

АДДИТИВНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3,3-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЕВОГО КОМПЛЕКСА, СОДЕРЖАЩЕГО АЦИКЛИЧЕСКИЙ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫЙ ЛИГАНД

© Е. И. Меденцева¹, А. П. Хрычикова¹, Е. В. Бермешева¹,
К. В. Потапов², М. В. Бермешев^{1,*}

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН),
19991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29, стр. 2

² Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН),
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 47

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

Поступила в Редакцию 27 июня 2023 г.

После доработки 29 декабря 2023 г.

Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

Исследована аддитивная полимеризация 3-метил-3-фенилциклопропена-1 и 3,3-ди(н-пропил)циклопропена-1 в присутствии палладиевого комплекса, содержащего ациклический диаминокарбеновый лиганд. Показано, что такие комплексы при активации органоборатом ($\text{Na}^+[\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^-$) катализируют аддитивную полимеризацию замещенных циклопропенов. Полимеризация протекает селективно, без разрушения циклопропанового кольца. На основании результатов исследования процесса сополимеризации 3,3-ди(н-пропил)циклопропена с мономером норборненового ряда (5-этилиден-2-норборненом), протекание которого отслеживали методом спектроскопии ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) по уменьшению характеристических сигналов соответствующих мономеров в спектре ^1H ЯМР, установлено, что замещенные циклопропены являются более активными мономерами в аддитивной полимеризации, чем норборнены. Синтезированные аддитивные гомополимеры на основе 3-метил-3-фенилциклопропена-1 и 3,3-ди(н-пропил)циклопропена-1 охарактеризованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического и рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: аддитивная полимеризация; циклопропен; 5-этилиден-2-норборнен; комплексы палладия; диаминокарбеновый лиганд

DOI: 10.31857/S0044461823120046; EDN: KTMDJE

Аддитивные полимеры на основе напряженных циклоолефинов, как правило, обладают высокими температурой стеклования, термо- и хеостабильностью, а также жесткими основными цепями [1], что делает их перспективными материалами для применения в качестве мембранных материалов для газоразделения и перапарации, сорбентов для транспортировки и хранения газов и материалов для микро- и оптоэлектроники. Ключевыми факторами, определяющими выбор производного циклоолефина в качестве мономера, являются коммерческая доступность и полимеризационная активность, зависящая от напряженности цикла. На сегодняшний день большинство примеров по аддитивной полимеризации

ограничено норборненовыми структурами (см., например, [2–4]), тогда как существуют и другие коммерчески доступные мономеры с напряженным циклом. Одним из примеров таких циклоолефинов является циклопропен. В настоящее время аддитивная полимеризация циклопропенов изучена весьма незначительно [5–7]. Кроме того, в данных работах не удалось подобрать эффективные каталитические системы, при использовании которых можно было бы получить полимерные продукты с молекулярными массами, достаточными для дальнейшего изучения механических и газотранспортных свойств полициклопропенов. При этом с учетом высокой реакционной способности циклопропенового кольца в

полимеризации ввиду большой напряженности цикла требуется поиск каталитических систем, которые позволяли бы не просто вовлекать данные мономеры в полимеризацию с получением высокомолекулярных продуктов, но катализировали бы именно селективную реакцию по кратным связям с сохранением циклопропанового кольца.

Ранее было показано, что в аддитивной полимеризации циклоолефинов каталитические системы на основе палладиевых комплексов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами проявляют высокую активность, катализируют полимеризацию мономеров с различными функциональными группами селективно лишь по эндоциклической двойной связи и не чувствительны к кислороду воздуха и следам воды [3, 8–10], а активность этих систем определяется структурой карбенового лиганда. В работе [11] обнаружен новый тип каталитических систем, содержащих родственные, ациклические диаминокарбеновые лиганды, для аддитивной полимеризации норборненов. Данные комплексы Pd при активации борорганическими соединениями катализируют аддитивную полимеризацию алкилзамещенных норборненов с образованием высокомолекулярных растворимых продуктов. В связи с вышесказанным представляется актуальным, с одной стороны, дальнейшая оценка возможностей в качестве катализаторов нового типа систем на основе Pd-комплексов, содержащих ациклические диаминокарбеновые лиганды, и, с другой — синтез и исследование свойств аддитивных полимеров замещенных циклопропенов.

Цель работы — установить возможность проведения аддитивной полимеризации замещенных циклопропенов в присутствии каталитической системы на основе палладиевого комплекса, содержащего ациклический диаминокарбеновый лиганд, а также оценить активность используемой каталитической системы в данной реакции и охарактеризовать полученные полимерные продукты.

Экспериментальная часть

3-Метил-3-фенилциклопропен-1 (M1) синтезировали по ранее описанной методике [12]. Хлористый метилен [чистота ВЭЖХ (>99.9%), ООО ТД «Химмед», $T_{\text{кип}} = 40\text{--}41^\circ\text{C}$] кипятили над CaH_2 (96%, кат. номер UN 1404) в токе аргона (99.998%, ООО «Аргон») 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 5 ч и перегоняли. NaH (95%, ООО ТД «Химмед», кат. номер 22344-1), диметилсульфоксид (х.ч., ООО «Компонент-Реактив», кат. номер

2-451-11), метилтрифенилфосфоний бромид (98%, Merck, кат. номер 130079), 4-гептанон (98%, Merck, кат. номер 101745), тетрагидрофуран [чистота ВЭЖХ (>99.9%), Panreac, кат. номер 361736], HgCl_2 (98%, Merck, кат. номер 413445), NH_4Cl (ч.д.а., ООО «АО РЕАХИМ», кат. номер 010316), цетилтриметиламмоний бромид (гексадецилтриметиламмоний бромид, >99%, Acros Organics, кат. номер 22716-0100), бромформ (ч., АО «ЛенРеактив», кат. номер 181245), NaCl (ч., ООО «Компонент-Реактив», кат. номер 2-245-10), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ», кат. номер 120054), Mg (х.ч., ООО «Компонент-Реактив», кат. номер 3-303-10), *трет*-бутилат калия ($\geq 98.0\%$, Merck, кат. номер 804918), *изо*-пропанол [чистота ВЭЖХ (>99.9%), Panreac, кат. номер 361090], *трет*-бутанол ($\geq 99.5\%$, Merck, кат. номер 471712), Na_2SO_4 (х.ч., АО «ЛенРеактив», кат. номер 130246), н-пентан (ч.д.а., ООО «Компонент-Реактив», кат. номер 1-711-15), трициклогексилфосфин (>98%, ABCR GmbH, кат. номер 264139), 4-гептанон (98%, Acros Organics, кат. номер 14655-5000), н-гексан (х.ч., ООО «Компонент-Реактив», кат. номер 2-008-06) использовали без дополнительной очистки. Палладиевый комплекс, содержащий ациклический диаминокарбеновый лиганд [Pd1 (I)], синтезирован по ранее описанной методике [13]. *трет*-Бутил изоцианид (97%, Acros Organics, кат. номер 403600010), PdCl_2 (59% Pd, Acros Organics, кат. номер 195200050). *Трет*-бутил изоцианид (97%, Acros Organics, кат. номер 403600010), PdCl_2 (59% Pd, Acros Organics, кат. номер 195200050) использовали без дополнительной очистки, диэтиламин ($\geq 99.0\%$, Alfa Aesar, кат. номер A11716.АЕ, $T_{\text{кип}} = 56\text{--}57^\circ\text{C}$) кипятили над CaH_2 в токе аргона 5 ч и перегоняли, ацетонитрил (чистота ВЭЖХ (>99.9%), ООО ТД «Химмед») абсолютизировали на установке для очистки растворителей SPS-7 (MBraun).

Конверсия мономеров в аддитивной полимеризации контролировалась с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии.

Для регистрации спектров ЯМР использовали CDCl_3 (99.96%, Sigma-Aldrich, кат. номер 212-742-4). Спектры ЯМР мономеров и промежуточных соединений в их синтезе регистрировали на ЯМР-спектрометре Fourier 300 HD, Bruker Corporation (300 МГц) при частоте 300.1 МГц для ^1H ЯМР-спектров и 75.5 МГц для ^{13}C ЯМР-спектров. Спектры ЯМР полимеров регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE III HD (400 МГц) с рабочей частотой 400.1 и 100.6 МГц для спектров ^1H и ^{13}C ЯМР соответственно. Химический сдвиг определяли относительно сигнала остаточного протона хлороформа (7.24 м. д. для спектров ^1H ЯМР) и

атома углерода хлороформа (77.00 м. д. для спектров ^{13}C ЯМР).

Хроматомасс-спектрометрический анализ проводили на газохроматомасс-спектрометре MAT 95 XL (Finnigan) с хроматографом HP 6890+ (Agilent). Режим и характеристики масс-спектрометра: электронная ионизация (энергия ионизации 70 эВ), диапазон масс 20–800 а. е. м., разрешение 1000, температура источника 200°C, скорость сканирования 1 с/декада масс. Режим и характеристики хроматографа: капиллярная колонка 30 м × 0.25 мм с фазой DB-5 (полидиметилсилоксан, содержащий 5% фенильных групп); газ-носитель — He (чистота 99.995%, ООО «НИИ КМ»), деление потока 1:30; скорость подъема температуры 5 град·мин⁻¹ от 30 до 120°C, 10 град·мин⁻¹ от 120 до 270°C, далее выдержка при 270°C в течение 10 мин.

ИК-спектры регистрировали с помощью IFS-66-v/s Фурье-спектрометра (Bruker) методом нарушенного полного внутреннего отражения. Регистрацию проводили на кристалле из ZnSe в диапазоне от 4000 до 600 см⁻¹, разрешение 2 см⁻¹, количество сканов поглощения 15.

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 производили 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 $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ и временем накопления $\tau = 10$ с. Длина волны 0.154 нм.

Молекулярные массы определяли методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе высокого давления Waters, оснащенном рефрактометрическим детектором (Chromatopack Microgel-5; элюент — хлороформ; скорость потока 1 мл·мин⁻¹, объем пробы 200 мкл, концентрация образцов 1 мг·мл⁻¹) по рефрактометрическому детектору. Молекулярные массы рассчитывали по стандартной методике относительно стандартных образцов монодисперсного полистирола (Agilent, кат. номер PL2010-0105).

Синтез 4-метилгептана. К 250 мл сухого диметилсульфоксида в атмосфере аргона добавили 10.5 г

дисперсии NaN (60% в минеральном масле) и 86 г метилтрифенилфосфоний бромида. Суспензию нагрели до 60°C и выдержали при перемешивании до прекращения выделения газа (~2 ч). Смесь охладили до комнатной температуры и добавили по каплям 25 г 4-гептанона (экзотермическая реакция). Через 10 мин реакционную массу снова нагрели до 60°C и перемешивали 3 ч. Не убирая нагрев, отогнали полученный продукт в вакууме (14 мм рт. ст.) в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Продукт получен в виде бесцветной жидкости, 25 г, выход 100% (примесь ~12 мол% бензола из коммерческого фосфоний бромида).

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 4.70 с (2H), 2.05–1.98 м (4H), 1.53–1.34 м (4H), 0.90 т ($^3J = 7.3$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 150.0, 108.8, 38.4, 21.1, 14.0.

Синтез 1,1-дибром-2,2-дипропилциклопропана. К 66.8 мл водного 10 М раствора NaOH при комнатной температуре добавили раствор 18.7 г 4-метилгептана в 7.5 мл хлористого метилена и 7.3 г цетилтриметиламмоний бромида. К полученной системе при сильном перемешивании по каплям добавили раствор 84.5 г бромформа в 35 мл хлористого метилена. Смесь активно перемешивали 8 ч при комнатной температуре, после чего слои разделили. Водный слой экстрагировали хлористым метиленом. Все органические слои объединили, промыли насыщенным (~26%) раствором NaCl, высушили над MgSO_4 и упарили на роторном испарителе. Полученную полукристаллическую смесь растворили в хлористом метиле и упарили с добавлением силикагеля. Силикагель с нанесенным веществом поместили в экстрактор Сокслета и промывали гексаном 3 ч. Раствор охладили до комнатной температуры и упарили на роторном испарителе. Продукт перегнали в вакууме (65–70°C/6 мм рт. ст.). Продукт получен в виде бесцветной жидкости, 31.8 г, выход 67%.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 1.72–1.30 м (8H), 1.37 с (2H), 0.94 т ($^3J = 7.1$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 40.0, 37.0, 34.2, 32.9, 19.5, 14.1.

Синтез 2-бром-1,1-ди(н-пропил)циклопропана. В четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, двумя обратными холодильниками и капельной воронкой, поместили 19 г магниевой стружки и 30 мг 0.1%-ного водного раствора HgCl_2 . К смеси добавили 160 мл сухого тетрагидрофурана, смесь нагрели до кипения и выдержали при перемешивании 5 мин для активации магния. В кипящий тетрагидрофуран добавили в одну порцию раствора 31.8 г 1,1-дибром-2,2-дипропилциклопропана в 21 мл метанола, после чего смесь кипятили еще 30 мин. Затем систему охладили до комнатной температуры и нейтрализовали водой (35 мл). Перемешивали полу-

ченную систему 10 мин. Жидкую часть перенесли в делительную воронку, промыли насыщенным (~28%) водным раствором NH_4Cl . Водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром. Все органические фракции объединили, промыли насыщенным (~26%) водным раствором NaCl , сушили над MgSO_4 и упарили на роторном испарителе. Продукт перегнали в вакууме (68–70°C/14 мм рт. ст.). Продукт получен в виде бесцветной жидкости, 21.1 г, выход 92%.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 2.83 д.д. ($J = 7.7, 4.3$ Гц, 1H), 1.60–1.10 м (8H), 1.02–0.83 м (7H), 0.65–0.55 м (1H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 37.5, 35.3, 30.1, 24.6, 21.9, 19.4, 19.2, 14.3, 14.2.

Синтез 3,3-ди(*n*-пропил)циклопроп-1-ена. В трехгорлую колбу с капельной воронкой и длинным дефлегматором (~35 см) с отводом на ловушку, охлаждаемую в системе сухой лед (ООО «Технологии Холодовой Цепи»)/*изо*-пропанол (сухой лед добавлялся с течением времени в количестве, необходимом для поддержания температуры *изо*-пропанола –78.5°C, которую контролировали по термометру), в атмосфере аргона поместили 17.4 г *трет*-бутилата калия и 90 мл свежеперегнанного сухого диметилсульфоксида. Суспензию нагрели до 50°C и выдержали до полного растворения осадка (5 мин). Систему дегазировали при давлении 15–18 мм рт. ст., после чего через капельную воронку в колбу медленно добавили раствор 21.1 г 2-бром-1,1-дипропилциклопропана в 20 мл диметилсульфоксида. Продукт образуется немедленно и отгоняется в приемник (температура кипения продукта ~15°C). После добавления всего исходного вещества и прекращения отгонки продукта реакционную массу нагрели до 65°C и выдержали до прекращения кипения системы. После этого нагрев убрали, реакционную массу охладили до комнатной температуры и систему заполнили аргоном. Смесь из ловушки, содержащую кроме продукта *трет*-бутанол и диметилсульфоксид, перелили в делительную воронку, разбавили пентаном и промыли водой. Водный слой экстрагировали пентаном, после чего все органические фракции объединили и высушили над Na_2SO_4 в холодильной камере. Пентан отогнали при атмосферном давлении. Далее продукт перегнали в вакууме (61–65°C/73 мм рт. ст.). Продукт получен в виде бесцветной жидкости, 5.1 г, выход 40%.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 7.28 с (2H), 1.47–1.35 м (4H), 1.18–1.00 м (4H), 0.83 т ($^3J = 7.2$ Гц, 6H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 120.0, 41.1, 24.6, 20.3, 14.3. Масс-спектр (электронная ионизация): 124 (0.2%, M^+), 136 (100%, C_6H_9).

Аддитивная полимеризация 3-метил-3-фенилциклопроп-1-ена на двухкомпонентной каталитиче-

ской системе. Готовили раствор комплекса PdI (I) концентрацией 0.05 М путем растворения 10.0 мг PdI (I) в 0.48 мл хлористого метилена и отдельно раствор сокатализатора концентрацией 0.04 М путем растворения 20 мг тетраakis[3,5-бис(трифторметил)-фенил]бората натрия (NaBARF) в 0.56 мл хлористого метилена. Все компоненты смешивали в количествах, соответствующих мольным соотношениям компонентов в каталитической системе $\text{PdI}/\text{NaBARF} = 1:3$, т. е. 0.15 мл 0.05 М раствора PdI смешивали с 0.56 мл 0.04 М раствора NaBARF . Полученную смесь выдерживали в ультразвуковой бане в течение 20 мин, затем фильтровали через тефлоновый фильтр с размером пор 0.2 мкм. В стеклянную вialу последовательно загружали 0.1 г 3-метил-3-фенилциклопропена-1. Мономер нагревали до 45°C. Затем к мономеру добавляли 0.37 мл раствора каталитической смеси в хлористом метилене, мольные соотношения компонентов в реакционной массе $\text{M1}/\text{PdI}/\text{NaBARF} = 200/1/3$. Реакционную массу интенсивно перемешивали 10 с и оставляли при 45°C в течение 45 ч. Реакционную массу выливали в стакан, наполненный метанолом, полимер отделяли и сушили в вакууме в течение 3 ч до постоянной массы. Полимер переосаждали из раствора в хлороформе метанолом и снова сушили в вакууме, процедуру повторяли дважды. Выделенный полимер [поли(M1)] представлял собой белый твердый порошок. Выход 6%.

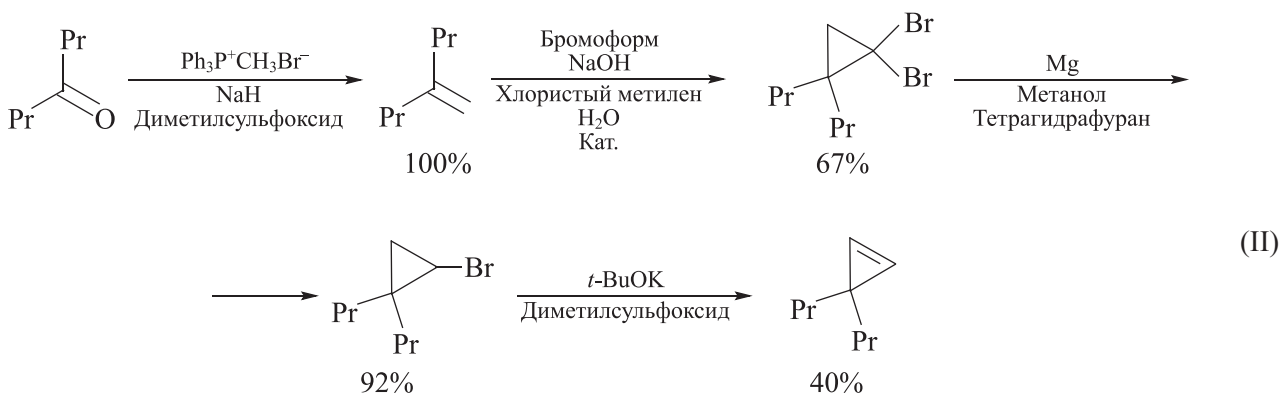
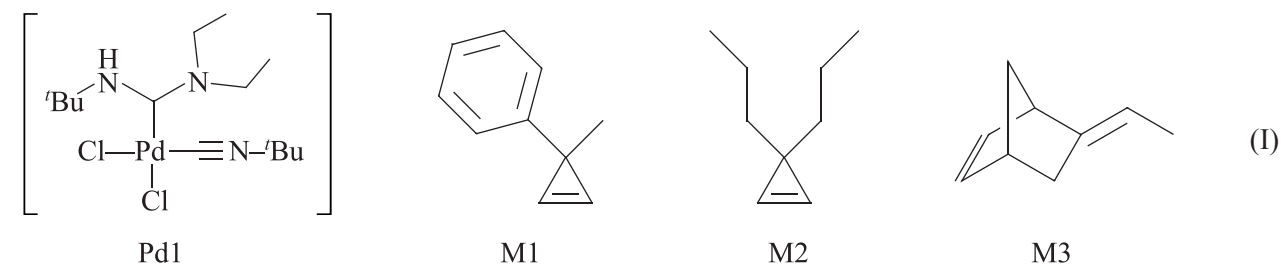
Аддитивная полимеризация 3-метил-3-фенилциклопроп-1-ена на трехкомпонентной каталитической системе. Готовили раствор палладиевого комплекса концентрацией 0.05 М путем растворения 20 мг PdI в 0.96 мл хлористого метилена и отдельно раствор сокатализатора NaBARF концентрацией 0.04 М путем растворения 80 мг NaBARF в 2.26 мл хлористого метилена, а также раствор фосфина концентрацией 0.05 М путем растворения 25 мг трициклогексилфосфина (PCy_3) в 1.79 мл хлористого метилена. Все компоненты смешивали в количествах, соответствующих мольным соотношениям компонентов в каталитической системе $\text{PdI}/\text{NaBARF}/\text{PCy}_3 = 1/3/2$, т. е. 0.60 мл 0.05 М раствора PdI смешивали с 2.26 мл 0.04 М раствора NaBARF и 1.20 мл 0.05 М раствора трициклогексилфосфина. Полученную смесь выдерживали в ультразвуковой бане в течение 20 мин, затем фильтровали через тефлоновый фильтр с размером пор 0.2 мкм. В стеклянную вialу последовательно загружали 0.6 г 3-метил-3-фенилциклопропена-1. Мономер нагревали до 45°C. Затем к мономеру добавляли 3.11 мл раствора каталитической смеси в хлористом метилене, мольные соотношения компонентов в реакционной массе $\text{M1}/\text{PdI}/\text{NaBARF}/$

$PCu_3 = 200/1/3/2$. Реакционную массу интенсивно перемешивали 10 с и оставляли при $45^\circ C$ в течение 45 ч. Реакционную массу выливали в стакан, наполненный метанолом, полимер отделяли и сушили в вакууме в течение 3 ч до постоянной массы. Полимер переосаждали из раствора в хлороформе метанолом и снова сушили в вакууме, процедуру повторяли дважды. Выделенный полимер [поли(M1)] представлял собой белый твердый порошок. Выход 34%, $M_n = 3.5 \cdot 10^3$, $M_w/M_n = 1.6$. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 7.80–6.30 м (5H), 2.25–0.50 м (5H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 146.2–140.0 м, 137.5–122.5 м, 37.5–22.0 м, 18.5–15.0 м. ИК (ATR, cm^{-1}): 3054, 3022, 2951, 1027, 762.

Аддитивный полимер 3,3-ди(н-пропил)циклопроп-1-ена. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 2.45–1.65 м (2H), 1.60–0.60 м (14H).

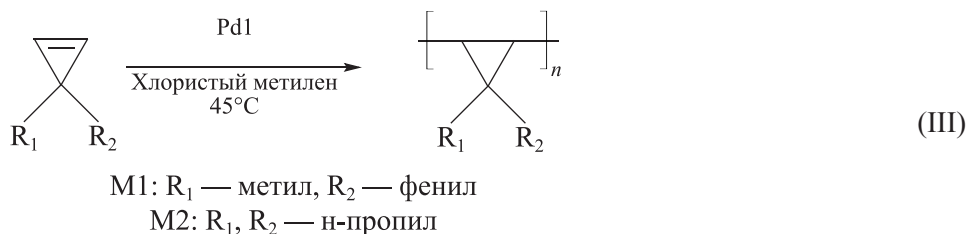
Обсуждение результатов

Данная работа является пилотным исследованием полимеризации замещенных циклопропенов в присутствии Pd-комплексов, содержащих ациклические диаминокарбеновые лиганды, поэтому на этом этапе исследований в качестве мономеров были выбраны циклопропены с инертными углеводородными группами: 3-метил-3-фенилциклопропен-1 (M1) и 3,3-ди(н-пропил)циклопропен-1 (M2). Мономер M2 синтезирован на основе ди(н-пропил)кетона с выходом 40% (II). Строение и чистота полученных мономеров были подтверждены методами 1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, а также газожидкостной хроматографии.



Аддитивная полимеризация синтезированных циклопропенов M1 и M2 была проведена в присутствии

Pd-комплекса Pd1 (I), содержащего ациклический диаминокарбеновый лиганд (III).



Комплекс Pd1 без введения сокатализатора — органобората (NaBARF) не катализировал полимеризацию M1 и M2. Активация данного комплекса NaBARF в количестве трех эквивалентов по отношению к Pd привела к развитию активности: исследованные мономеры были вовлечены в полимеризацию на каталитической системе Pd1/NaBARF. Однако выходы соответствующих полимеров были низкими (табл. 1), что скорее всего связано с низкой устойчивостью каталитической системы, поскольку спустя 1 ч в реакционной смеси наблюдались частицы обнуленного палладия. Введение в данную систему дополнительно лиганда, трициклогексилфосфина, существенно увеличило ее каталитическую активность и выходы образующихся полимеров (табл. 1). Синтезированные аддитивные гомополимеры на основе M1 и M2 хорошо растворимы в хлороформе, тетрагидрофуране и хлористом метиле. Анализ молекулярно-массовых характеристик продуктов реакции полимеризации показал, что, используя каталитическую систему Pd1/NaBARF/PCy₃, можно получать полимеры производных циклопропена с молекулярными массами несколько ниже теоретических и унимодальными молекулярно-массовыми распределениями (табл. 1). Это свидетельствует о протекании аддитивной полимеризации исследуемых мономеров на каталитических центрах одного типа и реализации обрыва цепи с образованием активных каталитических частиц, инициирующих формирование новых полимерных цепей. Более широкое молекулярно-массовое распределение для полимера на основе M2 скорее всего связано с ограничением диффузии молекул мономера к активным каталитическим центрам, что вызвано проведением полимеризации в условиях более высокой концентрации мономера в реакционной смеси. Строение и чистота полученных

аддитивных гомополимеров M1 и M2 подтверждены с помощью спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, а также ИК-спектроскопии. На основании данных спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C удалось показать, что полимеризация исследованных циклопропенов протекает селективно, и напряженный трехчленный цикл не разрушается в процессе полимеризации.

Судить о реакционной способности циклопропена и родственных циклоолефиновых мономеров — производных норборнена на основании результатов аддитивной гомополимеризации не всегда корректно из-за возможного влияния на протекание полимеризации микропримесей, содержащихся в мономерах. Ввиду данного обстоятельства была исследована сополимеризация производного циклопропена (мономера M2) с модельным мономером норборненового ряда — 5-этилиден-2-норборненом (M3).

На основании результатов кинетики сополимеризации (рис. 1, а) можно сделать вывод о более высокой полимеризационной активности производного циклопропена: конверсия мономера M2 в полимеризации была существенно выше, чем конверсия 5-этилиден-2-норборнена. С увеличением времени реакции достигалась практически количественная конверсия производного циклопропена, в то время как конверсия 5-этилиден-2-норборнена на момент израсходования M2 оказалась ниже 50%. Таким образом, активность производного циклопропена выше активности производного норборнена в аддитивной полимеризации. Учитывая наличие в M2 более объемных заместителей и их близкое расположение к полимеризуемой двойной связи, наблюдаемая более высокая полимеризационная активность производных циклопропена по сравнению с активностью 5-этилиден-2-норборнена скорее всего объясняется большей энергией напряжения цикла. С увеличением конвер-

Таблица 1

Условия и результаты полимеризации 3-метил-3-фенилциклопропена-1 и 3,3-ди(н-пропил)циклопропена-1 в присутствии Pd-комплекса с ациклическим диаминокарбеновым лигандом

Мономер (М)	Мольное соотношение PCy ₃ /Pd1	Мольное соотношение М/Pd1	с(М), М	Выход, %	M _n	M _w /M _n
3-Метил-3-фенилциклопропен-1	0/1	200	1.65	6	—	—
3-Метил-3-фенилциклопропен-1	2/1	200	1.24	34	3500	1.6
3-Метил-3-фенилциклопропен-1	2/1	100	1.0	39	3300	1.7
3,3-Ди(н-пропил)циклопропен-1	2/1	100	1.5	20*	8600	2.7

Примечание. Условия проведения: прекатализатор — Pd-комплекс с ациклическим диаминокарбеновым лигандом Pd1 (I), сокатализатор — тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат натрия (NaBARF), PCy₃ — трициклогексилфосфин, мольное соотношение [Pd]/[NaBARF] = 1/3, растворитель — хлористый метил, время полимеризации 45 ч, температура 45°C; «—» — не определяли.

* Время полимеризации 22 ч, температура 60°C.

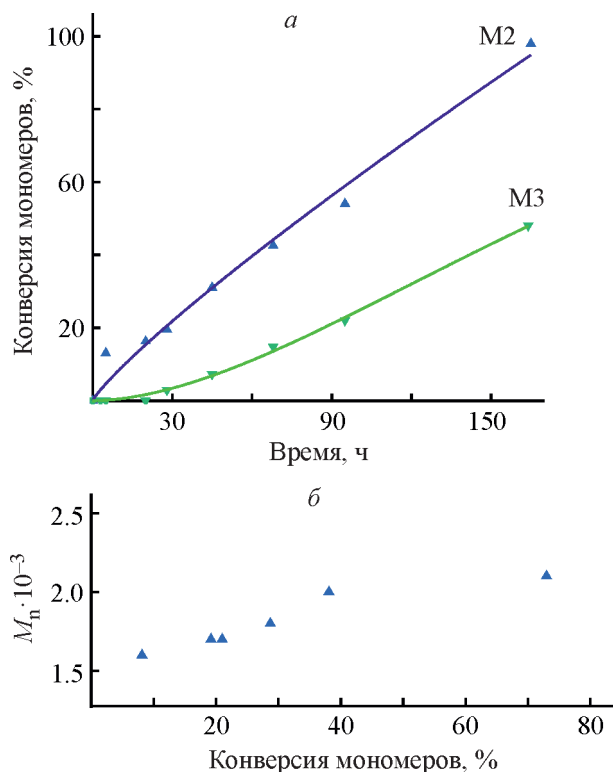


Рис. 1. Зависимость конверсии мономеров от времени полимеризации (а) и молекулярной массы (M_n) сополимера от конверсии мономеров (б).

M2 — 3,3-ди(н-пропил)циклопропен-1, M3 — 5-этилиден-2-норборнен, прекатализатор — Pd-комплекс с ациклическим диаминокарбеновым лигандом Pd1 (I), сокатализатор — тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат натрия (NaBARF), молярное соотношение $[Pd]/[NaBARF]/[PCy_3] = 1/3/2$ (PCy_3 — трициклогексилфосфин), исходное молярное соотношение мономеров 50/50, $[M2] = [M3] = 0.75$ M, $[M3]/[Pd] = [M2]/[Pd] = 100/1$, дихлорметан, 45°C.

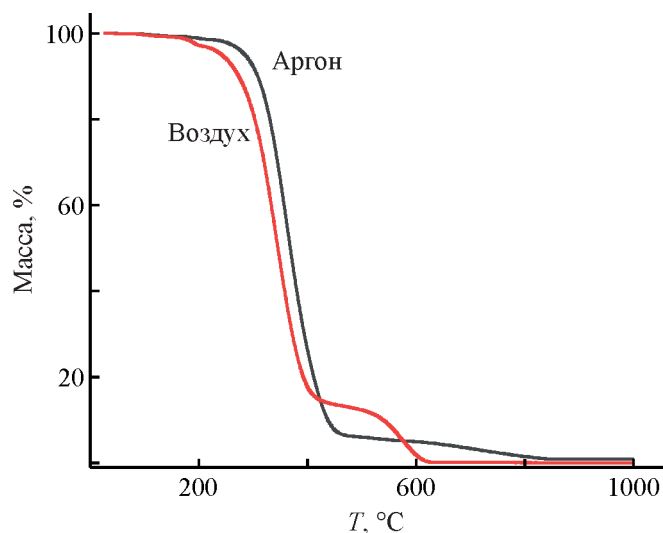


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа аддитивного поли(3-метил-3-фенилциклопропена-1).

сии мономеров наблюдался плавный рост молекулярных масс образующихся сополимеров (рис. 1, б).

Температура разложения полимеров (потеря 5% массы) для данных полимеров составляла более 200°C (рис. 2), т. е. полимеры обладают достаточно хорошей термической устойчивостью, несмотря на наличие напряженных циклопропановых колец в структуре основных цепей полимеров.

На основании результатов дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что синтезированные полимеры являются стеклообразными. Температуры стеклования поли(M1) и поли(M2) выше, чем их температуры разложения. На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии отсутствуют пики, соответствующие плавлению, что свидетельствует об аморфной природе изучаемых полимеров.

Результаты исследования синтезированного гомополимера на основе M1 методом рентгенофазового анализа подтверждают его аморфный характер (рис. 3). На дифрактограмме поли(M1) наблюдаются четыре широких пика (рис. 3). Это сильно контрастирует с дифрактограммами аддитивных полимеров на основе 5-этилиден-2-норборнена и незамещенного норборнена (табл. 2), на которых наблюдаются только два широких пика. Пики на дифрактограмме поли(M1) при 2θ от 8° до 12° характеризуют расстояния между цепями и сегментами основной цепи, пики при 2θ от 15° до 23° — расстояния между структурными фрагментами в пределах одной цепи, а также свидетельствуют о наличии агломерации боковых заместителей с вероятным формированием соответствующих наноразмерных фаз.

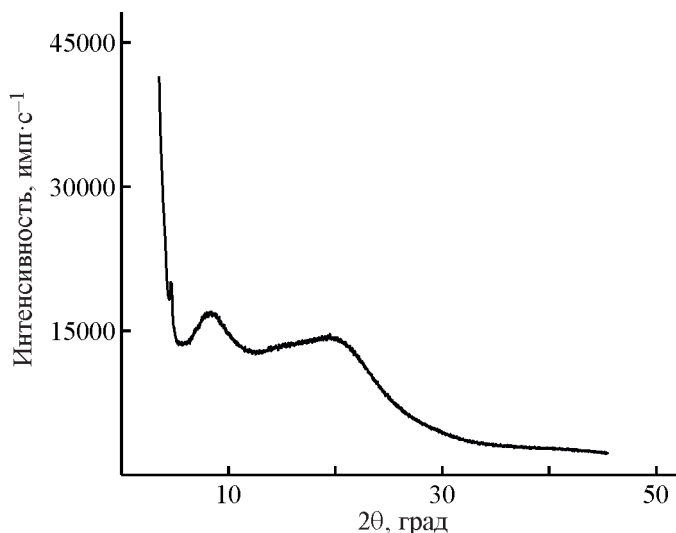


Рис. 3. Дифрактограмма аддитивного поли(3-метил-3-фенилциклопропена-1).

Таблица 2
Структурные характеристики аддитивных полимеров

Полимер	(20) ₁ , град	<i>d</i> ₁ , Å	(20) ₂ , град	<i>d</i> ₂ , Å	(20) ₃ , град	<i>d</i> ₃ , Å	(20) ₄ , град	<i>d</i> ₄ , Å	Литературный источник
Поли(3-метил-3-фенилциклопропен-1)	8.07	10.9	9.7	9.1	15.0	5.9	20.2	4.4	Данная работа
Поли(5-этилиден-2-норборнен)	8.5	10.4	17.4	5.1	—	—	—	—	[14]
Полинорборнен	10.0	8.8	18.5	4.7	—	—	—	—	[15]

Пр и м е ч а н и е. Расстояния рассчитаны по уравнению Вульфа–Брэгга: $d = \lambda / 2 \sin \theta$, где d — межплоскостное расстояние, θ — угол скольжения, $\lambda = 1.54$ Å; «—» — соответствующие пики на дифрактограмме отсутствуют.

Выводы

Исследована аддитивная полимеризация двух циклопропенов с углеводородными заместителями в присутствии Pd-комплекса, содержащего ациклический диаминокарбеновый лиганд. Показано, что двухкомпонентная каталитическая система на основе данного комплекса, активированного борорганическим сокатализатором, позволяет вовлечь замещенные циклопропены в полимеризацию, однако выход полимерных продуктов в таком процессе низок. Введение фосфина в данную каталитическую систему существенно увеличило ее активность и позволило получить целевые полимеры со значительно более высокими выходами. Установлено, что циклопропены являются значительно более активными мономерами по сравнению с производными норборнена. Синтезированные полимеры на основе изученных циклопропенов являются аморфными, стеклообразными и обладают необходимой термической стабильностью, что открывает возможности создания на их основе новых функциональных полимерных материалов и делает актуальными дальнейшие исследования с целью установления взаимосвязи строение полимера—его свойство.

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

Е. И. Меденцева — синтез полимеров; А. П. Хрычкова — синтез полимеров; Е. В. Бермешева — син-

тез полимеров, обработка данных, написание статьи, описание физико-химических свойств полимеров; К. В. Потапов — синтез 3-метил-3-фенилциклопропена-1 и 3,3-ди(н-пропил)циклопропена-1; М. В. Бермешев — написание статьи, интерпретация результатов исследования.

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>

Потапов Константин Владиславович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3819-2418>

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

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

Список литературы

- [1] Blank F., Janiak C. Metal catalysts for the vinyl/addition polymerization of norbornene // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. P. 827–861. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2008.05.010>
- [2] Wang X., Wilson T. J., Alentiev D., Gringolts M., Finkelshtein E., Bermeshev M., Long B. K. Substituted polynorbornene membranes: A modular template for targeted gas separations // *Polym. Chem.* 2021. V. 12. P. 2947–2977. <http://dx.doi.org/10.1039/D1PY00278C>
- [3] Суслов Д. С., Быков М. В., Кравченко О. В. Аддитивная полимеризация норборнена с катализаторами на основе соединений переходных металлов: 2008–2018 // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. С.* 2019. Т. 61. № 1. С. 122–151. <http://dx.doi.org/10.1134/S2308114719010175>
[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. <http://dx.doi.org/10.1134/s181123821901017x>].

- [4] *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>
- [5] *Zhang Z., Gao Y., Chen S., Wang J.* Palladium-catalyzed living/controlled vinyl addition polymerization of cyclopropenes // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 17806–17815.
<http://dx.doi.org/10.1021/jacs.1c09071>
- [6] *Elling B. R., Su J. K., Xia Y.* Polymerization of cyclopropenes: Taming the strain for the synthesis of controlled and sequence-regulated polymers // *Acc. Chem. Res.* 2021. V. 54. P. 356–365.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00638>
- [7] *Xiaohua Hou Z. W.* Living/controlled vinyl addition polymerization of cyclopropenes catalyzed by palladium complex // *Chin. J. Org. Chem.* 2021. V. 41. P. 4830–4831.
<http://dx.doi.org/10.6023/cjoc202100090>
- [8] *Bermesheva E. V., Bermeshev M.* Single-component catalysts for vinyl-addition polymerization of norbornene and its derivatives // *ChemCatChem*. 2023. P. 15076–15090.
<http://dx.doi.org/10.1002/cctc.202300818>
- [9] *Jung I. G., Seo J., Chung Y. K., Shin D. M., Chun S.-H., Son S. U.* Polymerization of carboxylic ester functionalized norbornenes catalyzed by (η^3 -allyl)-palladium complexes bearing N-heterocyclic carbene ligands // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2007. V. 45. P. 3042–3052.
<http://dx.doi.org/10.1002/pola.22060>
- [10] *Lee D. J., Choi W. H., Kim M., Kim C. K., Lee I. M.* Copolymerization of functional norbornenes catalyzed by Pd complexes: Is it living? // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2020. V. 41. P. 697–701.
<http://dx.doi.org/10.1002/bkcs.12056>
- [11] *Хрычикова А. П., Меденцева Е. И., Бермешева Е. В., Возняк А. И., Кашина М. В., Кинжалов М. А., Бермешев М. В.* Синтез аддитивного поли(5-метил-2-норборнена) в присутствии палладиевых комплексов, содержащих ациклические диаминокарбеновые лиганды // *ЖПХ*. 2022. Т. 95. № 10. С. 1312–1319.
<http://dx.doi.org/10.31857/S0044461822100103>
- [12] *Khrychikova A. P., Medentseva E. I., Bermesheva E. V., Woznyak A. I., Kashina M. V., Kinzhalov M. A., Bermeshev M. V.* Synthesis of addition poly(5-methyl-2-norbornene) in the presence of palladium complexes containing acyclic diaminocarbene ligands // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. P. 1603–1610.
<http://dx.doi.org/10.1134/S1070427222100111>
- [13] *Li C., Yu R., Cai S.-Z., Fang X.* Highly diastereoselective synthesis of polysubstituted cyclopropanecarbonitriles via palladium-catalyzed cyanoesterification of cyclopropenes // *Org. Lett.* 2023. V. 25. P. 5128–5133.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.orglett.3c01875>
- [14] *Hashmi A. S. K., Lothschütz C., Böhling C., Rominger F.* From isonitriles to carbenes: Synthesis of new NAC- and NHC-palladium(I) compounds and their catalytic activity // *Organometallics*. 2011. V. 30. P. 2411–2417. <http://dx.doi.org/10.1021/om200141s>
- [15] *Бермешева Е. В., Возняк А. И., Борисов И. Л., Евлампиева Н. П., Везо О. С., Карпов Г. О., Бермешев М. В., Асаченко А. Ф., Топчий М. А., Грибанов П. С., Нечаев М. С., Волков В. В., Финкельштейн Е. Ш.* Синтез, молекулярные и газотранспортные свойства гомополимеров на основе 5-этилиден-2-норборнена и 5-винил-2-норборнена // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. С*. 2019. Т. 61. № 1. С. 61–76.
<http://dx.doi.org/10.1134/s2308114719010035>
[Bermesheva E. V., Wozniak A. I., Borisov I. L., Yevlampieva N. P., Vezo O. S., Karpov G. O., Bermeshev M. V., Asachenko A. F., Topchiy M. A., Griбанov P. S., Nechaev M. S., Volkov V. V., Finkelshtein E. S.] Synthesis, molecular, and gas-transport properties of homopolymers based on 5-ethylidene-2-norbornene and 5-vinyl-2-norbornene // *Polym. Sci. Ser. C*. 2019. V. 61. P. 86–101.
<http://dx.doi.org/10.1134/s181123821901003x>
- [16] *Zhao C.-T., do Rosário Ribeiro M., de Pinho M. N., Subrahmanyam V. S., Gil C. L., de Lima A. P.* Structural characteristics and gas permeation properties of polynorbornenes with retained bicyclic structure // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 2455–2462.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00554-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00554-1)