

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:546.98

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-ЭТИЛИДЕН-2-НОРБОРНЕНА В ПРИСУТСТВИИ
N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВЫХ Pd-КОМПЛЕКСОВ
С ФОСФИНОВЫМИ И ПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ**

© 2020 г. Е. В. Бермешева^{a,b}, А. И. Возняк^a, М. В. Бермешев^{a,*}, А. Ф. Асаченко^a,
М. А. Топчий^a, М. С. Нечаев^{a,c}, М. П. Филатова^a, А. П. Хрычкова^a

^a Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^b Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова
119991 Москва, Трубецкая ул., 8, Россия

^c Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119991 Москва, Ленинские горы, 1, Россия

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

Поступила в редакцию 03.12.2019 г.

После доработки 29.01.2020 г.

Принята к публикации 05.02.2020 г.

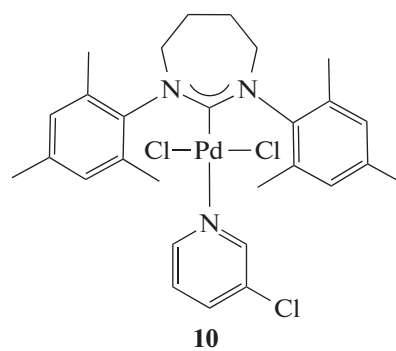
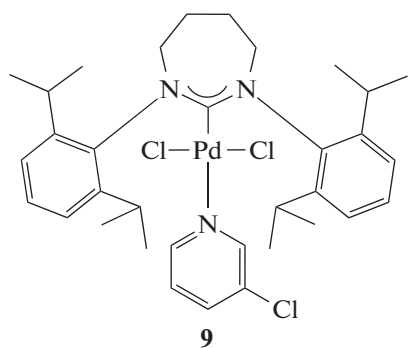
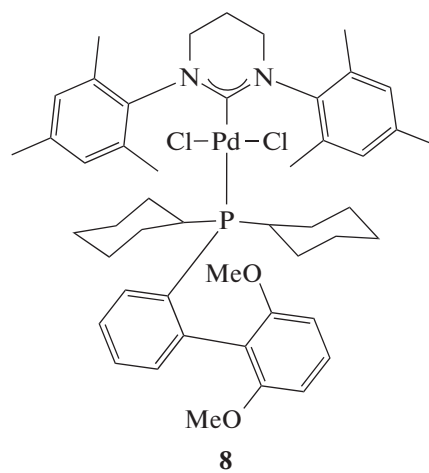
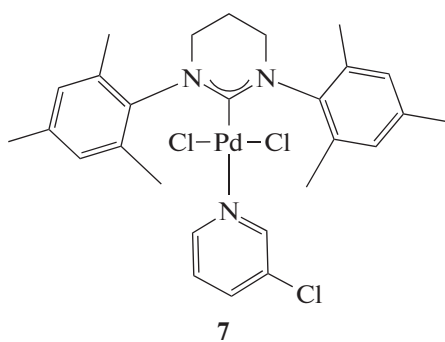
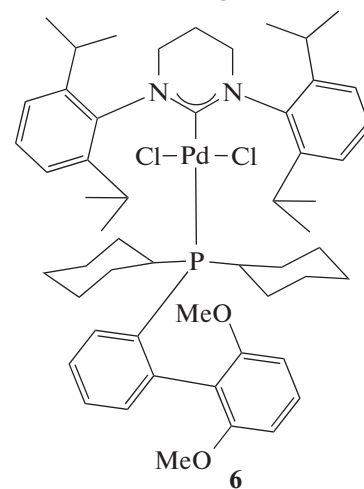
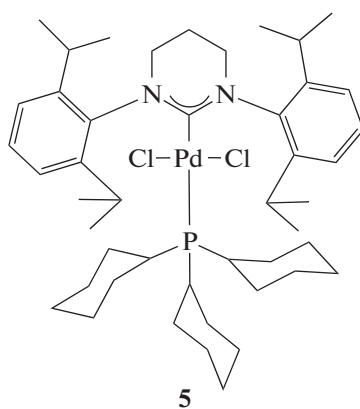
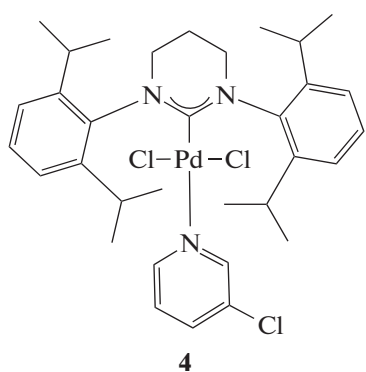
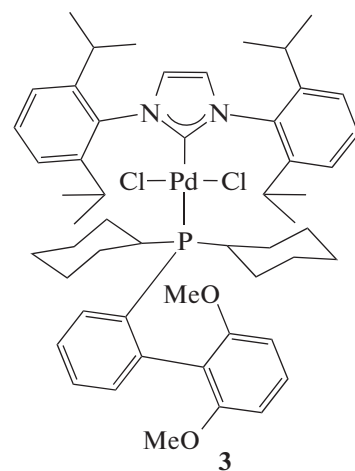
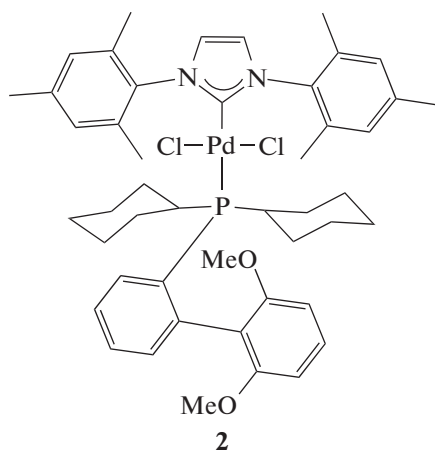
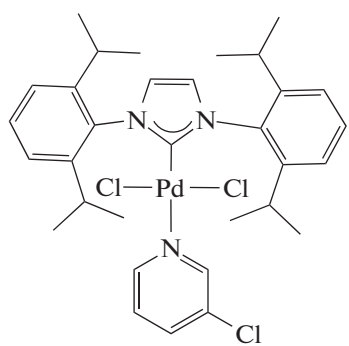
Исследована полимеризация промышленно доступного напряженного циклоалкена 5-этилиден-2-норборнена в присутствии N-гетероциклических карбеновых Pd-комплексов (два из которых впервые синтезированы), содержащих фосфиновые или пиридиновые лиганды. Изученные Pd-комплексы при активации боратом $\text{Na}^+[\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^-$ катализируют полимеризацию 5-этилиден-2-норборнена по аддитивной схеме. Полимеризация протекает селективно с вовлечением в реакцию только эндоциклической (норборненовой) двойной связи мономера, в то время как экзоциклическая (этилиденная) двойная связь остается не затронутой. N-гетероциклические карбеновые Pd-комплексы с фосфиновыми лигандами оказались малоактивными в полимеризации, в то время как аналогичные комплексы с 3-хлорпиридиновыми лигандами проявили более высокую активность. Синтезированы два новых Pd-комплекса.

DOI: 10.31857/S230811392003002X

ВВЕДЕНИЕ

Виниловые гомо- и сополимеры циклоолефинов обладают рядом интересных свойств: высокой прозрачностью [1–3], низким влагопоглощением, высокой температурой стеклования [4, 5], термической и химической стабильностью и т.д. Они представляют интерес в качестве перспективных материалов для опто- и микроэлектроники [6, 7], мембранного газоразделения [8–12] и перапорации [13, 14], ионпроводящих мембран [15, 16]. Получение таких материалов стало возможным благодаря разработке каталитических систем, позволяющих вовлекать в полимеризацию мономеры с различными функциональными группами [17–19]. Однако, несмотря на достигнутый прогресс в создании катализаторов для аддитивной полимеризации циклоалкенов, по-прежнему остается актуальным вопрос поиска новых каталитических систем, обладающих высокой активностью, толерантностью по отношению к функциональным группам и способных селективно вовлекать в полимеризацию би- и полифункциональные мономеры. Доступным и перспективным классом циклоолефинов для оценки

каталитической активности являются производные норборнена [17, 20, 21]. Полимеры на основе данного типа мономеров в настоящее время уже нашли промышленное применение [1, 20, 22, 23] в качестве сорбентов, высокопрозрачных материалов, фоторезистов, упаковочных материалов и т.д. Один из наиболее доступных и интересных мономеров среди норборненов – 5-этилиден-2-норборнен (ЭНБ), использующийся при производстве тройных сополимеров этилен–пропилен–диен. Этот мономер содержит две двойные связи: эндоциклическую (норборненовую) и экзоциклическую (этилиденную), т.е. является бифункциональным. Ранее мы показали, что высокоактивными и селективными катализаторами аддитивной полимеризации ЭНБ являются двух-, трехкомпонентные каталитические системы на основе N-гетероциклических карбеновых Pd-комплексов с циннамильным лигандом [24]. В настоящей работе мы впервые изучили полимеризацию ЭНБ в присутствии родственных систем – N-гетероциклических карбеновых Pd-комплексов с фосфиновым и пиридиновым лигандами.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты

5-Этилиден-2-норборнен, трициклогексилфосфин (PCy₃) и все растворители были приобретены у “Sigma-Aldrich”, Na⁺[B(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄]⁻ (NaBARF) был закуплен у “J&K Scientific”.

Толуол, ЭНБ перед применением перегоняли над натрием в атмосфере аргона. NaBARF, PCy₃ использовали без дополнительной очистки. 1,2-Дихлорэтан сушили над P₂O₅ и перегоняли в атмосфере аргона. Хлороформ сушили над CaH₂ и перегоняли в атмосфере аргона.

Все синтезы с участием чувствительных к воздуху и влаге соединений проводили в сухом и очищенном аргене с использованием стандартных методов Шленка и вакуумной линии. Все мономеры хранили в инертной атмосфере. Pd-комплекс 1 синтезировали по методике [25], комплексы 2, 3, 6 и 8 – по методике [26], комплексы 7 – по методике [27].

Методы исследований

Спектры ЯМР регистрировали на ЯМР-спектрометре “Bruker Avancer™ 600”. Для спектров ЯМР ¹H частота регистрации составляла 600.22 МГц, для спектров ЯМР ¹³C – 150.92 МГц. Сигналы в спектрах ПМР относили по остаточным протонам CDCl₃ (7.24 м.д.), в спектрах ЯМР ¹³C – по центральному пику CDCl₃ (77.00 м.д.).

Газохроматографический анализ проводили на газовом хроматографе “Кристалл 5000” с капиллярной колонкой “SGE Analytical Sci” и пламенно-ионизационным детектором. Длина колонки 25 м × 0.32 мм, фаза НТЕ8 (полисилоксан-карборан, содержащий 8% фенильных групп), газ-носитель азот. Параметры пламенно-ионизационного детектора: температура на детекторе 200°C, расход водорода 25 мл/мин, расход воздуха 250 мл/мин, расход азота 25 мл/мин. Параметры колонки: температура термостатирования колонки 40°C, давление газа-носителя 71.519 кПа, поток газа-носителя 2.5 мл/мин, скорость газа-носителя 39.7 см/с, сбросный расход 30 мл/мин. Температура на испарителе 250°C.

ИК-спектры зарегистрированы в тонких пленках с КВг фурье-спектрометром “Bruker FS-66 v/s”, а также при помощи ИК-микроскопа “HYPERION 2000” (“Bruker”) сопряженного с фурье-спектрометром “IFS-66 v/s” методом отражения с поверхности.

Молекулярную массу определяли методом ГПХ на хроматографе высокого давления “Waters”, оснащенный рефрактометрическим детектором (колонка Microgel mix 1–5 mcm 500 mm × 7.7 mm Chrompack, растворитель хлороформ, объем пробы 200 мкл, концентрация образцов 1 мг/мл). Ка-

либровку проводили по полистирольным стандартам с $M = (1 \times 10^3) - (2.6 \times 10^6)$. Молекулярно-массовые характеристики рассчитывали по калибровочной зависимости, которая была линейной в диапазоне $M = (1 \times 10^3) - (1 \times 10^6)$.

Синтез комплекса 4

К раствору 331 мг (0.5 ммоль) (6Dipp)Pd(cinn)Cl в 5 мл дихлорметана добавляли 1 мл 3.8 М HCl в 1,4-диоксане. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре до полной конверсии исходного палладиевого комплекса (по ТСХ, ~1 ч). Полученный оранжевый раствор упаривали досуха и сушили в вакууме (0.5 мм рт.ст.). Твердый остаток растворяли в 5 мл дихлорметана и добавляли 0.5 мл 3-хлорпиридина. Реакционную смесь перемешивали 1 ч, затем отфильтровывали через слой силикагеля толщиной 1 см, силикагель промывали избытком дихлорметана. Фильтрат упаривали, остаток сушили в вакууме и перекристаллизовывали из смеси дихлорметан–пентан. Получили 223 мг комплекса (64%) в виде желтого порошка. $T_{пл} = 260 - 263^\circ\text{C}$.

ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 8.20 д ($J = 2.2$ Гц, 1H), 8.13 дд ($J = 5.5, 1.2$ Гц, 1H), 7.45 ддд ($J = 8.2, 2.3, 1.3$ Гц, 1H), 7.43–7.39 м (2H), 7.32 д ($J = 7.7$ Гц, 4H), 6.95 дд ($J = 8.2, 5.5$ Гц, 1H), 3.76–3.72 м (4H), 3.60 п ($J = 6.7$ Гц, 4H), 2.37 п ($J = 5.9$ Гц, 2H), 1.54 д ($J = 6.6$ Гц, 12H), 1.22 д ($J = 6.9$ Гц, 12H).

ЯМР ¹³C(¹H) (CDCl₃, δ, м.д.): 182.8, 150.2, 149.2, 147.4, 141.6, 137.1, 131.8, 129.4, 129.4, 124.5, 124.5, 124.3, 51.5, 29.2, 27.3, 24.2, 21.5.

ИК (КВг): 3095, 3061, 3031, 2968, 2931, 2866, 1589, 1562, 1505, 1463, 1439, 1417, 1399, 1379, 1359, 1327, 1310, 1256, 1200, 1178, 1121, 1114, 1098, 1077, 1051, 1035, 994, 952, 928, 902, 799, 753, 687, 641.

HRMS (APPI) рассчитано для C₃₃H₄₅Cl₃N₃Pd [M + H]⁺: 694.1713, 695.1714, 696.1701, 697.1714, 698.1693; найдено: 694.1713, 695.1715, 696.1701, 697.1713, 698.1693.

Синтез комплекса 5

К раствору 331 мг (0.5 ммоль) (6Dipp)Pd(cinn)Cl в 5 мл дихлорметана добавили 1 мл 3.8 М HCl в 1,4-диоксане. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре до полной конверсии исходного палладиевого комплекса (по ТСХ, ~1 ч). Полученный оранжевый раствор упаривали досуха и высушили в вакууме (0.5 мм рт.ст.). Твердый остаток растворяли в 5 мл дихлорметана и добавляли 147 мг (1.05 экв.) трициклогексилфосфина. Реакционную смесь перемешивали 1 ч, затем отфильтровали через слой силикагеля толщиной 1 см, силикагель промыли избытком дихлорметана. Фильтрат упари-

вали, остаток сушили в вакууме и перекристаллизовывали из смеси дихлорметан–пентан. Получили комплекс с выходом 89% в виде желтого порошка. $T_{\text{разл}} = 240\text{--}243^\circ\text{C}$.

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 7.31–7.27 м (2H), 7.23 д ($J = 7.6$ Гц, 4H), 3.75–3.67 м (4H), 3.67–3.56 м (4H), 2.27 с (2H), 1.94 к ($J = 11.8, 10.9$ Гц, 3H), 1.55 д ($J = 8.3$ Гц, 10H), 1.48 д ($J = 6.4$ Гц, 12H), 1.41 д ($J = 10.4$ Гц, 6H), 1.20–1.01 м (26H).

ЯМР ^{13}C (^1H) (CDCl_3 , δ , м.д.): 198.5 д ($J = 178.4$ Гц), 147.7, 142.4, 128.5, 123.8, 50.7, 50.7, 31.3, 31.2, 29.2, 29.1, 27.7, 27.6, 27.5, 26.5, 23.6, 20.1.

ИК (KBr): 3433, 3062, 2964, 2928, 2849, 1492, 1443, 1380, 1362, 1320, 1300, 1257, 1198, 1175, 1111, 994, 929, 891, 850, 800, 757.

HRMS (APPI) рассчитано для $\text{C}_{46}\text{H}_{73}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PPd}$ $[\text{M}]^+$: 859.3939, 860.3928, 861.3934, 862.3918, 863.3939, 864.3917; найдено: 859.3934, 860.3924, 861.3928, 862.3913, 863.3933, 864.3911.

Синтез комплекса 9

К раствору 339 мг (0.5 ммоль) (7Dipp)Pd(cinn)Cl в 5 мл дихлорметана добавляли 1 мл 3.8 М HCl в 1,4-диоксане. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре до полной конверсии исходного палладиевого комплекса (по ТСХ, ~1 ч). Полученный оранжевый раствор упаривали досуха и сушили в вакууме (0.5 мм рт.ст.). Твердый остаток растворяли в 5 мл дихлорметана и добавляли 0.5 мл 3-хлорпиридина. Реакционную смесь перемешивали 1 ч, затем отфильтровали через слой силикагеля толщиной 1 см, силикагель промывали избытком дихлорметана. Фильтрат упаривали, остаток сушили в вакууме и перекристаллизовывали из смеси дихлорметан–пентан. Получили 211 мг комплекса (59%) в виде желтого порошка.

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 8.19 д ($J = 2.1$ Гц, 1H), 8.15 дд ($J = 5.0, 1.1$ Гц, 1H), 7.45 ддд ($J = 8.2, 2.3, 1.3$ Гц, 1H), 7.4–7.47 м (1H), 7.36 т ($J = 7.7$ Гц, 2H), 7.29 д ($J = 7.8$ Гц, 4H), 4.04 м (4H), 3.61 м (4H), 2.35 м (4H), 1.44 д ($J = 6.6$ Гц, 12H), 1.23 д ($J = 6.7$ Гц, 12H).

ЯМР ^{13}C (^1H) (CDCl_3 , δ , м.д.): 187.8, 151.0, 149.7, 147.1, 141.2, 137.7, 131.2, 129.5, 129.6, 123.8, 123.7, 122.3, 56.0, 48.4, 29.1, 27.4, 23.7, 21.5.

ИК (KBr): 3042, 2971, 2873, 1595, 1563, 1505, 1466, 1432, 1416, 1404, 1381, 1353, 1321, 1317, 1260, 1178, 1125, 1116, 1092, 1083, 1053, 1040, 991, 956, 921, 905, 797, 750, 689, 642.

Описание общей процедуры полимеризации

В реакторах Шленка, снабженных магнитными мешалками, в токе аргона приготавливали растворы Pd-катализатора, борорганического активатора и фосфинового лиганда. Затем в отдельном реакторе готовили каталитическую систему, добавляя последовательно растворы бората, комплекса палладия и фосфина в требуемых соотношениях; полученную смесь тщательно перемешивали. Далее в виалки помещали расчетные количества катализатора, растворителей и мономера при перемешивании. Образцы выдерживали в течение требуемого времени, при нужной температуре. Полученные полимеры осаждали этанолом и сушили в вакууме в течение 8 ч при температуре 90°C . После этого полимер переосаждали из его раствора в толуоле этанолом и снова сушили в вакууме, процедуру повторяли дважды.

Пример¹ аддитивной полимеризации ЭНБ

Раствор катализатора получали путем смешивания растворов комплекса 2 в 1,2-дихлорэтане (2.98 мл, 2.98×10^{-3} ммоль, 1×10^{-3} моль/л), NaBARF в 1,2-дихлорэтане (2.44 мл, 1.48×10^{-2} ммоль, 6.1×10^{-3} моль/л) и раствора PCu_3 в 1,2-дихлорэтане (1.95 мл, 5.95×10^{-3} ммоль, 3.0×10^{-3} моль/л). Раствор катализатора перемешивали в течение 1 ч. В стеклянную виалку вводили мономер (ЭНБ, 0.20 мл, 1.49 ммоль). Виалку нагревали в сушильном шкафу до 30°C . Затем добавляли предварительно приготовленный раствор катализатора (0.74 мл) при перемешивании. Реакционную смесь перемешивали еще в течение 1 мин, и виалку с реакционной смесью хранили при 30°C в течение 5 мин. После этого виалку открывали и в реакционную смесь добавляли этанол. Полимер трижды промывали этанолом и затем сушили в вакууме (0.05 мм рт.ст.) при $80\text{--}90^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Полимер выделяли в виде белого твердого соединения. Выход 0.1 г (56%). Спектры полученного полимера аналогичны ранее опубликованным спектрам [28].

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 5.50–4.80 м (1H), 3.10–0.70 м (11H).

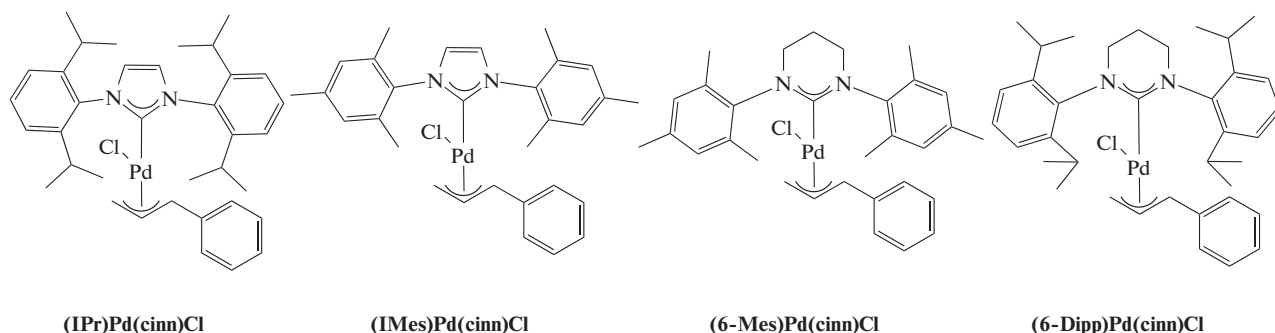
ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 149.2–144.7 м, 113.8–108.6 м, 55.3–34.2 м, 15.9–12.5 м.

¹ Пример дан для мольного соотношения ЭНБ : комплекс 2 : NaBARF : $\text{PCu}_3 = 5000 : 1 : 5 : 2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что N-гетероциклические карбеновые Pd-комплексы с циннамильными лигандами являются не только очень актив-

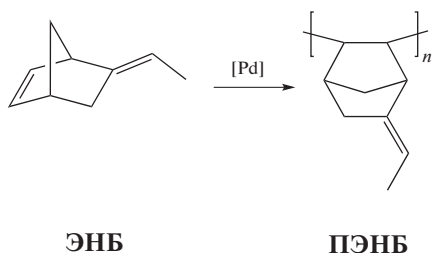
ными в реакциях аддитивной полимеризации замещенных норборненов, но и к тому же обладают высокой толерантностью к различным функциональным группам [28–30]:



Это особенно важно для селективного вовлечения в полимеризацию бифункциональных мономеров, например, таких как 5-этилиден-2-норборнен (ЭНБ) и 5-винил-2-норборнен. В данной работе мы исследовали активность в аддитивной полимеризации ЭНБ серии родственных N-гетероциклических карбеновых Pd-комплексов, содержащих лиганды отличные от циннамильного:

NHC-лигандами также вызывает существенное снижение активности соответствующих каталитических систем (рис. 1, 2).

В случае Pd-комплексов с шестичленными NHC-лигандами ситуация несколько более сложная. Оказалось, что введение 3-хлорпиридинового лиганда и хлора напротив повышает активность таких комплексов по сравнению с родственными (NHC)Pd(cinn)Cl-комплексами. Особенно это хорошо заметно на комплексах с более объемными 2,6-ди-*изо*-пропилфенильными заместителями (рис. 2). Например, комплекс 4 дает больший выход полимера за 30 мин, чем (6-Dipp)Pd(cinn)Cl за 1 ч.



В изученных Pd-комплексах варьировали три параметра: размер гетероцикла и объем арильных групп в NHC-лиганде, а также природу монодентантного лиганда (фосфин, 3-хлорпиридин). Необходимо отметить, что все исследуемые Pd-комплексы при активации NaBARF в присутствии РСu₃ катализировали полимеризацию ЭНБ, селективно протекающую с раскрытием только эндоциклической (норборненовой) двойной связи. Однако активность Pd-катализаторов и обнаруженные тенденции существенно зависели от размера гетероцикла в NHC-лиганде. Например, в случае Pd-комплекса с пятичленным NHC-лигандом ((IPr)Pd(cinn)Cl) замена циннамильного лиганда на 3-хлорпиридин и хлор привела к существенному снижению активности (рис. 1). Эта тенденция сохраняется при разных концентрациях мономера в смеси.

В то же время введение фосфинового лиганда как в пятичленных, так и в шестичленных (NHC)Pd-комплексах, приводит к резкому падению активности вплоть до ее полного исчезновения (рис. 1, 2).

Наблюдаемые закономерности, как мы полагаем, связаны с несколькими противоположными тенденциями. Так, ранее было показано, что ключевыми структурными факторами активных катализаторов для полимеризации норборненов являются наличие связи металл–углерод, лабильного лиганда и слабо координированного аниона (например, BF₄⁻, SbF₆⁻, и т.д.). Pd-комплексы с циннамильными лигандами уже содержат сформированную связь Pd–C, а свободное координационное место для присоединения молекулы производного норборнена образуется при отщеплении атома Cl от Pd при активации NaBARF. Замена циннамильного лиганда на Cl и фосфиновый или 3-хлорпиридиновый лиганд осложняет процесс иницирования полимеризации, поскольку в исходном комплексе не содержится связь Pd–C (кроме неактивной связи Pd–карбен). Образование этой связи, по-видимому, тре-

Замена 3-хлорпиридинового лиганда на фосфиновый в Pd-комплексах с пятичленными

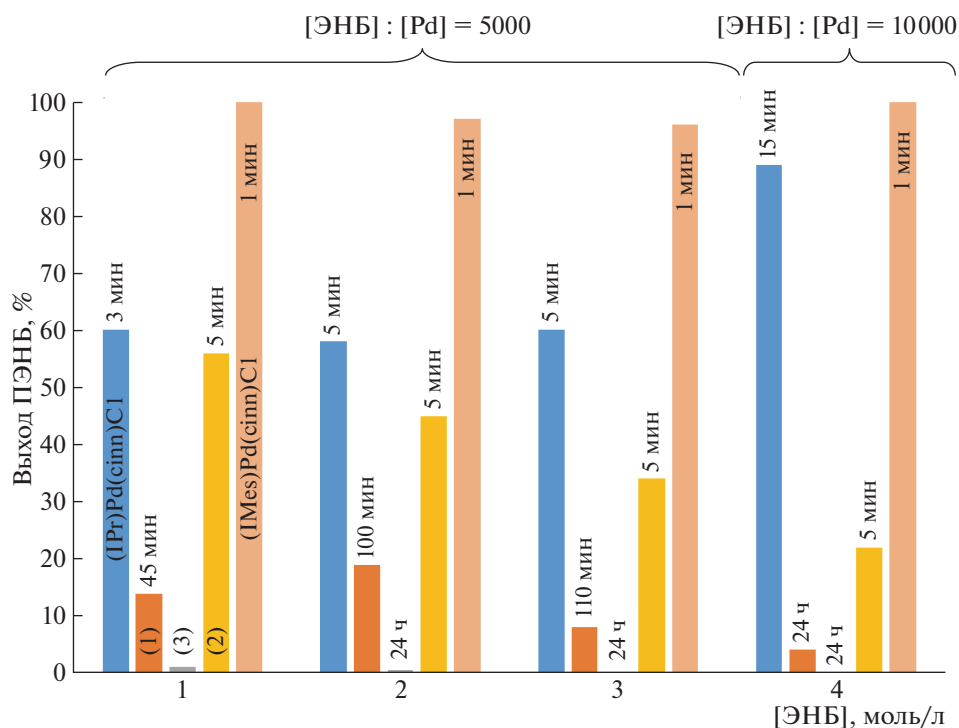


Рис. 1. Зависимость выхода ПЭНБ от структуры Pd-комплексов, содержащих пятичленные ННС-лиганды. Сокатализатор NaBARF, мольное соотношение Pd : РСu₃ : В = 1 : 2 : 5, температура 30°C, растворитель 1,2-дихлорэтан.

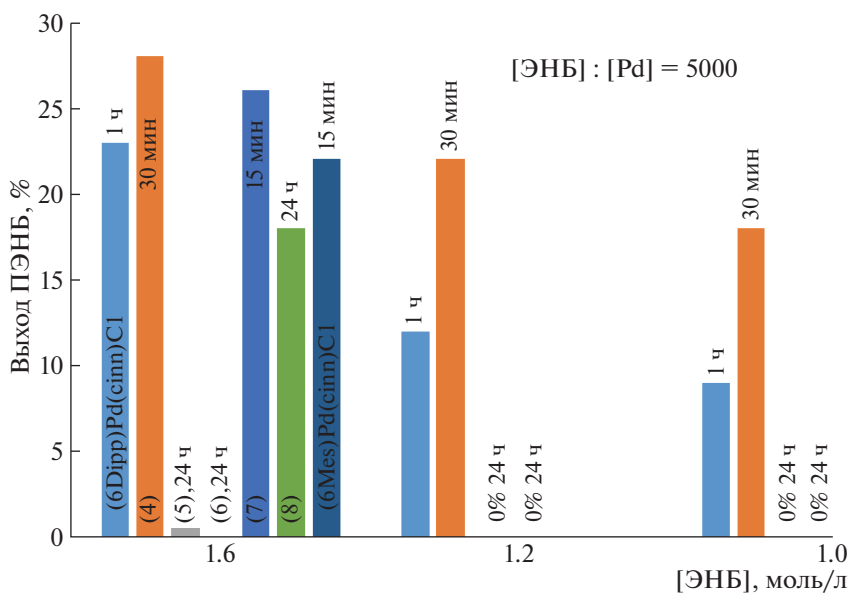


Рис. 2. Зависимость выхода ПЭНБ от структуры Pd-комплексов, содержащих шестичленные ННС-лиганды. Сокатализатор NaBARF, мольное соотношение Pd : РСu₃ : В = 1 : 2 : 5, температура 30°C, растворитель 1,2-дихлорэтан.

бует больше времени и, скорее всего, происходит через расщепление связи В–Ar^F в анионе ВАr₄^{F-}. Наличие фосфинового или пиридинового лиганда в таких комплексах стабилизирует положи-

тельный заряд на атоме Pd, затрудняя образование необходимой связи Pd–С и дальнейшее иницирование роста цепи. Наблюдаемая разница в активности между фосфиновыми и пиридиновыми

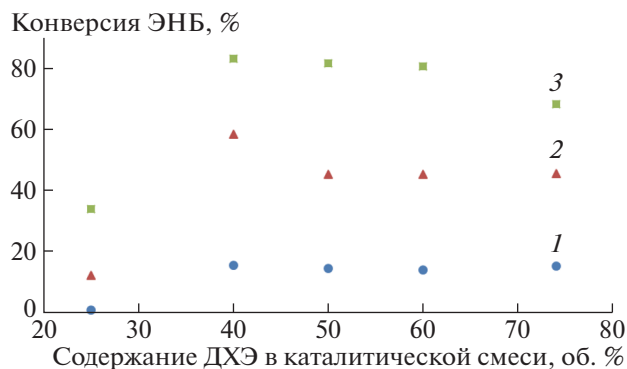


Рис. 3. Влияние полярности растворителя на конверсию ЭНБ. Мольное соотношение ЭНБ : комплекс 8 : NaBARF : PCy₃ = 1000 : 1 : 5 : 2; [ЭНБ] = 1 моль/л; температура 30°C; время реакции 24 (1), 48 (2) и 72 ч (3).

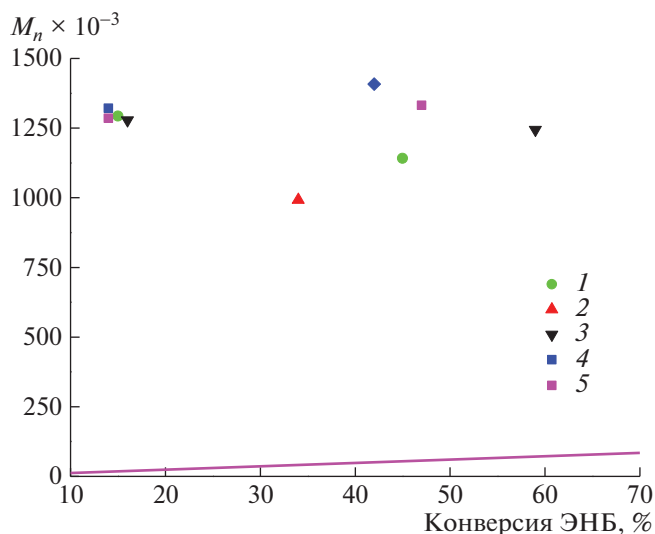


Рис. 4. Влияние полярности растворителя на молекулярную массу ПЭНБ. Мольное соотношение ЭНБ : комплекс 8 : NaBARF : PCy₃ = 1000 : 1 : 5 : 2; [ЭНБ] = 1 моль/л; температура 30°C. Содержание ДХЭ 25 (1), 40 (2), 50 (3), 60 (4) и 74 об. % (5); прямая – теория. Теоретическую молекулярную массу M_n образующегося ПЭНБ рассчитывали по формуле $[ЭНБ]_0 \times \text{конверсия} \times M_r(\text{ЭНБ})/[Pd]_0$.

ми Pd-комплексами хорошо согласуется с данным предположением: фосфиновый лиганд более сильный донор, чем пиридиновый, и лучше стабилизирует положительный заряд на Pd, делая комплекс в целом менее активным. Неожиданная более высокая активность в случае пиридиновых Pd-комплексов с шестичленными NHC-лигандами по сравнению с аналогичными комплексами Pd с циннамильными лигандами до конца не ясна и требует проведения дополнительных исследований, связанных с анализом строения активных частиц, образующихся при иницировании и в процессе полимеризации.

На примере фосфинсодержащих Pd-комплексов мы изучили влияние полярности растворителя на каталитическую активность (рис. 3). В каче-

стве растворителя использовали смесь толуол и 1,2-дихлорэтан (ДХЭ). Оказалось, что максимальная активность достигается при содержании ДХЭ в смеси около 40 об. %. Это, скорее всего, связано с тем, что комбинация указанных растворителей создает оптимальную среду как для растворимости полимера, так и для диссоциации

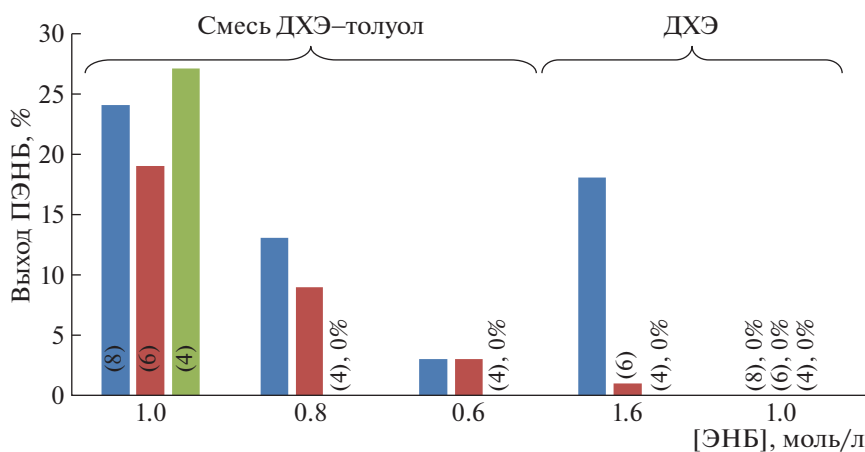


Рис. 5. Сравнение выхода полимеров на катализаторах с фосфиновыми лигандами в ДХЭ и смеси растворителей ДХЭ–толуол. Время реакции 24 ч. Здесь и на рис. 6 и 7 мольное соотношение ЭНБ : Pd : NaBARF : PCy₃ = 1000 : 1 : 5 : 2, температура 30°C.

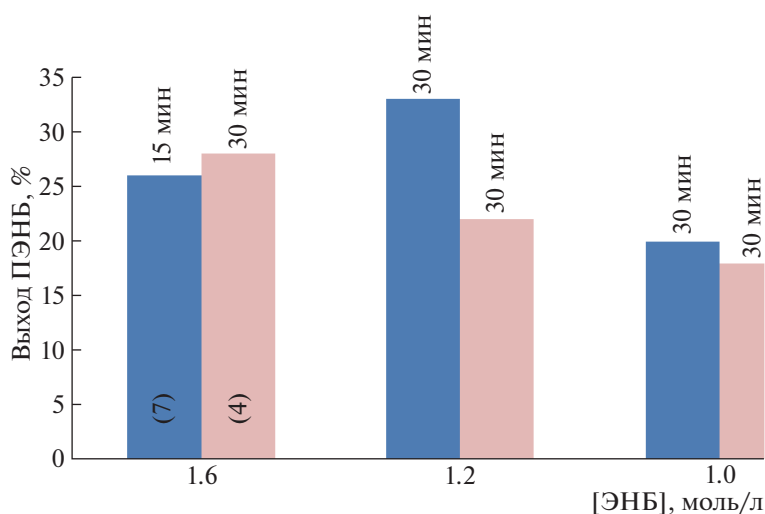


Рис. 6. Сравнение активности комплексов 4 и 7 в ДХЭ.

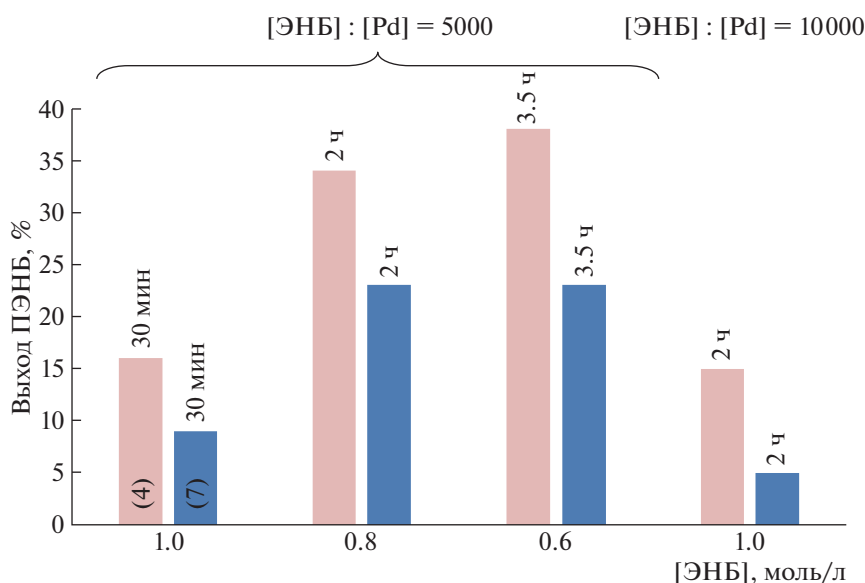


Рис. 7. Сравнение активности комплексов 4 и 7 в смеси ДХЭ–толуол.

образующихся ионных активных частиц катализатора. ДХЭ является наиболее подходящим высокополярным растворителем для катализатора, но плохим растворителем для образующегося полимера, в то время как присутствие некоторого количества толуола в реакции обеспечивает хорошую растворимость ПЭНБ, предотвращая его осаждение, и поддерживает систему в гомогенном состоянии.

Молекулярная масса образцов ПЭНБ, полученных при проведении полимеризации в смесях растворителей различной полярности, оказалась

выше теоретически рассчитанной (рис. 4) и практически не зависела от полярности среды. Более высокие значения молекулярной массы ПЭНБ по сравнению с теоретически рассчитанными свидетельствует о том, что не все молекулы исходного Pd-комплекса учувствуют в полимеризации.

Подобное влияние полярности растворителя характерно и для других Pd-комплексов. Комплексы с фосфиновыми лигандами проявляют каталитическую активность лишь в смеси ДХЭ–толуол (рис. 5).

Необходимо отметить, что природа растворителя или состав смеси растворителей может осуществлять инверсию относительной каталитической активности комплексов. Например, активность комплекса 7 в ДХЭ выше, чем аналогичного комплекса 4 с более объемным карбеновым лигандом (рис. 2, 6, 7). Однако в смеси ДХЭ–толуол уже активность комплекса 4 становится заметно выше активности комплекса 7 (рис. 6). Такая существенная зависимость каталитической активности от полярности среды, используемой для проведения полимеризации, может быть связана с различием в степени диссоциации образующихся ионных частиц катализатора и, таким образом, различием в природе активных каталитических центров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые исследована возможность проведения аддитивной полимеризации производных норборнена в присутствии восьми (два из которых синтезированы впервые) N-гетероциклических карбеновых Pd-комплексов с фосфиновыми и 3-хлорпиридиновыми лигандами. Полимеризация 5-этилиден-2-норборнена (бифункционального мономера) в присутствии данных комплексов протекала селективно: экзоциклическая двойная связь оставалась не затронутой. Показано, что фосфиновые комплексы менее активны по сравнению с родственными комплексами с 3-хлорпиридиновыми лигандами. Установлено, что активность каталитических систем на основе изученных комплексов существенно зависит от природы растворителей. Синтезированы два новых Pd-комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-19-01595). Часть исследования (синтез и исследование палладиевых комплексов 9 и 10) выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 17-13-01076). Анализ комплексов методом масс-спектрометрии высокого разрешения осуществлено в рамках Госзадания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khanarian G., Celanese H.* // OPTICE. 2001. V. 40. № 6. P. 1024.
2. *Bykov V.I., Makovetskii K.L., Popov D.S., Bermeshev M.V., Butenko T.A., Talyzenkov Y.A.* // Dokl. Chem. 2011. V. 439. № 2. P. 227.
3. *Bykov V.I., Makovetskii K.L., Popov D.S., Bermeshev M.V., Butenko T.A., Filatova M.P., Finkel'shtein E.S.* // Polymer Science B. 2012. V. 54. № 1–2. P. 99.
4. *Commarieu B., Potier J., Compaore M., Dessureault S., Goodall B.L., Li X., Claverie J.P.* // Macromolecules. 2016. V. 49. № 3. P. 920.
5. *Goodall B.L., McIntosh L.H.* Pat. 20050215735A1 USA. 2005.
6. *Ihara E., Ishii S., Yokoyama K., Fujiwara Y., Ueda T., Inoue K., Itoh T., Momose H., Nodono M.* // Polym. J. 2013. V. 45. № 6. P. 606.
7. *Rhodes L.F., Bell A., Jayaraman S., Lipian J.H., Goodall B.L., Shick R.A.* Pat. 6232417 B1 USA. 2001.
8. *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.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 40. P. 19393.
9. *Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Borisov I.L., Petukhov D.I., Bermeshev M.V., Volkov A.V., Finkelshtein E.S.* // Macromol. Rapid Commun. 2019. V. 40. № 20. P. 1900206.
10. *Morontsev A.A., Zhigarev V.A., Nikiforov R.Y., Belov N.A., Gringolts M.L., Finkelshtein E.S., Yampolskii Y.P.* // Eur. Polym. J. 2018. V. 99. № P. 340.
11. *Dujardin W., Van Goethem C., Steele J.A., Roeffaers M., Vankelecom I.F.J., Koeckelberghs G.* // Polymers. 2019. V. 11. № 4. P. 704.
12. *Alentiev D.A., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Bermesheva E.V., Shantarovich V.P., Bekeshev V.G., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2018. V. 56. № 12. P. 1234.
13. *Kang B.-G., Kim D.-G., Register R.A.* // Macromolecules. 2018. V. 51. № 10. P. 3702.
14. *Kim D.-G., Takigawa T., Kashino T., Burtovyy O., Bell A., Register R.A.* // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 19. P. 6791.
15. *Chen W., Mandal M., Huang G., Wu X., He G., Kohl P.A.* // ACS Appl. Energy Mater. 2019. V. 2. № 4. P. 2458.
16. *He X., Jiang X., Wang Z., Deng Y., Han Z., Yang Y., Chen D.* // Polym. Eng. Sci. 2017. V. 58. № 1. P. 13.
17. *Bermeshev M.V., Chapala P.P.* // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 84. № P. 1.
18. *Commarieu B., Claverie J.P.* // Chem. Sci. 2015. V. 6. № 4. P. 2172.
19. *Goodall B.L.* // Late Transition Metal Polymerization Catalysis / Ed. by B.L. Goodall, B. Rieger, L.S. Baugh, S. Kacker, S. Striegler. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. P. 101.
20. *Blank F., Janiak C.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 7–8. P. 827.
21. *Ma R., Hou Y., Gao J., Bao F.* // Polym. Rev. 2009. V. 49. № 3. P. 249.
22. *Ivin K.J., Mol J.C.* // Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. London: Acad. Press, 1997. V. № P. 397.
23. *Trimmer M.S.* // Handbook of Metathesis. Weinheim: Wiley, 2008. V. 3. P. 407.
24. *Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Gavrilova N.N., Ilyasov I.R., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Gri-*

- banov P.S., Bermeshev M.V.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2018. V. 219. № 24. P. 1800323.
25. *Larrosa I., Somoza C., Banquy A., Goldup S.M.* // *Org. Lett.* 2011. V. 13. № 1. P. 146.
26. *Ageshina A.A., Sterligov G.K., Rzhavskiy S.A., Topchiy M.A., Chesnokov G.A., Griбанov P.S., Melnikova E.K., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Bermeshev M.V.* // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. № 10. P. 3447.
27. *Dunsford J.J., Cavell K.J.* // *Organometallics.* 2014. V. 33. № 11. P. 2902.
28. *Bermesheva E.V., Wozniak A.I., Andreyanov F.A., Karpov G.O., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Melnikova E.K., Nelyubina Y.V., Griбанov P.S., Bermeshev M.V.* // *ACS Catalysis.* 2020. V. 10. № 3. P. 1663.
29. *Jung I.G., Seo J., Chung Y.K., Shin D.M., Chun S.-H., Son S.U.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2007. V. 45. № 14. P. 3042.
30. *Lee D.J., Kim M., Kim C.K., Lee I.M.* // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2019. V. 40. № 7. P. 710.