

АДДИТИВНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Pd(0) И ОРГАНИЧЕСКИХ СОКАТАЛИЗАТОРОВ

© Г. О. Карпов, М. В. Бермешев

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН),
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29, стр. 2
E-mail: karpov@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 2 декабря 2021 г.
После доработки 8 апреля 2022 г.
Принята к публикации 8 апреля 2022 г.

Изучена аддитивная полимеризация циклоалкенов (циклопентена, циклопентадиена, циклооктена, циклооктадиена) в присутствии каталитических систем нового типа — комплексов Pd(0), активированных солями арендиазония. Показано, что циклопентен, циклооктен и циклооктадиен не активны в полимеризации в присутствии указанных каталитических систем, в то время как циклопентадиен активно вовлекается в полимеризацию. Строение полициклопентадиена подтверждено с помощью ¹H ЯМР-спектроскопии. Определены молекулярно-массовые характеристики и микроструктура полимера.

Ключевые слова: аддитивная полимеризация; циклопентадиен; Pd(0)-комплексы
DOI: 10.31857/S0044461822030094, EDN: DFSWNK

Аддитивная полимеризация циклических алкенов является привлекательным способом получения материалов с заданными характеристиками. Аддитивные полимеры на основе циклоалкенов характеризуются высокой прозрачностью, термической и химической стабильностью, высокими температурами стеклования, низкими значениями диэлектрической проницаемости и влагопоглощения [1]. Это позволяет рассматривать их в качестве материалов для микроэлектроники, оптической электронной технологии, мембранного газоразделения и др. Важным направлением развития технологий получения полимерных материалов на основе циклоалкенов является разработка эффективных и доступных каталитических систем для полимеризации.

Для инициирования аддитивной полимеризации, как правило, применяются многокомпонент-

ные каталитические системы на основе соединений переходных металлов (Pd, Ni, Ti, Zr), сокатализаторов и стабилизирующих лигандов [2–4]. Основная роль сокатализатора сводится к алкилированию соединения переходного металла для образования связи металл–углерод, по которой происходит внедрение мономера. Также сокатализатор может применяться для стабилизации активного центра через образование комплекса с соединением переходного металла. В качестве сокатализаторов используются бор- и (или) алюминийорганические соединения. Применение этого метода позволило вовлечь в полимеризацию широкий круг производных циклоалкенов [4, 5].

В то же время применение металлоорганических соединений в качестве сокатализаторов приводит к ряду ограничений в процессе синтеза и эксплуатации

полученных материалов. Во-первых, примеси компонентов каталитической системы в образующихся полимерах ухудшают эксплуатационные характеристики материалов и, таким образом, ограничивают область их применения. Во-вторых, металлоорганические сокатализаторы, как правило, неустойчивы к действию кислорода и влаги воздуха, что усложняет процедуру синтеза полимеров. В-третьих, использование дорогостоящих металлоорганических сокатализаторов приводит к увеличению себестоимости материалов. В данной работе предлагается более простой подход к активации соединений палладия, основанный на использовании доступных органических соединений в качестве сокатализаторов.

Образование связи металл–углерод происходит не только при воздействии алкилирующих металлоорганических реагентов, но и при взаимодействии органических соединений с комплексами Pd(0) в процессе реакций кросс-сочетания. В качестве органических субстратов применяются доступные арилгалогениды, соли арендиазония [6] и другие органические соединения [7]. Более того, была показана возможность внедрения норборнена по образовавшейся связи Pd—C в ходе реакции Кателлани [8–10]. Таким образом, данный подход к активации соединений Pd является привлекательным для получения полимерных материалов на основе доступных продуктов переработки нефти — циклоалкенов и их производных.

Ранее была детально изучена аддитивная полимеризация норборнена и его производных в присутствии каталитических систем на основе соединений Pd(0), активированных с помощью органических реагентов [11, 12]. С высокими выходами были получены продукты с высокими значениями молекулярных масс ($M_w = 110 \cdot 10^3$, $M_w/M_n = 1.8$). Развитие направления, связанного с использованием органических соединений для активации комплексов Pd(0), связано с исследованием полимеризации других циклоалкенов.

Цель работы — изучение возможности проведения полимеризации циклоалкенов (циклопентена, циклопентадиена, циклооктена, циклооктадиена) в присутствии каталитических систем на основе комплексов Pd(0), активированных коммерчески доступными органическими соединениями без использования металлоорганических сокатализаторов.

Экспериментальная часть

В работе циклопентадиен получали в результате мономеризации дициклопентадиена (90%, Merck) при 160–165°C. Циклопентен (90%, Acros Organics), ци-

клооктен (95%, Acros Organics) и 1,5-циклооктадиен (99%, Acros Organics) перед использованием переконденсировали над натрием (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»). *n*-NO₂C₆H₄I (98%, Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. *n*-OMe-C₆H₄N₂⁺BF₄⁻, *n*-NC-C₆H₄N₂⁺BF₄⁻, *n*-NO₂C₆H₄N₂⁺BF₄⁻, Pd(dba)₂·CHCl₃ были синтезированы согласно ранее опубликованным методикам [13, 14]. Хлороформ (х.ч., Merck) абсолютировали над гидридом кальция (х.ч., Clearysynth) и хранили в аргоне (99.998%, ООО «НИИ КМ»). Метанол (х.ч., ООО ТД «Химмед») использовали без дополнительной очистки. Для регистрации ЯМР-спектров использовали CDCl₃ (99.96%, Sigma-Aldrich, кат. номер 212-742-4).

ЯМР-спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE III HD (400 МГц) при частоте 400.1 МГц для ЯМР-спектров ¹H. Химические сдвиги сигналов в ¹H ЯМР-спектрах определяли относительно сигналов остаточных протонов CDCl₃ (7.24 м. д.).

Калориметрические исследования выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре TA-4000 (Mettler) с ячейкой DSC-30 при скорости повышения температуры 20 град·мин⁻¹ в атмосфере аргона. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с помощью прибора Perkin Elmer TGA-7 при скорости повышения температуры 10 град·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 Δ2θ = 0.04° и временем накопления τ = 10 с.

Анализ молекулярных масс полимеров проводили с помощью гелипроникающей хроматографии на системе Millipore 590 (Waters) с дифференциальным рефрактометром [Chromatopack Microgel-5; элюент — хлороформ (99%, AppliChem GmbH); скорость потока 1 мл·мин⁻¹]. Молекулярные массы рассчитывали по стандартной методике* с использованием стандартных образцов монодисперсного полистирола (Agilent, кат. номер PL2010-0105).

Получение циклопентадиена. В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником с температурой

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

рабочей среды 50°C, помещали дициклопентадиен (0.37 моль) и нагревали до 160–165°C. Образующийся циклопентадиен отгоняли из реакционной смеси. Выход 42%. Циклопентадиен использовали сразу после получения.

Аdditивная полимеризация циклопентадиена. В стеклянную виалу помещали 3.0 ммоль циклопентадиена. Затем при перемешивании добавляли 0.75 мл 0.04 М каталитической смеси Pd(dba)₂ (3·10⁻³ ммоль) с тетрафторборатом *n*-нитроарендиазония (9·10⁻³ ммоль). Реакцию проводили при перемешивании при температуре 45°C в течение 24 ч на воздухе. Полимер осаждали добавлением метанола, образовавшийся осадок отделяли фильтрованием и промывали двумя порциями метанола (по 5 мл). Затем осадок сушили при пониженном давлении в течение 6 ч. Продукт дважды переосаждали из хлороформа в метанол и высушивали до постоянной массы. Выход — 67%.

Обсуждение результатов

Ранее при изучении аддитивной полимеризации норборнена было обнаружено, что среди каталитических систем на основе соединений Pd(0), активированных органическими сокатализаторами, наибольшей активностью обладают системы на основе бис(дибензилиденацетон)палладия(0) [Pd(dba)₂] и производных иодбензола и арендиазония [11]. Поэтому мы исследовали возможность использования данных каталитических систем для полимеризации доступных циклоалкенов.

Предварительное изучение полимеризации проводилось в присутствии каталитической системы Pd(dba)₂/*n*-NO₂C₆H₄I. Ни один из исследованных циклоалкенов не вступал в полимеризацию в этих

условиях. Варьирование концентрации мономера не привело к образованию полимерных продуктов, а увеличение температуры реакции ускорило разложение каталитической системы. Для дальнейшего исследования полимеризации циклоалкенов использовали систему Pd(dba)₂/*n*-NO₂C₆H₄N₂⁺BF₄⁻, которая ранее демонстрировала наибольшую каталитическую активность в случае полимеризации норборнена [11].

Циклопентадиен проявлял заметную активность в полимеризации при варьировании соотношений мономер/катализатор (100–500)/1 (моль/моль) (табл. 1). Процесс полимеризации чувствителен к температуре среды: выход продукта заметно возрастает при увеличении температуры среды с 20 до 45°C. Вместе с тем заметно возрастала полидисперсность образцов. Таким образом, каталитические системы на основе соединений Pd(0), активированных органическими сокатализаторами, способны инициировать полимеризацию циклопентадиена. В то же время циклопентен, циклооктен и 1,5-циклооктадиен оказались неактивными в полимеризации в данных условиях.

Полимеризация циклопентадиена была исследована в присутствии каталитических систем на основе Pd(dba)₂, активированного различными производными арендиазония (табл. 2). Более высокая активность наблюдалась в присутствии производных арендиазония, содержащих электроноакцепторные группы. Вероятно, это связано с тем, что наличие электроноакцепторного заместителя в бензольном кольце увеличивает полярность образующейся связи Pd—C и, таким образом, способствует более легкому внедрению мономера по этой связи. В то же время введение электронодонорного заместителя в структуру сокатализатора приводило к снижению выхода и молекулярных масс образующихся продуктов.

Таблица 1

Полимеризация циклопентадиена в присутствии Pd(dba)₂/*n*-NO₂C₆H₄N₂⁺BF₄⁻
Соотношение Pd/сокатализатор = 1/3 (моль/моль), время реакции — 2 ч, концентрация циклопентадиена — 3 М, растворитель — хлороформ

| Соотношение мономер/катализатор, моль/моль | <i>T</i> , °C | Выход, % | <i>M_w</i> ·10 ⁻³ | <i>M_n</i> ·10 ⁻³ | <i>M_w</i> / <i>M_n</i> |
|---|---------------|----------|--|--|---|
| 100/1 | 20 | 28 | 2.6 | 1.1 | 2.3 |
| | 45 | 67 | 12.6 | 2.4 | 5.3 |
| 250/1 | 20 | 23 | 8.9 | 3.4 | 2.7 |
| | 45 | 64 | 13.7 | 3.3 | 4.1 |
| 500/1* | 20 | 33 | 7.5 | 3.0 | 2.5 |
| | 45 | 53 | 17.3 | 3.0 | 5.7 |

Примечание. *M_w* — средневесовая молекулярная масса. *M_n* — среднечисленная молекулярная масса.

* Реакцию проводили при концентрации мономера 6 М в течение 24 ч.

Таблица 2

Влияние структуры соли аренидазона на активность каталитических систем на основе бис(дипбензилиденацетон)палладия(0) полимеризации циклопентадиена
 Соотношение Pd/сокатализатор = 1/3 (моль/моль), время реакции — 2 ч, температура — 45°C,
 концентрация циклопентадиена — 6 М, растворитель — хлороформ

| Сокатализатор | Соотношение мономер/катализатор, моль/моль | Выход, % | $M_w \cdot 10^{-3}$ | $M_n \cdot 10^{-3}$ | M_w/M_n |
|--|--|----------|---------------------|---------------------|-----------|
| $\text{PhN}_2^+\text{BF}_4^-$ | 100/1 | 24 | 3.1 | 1.1 | 2.7 |
| | 250/1 | 7 | 3.9 | 1.4 | 2.7 |
| | 500/1 | 2 | 3.0 | 1.2 | 2.5 |
| $n\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ | 100/1 | 21 | 3.8 | 1.2 | 3.3 |
| | 250/1 | 4 | 3.3 | 1.3 | 2.6 |
| | 500/1 | Следы | — | — | — |
| $n\text{-CN-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ | 100/1 | 90 | 15.6 | 1.5 | 10.1 |
| | 250/1 | 84 | 34.9 | 11.0 | 3.2 |
| | 500/1 | 55 | 25.7 | 8.1 | 3.2 |
| $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ | 100/1 | 98 | 11.8 | 1.7 | 6.9 |
| | 250/1 | 39 | 14.0 | 2.3 | 6.1 |
| | 500/1* | 53 | 17.3 | 3.0 | 5.7 |

Примечание. M_w — средневесовая молекулярная масса. M_n — среднечисленная молекулярная масса.

* Время реакции 24 ч.

Микроструктура образующихся продуктов была изучена с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии. Характерные сигналы обнаружены в двух областях: сигналы в области 5.2–5.9 м. д., которые относятся к олефиновым протонам, а также сигналы алифатических протонов в области 1.4–3.0 м. д. (рис. 1). Сигналы в спектре уширены, что характерно для спектров высокомолекулярных соединений. Тем не менее в области алифатических протонов наблюдаются сигналы, характерные как для звеньев 1,2-присоединения, так и 1,4-звеньев [15]. Сопоставление интегральных интенсивностей сигналов звеньев, полученных в результате 1,2- и 1,4-присоединения, показывает преимущественное содержание звеньев

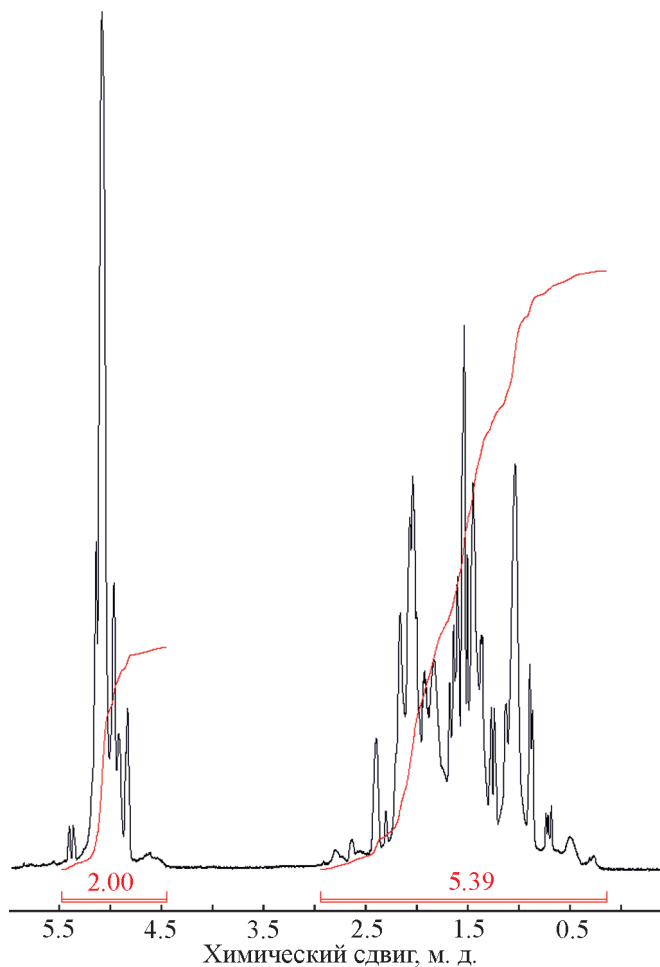
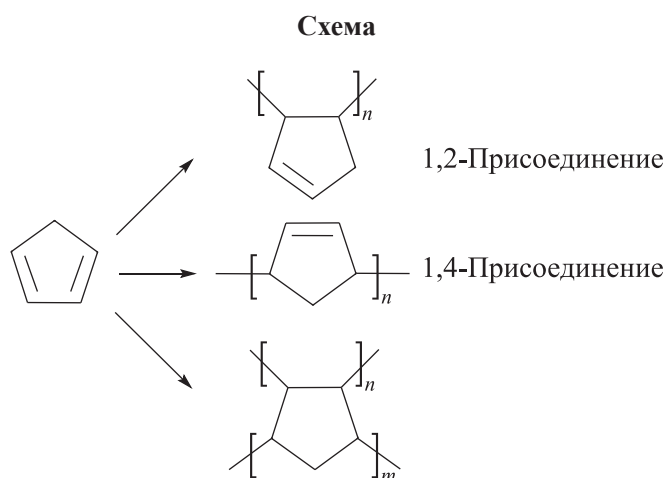


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр полициклопентадиена.

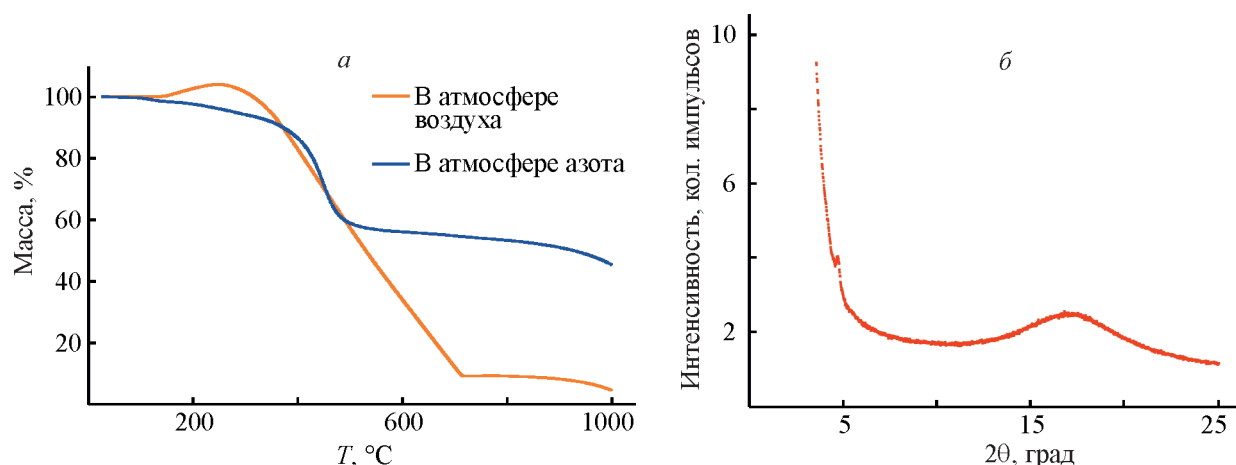


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа (а) и дифрактограмма (б) полициклопентадиена.

Таблица 3
Данные рентгенофазового анализа полициклопентадиена

| Полимер | $2\theta_1$, град | d_1 , Å | $2\theta_2$, град | d_2 , Å | Литературный источник |
|--------------------------|--------------------|-----------|--------------------|-----------|-----------------------|
| Полициклопентадиен | 16.9 | 5.24 | — | — | Данная работа |
| Аддитивный полинорборнен | 10.0 | 8.8 | 18.5 | 4.7 | [16] |

Примечание. Дифрактограмма полициклопентадиена представлена одним пиком. Значения $2\theta_2$ для полициклопентадиена, соответствующие второму пику, не зарегистрированы в диапазоне углов $0 < 2\theta < 30^\circ$.

1,4-присоединения в полученных полимерах (около 65%). Отношение интегральных интенсивностей сигналов олефиновых протонов к алифатическим составляет 0.4. Это может свидетельствовать о том, что в реакционной среде протекают не только полимеризационные процессы, но и реакции кросс-сочетания компонентов каталитической системы с двойными связями мономерных звеньев (см. схему). Другим вероятным процессом является вступление циклопентадиена в полимеризацию в роли бифункционального мономера, что приводит к его вовлечению в полимеризацию по обеим двойным связям и образованию частично нерастворимых продуктов. Отношение сигналов олефиновых протонов к алифатическим уменьшается при увеличении концентрации катализатора в реакционной смеси.

Синтезированный полициклопентадиен находится в стеклообразном состоянии ($T_c > 250^\circ\text{C}$). Температура разложения полученного полимера на воздухе превышает 340°C (рис. 2, а). До начала разложения наблюдается незначительный рост массы образца при увеличении температуры, что связано с частичным окислением двойных связей в полимере при нагревании в атмосфере воздуха.

По данным рентгенофазового анализа синтезированный полимер находится в аморфном состоянии (рис. 2, б; табл. 3). На дифрактограмме зарегистри-

рован один широкий пик, что свидетельствует об отсутствии кристалличности и наличии определенной упорядоченности в упаковке полимерных цепей.

Выводы

Исследована возможность полимеризации циклооктена, 1,5-циклооктадиена, циклопентена, циклопентадиена в присутствии каталитических систем на основе $\text{Pd}(\text{dba})_2$, активированного органическими сокатализаторами. Показано, что такие системы способны катализировать аддитивную полимеризацию циклопентадиена, в то время как другие исследованные циклоалкены не вовлекались в полимеризацию. Активность каталитической системы в полимеризации циклопентадиена существенно зависела от природы сокатализатора: максимальная каталитическая активность была достигнута в случае использования солей арендиазония, содержащих электроноакцепторные группы. Анализ синтезированных полимеров с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии позволил установить наличие двух типов звеньев, образующихся в результате процессов 1,2- и 1,4-присоединения. Полученные в работе полимеры на основе циклопентадиена являются аморфными, стеклообразными продуктами с молекулярными массами (M_n) до $1.1 \cdot 10^4$.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МД–1818.2020.3. Синтез diazonиевых солей осуществлен в рамках госзадания ИНХС РАН.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Карпов Глеб Олегович,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6838-5109>

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

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

Список литературы

- [1] *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>
- [2] *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., Gribov P. S.* Polymerization of 5-Alkylidene-2-Norbornenes with highly active Pd-N-heterocyclic carbene complex catalysts: Catalyst structure-activity relationships // *ACS Catal.* 2020. V. 10. P. 1663–1678. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04686>
- [3] *Suslov D. S., Bykov M. V., Kravchenko O. V.* Norbornene addition polymerization with catalysts based on transition metal compounds: 2008–2018 // *Polym. Sci. Ser. C.* 2019. V. 61. P. 145–173. <https://doi.org/10.1134/S181123821901017X>
- [4] *Blank F., Janiak C.* Metal catalysts for the vinyl/addition polymerization of norbornene // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. P. 827–861. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.05.010>
- [5] *Zhang D., Sun W. H., Hou J., Jie S., Chang F.* Polymerization of cyclopentadiene initiated by methylaluminumoxane // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2006. V. 44. P. 264–272. <https://doi.org/10.1002/pola.21132>
- [6] *Roglans A., Pla-Quintana A., Moreno-Mañas M.* Diazonium salts as substrates in palladium-catalyzed cross-coupling reactions // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. P. 4622–4643. <https://doi.org/10.1021/cr0509861>
- [7] *Liu W., Yang X., Gao Y., Li C. J.* Simple and efficient generation of aryl radicals from aryl triflates: Synthesis of aryl boronates and aryl iodides at room temperature // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 8621–8627. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b03538>
- [8] *Chai D. I., Thansandote P., Lautens M.* Mechanistic studies of Pd-catalyzed regioselective aryl C—H bond functionalization with strained alkenes: Origin of regioselectivity // *Chem. Eur. J.* 2011. V. 17. P. 8175–8188. <https://doi.org/10.1002/chem.201100210>
- [9] *Wu X., Zhou J.* An efficient method for the Heck–Catellani reaction of aryl halides // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. P. 11035–11037. <https://doi.org/10.1039/C3CC46381H>
- [10] *Della Ca N., Fontana M., Motti E., Catellani M.* Pd/Norbornene: A winning combination for selective aromatic functionalization via C—H Bond activation // *Acc. Chem. Res.* 2016. V. 49. P. 1389–1400. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00165>
- [11] *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. P. 4255–4258. <https://doi.org/10.1039/D1CC00546D>
- [12] *Карпов Г. О., Бермешев М. В.* Новые каталитические системы аддитивной полимеризации норборнена на основе комплексов Pd(0) // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 495. № 1. С. 21–25. <https://doi.org/10.31857/S2686953520060163> [Karpov G. O., Bermeshev M. V. New catalytic systems based on Pd(0) complexes for addition polymerization of norbornene // *Dokl. Chem.* 2020. V. 495. P. 195–198. <https://doi.org/10.1134/S0012500820120046>].
- [13] *Dunker M. F. W., Starkey E. B., Jenkins G. L.* The preparation of some organic mercurials from diazonium borofluorides // *J. Am. Chem. Soc.* 1936. V. 58. N 11. P. 2308–2309. <https://doi.org/10.1021/ja01302a065>
- [14] *Zaleskiy S. S., Ananikov V. P.* Pd₂(dba)₃ as a precursor of soluble metal complexes and nanoparticles: Determination of palladium active species for catalysis and synthesis // *Organometallics.* 2012. V. 31. P. 2302–2309. <https://doi.org/10.1021/om201217r>
- [15] *Kostjuk S. V., Radchenko A. V., Ganachaud F.* Controlled cationic polymerization of cyclopentadiene with B(C₆F₅)₃ as a coinitiator in the presence of water // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2008. V. 46. P. 4734–4747. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pola.22807>
- [16] *Finkelshtein E. S., Makovetskii K. L., Gringolts M. L., Rogan Y. V., Golenko T. G., Starannikova L. E., Yampolskii Y. P., Shantarovich V. P., Suzuki T.* Addition-type polynorbornenes with Si(CH₃)₃ side groups: Synthesis, gas permeability, and free volume // *Macromolecules.* 2006. V. 39. P. 7022–7029. <https://doi.org/10.1021/ma061215h>