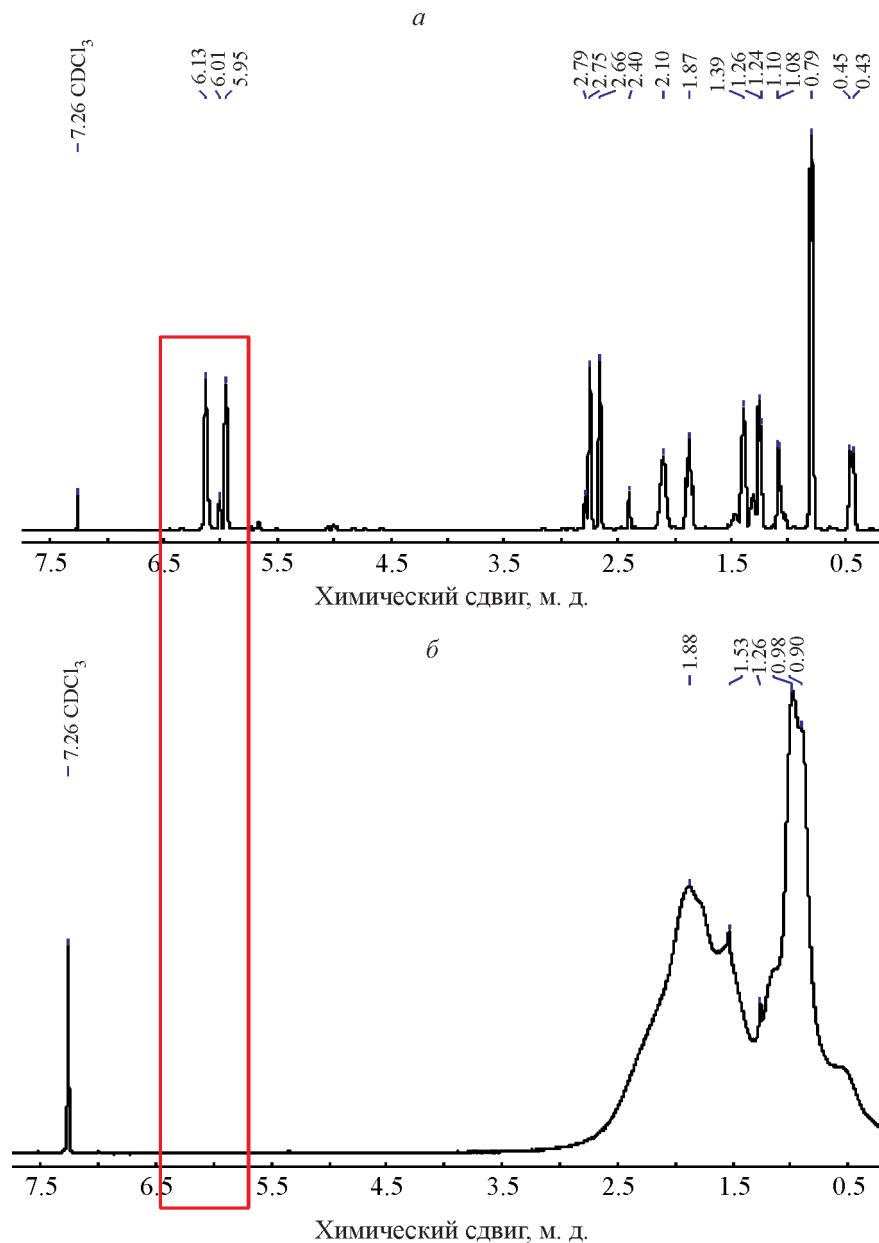


Рис. 2. Спектры ^1H ЯМР 5-метил-2-норборнена (а) и аддитивного поли(5-метил-2-норборнена) (б).

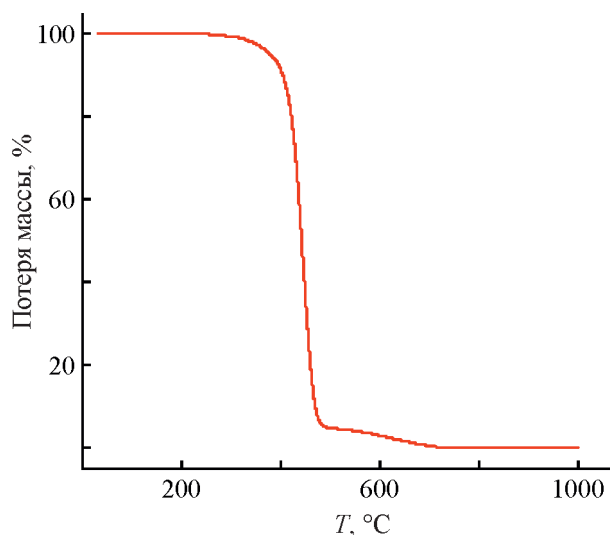


Рис. 3. Кривая термогравиметрического анализа поли(5-метил-2-норборнена), полученная в инертной атмосфере (азот).

Синтезированный аддитивный поли(5-метил-2-норборнен) характеризуется высокой термической стабильностью (потеря 5 мас% более 400°C, рис. 3). На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии отсутствуют пики, соответствующие температуре стеклования и плавления. Таким образом, данный полимер является аморфным.

Анализ морфологии полученного аддитивного поли(5-метил-2-норборнена) также подтверждает его аморфную природу. Дифрактограмма образца данного полимера представлена двумя широкими пиками, характерными для продуктов аддитивной полимеризации (рис. 4): пик при меньших значениях углов 2θ (8°–12°) соответствует расстояниям между основными цепями или сегментами поли(5-метил-2-норборнена), пик при больших углах 2θ (16°–19°) соответствует расстояниям между структурными фрагментами в пределах одной цепи. Стоит отметить

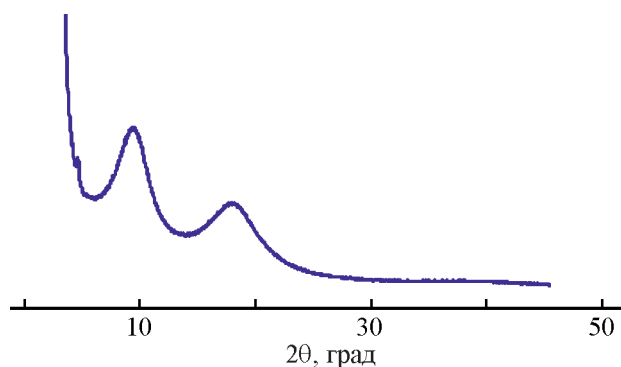


Рис. 4. Дифрактограмма аддитивного поли(5-метил-2-норборнена).

Таблица 2

Данные рентгенофазового анализа продуктов аддитивной полимеризации 5-метил-2-норборнена в присутствии разных каталитических систем

Прекализатор	$(2\theta)_1$, град	d_1 , Å	$(2\theta)_2$, град	d_2 , Å
(ADC)Pd-Комплекс	9.2	9.4	18.6	4.8
(NHC)Pd-Комплекс [20]	9.6	9.2	18.6	4.8

Примечание. Расстояния d_1 и d_2 рассчитаны по уравнению Вульфа–Брэгга $d = \lambda/2\sin\theta$, $\lambda = 1.54$ Å.

тот факт, что углы и межплоскостные расстояния в структуре поли(5-метил-2-норборнена) (табл. 2), полученного в присутствии (ADC)Pd-комплексов, сравнимы с соответствующими значениями аналогичного полимера, синтезированного ранее с помощью (NHC)Pd-комплексов [20]. Таким образом, проведение полимеризации 5-метил-2-норборнена в присутствии обеих каталитических систем приводит к образованию аддитивного полимера близкой надмолекулярной структуры.

Выводы

Pd-Комплексы, содержащие ациклические диаминокарбеновые лиганды, представляют собой перспективный класс Pd-прекатализаторов для разработки новых эффективных каталитических систем аддитивной полимеризации производных норборнена. Ключевыми факторами, определяющими активность данных комплексов, являются способ связывания ациклического карбенового лиганда с атомом палладия, а также относительное расположение ациклического диаминокарбенового и изонитрильного лигандов у атома палладия.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МД-497.2022.1.3 (соглашение № 075-15-2022-359 от 05.05.22).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. П. Хрычикова, Е. И. Меденцева и Е. В. Бермешева разработали методику аддитивной полимери-

зации и провели исследования аддитивной полимеризации 5-метил-2-норборнена, а также изучили свойства полученного полимера; А. И. Возняк синтезировала исходный мономер (5-метил-2-норборнен); М. В. Кашина и М. А. Кинжалов синтезировали требуемые для исследований Pd-комплексы с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами; М. В. Бермешев участвовал в интерпретации полученных результатов и внес основной вклад в написание текста рукописи.

Информация об авторах

Хрычкова Анна Петровна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9110-1293>

Меденцева Екатерина Игоревна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6620-5330>

Бермешева Евгения Владимировна, к.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6312-6087>

Возняк Алена Игоревна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7612-5948>

Кашина Мария Владимировна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3063-3074>

Кинжалов Михаил Андреевич, д.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5055-1212>

Бермешев Максим Владимирович, д.х.н., доцент

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3333-4384>

Список литературы

- [1] Kim E. C., Kim M.-J., Thi Ho L. N., Lee W., Ka J.-W., Kim D.-G., Shin T. J., Huh K. M., Park S., Kim Y. S. Synthesis of vinyl-addition polynorbornene copolymers bearing pendant n-alkyl chains and systematic investigation of their properties // *Macromolecules*. 2021. V. 54. N 14. P. 6762–6771. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c00858>
- [2] Bermeshev M. V., Chapala P. P. Addition polymerization of functionalized norbornenes as a powerful tool for assembling molecular moieties of new polymers with versatile properties // *Prog. Polym. Sci.* 2018. V. 84. P. 1–46. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.003>
- [3] Dong J., Wang B. Homo- and copolymerization of norbornene using tridentate IzQO palladium catalysts with dimethylaminoethyl as a side arm // *Polym. Chem.* 2021. V. 12. N 32. P. 4736–4747. <https://doi.org/10.1039/D1PY00699A>
- [4] Karpov G. O., Ren X.-K., Melnikova E. K., Bermeshev M. V. Activation of Pd-precatalysts by organic compounds for vinyl-addition polymerization of a norbornene derivative // *Chem. Commun.* 2021. V. 57. N 35. P. 4255–4258. <https://doi.org/10.1039/D1CC00546D>
- [5] Sundell B. J., Lawrence J. A., Harrigan D. J., Lin S., Headrick T. P., O'Brien J. T., Penniman W. F., Sandler N. Exo-selective, reductive heck derived polynorbornenes with enhanced molecular weights, yields, and hydrocarbon gas transport properties // *ACS Macro Lett.* 2020. V. 9. N 9. P. 1363–1368. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.0c00555>
- [6] García-Loma R., Albéniz A. C. Vinylic addition polynorbornene in catalysis // *Asian J. Org. Chem.* 2019. V. 8. N 3. P. 304–315. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201800646>
- [7] Mansouri S., Omidvar M., Mortazavi S. M. M., Ahmado S. 5-Ethylidene-2-norbornene polymerization by α -diimine nickel catalyst: A Revealing insight into the pivotal function of binuclear and mononuclear catalyst structure in tailoring polymer architecture // *Macromol. React. Eng.* 2022. V. 16. N 2. P. 2100052. <https://doi.org/10.1002/mren.202100052>
- [8] Higgins M. A., Maroon C. R., Townsend J., Wang X., Vogiatzis K. D., Long B. K. Evaluating the impact of functional groups on membrane-mediated CO₂/N₂ gas separations using a common polymer backbone // *J. Polym. Sci.* 2020. V. 58. N 18. P. 2644–2653. <https://doi.org/10.1002/pol.20200150>
- [9] Blank F., Janiak C. Metal catalysts for the vinyl/addition polymerization of norbornene // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. N 7–8. P. 827–861. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.05.010>
- [10] Pérez-Ortega I., Albéniz A. C. Highly efficient vinylic addition polymerization of 5-vinyl-2-norbornene using benzylic palladium complexes as precatalysts // *Polym. Chem.* 2021. V. 12. N 41. P. 5963–5969. <https://doi.org/10.1039/D1PY01165K>
- [11] Bermesheva E. V., Medentseva E. I., Khrychikova A. P., Wozniak A. I., Guseva M. A., Nazarov I. V., Morontsev A. A., Karpov G. O., Topchiy M. A., Asachenko A. F., Danshina A. A., Nelyubina Y. V., Bermeshev M. V. Air-stable single-component Pd-catalysts for vinyl-addition polymerization of functionalized norbornenes // *ACS Catal.* 2022. V. 12. N 24. P. 15076–15090. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04345>
- [12] Jung I. G., Lee Y. T., Choi S. Y., Choi D. S., Kang Y. K., Chung Y. K. Polymerization of 5-norbornene-2-methyl acetate catalyzed by air-stable cationic (η^3 -substituted allyl) palladium complexes of N-heterocyclic carbene // *J. Organomet. Chem.* 2009. V. 694. N 2. P. 297–303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.10.058>
- [13] Singh C., Kumar A., Huynh H. V. Stereoelectronic profiling of acyclic diamino carbenes (ADCs) // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. N 12. P. 8451–8460. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00886>
- [14] Wozniak A. I., Bermesheva E. V., Borisov I. L., Volkov A. V., Petukhov D. I., Gavrilova N. N., Shantarovich V. P., Asachenko A. F., Topchiy M. A., Finkelshtein E. S., Bermeshev M. V. Switching on/

- switching off solubility controlled permeation of hydrocarbons through glassy polynorbornenes by the length of side alkyl groups // *J. Membr. Sci.* 2022. V. 641. P. 119848.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119848>
- [15] *Tskhovrebov A. G., Luzyanin K. V., Dolgushin F. M., Guedes da Silva M. F. C., Pombeiro A. J. L., Kukushkin V. Y.* Novel reactivity mode of metal diaminocarbenes: Palladium(II)-mediated coupling between acyclic diaminocarbenes and isonitriles leading to dinuclear species // *Organometallics*. 2011. V. 30. N 12. P. 3362–3370.
<https://doi.org/10.1021/om2002574>
- [16] *Kinzhalov M. A., Luzyanin K. V., Boyarskiy V. P., Haukka M., Kukushkin V. Y.* ADC-based palladium catalysts for aqueous suzuki–miyaura cross-coupling exhibit greater activity than the most advantageous catalytic systems // *Organometallics*. 2013. V. 32. N 18. P. 5212–5223.
<https://doi.org/10.1021/om4007592>
- [17] *Katkova S. A., Kinzhalov M. A., Tolstoy P. M., Novikov A. S., Boyarskiy V. P., Ananyan A. Y., Gushchin P. V., Haukka M., Zolotarev A. A., Ivanov A. Y., Zloty S. S., Kukushkin V. Y.* Diversity of isomerization patterns and protolytic forms in aminocarbene PdII and PtII complexes formed upon addition of N,N'-diphenylguanidine to metal-activated isocyanides // *Organometallics*. 2017. V. 36. N 21. P. 4145–4159.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00569>
- [18] *Boyarskaya D. V., Kinzhalov M. A., Suslonov V. V., Boyarskiy V. P.* Halogen ligands exchange in palladium(II) acyclic diaminocarbene complexes and their stereochemistry // *Inorg. Chim. Acta*. 2017. V. 458. P. 190–198.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.01.008>
- [19] *Bermesheva E. V., Nazarov I. V., Kataranova K. D., Khrychikova A. P., Zarezin D. P., Melnikova E. K., Asachenko A. F., Topchiy M. A., Rzhhevskiy S. A., Bermeshev M. V.* Cocatalyst versus precatalyst impact on the vinyl-addition polymerization of norbornenes with polar groups: Looking at the other side of the coin // *Polym. Chem.* 2021. V. 12. N 43. P. 6355–6362.
<https://doi.org/10.1039/D1PY01039E>
- [20] *Bermesheva E. V., Wozniak A. I., Andreyanov F. A., Karpov G. O., Nechaev M. S., Asachenko A. F., Topchiy M. A., Melnikova E. K., Nelyubina Y. V., Griбанov P. S., Bermeshev M. V.* Polymerization of 5-alkylidene-2-norbornenes with highly active Pd–N-heterocyclic carbene complex catalysts: Catalyst structure–activity relationships // *ACS Catal.* 2020. V. 10. N 3. P. 1663–1678.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04686>
- [21] *Кинжалов М. А., Лузянин К. В.* Комплексы металлов платиновой группы с ациклическими диаминкарбеновыми лигандами. Синтез и современные области применения (обзор) // *ЖНХ*. 2022. Т. 67. № 1. С. 54–102.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22010068>
[*Kinzhalov M. A., Luzyanin K. V.* Synthesis and contemporary applications of platinum group metals complexes with acyclic diaminocarbene ligands (review) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. N 1. P. 48–90.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622010065>].
- [22] *Huynh H. V., Han Y., Jothibasu R., Yang J. A.* ¹³C NMR Spectroscopic determination of ligand donor strengths using N-heterocyclic carbene complexes of palladium(II) // *Organometallics*. 2009. V. 28. N 18. P. 5395–5404. <https://doi.org/10.1021/om900667d>