

## СИНТЕЗ И МЕТАТЕЗИСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НАДИМИДА НА ОСНОВЕ $\beta$ -(-)-ПИНЕНА

© П. П. Лежнин, И. В. Назаров, М. В. Бермешев\*

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

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

Поступила в Редакцию 17 декабря 2023 г.

После доработки 29 декабря 2023 г.

Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

*На основе одного из соединений класса монотерпенов,  $\beta$ -пинена, и ангидрида цис-5-норборнен-экс-2,3-дикарбоновой кислоты синтезирован оптически активный мономер норборненового типа. Исследована метатезисная полимеризация полученного мономера в присутствии катализатора Граббса первого поколения, с выходом 90% синтезирован высокомолекулярный и растворимый метатезисный полимер, характеризующийся пленкообразующими свойствами. Строение мономера и полимера подтверждено с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Полученные метатезисные полимеры охарактеризованы методами термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа и поляриметрии.*

Ключевые слова: надимид; метатезисная полимеризация; полинорборнен;  $\beta$ -пинен; оптически активные полимеры

DOI: 10.31857/S0044461823080030; EDN: QDLUQH

Монотерпены, такие как  $\alpha$ - и  $\beta$ -пинены, борнеол и ментол, являются уникальными синтетическими строительными блоками и источником хиральных фрагментов, получаемых из возобновляемого сырья [1–3]. Кроме того, данные соединения обладают разнообразным строением и содержат различные функциональные группы, что позволяет их активно использовать для получения ценных органических низко- и высокомолекулярных соединений. Многие из этих соединений могут быть выделены в значительных количествах из растительного сырья. Это делает их доступными и востребованными соединениями для органического синтеза, а также получения на их основе новых полимерных материалов.

Норборнен и его производные являются классом мономеров, обладающих высокой полимеризаци-

онной активностью, на основе которого могут быть синтезированы широкие серии полимеров с различным строением основной цепи и природой функциональных групп в боковых заместителях. Синтез таких серий полимеров открывает возможность проведения систематических исследований свойств данных полимеров с целью установления взаимосвязей между строением полимеров и их свойствами.

Комбинация фрагментов монотерпенов и норборнена в структуре мономера может позволить получать на их основе новые оптически активные полимерные материалы. Такие полимеры могут представлять интерес как потенциальные мембранные материалы для разделения оптически активных соединений и как стационарные фазы в газожидкостной и высокоэффективной хроматографии. Ранее были описаны

некоторые хиральные полимеры, синтезированные из оптически чистых изомеров производных норборнена. Наиболее глубоко изученными среди этих мономеров являются N-замещенные норборнен-2,3-дикарбоксимиды (надимиды) с хиральной группой при атоме азота [4, 5] и норборнены, содержащие сложноэфирный [6] или эфирный [7] мостик между норборненовым остовом и хиральным фрагментом. В то же время практически отсутствует информация о синтезе метатезисных полинорборненов, содержащих фрагменты монотерпенов, например  $\alpha$ - или  $\beta$ -пинена, борнеола, ментола и пр.

Цель работы — синтез мономера на основе ангидрида *цис*-5-норборнен-экто-2,3-дикарбоновой кислоты и  $\beta$ -пинена, а также исследование метатезисной полимеризации с раскрытием цикла синтезированного мономера.

### Экспериментальная часть

Катализатор Граббса первого поколения (97%, Merck, кат. номер 279726), винилэтиловый эфир (99%, стабилизированный 0.1% КОН, Merck, кат. номер 422177), ингибитор окисления [2,2'-метиленис(6-*трет*-бутил-4-метилфенол), >95%, Merck, кат. номер 413135], уксусная кислота (>99.8%, ООО «Компонент-реактив»), ангидрид *цис*-5-норборнен-экто-2,3-дикарбоновой кислоты (>97%, TCI, кат. номер N0767), (-)- $\beta$ -пинен (>94%, TCI, кат. номер 18172-67-3), боран-диметилсульфидный комплекс (>98%, Merck, кат. номер 179825-800ML), гидроксилламин-О-сульфоновая кислота (>98%, Merck, кат. номер 213136) были использованы без дополнительной очистки. (-)-*цис*-Миртаниламин был синтезирован согласно ранее описанной методике [8]. Дистиллированную воду получали с помощью дистиллятора ДЭ-50 (АО «ЛОИП»). Хлористый метилен (х.ч., АО «ЭКОС-1») абсолютизировали с использованием системы осушки SPS-7 (M-Braun). Хлороформ (х.ч., ООО ТД «Химмед») и дейтерохлороформ (99.9%, стабилизированный Ag, ООО «Сольвек») кипятили над CaH<sub>2</sub> (97%, Merck, кат. номер 21170) 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона (99.998%, ООО «Аргон»). Метанол (х.ч., ООО ТД «Химмед») кипятили над магнием (х.ч., ООО «Мосреактив») в течение 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона (99.998%, ООО «Аргон»).

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) регистрировали на ЯМР-спектрометре AvanceTM DRX400 (Bruker) с использованием дейтерохлороформа (CDCl<sub>3</sub>, 99.9%, стабилизированный Ag, ООО «Сольвек») в качестве растворителя.

Спектры <sup>1</sup>H-ЯМР получали при 400.1 МГц, спектры <sup>13</sup>C-ЯМР — при 100.6 МГц. Сигналы в спектрах <sup>1</sup>H-ЯМР определяли относительно остаточных сигналов протонов CDCl<sub>3</sub> (7.24 м. д.), в спектрах <sup>13</sup>C-ЯМР — относительно центрального пика CDCl<sub>3</sub> (77.00 м. д.).

Хроматомакс-спектрометрический анализ проводили на газохроматомакс-спектрометре MAT 95 XL (Finnigan) с хроматографом HP 6890+ (Agilent). Характеристики масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, диапазон масс 20–800 а. е. м., разрешение 1000, температура источника 200°C, скорость сканирования 1 с/декада масс. 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<sup>-1</sup> от 30 до 120°C, 10 град·мин<sup>-1</sup> от 120 до 270°C, далее выдержка при 270°C в течение 10 мин.

Молекулярную массу оценивали методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе Agilent 1260 Infinity II с рефрактометрическим детектированием. Колонки: PLgel MiniMIX (фаза: MIXED-B, 250 × 4.6 мм, 10 мкм, Agilent) (3 шт. последовательно). Растворитель — тетрагидрофуран [чистота ВЭЖХ (>99.9%), Merck, кат. номер 270385], объем пробы 50 мкл, концентрация полимера в пробе 1 мг·мл<sup>-1</sup>. Калибровку проводили по полистирольным стандартам ( $M = 1 \cdot 10^3$ – $5 \cdot 10^6$  Да, Merck, кат. номера 81402–81416). Расчет молекулярно-массовых характеристик проводили по калибровочной зависимости, которая была линейной в диапазоне  $1 \cdot 10^3$ – $5 \cdot 10^6$  Да.

Калориметрические исследования выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре TA-4000 (Mettler) с ячейкой DSC-30 при скорости повышения температуры 20 град·мин<sup>-1</sup> в атмосфере аргона. Термогравиметрический анализ производился с помощью прибора TGA-7 (Perkin Elmer) при скорости повышения температуры 10 град·мин<sup>-1</sup>.

Рентгенофазовый анализ был выполнен с использованием детектора ASX (Bruker) и излучения CuK<sub>α</sub> (длина волны  $\lambda = 1.54$  Å). Расстояния между структурными фрагментами рассчитывали по уравнению Вульфа–Брэгга.

Удельное вращение мономера и полимера измеряли с помощью поляриметра P3000 (KRÜSS) в CHCl<sub>3</sub> (чистота ВЭЖХ, >99.8%, Merck, кат. номер 34854).

Для операций в инертной атмосфере использовали перчаточный бокс LABstar (MBraun).

Синтез мономера проводили по следующей методике. В стеклянную ампулу с круглым дном емко-

стью 100 мл помещали ангидрид *цис*-5-норборнен-экзо-2,3-дикарбоновой кислоты (10.0 г) и добавляли ледяную уксусную кислоту (50 мл). К раствору добавляли стехиометрическое количество (-)-*цис*-мirtаниламина (9.3 г). Ампулу запаивали и нагревали при 120°C в течение 8 ч. После охлаждения к содержимому ампулы добавляли 250 мл хлористого метилена, полученный раствор 3 раза промывали 100–150 мл дистиллированной воды и отделяли нижний органический слой на делительной воронке. Затем растворитель отгоняли в вакууме. Полученный коричневый порошок перекристаллизовывали из метанола и получали белые кристаллы. Выход: 16.2 г (89%); Т. пл. 81–83°C.

Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 6.26 уш.с (2H, —CH=CH—), 3.54–3.41 м (2H, —CH<sub>2</sub>N—), 3.25 уш.с [2H, —CHC(O)—], 2.68–2.60 м (2H, —CH—CH=), 2.45–2.25 м (2H), 1.99–1.72 м (5H), 1.55–1.45 м (2H), 1.25–1.19 м (1H), 1.17 с (3H, CH<sub>3</sub>), 1.11 с (3H, CH<sub>3</sub>), 0.84 д (1H,  $^2J = 9.7$  Гц). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 178.42, 178.35, 137.85, 137.79, 47.78, 47.75, 45.15, 44.18, 43.74, 42.80, 41.13, 39.25, 38.68, 32.86, 27.76, 25.89, 22.95, 19.17. Масс-спектр (электронная ионизация): 299 (3%, M<sup>+</sup>), 136 (100%, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>).

Метатезисную полимеризацию проводили следующим образом. В заполненную аргоном вialу емкостью 4 мл помещали 0.20 г мономера и растворяли в абсолютном хлороформе (2.54 мл). Полимеризацию инициировали добавлением свежеприготовленного раствора катализатора Граббса первого поколения ( $1.00 \cdot 10^{-3}$  М) в абсолютном хлороформе. Раствор катализатора (0.66 мл) добавляли к раствору мономера и нагревали вialу до 45°C в течение 4 ч, после этого реакцию останавливали добавлением винилэтилового эфира с последующим перемешиванием в течение 10 мин. Затем полимер осаждали путем добавления к реакционной смеси 15 мл метанола с добавлением ингибитора окисления [2,2'-метилен-

бис(6-*трет*-бутил-4-метилфенол)] при перемешивании. Образовавшийся полимер промывали несколькими порциями метанола, сушили в вакууме, после чего дважды переосаждали из раствора полимера в хлороформе в метанол по описанной выше методике и сушили в вакууме при 40°C до постоянной массы. Выход: 180 мг (90%).

Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 5.90–5.38 м (2H, —CH=CH—), 3.73–1.38 м (16H), 1.32–1.03 м (6H, CH<sub>3</sub>), 0.94–0.73 м (1H). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 178.53 уш.с [C(O)], 133.95–131.25 м (—CH=CH—), 51.12–50.45 м, 46.49–45.68 м, 44.15–43.20 м, 42.33–41.64 м, 41.29–40.89 м, 39.22–38.52 м, 33.00 уш.с, 27.81 уш.с, 25.88 уш.с, 22.90 уш.с, 18.97 уш.с.

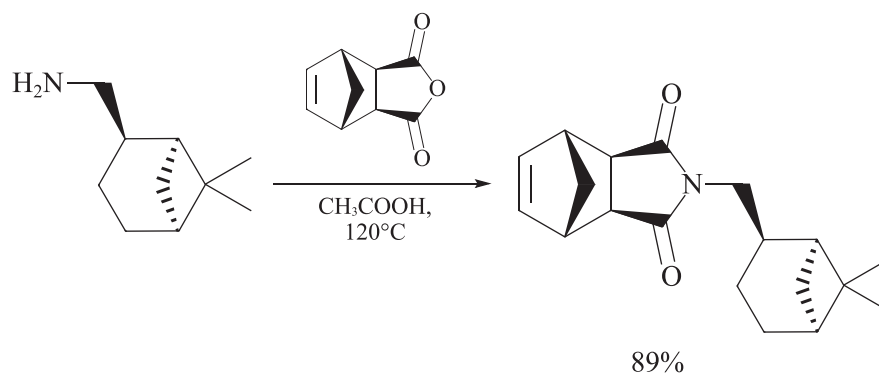
### Обсуждение результатов

Целевой мономер, надимид на основе (-)- $\beta$ -пинена, синтезирован по схеме I исходя из (-)-*цис*-мirtаниламина и ангидрида *цис*-5-норборнен-экзо-2,3-дикарбоновой кислоты. В результате проведения реакции в ледяной уксусной кислоте при нагревании имидизация образующейся на первом этапе амидокислоты произошла *in situ*, без использования дополнительных реагентов.

Синтезированный мономер выделен в индивидуальном виде (белое твердое вещество). Строение полученного надимида подтверждено с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (рис. 1) и масс-спектрометрии. С использованием поляриметрического метода анализа показано, что соединение является оптически активным: для данного мономера угол вращения не является нулевым ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -0.6^\circ$ , растворитель —  $\text{CHCl}_3$ ,  $C = 9.6$ ).

Возможность вовлечения полученного мономера норборненового типа на основе (-)- $\beta$ -пинена в ме-

Схема I



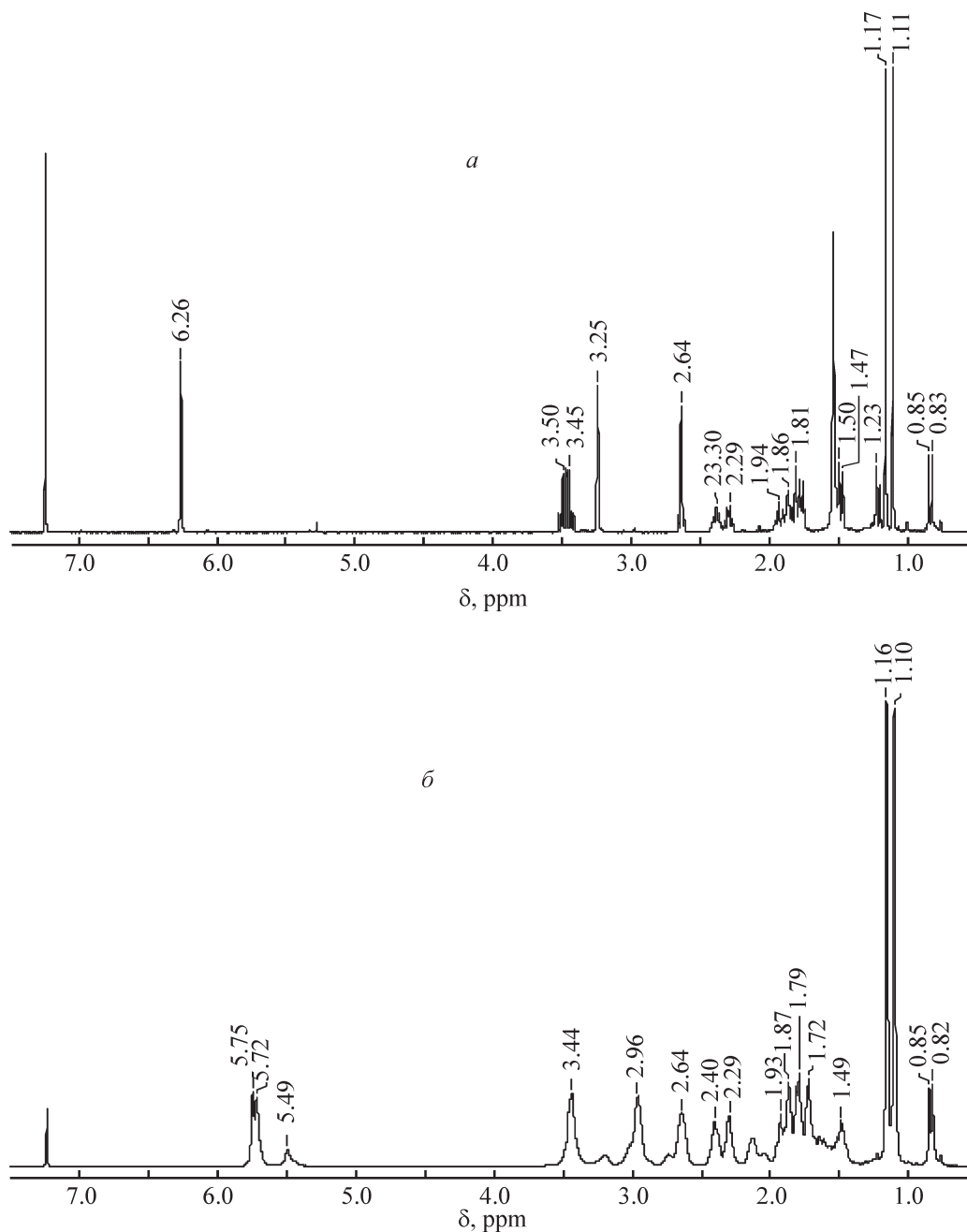
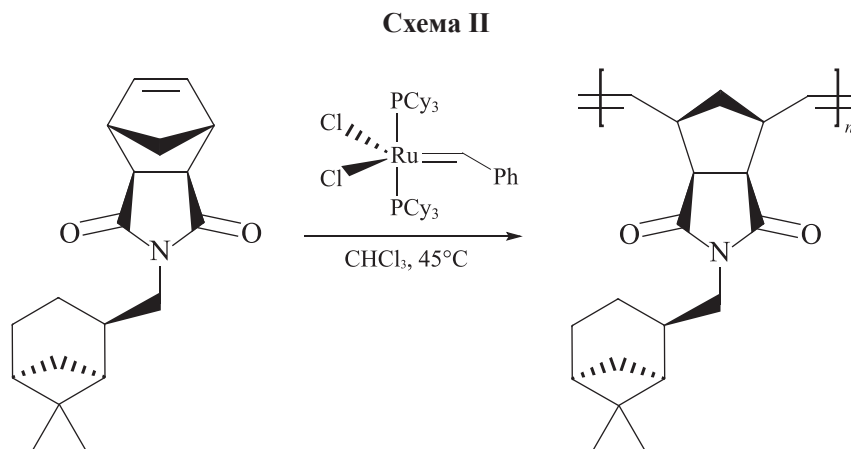


Рис. 1.  $^1\text{H}$ -ЯМР спектры (-)-*цис*-миртанилимида *цис*-5-норборнен-экзо-2,3-дикарбоновой кислоты (а) и поли-(-)-*цис*-миртанилимида *цис*-5-норборнен-экзо-2,3-дикарбоновой кислоты (б) ( $\text{CDCl}_3$ ).

татезисную полимеризацию была исследована при использовании катализатора Граббса первого поколения (схема II). Синтезированный мономер активно полимеризовался по схеме метатезиса с раскрытием цикла с образованием целевого полимера с выходом выше 64% (см. таблицу). Выделенные образцы метатезисного полимера на основе изучаемого надимида являлись растворимыми высокомолекулярными продуктами. Молекулярные массы ( $M_n$ ) синтезированных метатезисных полимеров были существенно

выше соответствующих теоретических молекулярных масс, рассчитанных исходя из конверсии мономера и начального мольного соотношения мономер/катализатор. Это свидетельствует о том, что только часть используемого катализатора принимала участие в полимеризации, т. е. эффективность инициирования была заметно ниже 100%. Высокое значение молекулярно-массового распределения (см. таблицу, 6.5), полученное при большем времени полимеризации, скорее всего связано с протеканием межцепного



Условия метатезисной полимеризации (-)-*цис*-мirtанилимида *цис*-5-норборнен-экзо-2,3-дикарбоновой кислоты

Мольное соотношение мономер/катализатор	Время реакции, ч	Выход, %	Средневесовая молекулярная масса · 10 <sup>-3</sup>	Степень полидисперсности	Угол оптического вращения
1000/1	2	64	517	2.2	-2.7
1000/1	4	90	701	2.1	
1000/1	6	96	540	6.5	

Примечание. Растворитель — CHCl<sub>3</sub>, начальная концентрация мономера — 0.2 М, С = 3.

кросс-метатезиса в реакционной смеси. Благодаря высокой молекулярной массе синтезированный полимер обладает хорошими пленкообразующими свойствами, и из него методом полива из раствора удастся получать тонкие прочные пленки толщиной 50–100 мкм.

Строение нового метатезисного полинорборнена, содержащего фрагменты (-)-β-пинена в боковых заместителях, было подтверждено с помощью <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР спектроскопии (рис. 1). На основании данных спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах <sup>1</sup>H интегрированием сигналов атомов водорода при двойных связях установлено, что содержание *цис*-двойных связей в синтезированном полимере составляет 20%. Углы вращения мономера и метатезисного полимера на его основе были не нулевыми (см. таблицу).

Полученный полимер является стеклообразным, его температура стеклования равна 188°C. На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии не наблюдается пиков, соответствующих пикам плавления, что свидетельствует об аморфной природе данного полимера. Отсутствие кристалличности в синтезированном полимере было также подтверждено с помощью рентгенофазового анализа (рис. 2). Дифрактограмма данного полимера представлена одним широким пиком, что характерно для боль-

шинства аморфных полимеров, полученных по метатезисному механизму на основе норборнена и его производных. Расстояние между структурными фрагментами, рассчитанное по формуле Вульфа-Брэгга, равно 5.4 Å, что больше соответствующей величины для незамещенного полинорборнена и может свидетельствовать о большей доле свободного объема в новом синтезированном полимере.

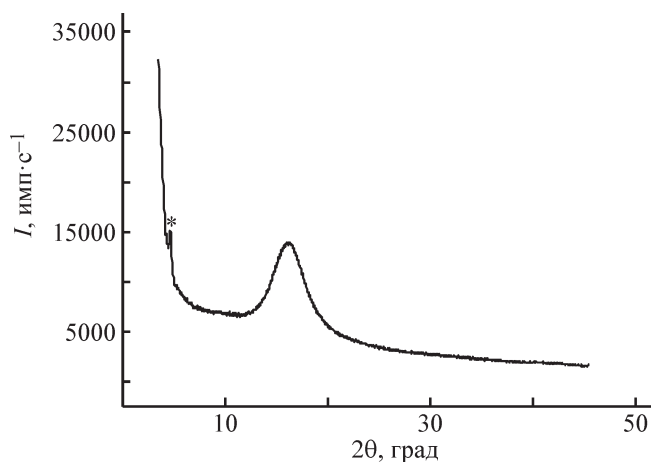


Рис. 2. Дифрактограмма (-)-*цис*-мirtанилимида *цис*-5-норборнен-экзо-2,3-дикарбоновой кислоты («\*» — сигнал материала фиксатора, использованного при исследовании образца).

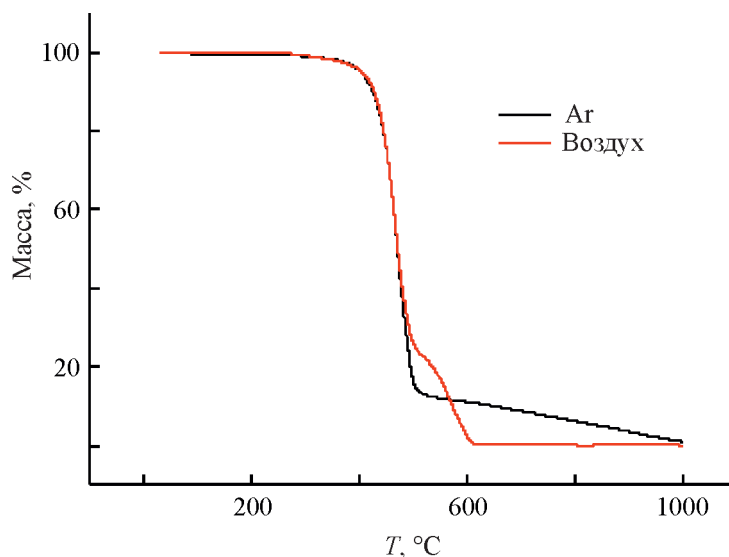


Рис. 3. Кривые термогравиметрического анализа синтезированного метатезисного поли(-)-цис-миртанилимида цис-5-норборнен-экзо-2,3-дикарбоновой кислоты.

Данные рентгенофазового анализа синтезированного метатезисного поли(-)-цис-миртанилимида цис-5-норборнен-экзо-2,3-дикарбоновой кислоты:  $2\theta_1 = 16.2^\circ$ ,  $d_1 = 5.4 \text{ \AA}$ , что косвенно указывает на более рыхлую упаковку цепей в надмолекулярной структуре, чем у метатезисного полимера на основе незамещенного норборнена:  $2\theta_1 = 18.1^\circ$ ,  $d_1 = 4.9 \text{ \AA}$ .

Несмотря на ненасыщенную природу основных цепей и наличие напряженных циклобутановых колец в боковых заместителях, температура разложения (потеря 5% массы) данного полимера была выше  $400^\circ\text{C}$  при проведении термогравиметрического анализа как в инертной среде, так и на воздухе (рис. 3). Таким образом, введение фрагмента (-)- $\beta$ -пинена в боковые цепи полимера не ухудшает термическую стабильность получаемого полимера.

### Выводы

Мономер норборненового типа на основе (-)- $\beta$ -пинена проявляет высокую активность в метатезисной полимеризации с раскрытием цикла, позволяя получать с высоким выходом в присутствии катализатора Граббса первого поколения соответствующие полимеры с высокими молекулярными массами. В результате был получен полимер с хорошими пленкообразующими свойствами. Синтезированный мономер и полимер на его основе являются оптически активными соединениями. Полученный метатезисный полинорборнен, содержащий фрагменты (-)- $\beta$ -пинена в боковых цепях, является стеклообразным, аморф-

ным, обладает высокой термостабильностью и может быть использован в качестве мембранного материала в процессах разделения оптически активных соединений.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №20-13-00428-П). Авторы выражают благодарность младшему научному сотруднику Института органической химии РАН К. В. Потапову за помощь в синтезе (-)-цис-миртаниламина.

### Конфликт интересов

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

### Информация о вкладе авторов

П. П. Лежнин — синтез мономера и исследование метатезисной полимеризации; И. В. Назаров — исследование метатезисной полимеризации; М. В. Бермешев — изучение физико-химических свойств полимеров.

### Информация об авторах

Лежнин Петр Павлович  
ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-9044-8296>

Назаров Иван Викторович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3985-5498>

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

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

### Список литературы

- [1] Zielińska-Blajet M., Feder-Kubis J. Monoterpenes and their derivatives — recent development in biological and medical Applications // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21. ID 7078. <https://doi.org/10.3390/ijms21197078>
- [2] Mosquera M. E. G., Jiménez G., Tabernero V., Vinuesa-Vaca J., García-Estrada C., Kosalková K., Sola-Landa A., Monje B., Acosta C., Alonso R., Valera M. Á. Terpenes and terpenoids: Building blocks to produce biopolymers // *Sustain. Chem.* 2021. V. 2. P. 467–492. <https://doi.org/10.3390/suschem2030026>
- [3] Farhat W., Stamm A., Robert-Monpate M., Biundo A., Syrén P.-O. Biocatalysis for terpene-based polymers // *Z. Naturforsch. C.* 2019. V. 74. P. 91–100. <https://doi.org/10.1515/znc-2018-0199>
- [4] Mizuta K., Fukutomi S., Yamabuki K., Onimura K., Oishi T. Ring-opening metathesis polymerization of N-substituted-5-norbornene-2,3-dicarboximides in the presence of chiral additives // *Polym. J.* 2010. V. 42. ID 534. <https://doi.org/10.1038/pj.2010.38>
- [5] Nazarov I. V., Khrychikova A. P., Medentseva E. I., Bermesheva E. V., Borisov I. L., Yushkin A. A., Volkov A. V., Wozniak A. I., Petukhov D. I., Topchiy M. A., Asachenko A. F., Ren X.-K., Bermeshev M. V. CO<sub>2</sub>-selective vinyl-addition polymers from nadimides: Synthesis and performance for membrane gas separation // *J. Membr. Sci.* 2023. V. 677. ID 121624. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121624>
- [6] Choinopoulos I., Koinis S., Pitsikalis M. Synthesis and characterization of chiral poly(l-lactide-b-hexyl isocyanate) macromonomers with norbornenyl end groups and their homopolymerization through ring opening metathesis polymerization to afford polymer brushes // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2017. V. 55. P. 1102–1112. <https://doi.org/10.1002/pola.28471>
- [7] Fadlallah S., Peru A. A. M., Flourat A. L., Allais F. A straightforward access to functionalizable polymers through ring-opening metathesis polymerization of levoglucosenone-derived monomers // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 138. ID 109980. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109980>
- [8] Brown H. C., Kim K.-W., Srebnik M., Bakthan S. Organoboranes for synthesis. 7. An improved general synthesis of primary amines from alkenes via hydroboration-organoborane chemistry // *Tetrahedron.* 1987. V. 43. P. 4071–4078. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)83445-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)83445-1)