ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2020, том 495, с. 21–25

ХИМИЯ

УДК 547.514.72+542.952.6

НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ АДДИТИВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНЕНА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Pd(0)

© 2020 г. Г. О. Карпов[1], М. В. Бермешев[1,*]

Представлено академиком РАН А.Ю. Цивадзе 04.08.2020 г.
Поступило 01.09.2020 г.
После доработки 23.10.2020 г.
Принято к публикации 04.11.2020 г.

Аддитивные полинорборнены являются перспективным классом полимеров для макромолекулярного дизайна разнообразных инженерных полимеров. В работе впервые показана принципиальная возможность получения аддитивных полинорборненов в присутствии каталитических систем на основе комплексов Pd(0), активированных органическими сокатализаторами (арилгалогенидами), т.е. без использования в качестве активатора металлоорганических реагентов. Аддитивная полимеризация норборнена исследована в присутствии различных сокатализаторов, что позволило оценить влияние природы сокатализатора на активность каталитической системы.

Ключевые слова: Pd(0)-комплексы, аддитивная полимеризация, норборнен

DOI: 10.31857/S2686953520060163

Норборнен и его производные представляют перспективный класс мономеров для макромолекулярного дизайна пластиков с заданными свойствами. Благодаря использованию в ходе синтеза мономеров различных реакций циклоприсоединения могут быть получены серии производных норборнена, которые содержат заместители различной природы. Еще одним значимым преимуществом мономеров норборненового ряда является их способность вступать в полимеризацию по трем схемам в зависимости от используемой каталитической системы, что приводит к образованию продуктов с различным строением основной цепи (рис. 1). В частности, в результате полимеризации с раскрытием цикла по метатезисной схеме могут быть получены продукты с ненасыщенной основной цепью. Аддитивная полимеризация приводит к образованию макромолекул с насыщенными основными цепями.

Вовлечение мономеров норборненового ряда в полимеризацию позволяет получать материалы, которые характеризуются высокой термической и химической стабильностью, высокими температурами стеклования, высокой прозрачностью [1–4]. Систематическое исследование свойств замещенных полинорборненов дает возможность выявлять важные корреляции между структурой полимера и свойствами материалов на их основе, необходимые для направленного получения материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. В частности, проведенные ранее исследования газотранспортных свойств серий кремнийсодержащих и фторсодержащих полинорборненов позволили оценить влияние числа и природы заместителей на газоразделительные характеристики материалов [5, 6]. Краеугольным камнем в получении таких полимеров является наличие толерантных, высокоактивных и устойчивых катализаторов полимеризации. Граббс и

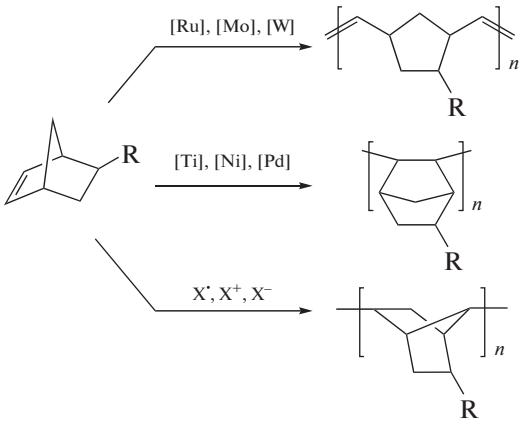

Рис. 1. Схемы полимеризации производных норборнена.

[1]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия*
**E-mail: bmv@ips.ac.ru*

соавт. [7–9] разработали активные каталитические системы на основе комплексов рутения, которые позволили вовлекать в полимеризацию малоактивные производные норборнена, содержащие объемные или электроноакцепторные заместители. В то же время метатезисные полинорборнены по ряду параметров уступают аддитивным изомерам с насыщенными основными цепями, что выражается в более высоких значениях температур стеклования и разложения, свободного объема и коэффициентов газопроницаемости для аддитивных полинорборненов [10]. Однако аддитивная полимеризация является более труднореализуемым процессом, для которого пока не разработаны катализаторы, сопоставимые по возможностям с комплексами Граббса для метатезисной полимеризации. Поэтому поиск доступных и активных каталитических систем для аддитивной полимеризации является в настоящее время актуальной задачей.

Для вовлечения мономеров норборненового ряда в аддитивную полимеризацию применяются каталитические системы на основе соединений переходных металлов (Ti, Zr, Ni и Pd), для активации которых традиционно используются бор- и/или алюминийорганические соединения [2, 11–15]. Такие элементоорганические сокатализаторы чувствительны к кислороду и влаге воздуха, не всегда являются доступными, а их применение увеличивает содержание остатков катализатора в получаемом полимере. Это может приводить к ухудшению некоторых эксплуатационных свойств и ограничивать область применения синтезируемых полимеров, например, это оказывается критичным для применения полимеров в оптоэлектронике.

В настоящей работе нами предложен альтернативный подход к активации комплексов палладия для аддитивной полимеризации напряженных циклоалкенов. Предложенный подход основывается на применении в качестве сокатализаторов доступных органических соединений, содержащих реакционноспособные связи углерод–галоген, вместо B- и Al-органических сокатализаторов. Более того, благодаря данному подходу полимеризацию можно проводить на воздухе и в присутствии следов влаги, что невозможно, например, в случае использования алюминийорганических сокатализаторов.

В качестве прекатализатора для изучения процесса активации был выбран комплекс Pd(0)–$Pd(dba)_2$. С одной стороны, каталитические системы на основе соединений Pd ранее продемонстрировали высокую активность в полимеризации циклоалкенов [13, 16]. С другой стороны, они обладают толерантностью по отношению к различным функциональным группам [17, 18]. Необходимым условием для инициирования полимеризации и роста полимерной цепи является наличие связи Pd–C, а также лабильного лиганда в структуре катализатора. Поэтому ключевым отличием исследуемых в работе каталитических систем от ранее применявшихся систем является использование в роли сокатализаторов доступных органических соединений (арил- и алкилгалогенидов), образующих связь Pd–C при реакции с Pd-комплексами.

Применение арилгалогенидов в качестве сокатализаторов для активации комплексов Pd(0) основано на реакции C–H-функционализации ароматических соединений в присутствии комплексов Pd(0) и норборнена по реакции Кателлани [19, 20]. Предполагаемый механизм реакции включает в себя стадию окислительного присоединения комплексов палладия к арилгалогенидам с образованием арилпалладиевого интермедиата с последующим карбопалладированием в присутствии норборнена. Способность норборнена внедряться по образовавшейся связи Pd–C в ходе реакции Кателлани определяет возможность полимеризации норборнена в присутствии комплексов Pd(0), активированных арилгалогенидами.

Для изучения возможности активации комплекса Pd(0) исследована полимеризация норборнена в присутствии каталитических систем $Pd(dba)_2$/Ar–X (X = Cl, Br, I). Полимеризация изучалась при мольных соотношениях мономер : Pd до 500 : 1 (табл. 1). Образование полимера не происходило в присутствии каталитической системы на основе $Pd(dba)_2$, активированного хлорбензолом. Варьирование мольных соотношений прекатализатор : сокатализатор также не привело к образованию полимеров даже при длительном времени реакции (до 200 ч). Активация $Pd(dba)_2$ бромбензолом привела к образованию следовых количеств полимера (рис. 2). При этом как в случае хлорбензола, так и бромбензола происходило выпадение осадка Pd(0), что свидетельствовало о разрушении комплекса и дезактивации катализатора. В то же время полимеризация норборнена в присутствии $Pd(dba)_2$/иодбензол протекала с заметным нарастанием вязкости реакционной смеси в течение нескольких часов.[1] Использование данной каталитической системы позволило впервые успешно провести активацию Pd-комплекса

[1] В стеклянную виалу объемом 4 мл в инертной атмосфере помещали 0.0120 г $Pd(dba)_2$ (0.02 ммоль, 1 экв.) и 0.020 г йодбензола (0.1 ммоль, 5 экв.). После перемешивания смеси в течение 1–2 мин добавляли 0.263 г 76%-го раствора норборнена в абсолютном толуоле (2.1 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч. Затем полимер высаживали в этанол. Скоагулированный полимер отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакууме. После этого полимер дважды растворяли в толуоле с последующим осаждением в этаноле, а затем сушили в вакууме при 40°C до постоянного веса. Выход 36%. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, δ, м. д.): 2.35–0.78 (м, 10 H).

Таблица 1. Аддитивная полимеризация норборнена в присутствии комплекса $Pd(dba)_2$, активированного металлнесодержащими сокатализаторами

Сокатализатор	Мольное соотношение		Время реакции, ч	Выход, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
	Норборнен : Pd	Сокатализатор : Pd					
PhI	100	1 : 5	24	36	8.8	4.9	1.8
	250	1 : 5	24	12	7.0	3.5	2.0
	500	1 : 5	24	3	4.5	2.0	2.2
4-NO_2PhI	100	1 : 3	2	68	5.9	3.5	1.7
		1 : 5	2	75	5.7	3.4	1.6

органическим соединением для аддитивной полимеризации норборнена. Выходы аддитивного полинорборнена варьировались от 3 до 75% при мольных соотношениях мономер : Pd в диапазоне от 500 : 1 до 100 : 1 (табл. 1). Относительные молекулярные массы выделенного аддитивного полинорборнена достигали 8.8×10^3, что соответствует степени полимеризации около 100. При этом образующиеся полимеры имели довольно узкие молекулярно-массовые распределения (табл. 1).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что активность каталитических систем на основе комплекса $Pd(dba)_2$, активированного арилгалогенидами, существенно зависит от природы галогена. Активность каталитической системы уменьшается в ряду PhI > PhBr > PhCl. Это может быть обусловлено более легким протеканием стадии окислительного присоединения палладия в случае иодбензола. В то же время в случае хлор- и бромбензола окислительное присоединение протекает значительно труднее. Это выражается, в частности, в разрушении непрореагировавшего $Pd(dba)_2$ с образованием значительных количеств неактивного черного осадка палладия, что свидетельствует о низкой степени активации и, в результате, приводит к образованию лишь следовых количеств полимера. Поэтому можно заключить, что активность каталитических систем на основе $Pd(dba)_2$, активированного хлор- и бромбензолом, существенно ниже, чем в случае йодбензола.

Для продолжения изучения влияния структуры сокатализатора на активность каталитической системы в аддитивной полимеризации норборнена была изучена активация $Pd(dba)_2$ в присутствии метилиодида. Соответствующая каталитическая система оказалась неэффективной в аддитивной полимеризации норборнена. Варьирование мольных соотношений мономер : Pd, прекатализатор : : сокатализатор, а также увеличение времени реакции не приводило к образованию полимера. Такая разница в активности каталитических систем на основе алкил- и арилгалогенидов может быть связана с тем, что алкилгалогениды менее склонны к окислительному присоединению к Pd(0), чем арилгалогениды [21].

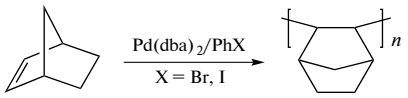

Рис. 2. Аддитивная полимеризация норборнена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые показана принципиальная возможность получения аддитивного полинорборнена без использования в качестве активатора металлоорганических реагентов. Осуществлена аддитивная полимеризация норборнена в присутствии нового типа каталитических систем на основе комплекса Pd(0), активированного доступными органическими сокатализаторами (арилгалогенидами). Изучено влияние природы сокатализатора на активность каталитической системы.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МД-1818.2020.3. Синтез исходных соединений для исследований осуществлен в рамках Госзадания ИНХС РАН.

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. *Blank F., Janiak C.* Metal catalysts for the vinyl/addition polymerization of norbornene // Coord. Chem. Rev. 2009. 253. № 7–8. P. 827–861. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.05.010

3. *Bykov V.I., Makovetskii K.L., Popov D.S., Bermeshev M.V., Butenko T.A., Talyzenkov Y.A.* Copolymers of nor-

bornene and its derivatives with acrylates – Promising materials for optoelectronics // Dokl. Chem. 2011. V. 439. № 2. P. 227–229.
https://doi.org/10.1134/s0012500811080064

4. *Commarieu B., Potier J., Compaore M., Dessureault S., Goodall B.L., Li X., Claverie J.P.* Ultrahigh Tg epoxy thermosets based on insertion polynorbornenes // Macromolecules. 2016. V. 49. № 3. P. 920–925.
https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02648

5. *Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Gribanov P.S., Nechaev M.S., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.S.* Janus tricyclononene polymers bearing tri(*n*-alkoxy)silyl side groups for membrane gas separation // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 40. P. 19393–19408.
https://doi.org/10.1039/c8ta06034g

6. *Karpov G.O., Bermeshev M.V., Borisov I.L., Sterlin S.R., Tyutyunov A.A., Yevlampieva N.P., Bulgakov B.A., Volkov V.V., Finkelshtein E.S.* Metathesis-type poly-*exo*-tricyclononenes with fluoroorganic side substituents: Synthesis and gas-transport properties // Polymer. 2018. V. 153. P. 626–636.
https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.08.055

7. *Trnka T.M., Grubbs R.H.* The development of $L_2X_2RU{=}CHR$ olefin metathesis catalysts: An organometallic success story // Acc. Chem. Res. 2001. V. 34. № 1. P. 18–29.
https://doi.org/10.1021/ar000114f

8. *Vougioukalakis G.C., Grubbs R.H.* Ruthenium-based heterocyclic carbene-coordinated olefin metathesis catalysts // Chem. Rev. 2010. V.110. № 3. P. 1746–1787.
https://doi.org/10.1021/cr9002424

9. *Kong P., Drechsler S., Balog S., Schrettl S., Weder C., Kilbinger A.F.M.* Synthesis and properties of poly(norbornene)s with lateral aramid groups // Polym. Chem. 2019. V. 10. № 16. P. 2057–2063.
https://doi.org/10.1039/C9PY00187E

10. *Finkelshtein E., Gringolts M., Bermeshev M., Chapala P., Rogan Y.* Polynorbornenes. In: Yampolskii Y., Finkelshtein E., editors. Membrane materials for gas and vapor separation. John Wiley & Sons, Ltd: 2017, p. 143–221.
https://doi.org/10.1002/9781119112747.ch6

11. *Chapala P.P., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Belov N.A., Ryzhikh V.E., Shantarovich V.P., Lakhtin V.G., Gavrilova N.N., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.S.* A novel, highly gas-permeable polymer representing a new class of silicon-containing polynorbornens as efficient membrane materials // Macromolecules. 2015. V. 48. № 22. P. 8055–8061.
https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02087

12. *Maroon C.R., Townsend J., Higgins M.A., Harrigan D.J., Sundell B.J., Lawrence J.A., O'Brien J.T., O'Neal D., Vogiatzis K.D., Long B.K.* Addition-type alkoxysilyl-substituted polynorbornenes for post-combustion carbon dioxide separations // J. Membr. Sci. 2019. 117532.
https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117532

13. *Kim D.-G., Bell A., Register R.A.* Living vinyl addition polymerization of substituted norbornenes by a *t*-Bu_3P-ligated methylpalladium complex // ACS Macro Lett. 2015. V. 4. № 3. P. 327–330.
https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00079

14. *Saito T., Wakatsuki Y.* Addition polymerization of norbornene, 5-vinyl-2-norbornene and 2-methoxycarbonyl-5-norbornene with a catalyst based on a palladium(0) precursor complex // Polymer. 2012. V. 53. № 2. P. 308–315.
https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.12.004

15. *Lipian J., Mimna R.A., Fondran J.C., Yandulov D., Shick R.A., Goodall B.L., Rhodes L.F., Huffman J.C.* addition polymerization of norbornene-type monomers. High activity cationic allyl palladium catalysts // Macromolecules. 2002. V. 35. № 24. P. 8969–8977.
https://doi.org/10.1021/ma0209287

16. *Gringolts M., Bermeshev M., Yampolskii Y., Starannikova L., Shantarovich V., Finkelshtein E.* New high permeable addition poly(tricyclononenes) with $Si(CH_3)_3$ side groups. Synthesis, gas permeation parameters, and free volume // Macromolecules. 2010. V. 43. № 17. P. 7165–7172. https://doi.org/10.1021/ma100656e

17. *Shikada C., Kaita S., Maruyama Y., Takei M., Wakatsuki Y.* Reactivities of endo versus exo isomers of ester-substituted norbornenes in their addition copolymerizations catalyzed by cyclopentadienyl nickel complexes // Macromol. Rapid Commun. 2008. V. 29. № 3. P. 219–223.
https://doi.org/10.1002/marc.200700612

18. *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., Gribanov 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 Catalysis. 2020. V. 10. № 3. P. 1663–1678.
https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04686

19. *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. № 7. P. 1389–1400.
https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00165

20. *Cheng H.-G., Chen S., Chen R., Zhou Q.* Palladium(II)-initiated catellani-type reactions. Angew. Chem., Int. Ed. 2019. V. 58. № 18. P. 5832–5844.
https://doi.org/10.1002/anie.201813491

21. *Ariafard A., Lin Z.* Understanding the relative easiness of oxidative addition of aryl and alkyl halides to palladium(0) // Organometallics. 2006. V. 25. № 16. P. 4030–4033.
https://doi.org/10.1021/om060236x

NEW CATALYTIC SYSTEMS BASED ON Pd(0) COMPLEXES FOR ADDITION POLYMERIZATION OF NORBORNENE

G. O. Karpov[a] and M. V. Bermeshev[a,#]

[a] *A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: bmv@ips.ac.ru*

Presented by Academician of the RAS A.Yu. Tsivadze August 04, 2020

Addition polynorbornenes are a promising class of polymers for the macromolecular design of various engineering polymers. This work is the first to demonstrate the fundamental possibility of obtaining addition polynorbornenes in the presence of catalytic systems based on Pd(0)-complexes activated by organic cocatalysts (aryl halides), i.*e.* without using organometallic reagents as an activator. Addition polymerization of norbornene was studied in the presence of various cocatalysts, which made it possible to evaluate the effect of the cocatalyst nature on the activity of the catalytic system.

Keywords: Pd(0)-complexes, addition polymerization, norbornene