

УДК547:546.98:541.128

# НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

© 2024 г. Д. С. Суслов<sup>a,b,\*</sup>, М. В. Пахомова<sup>a,b</sup>, М. В. Быков<sup>a,b</sup>,Т. С. Орлов<sup>b,c</sup>, З. Д. Абрамов<sup>a,b</sup>, А. В. Сучкова<sup>b</sup>, П. А. Абрамов<sup>d</sup><sup>a</sup>ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, химический факультет,  
ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия<sup>b</sup>ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, НИИ нефте- и углехимического синтеза,  
ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия<sup>c</sup>ФГБОУ ВО Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
Институт высоких технологий, ул. Лермонтова, 83, г. Иркутск, 664074 Россия<sup>d</sup>ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,  
просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: suslov@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 09.08.2023 г.

После доработки 05.10.2023 г.

Принята к публикации 05.10.2023 г.

В работе представлены результаты исследования каталитических свойств систем на основе комплексов  $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{L})_n]_m[\text{BF}_4]_m$  (где  $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ;  $n = 2, m = 1$ :  $\text{L} = \text{трис}(\text{орто-метоксифенил})\text{фосфин}$ , трифенилфосфин,  $\text{трис}(2\text{-фурил})\text{фосфин}$  (TFP);  $n = 1, m = 1$ :  $\text{L} = 1,1'\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{ферроцен}$ ,  $1,3\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{пропан}$ ,  $1,4\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{бутан}$ ,  $1,5\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{пентан}$ ;  $n = 1, m = 2$  или  $3$ :  $\text{L} = 1,6\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{гексан}$ ) в аддитивной гомо- и сополимеризации норборнена (НБ) и его производных. Установлено, что эти комплексы могут быть активированы кислотами Льюиса ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  или  $\text{AlCl}_3$ ). В полимеризации норборнена производительность каталитической системы  $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  может достигать  $188800 \text{ моль}_{\text{НБ}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1}$ . В присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  и  $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{L})_2][\text{BF}_4]$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3$  или TFP) изучена гомополимеризация 5-метоксикарбонилнорборнена, а также сополимеризация НБ с 5-метоксикарбонилнорборненом или 5-фенилнорборненом. Предложена гипотеза формирования катализатора по маршруту внутримолекулярной перегруппировки лиганда  $\eta^5\text{-Cp}$  в  $\eta^1\text{-Cp}$  форму при взаимодействии с кислотой Льюиса. Строение комплекса  $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$  (I) определено методом РСА. В кристаллической структуре I координационная сфера палладия характеризуется незначительным искажением плоско-квадратной геометрии центрального атома, циклопентадиельный фрагмент находится в заслоненной конформации. На основе данных РСА оценена стерическая затрудненность лиганда TFP (конический угол составляет  $149^\circ$ ).

**Ключевые слова:** норборнен, циклопентадиенил, палладий, аддитивная полимеризация, эфират трифторида бора

DOI: 10.31857/S0453881124010058, EDN: GZYHNB

**Сокращения и обозначения:**  $A_{\text{ср}}$  – средняя активность каталитических систем, рассчитанная как отношение массы образовавшегося полимера ко времени реакции и количеству загруженного соединения переходного металла;  $\text{drrf}$  –  $1,1'\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{ферроцен}$ ;  $\text{drrp}$  –  $1,3\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{пропан}$ ;  $\text{drrb}$  –  $1,4\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{бутан}$ ;  $\text{drrt}$  –  $1,5\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{пентан}$ ;  $\text{drrh}$  –  $1,6\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{гексан}$ ;  $\text{ТОМРР}$  –  $\text{трис}(\text{орто-метоксифенил})\text{фосфин}$ ;  $\text{TON}$  – число оборотов катализатора; TFP –  $\text{трис}(2\text{-фурил})\text{фосфин}$ ; НБ – норборнен; НБЭ – 5-метоксикарбонилнорборнен; ФНБ – 5-фенилнорборнен; ТГФ – тетрагидрофуран; РСА – рентгеноструктурный анализ;  $M_n$  – средневязкостный молекулярный вес;  $M_w$  – средневесовой молекулярный вес;  $M_n$  – среднечисловой молекулярный вес; (М)МАО – модифицированный метилалюмоксан.

## ВВЕДЕНИЕ

Гомо- и сополимеры циклоолефинов обладают рядом привлекательных характеристик, включая высокую прозрачность, низкое влагопоглощение, высокую температуру стеклования, а также термическую и химическую стабильность [1–3]. В настоящее время полимеры на их основе уже используются в промышленности в качестве сорбентов, высокопрозрачных и упаковочных материалов [3].

Норборнен (НБ) и его производные (НБ-Р) – доступный и перспективный класс циклоолефи-



**Схема 1.** Основные пути полимеризации НБ и его производных, а также нумерация атомов углерода в молекуле мономера.

нов для применения в качестве мономеров [4–7]. Их источниками являются крупнотоннажные продукты нефтепереработки: циклопентадиен, этилен, алкены [3]. Существуют два основных метода полимеризации циклоолефинов. Первый – полимеризация с раскрытием цикла под действием катализаторов метатезиса (схема 1) [3, 5, 7, 8–10], который хорошо разработан благодаря работам групп Шрока (Schrock R. R.) [8, 11], Граббса (Grubbs R. H.) [12–14], Ховейды (Hoveyda A. H.) [15, 16] и др. Метатезисные полимеры используются в качестве маслопоглотителей, вибро- и звукопоглощающих материалов, а также материалов с повышенной ударной вязкостью и коррозионной стойкостью. Коммерчески доступные катализаторы на основе комплексов рутения [10] обладают высокой каталитической активностью, устойчивостью к функциональным группам.

Второй путь полимеризации циклоолефинов – по каталитической реакции присоединения (аддитивная полимеризация, схема 1) [3–5, 7], образующиеся при этом полимеры не содержат двойных связей. Аддитивные полимеры норборнена (ПНБ) и его производных проявляют комбинацию уникальных свойств (таких, например, как высокая прозрачность, низкое двойное лучепреломление, показатель преломления на длине волны 589 нм от 1.49 до 1.65, химическая стойкость по отношению кислотам и щелочам, температура начала разложения 420°C), что делает их привлекательными для применения в оптике и микроэлектронике, мембранном газоразделении и перапарации [1–3, 17]. В промышленности аддитивные полимеры НБ и его производных выпускаются компанией “Promerus LLC” (США) с использованием каталитических систем на основе комплексов палладия и никеля. Тем не менее аддитивная полимеризация циклоолефинов ряда НБ (особенно

с полярной функциональной группой) – сложный для реализации процесс, и для него еще не разработаны катализаторы, которые могли бы сравниться по эффективности с катализаторами Граббса для метатезисной полимеризации. Таким образом, задача поиска новых каталитических систем, обладающих высокой активностью и толерантностью к функциональным группам, остается актуальной.

Каталитические системы, основанные на соединениях переходных металлов (Ti, Zr, Ni и Pd), используются для аддитивной полимеризации мономеров норборненового ряда [4, 5, 7]. Обычно для их активации применяются бор- и/или алюминийорганические соединения. Однако эти элементоорганические сокатализаторы чувствительны к кислороду и влаге, часто пирофорны и не всегда доступны, а также увеличивают количество остатков активатора в полученном полимере [18]. По аналогии с металлоценовыми катализаторами полимеризации  $\alpha$ -олефинов [19], наиболее перспективными для полимеризации НБ и его производных представляются каталитические системы на основе катионных таллоорганических комплексов палладия со связью металл–углерод, модифицированных стабилизирующим лигандом(ами) и слабо координирующим анионом. Как правило, такие катализаторы представлены двухкомпонентными системами, в наиболее распространенном варианте используют реакцию замещения атома галогена (например, применяя  $\text{AgBF}_4$  или  $\text{NaBAr}_4^F$ ) в нейтральном комплексе, содержащем связь Pd–C, в присутствии лабильного лиганда или непосредственно субстрата [4, 5, 7]. Однокомпонентные катализаторы для полимеризации норборненов встречаются нечасто и, за редким исключением [20], проявляют низкую каталитическую активность [5]. Имеется достаточно большое количество примеров реализации такой концепции формирования каталитических систем. Наиболее известные из них включают катализаторы на основе метильных [21–23],  $\pi$ -аллильных [24–26],  $\eta^3$ - $\alpha$ -замещенных-бензильных [27], а также циннамильных комплексов палладия [20, 28, 29], часто модифицированных объемными фосфорорганическими или N-гетероциклическими карбеновыми лигандами. В свою очередь, циклопентадиенильные комплексы палладия практически не изучены в качестве предшественников катализаторов для полимеризации норборнена. Известны лишь две работы, посвященные исследованию катали-

тической активности систем в полимеризации НБ на основе нейтральных комплексов состава  $\text{Pd}(\text{Cp})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)$  [30],  $\text{Pd}(\text{Cp})(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)$  и  $\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})(\text{Cp})$  [31] ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) в сочетании с модифицированным метилалюмоксаном ((M)MAO) и/или  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .

Ранее [32] нами был предложен новый маршрут синтеза катионных  $\eta^5$ -циклопентадиенильных комплексов палладия с третичными фосфинами по реакции между ацетилацетонатными комплексами палладия и циклопентадиеном в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . Также было показано [32], что комплекс состава  $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{ТОМРР})_2]\text{BF}_4$  проявляет в индивидуальном виде высокую активность в полимеризации фенилацетилен (до  $8.9 \times 10^3 \text{ г}_{\text{фенилацетилен}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ ). В настоящей работе мы впервые изучили гомо- и сополимеризацию НБ, 5-метоксикарбонилнорборнена (НБЭ) и 5-фенилнорборнена (ФНБ) в присутствии катализаторов на основе комплексов состава  $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{L})_n]_m[\text{BF}_4]_m$  ( $n = 2, m = 1$ :  $\text{L} = \text{трис}(\text{орто-метоксифенил})\text{фосфин}$ , трифенилфосфин,  $\text{трис}(2\text{-фурил})\text{фосфин}$ ;  $n = 1, m = 1$ :  $\text{L} = 1,1'\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{ферроцен}$ ,  $1,3\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{пропан}$ ,  $1,4\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{бутан}$ ,  $1,5\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{пентан}$ ;  $n = 1, m = 2$  или  $3$ :  $\text{L} = 1,6\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{гексан}$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

Все операции проводили в атмосфере очищенного аргона (о.с.ч., “Арника-Пром-Сервис”) или в вакууме с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Исходные реагенты получали из коммерчески доступных источников (“Acros Organics”, “Sigma-Aldrich”, “ABCR” или “Вектон”). Аргон (“Арника-Пром-Сервис”) перед применением очищали пропусканием через колонки, заполненные поглотителем кислорода, оксидом фосфора(V) (ЗАО “Вектон”), KOH (ЗАО “Вектон”) и молекулярными ситами  $4 \text{ \AA}$  (“Aldrich”). Диэтиловый эфир, норборнен и толуол очищали перегонкой в атмосфере аргона над натрием в присутствии бензофенон-кетила, хлористый метилен и 1,2-дихлорэтан очищали перегонкой над гидридом кальция. Растворители хранили над цеолитами марки  $3 \text{ \AA}$  (“Sigma-Aldrich”). Норборнен хранили в виде раствора в толуоле в запаянных ампулах под аргоном Эфират трифторида бора (“Вектон”) перегоняли над

гидридом кальция непосредственно перед синтезом. Ацетилацетон отделяли от технического ацетилацетона, содержащего примеси, фракционной разгонкой, собирая фракцию с температурой кипения  $132^\circ\text{C}$ . Циклопентадиен получали с помощью термической ретро-реакции Дильса–Альдера из дициклопентадиена (95%, “Acros Organics”), хранили при  $T = -18^\circ\text{C}$  и перегоняли непосредственно перед синтезом комплексных соединений.  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  был синтезирован согласно [33] и очищен перекристаллизацией из ацетона. Комплексы  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{L})_n]_m[\text{BF}_4]_m$ ,  $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{L})_n]_m[\text{BF}_4]_m$  ( $n = 2, m = 1$ :  $\text{L} = \text{трис}(\text{орто-метоксифенил})\text{фосфин}$ , трифенилфосфин,  $\text{трис}(2\text{-фурил})\text{фосфин}$ ;  $n = 1, m = 1$ :  $\text{L} = 1,1'\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{ферроцен}$ ,  $1,3\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{пропан}$ ,  $1,4\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{бутан}$ ,  $1,5\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{пентан}$ ;  $n = 1, m = 2$  или  $3$ :  $\text{L} = 1,6\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{гексан}$ ) были получены по предложенным ранее методикам [32, 34–38].

**Синтез 5-фенилнорборнена** [39] проводили в автоклаве при  $T = 170^\circ\text{C}$  в течение 130 мин после установки температуры реакции. В автоклав загружали 28 мл (0.21 моль) дициклопентадиена и 74 мл стирола (0.65 моль). По окончании реакции реакционной смеси давали остыть, а затем дважды разгоняли на вакууме. Получили 12 г фенилнорборнена. Соотношение *экзо/эндо*-изомеров (мол. %) составляло 22/78. Данные  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР соответствовали литературным [39].

**Синтез 5-метоксикарбонилнорборнена** [40] осуществляли в автоклаве при  $T = 180^\circ\text{C}$  в течение 6 ч после установки температуры реакции. В автоклав загружали 41 мл дициклопентадиена, 65 мл метилакрилата и 0.58 г гидрохинона. По окончании реакции реакционной смеси давали остыть, а затем дважды разгоняли на вакууме. Получили 50 г продукта. Соотношение *экзо/эндо*-изомеров (мол. %) составляло 51/49. Данные  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР соответствовали литературным [40].

### Каталитические эксперименты

**Описание общей процедуры полимеризации норборнена и его производных.** В стеклянных реакторах, снабженных магнитными мешалками, в атмосфере аргона готовили растворы Pd-катализатора и сокатализатора (в большинстве опытов – эфирата трифторида бора) в 1,2-дихлорэтаноле. Затем в отдельном реакторе готовили каталитическую систему, добавляя последовательно растворы комплекса палладия и кислоты

Льюиса в требуемых соотношениях; полученную смесь тщательно перемешивали. Далее в стеклянный реактор с винтовой крышкой вводили предварительно продутым аргоном шприцем расчетные количества раствора мономера и растворителя. После реактор помещали в масляную баню при температуре опыта. Реакцию инициировали добавлением раствора катализатора, образцы выдерживали в течение требуемого времени и при нужной температуре. Через расчетное время реакционную смесь переносили в стакан с подкисленным этанолом для осаждения полимера. Образовавшийся продукт отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в течение 6 ч (1 мм рт. ст.,  $T = 80^{\circ}\text{C}$ ). Образцы растворимых полимеров дополнительно переосаждали из их растворов в толуоле и снова сушили в вакууме, после чего определяли выход полимера гравиметрически. Идентификацию продуктов проводили методом ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии,

спектры полученных полимеров аналогичны ранее опубликованным данным [22, 41, 42].

*Методы анализа*

Молекулярный вес образцов полимеров относительно полистирольных стандартов определяли на приборе Dionex UltiMate 3000 (“Thermo”, США) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), колонка Phenogel Linear 100–10000 K (“Phenomenex”, США), растворитель – тетрагидрофуран (ТГФ). Вязкость растворов измеряли с помощью вискозиметра ВПЖ-1 (“Экрес”, Россия) по методике [43], растворитель – 1,2,4-трихлорбензол,  $T = 135^{\circ}\text{C}$ , для расчетов средне-вязкостного молекулярного веса ( $M_{\eta}$ ) по уравнению Марка–Куна–Хаувинка использовали параметры для полинорборнена из данных работ [44, 45]. Элементный анализ был проведен с помощью прибора CHN Flash EA 1112 (“Thermo”, США). Хромато-масс-спектроме-

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры  $\text{III} \cdot \text{MeCN}$

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{NO}_6\text{P}_2\text{Pd}$
$M_r$	763.68
Сингония, пр. гр.	орторомбическая, $Pna2_1$
$a, b, c, \text{Å}$	18.5875(4), 18.9206(4), 8.9592(2)
$V, \text{Å}^3$	3150.83(12)
$Z$	4
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.610
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0.76
$F(000)$	1536
Размер кристалла, мм	$0.45 \times 0.06 \times 0.02$
Область сканирования по $2\theta$ , град	$\theta_{\text{max}} = 30.5, \theta_{\text{min}} = 2.4$
Диапазон индексов $hkl$	$-23 \leq h \leq 26$ $-27 \leq k \leq 26$ $-12 \leq l \leq 11$
$N_{hkl}$ измеренных/независимых	43500/9282
$R_{\text{int}}$	0.079
$N_{hkl}$ с $I > 2\sigma(I)$	6763
Добротность по $F^2$	0.96
$R$ -факторы ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.039
$R$ -факторы (по всем отражениям)	0.064
Полнота сборки, %	99.8
Остаточная электронная плотность max/min, $\text{e}/\text{Å}^3$	0.47/–0.72

**Программное обеспечение:** APEX3 (Bruker-AXS, 2016), SAINT (Bruker-AXS, 2016), SHELXT 2014/5 (Sheldrick, 2014), SHELXL2019/3 (Sheldrick, 2017), ShelXle (Hübschle, 2011), CIFTAB-2014/2 (Sheldrick, 2014).

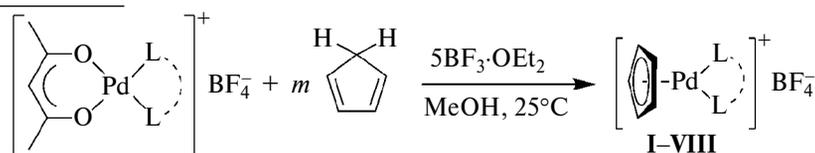
трию образцов мономеров выполняли на приборе QP2010 Ultra (“Shimadzu”, Япония), капиллярная колонка GSBP-5MS (“GS-Tek”, США). Спектры  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР регистрировали на спектрометре X-Pulse (“Oxford Instruments”, Великобритания) при  $40^\circ\text{C}$ . Для спектров ЯМР  $^1\text{H}$  частота регистрации составляла 59.9 МГц. Сигналы в спектрах ПМР относили по остаточным протонам соответствующих растворителей. ИК-спектры записывали на спектрометре Инфралюм ФТ-801 (“Симекс”, Россия).

**Рентгеноструктурный анализ (РСА).** Дифракционные данные для монокристалла соединения III получены при 150 К на монокристалльном дифрактометре D8 Venture (“Bruker”, Германия) с детектором CMOS PHOTON III с использованием монохроматического  $\text{MoK}_\alpha$ -излучения,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ . Интенсивности отражений измерены методом  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирования узких фреймов. Поглощение учтено эмпирически в программе SADABS (набор ПО Bruker Apex3: Apex3, SADABS-2016/2 и SAINT, версия 2018.7-2; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2017), кристаллические структуры расшифрованы прямым методом с применением SHELXT [46] и уточ-

нены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении с использованием SHELX 2019/3 [47] в программе ShelXle [48]. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Данные о межатомных расстояниях и валентных углах, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2287480; данные могут быть получены по запросу по адресу <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>? непосредственно в Кембриджском банке структурных данных, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; факс: (+44) 1223-336-033; или e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии катионных ацетилацетонатных комплексов палладия(II) с циклопентадиеном в присутствии эфира трифторида бора были получены комплексы палладия I–VIII (схема 2) с использованием методик, предложенных нами ранее в [32].



L = TOMPP (I);  $\text{PPh}_3$  (II); TFH (III);

$\widehat{\text{L}}$  L = dppf (IV); dppp (V); dppb (VI); dpppt (VII); dp-ph (VIII).

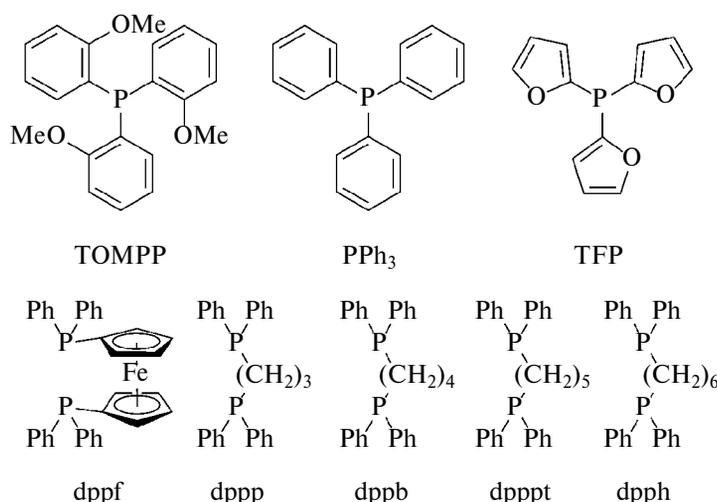


Схема 2. Схема синтеза и нумерация комплексов палладия, а также обозначения, использованные для лигандов.

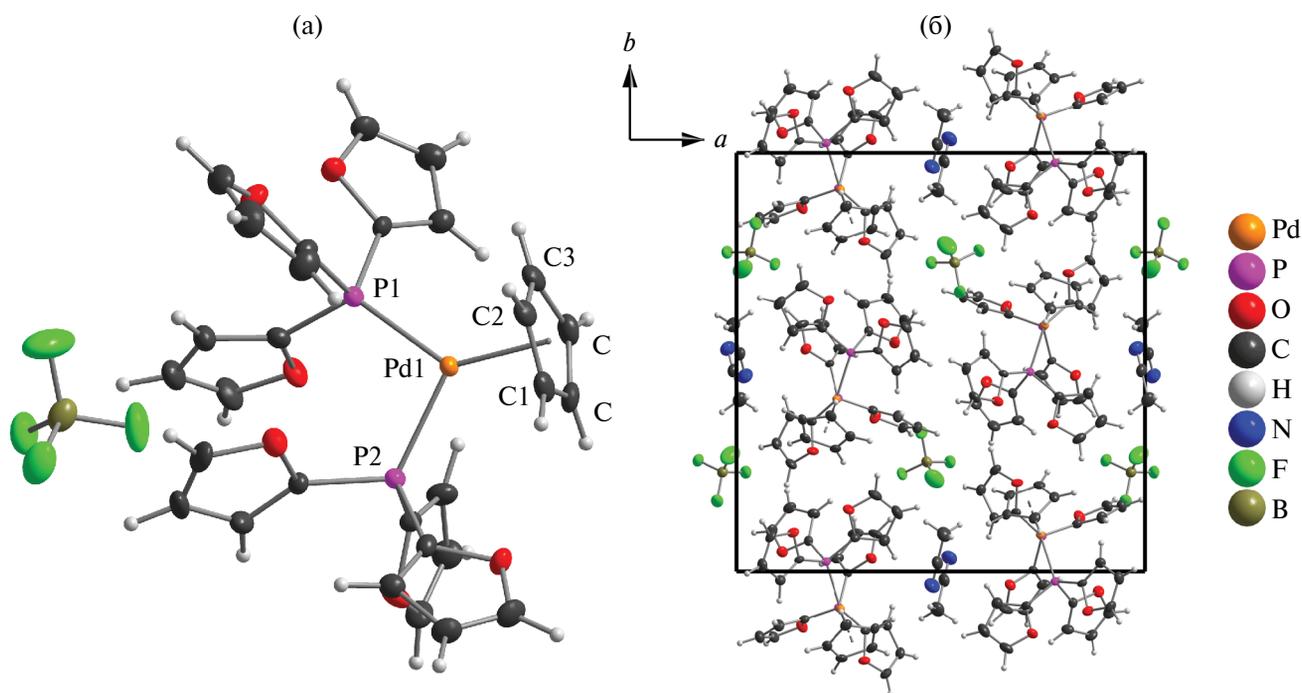


Рис. 1. (а) – Молекулярная структура комплекса III·MeCN по данным РСА, тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности, молекула растворителя не показана для наглядности; (б) – общий вид структуры в направлении оси (с).

Для III в форме моносолювата (MeCN) был получен пригодный для анализа монокристалл и определена кристаллическая структура по данным РСА. Структурные исследования показали, что обсуждаемое соединение кристаллизуется в пространственной группе  $Pna2_1$ , ромбической сингонии, параметр Флэка – 0.030(14). В комплексе III·MeCN атом Pd(II) (рис. 1) координирован атомами углерода и двумя атомами фосфора, принадлежащими  $\eta^5$ -циклопентадиенильному и *цис-бис*-фосфиновым лигандам, соответственно, и лежащими в вершинах искаженного квадрата. Вершины координационного полиэдра в этом случае формально образованы, помимо атомов фосфора, атомом C3 и центроидом, размещенным между парой атомов C1 и C5 циклопентадиенильного лиганда. Выход атома C3 из плоскости P1–Pd–P2 составляет 0.028 Å, а выход центроида не превышает 0.080 Å. Согласно классификации типов конформации для полусэндвичевых комплексов переходных металлов [49], такое расположение циклопентадиенильного цикла относительно плоскости L–M–L характерно для заслоненной (или цисоидной) конформации обсуждаемых структурных фрагментов. Аналогичный тип конформации по данным РСА сообщали для комплексных катионов *цис-бис*-фосфиновых комплексов палладия, например,  $[Pd(Cp)(PPh_3)_2]^+$  и  $[Pd(Cp)(PMe_2Ph)_2]^+$

[32, 50, 51], в то же время для комплексных катионов типа  $[Pd(Cp)(P^*P)]^+$  (где  $P^*P = dppe, dppr, dppb$ ) типична заторможенная конформация циклопентадиенильного лиганда [32, 50–52].

Для структуры III также можно отметить, что плоскость, содержащая металл и два атома фосфора лиганда, почти перпендикулярна ( $89.77^\circ$ ) к плоскости, проведенной через атомы C1, C2, C4 и C5 кольца Cp. При этом атом C3, находящийся в вершине координационного многогранника, выходит из плоскости, образованной остальными атомами углерода циклопентадиенила, на 0.126 Å. Таким образом, расстояние Pd1–C3, равное 2.239(4) Å, оказывается несколько короче расстояний Pd1–C1, Pd1–C2, Pd1–C4 и Pd1–C5 (2.309(4), 2.342(4), 2.327(4), 2.275(4) Å соответственно). Стерическая загруженность координационной сферы палладия двумя молекулами *трис*(2-фурил)фосфина (TFP) характеризуется валентным углом  $\angle P1-Pd1-P2 = 98.14(4)^\circ$ , что несколько выше известных аналогов (сравн.  $\angle P1-Pd1-P2 = 96.85^\circ$  для  $[Pd(acac)(TFP)_2]BF_4$  и  $93.88^\circ$  для *цис*-Pd(TFP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [53, 54]). Длины связей Pd–P находятся в интервале 2.254(1)–2.257(1) Å и незначительно удлинены по сравнению с литературными аналогами (для  $[Pd(acac)(TFP)_2]BF_4$ :  $l(Pd-P) = 2.2406(8)–2.2500(8)$  Å; для *цис*-Pd(TFP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:  $l(Pd-P) = 2.2329(10)–2.2613(9)$  Å [53, 54]).

Анализ межатомных расстояний свидетельствует о наличии коротких контактов между атомами фтора тетрафторборатного аниона и атомами водорода *трис*-2-фурилфосфиновых лигандов ( $l = 2.355 \dots 2.552 \text{ \AA}$ , что меньше суммы соответствующих Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов H и F ( $2.67 \text{ \AA}$ )). Анализ длин связей и углов иона  $[\text{BF}_4]^-$  указывает на небольшое искажение его тетраэдрической геометрии (например,  $l(\text{B1}-\text{F}i) = 1.360(7)\dots 1.393(6) \text{ \AA}$ ). Это можно объяснить наличием слабых нековалентных взаимодействий между атомами H ароматических заместителей и атомами F.

### Полимеризация норборнена и его производных

Комплексы палладия I–VIII были протестированы в качестве предшественников катализаторов полимеризации норборнена. В индивидуальном виде комплексы не активны, однако обнаружено, что исследуемые Pd-комплексы при добавлении эфирата трифторида бора к реакционной смеси катализировали полимеризацию НБ. Этот факт оказался неожиданным, т.к. ранее [30, 31] было показано, что для активации нейтральных  $\eta^5$ -циклопентадиенильных комплексов палладия необходимо применение традиционных бор- и/или алюминийорганических сокатализаторов. Средняя (или кажущаяся) активность ( $A_{\text{ср}}$ ) каталитических систем типа (I–VIII)/ $n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , рассчитанная как отношение массы образовавшегося полимера ко времени реакции и количеству загруженного соеди-

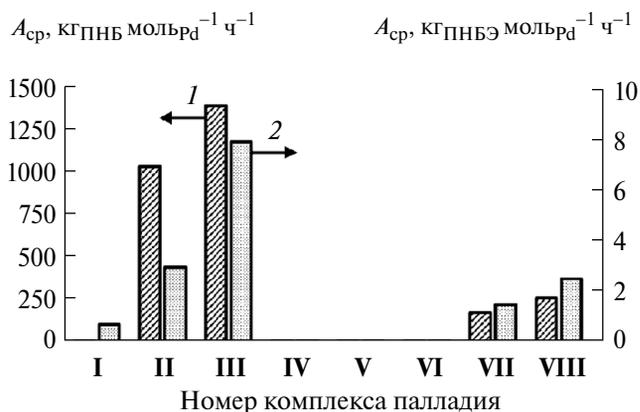


Рис. 2. Результаты полимеризации НБ (1) и НБЭ (2) в присутствии каталитических систем состава (I–VIII)/ $25\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . Условия реакции: 1 – для полимеризации НБ:  $n(\text{Pd}) = 3 \text{ мкмоль}$ ,  $[\text{НБ}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 5000$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t = 5 \text{ мин}$ ,  $[\text{НБ}]_0 = 4.8 \text{ моль/л}$ , растворитель – толуол; 2 – для полимеризации НБЭ:  $n(\text{Pd}) = 1.8 \text{ мкмоль}$ ,  $[\text{НБЭ}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 2000$ ,  $T = 75^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ ч}$ ,  $[\text{НБЭ}]_0 = 3.8 \text{ моль/л}$ , растворитель – толуол.

нения переходного металла ( $\text{кг}_{\text{ПНБ}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ ), существенно зависит от природы фосфорорганического лиганда при палладии (рис. 2). Необходимо отметить, в данной серии экспериментов время полимеризации было преднамеренно ограничено 5 мин. По истечении его полимеризацию останавливали добавлением этилового спирта. Несмотря на то, что катализаторы “живут” дольше, такое короткое время реакции (с конверсией ниже 40%) позволяет более корректно сравнивать среднюю активность катализатора. На рис. 3 представлены зависи-

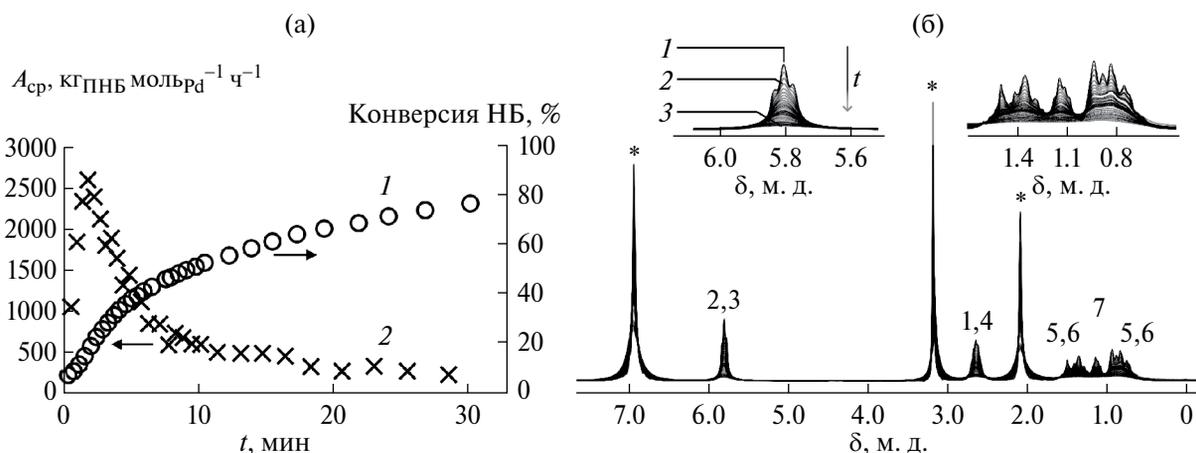


Рис. 3. (а) – Зависимость конверсии НБ (1) и активности (2) от времени реакции полимеризации НБ; (б) –  $^1\text{H}$  ЯМР спектры реакционной смеси в зависимости от времени реакции (1 – 0.4 мин, 2 – 2.0 мин, 3 – 30.0 мин; \* – сигналы от растворителя в спектре; сигналы от НБ пронумерованы согласно схеме 1). Условия реакции: каталитическая система – II/ $25\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ,  $n(\text{Pd}) = 1.25 \text{ мкмоль}$ ,  $[\text{НБ}]_0 = 4.0 \text{ моль/л}$ ;  $[\text{НБ}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 5000$ ,  $V_0 = 0.8 \text{ мл}$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ , растворитель –  $V_{\text{толуол}} : V_{1,2\text{-дихлорэтан}} = 3.75 : 1$ .

мости конверсии НБ и активности от времени полимеризации, полученные по убыли концентрации сигналов от двойных связей мономера согласно данным  $^1\text{H}$  ЯМР с последующим дифференцированием. Хотя формально интегральная кинетическая кривая в целом линеаризуется в типичных для реакции второго порядка координатах  $[\text{НБ}]^{-1} = f(t)$  с  $R^2 = 0.996$ , характер зависимости более сложный. Следует отметить, что полимеризация НБ действительно гомогенна только в самом начале, и реакционная смесь становится более вязкой со временем, что приводит к снижению скорости реакции за счет уменьшения скорости диффузии НБ к активному центру. При образовании ПНБ активный комплекс все больше внедряется в полимерную матрицу, что может вести к диффузионно контролируемой реакции. Ранее на примере реакции полимеризации этилена под действием цирконоценовых катализаторов было показано [55], что в режиме, контролируемом диффузией, катализаторы независимо от состава и структуры управляющих лигандов будут демонстрировать близкую активность из-за более быстрого внедрения мономера по связи металл–углерод по сравнению с диффузией.

В ряду комплексов палладия **I–III** с монофосфинами активность обсуждаемых каталитических систем в полимеризации НБ (рис. 2) возрастает со снижением основности и, вероятно, стерической загруженности лигандов (электронный параметр ( $\nu_{\text{Ni(CO)}}$ ) и конический угол по Толману в ряду лигандов  $\text{ТОМРР}$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{TFP}$  составляют согласно литературным данным 2058, 2069, 2078  $\text{cm}^{-1}$  [56–58] и  $176^\circ$ ,  $145^\circ$ ,  $133^\circ$  [57, 59, 60] соответственно). Например, комплекс **III** демонстрирует при  $25^\circ\text{C}$  среднюю активность в  $1400 \text{ кг}_{\text{ПНБ}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ . В то же время введение в координационную сферу палладия дифосфинов (комплексы **IV–VIII**, рис. 2) приводит к существенному падению активности в случае лигандов, образующих шести- и семичленные хелатные циклы, вплоть до полного ее исчезновения в случае  $\text{dppf}$ . При увеличении размера хелатного цикла дифосфина полимеризационная активность снова увеличивается. Близкие закономерности наблюдались в работе [61], где изучалась каталитическая активность в полимеризации НБ систем состава  $\text{Pd}(\text{P}^{\wedge}\text{P})\text{Cl}_2/100\text{MAO}$ . При  $\text{P}^{\wedge}\text{P} = \text{dpppp}$ ,  $\text{dpprb}$  активность находилась в диапазоне  $1\text{--}2 \text{ кг}_{\text{НБ}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ , при  $\text{P}^{\wedge}\text{P} = \text{dpppt}$  –  $91 \text{ кг}_{\text{НБ}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$  [61]. Выявленные в нашем исследовании закономерности связаны с несколькими тенденциями. Так, ранее

было высказано предположение [61], что лиганды с относительно большим натуральным углом захвата (bite angle), такие как  $\text{dpppp}$  ( $91^\circ$ , [62]),  $\text{dpprb}$  ( $98^\circ$ , [62]),  $\text{dppf}$  ( $101^\circ$ , [63]), могут обеспечивать меньшее пространство в координационной сфере переходного металла, а также большие стерические препятствия для полимеризации норборнена по механизму миграционного внедрения и, следовательно, снижать активность полимеризации. В качестве противоположной тенденции наблюдаемое повышение активности при использовании более крупных лигандов, таких как  $\text{dpppt}$  и  $\text{dpph}$ , может быть объяснено уменьшением хелатного эффекта, что приводит к более легкому раскрытию хелатного кольца, которое дополнительно усилено взаимодействием с кислотой Льюиса. С другой стороны, следует иметь в виду, что в бидентатах, содержащих 1,5-пентановые и более протяженные мостики, лиганды проявляют свойства экзо-бидентатов, т.е. склонны к образованию биметаллических комплексов с мостиково-связанными фосфинами [32, 61]. Последние по своим стерическим параметрам [36] близки к аналогичным по составу монофосфиновым комплексам палладия.

Комплекс **II** был выбран для изучения влияния условий реакции, таких как температура, концентрация катализатора и природа кислоты, на выход ПНБ и среднюю активность (табл. 2, рис. 4). Увеличение количества сокатализатора ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ) в реакционной смеси приводит к существенному росту средней активности катализатора (рис. 4а). Так, при отношении  $[\text{B}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 200$ , конверсия мономера в полимер за 5 мин реакции достигает 61.5%, что соответствует активности в  $3450 \text{ кг}_{\text{НБ}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ . Замена эфирата трифторида бора на  $\text{AlCl}_3$  (в форме раствора безводного  $\text{AlCl}_3$  в дихлорэтане) также ведет к активации каталитического предшественника, однако активность каталитической системы оказывается несколько меньшей. В свою очередь, при добавлении кислоты Бренстеда ( $\text{H}(\text{OEt}_2)_2 \cdot \text{BF}_4$ ) в интервале отношений  $[\text{B}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 1\text{--}100$  в качестве сокатализатора образуются малоактивные катализаторы (активность не превышает  $50 \text{ кг}_{\text{НБ}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ ). Стоит отметить, что добавление  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  или  $\text{AlCl}_3$  к фиолетовым растворам комплекса **II** приводило к быстрому изменению цвета на светло-коричневый или желтый. Это позволяет предположить, что  $\eta^5$ -циклопентадиенильные комплексы палладия превращаются в другие формы палладия, например, в  $\eta^1$ -циклопентадиенильные

**Таблица 2.** Результаты полимеризации НБ в присутствии каталитической системы состава  $\Pi/n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2^*$ 

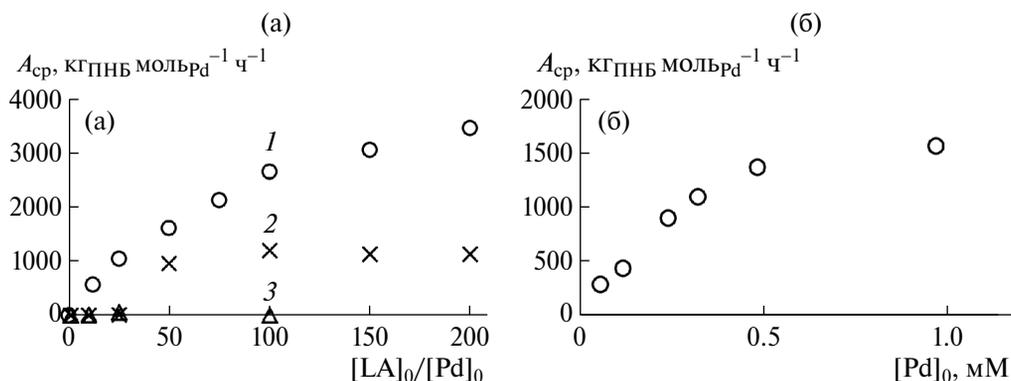
№	$[\text{НБ}]_0 : [\text{Pd}]_0$	$[\text{В}]_0 : [\text{Pd}]_0$	$n(\text{Pd})$ , мкмоль	$T$ , °С	$t$ , мин	$[\text{НБ}]_0$ , моль/л	Выход, %	TON	$A_{\text{cp}}$
1	5000	50	3.0	25	5	4.8	29	1420	1600
2	10000	50	1.5	25	10	4.8	25	2480	1400
3	15000	50	1.0	25	15	4.8	20	2990	1120
4	20000	50	0.8	25	20	4.8	16	3260	920
5	40000	50	0.4	25	40	4.8	8	3160	445
6	80000	50	0.2	25	80	4.8	5	4000	280
7	19000	50	1.5	30	9	7.5	12	2340	1470
8	19000	50	1.5	50**	9	7.5	34	6740	4230
9	19000	50	1.5	70***	9	7.5	48	9480	5960
10	19000	50	1.5	90****	9	7.5	46	9200	5780
11	16000	100	4.0	70	20	7.5	87	13900	3920
12	80000	100	0.8	70	330	7.5	48	38400	656
13	80000	100	0.8	70	1030	7.5	96	76800	420
14	160000	100	0.4	70	1030	7.5	32	51200	280
15	320000	100	0.2	70	5640	7.5	59	188800	188

\*Растворитель – толуол;  $A_{\text{cp}}$  – средняя активность,  $\text{кг}_{\text{ПНБ}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ .

\*\* $M_n > 1.0 \times 10^6$  Да (образец частично растворим в 1,2,4-трихлорбензоле при 135°C, определение молекулярной массы выполнено для растворенной фракции ПНБ). Оценено на основании определения характеристической вязкости (135°C, 1,2,4-трихлорбензол) по уравнению Марка–Куна–Хаувинка с использованием параметров уравнения для полинорборнена [44, 45].

\*\*\* $M_n = 1.1 \times 10^6$  Да.

\*\*\*\* $M_n = 0.89 \times 10^6$  Да.



**Рис. 4.** Зависимость средней активности катализатора в полимеризации НБ: (а) – от молярного соотношения и природы кислоты в реакционной смеси ( $\text{LA} = \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (1),  $\text{AlCl}_3$  (2);  $\text{H}(\text{OEt})_2 \cdot \text{BF}_4$  (3)); (б) – от начальной концентрации  $\Pi$ . Условия реакции: (а) – каталитическая система –  $\Pi/m\text{LA}$ ,  $n(\text{Pd}) = 3$  мкмоль,  $[\text{НБ}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 5000$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t = 5$  мин,  $[\text{НБ}]_0 = 4.8$  моль/л, растворитель – толуол; (б) – каталитическая система –  $\Pi/50\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{НБ}]_0 = 4.8$  моль/л, остальные условия см. оп. 1–6 в табл. 2.

изомеры, хлоридные или фторидные комплексы (алкильные и галогенидные комплексы палладия с трифенилфосфином окрашены в желтый цвет). При добавлении  $\text{H}(\text{OEt})_2 \cdot \text{BF}_4$  окраска раствора комплекса  $\Pi$  сохранялась фиолетовой. Как видно из графика на рис. 4б, средняя активность каталитической системы  $\Pi/50\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  возрастает

с ростом концентрации катализатора в реакционной смеси. Наблюдаемая зависимость линейаризуется в координатах  $A_{\text{cp}}^{-1} - [\text{Pd}]_0^{-1}$  ( $R^2 = 0.980$ ) и может быть описана эмпирическим уравнением:  $A_{\text{cp}} = [\text{Pd}]_0 / (1.815 \times 10^{-7} + 4.09 \times 10^{-4} [\text{Pd}]_0)$ . Таким образом, при высоких молярных отношениях  $[\text{НБ}]_0 : [\text{Pd}]_0$  (табл. 2, опыты 1–6) катализа-

тор сохраняет каталитическую активность, однако требуется увеличение времени реакции для достижения существенных значений конверсии НБ в полимер. Также было исследовано влияние температуры реакции на  $A_{cp}$  и  $M_n$ . Для комплекса **II** наибольшая каталитическая активность, до  $5960 \text{ кг}_{\text{НБ}} \cdot \text{моль}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ , получена при  $70^\circ\text{C}$  (табл. 2, опыт 9). При более высокой температуре  $90^\circ\text{C}$  обнаружено снижение этого показателя, вероятно, из-за разложения или нестабильности активных комплексов (табл. 2, опыт 10). При температуре опыта  $70^\circ\text{C}$  и отношении  $[B]_0 : [Pd]_0 = 100$  удалось существенно уменьшить концентрацию комплекса **II** и, следовательно, понизить мольное содержание палладия в смеси практически до 3 ppm (табл. 2, опыт 15). При этом производительность катализатора составила  $\text{TON} = 188800$ , что находится на уровне лучших показателей для известных катализаторов аддитивной полимеризации НБ (для сравнения,  $\text{TON} = 186000$  [31];  $\text{TON} = 215000$  [20]).

Для нескольких образцов ПНБ, синтезированных при повышенных температурах, мы смогли измерить вязкость растворов и рассчитать средневязкостные молекулярные веса продуктов, которые достигали  $M_n = 1.1 \times 10^6$  Да. Полученные образцы ПНБ в большинстве своем не растворимы в доступных для ВЭЖХ растворителях (толуол, ТГФ, хлороформ, 1,2-дихлорэтан), что не позволяет выполнить определение молекулярно-весовых характеристик полимера методом гель-проникающей хроматографии. Стоит отметить, что образование нерастворимых ПНБ в присутствии палладиевых катализаторов — явление довольно распространенное, и обычно его объясняют [30] получением полимеров с чрезвычайно высокой молекулярной массой, которая может быть обусловлена дополнительным сшиванием цепей по механизму катионной полимеризации. Анализ ПНБ был проведен методом ИК-спектроскопии в таблетке KBr, и полученные спектральные данные хорошо согласуются с результатами, опубликованными ранее для аддитивных ПНБ [64].

Для оценки способности каталитических систем типа (I–VIII)/ $n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  инициировать аддитивную полимеризацию циклоолефинов была исследована каталитическая активность в гомо- и сополимеризации производных норборненов на примере 5-метоксикарбонилнорборнена (НБЭ) и 5-фенилнорборнена (ФНБ). Необходимо отметить, что в последнее время

внимание исследователей направлено на синтез и полимеризацию замещенных НБ и их сополимеризацию [4]. Главное достоинство введения заместителей в основную бициклическую структуру НБ заключается в возможности регулировать физические и химические характеристики ПНБ и сополимеров. Замещенные НБ обычно получают реакцией циклоприсоединения циклопентадиена и соответствующих соединений с двойной связью (синтез по реакции Дильса–Альдера), продукты могут содержать до 80% *эндо*-изомерной формы. При этом *эндо*-изомеры замещенного НБ, как правило, менее реакционноспособны, чем соответствующие *экзо*-изомеры [3–5, 7].

Было проведено скрининговое исследование обсуждаемых катионных *цис*(*бис*)фосфиновых и дифосфиновых циклопентадиенильных комплексов палладия в реакции полимеризации НБЭ (рис. 2). Полимеризация этого мономера затрудняется наличием *эндо*-изомера мономера (более 50% исходного субстрата) [22, 42]. Предполагают, что это обусловлено координацией субстрата через атом кислорода к переходному металлу (схема 3) и закрытием необходимого свободного координационного места в *цис*-положении по отношению к активной связи Pd–C [65], при этом наличие в координационной сфере палладия в *транс*-положении к связи Pd–O объемного фосфина или ННС-карбена должно ослаблять такое взаимодействие.

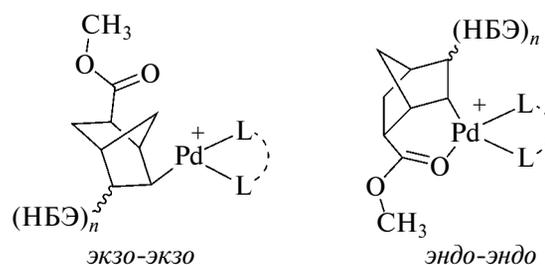


Схема 3. Предполагаемые структуры интермедиатов в полимеризации *экзо*-НБЭ (слева) и *эндо*-НБЭ (справа) согласно [65]. Анион опущен.

Сравнительный анализ экспериментальных данных по каталитической активности в гомополимеризации НБЭ (рис. 2) позволяет сделать вывод о том, что наибольшую активность в полимеризации НБЭ проявляют системы, содержащие в составе палладиевого комплекса трифенилфосфиновый или *трис*(2-фурилфосфиновый) лиганды. При этом общая тенденция влияния природы фосфорорганического

лиганда на среднюю активность катализатора совпадает с результатами для полимеризации НБ. Любопытным является повышение активности в случае комплекса III. Согласно распространенной концепции [22, 65], для эффективной полимеризации НБЭ, содержащего *эндо*-изомер, необходимо наличие в каталитически активном комплексе объемного фосфорорганического или ННС-карбенового лиганда. В тоже время, согласно оценке Андерсена [60], конический угол по Толману для *трис*(2-фурилфосфина) составляет 133°, что не позволяет его классифицировать как стерически затрудненный. В связи с этим мы провели количественную оценку конического угла непосредственно для комплекса III на основании данных РСА. Для расчета конического угла лиганда ( $\Theta$ ) использовали значения половинных конических углов заместителей ( $\theta_i$ ). Последние можно определить из координат атомов в молекуле исходя из уравнения, предложенного в [66]:  $\theta_i = \alpha + \arcsin(r/d)$ , а  $\Theta = \frac{2}{3}\Sigma\theta_i$ , где  $\alpha$  равен максимальному углу между атомами фосфора, металла (Pd) и водорода в заместителе,  $d$  – расстояние от металла до соответствующего атома водорода,  $r = 1.2 \text{ \AA}$  – Ван-дер-Ваальсовский радиус [67, 68] атома водорода. Для сравнения была проведена также оценка таких углов для комплексов палладия(II) с лигандом TFP на основании литературных данных РСА [53, 54]. Результаты расчета  $\Theta$ : 149° (III), 149° ([Pd(acac)(TFP)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)) и 147° (*цис*-Pd(TFP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), из которых следует, что лиганд TFP в комплексах Pd(II) сопоставим по стерической затрудненности с PPh<sub>3</sub>.

Как видно из представленных в табл. 3 данных, как и в случае полимеризации НБ, добавление

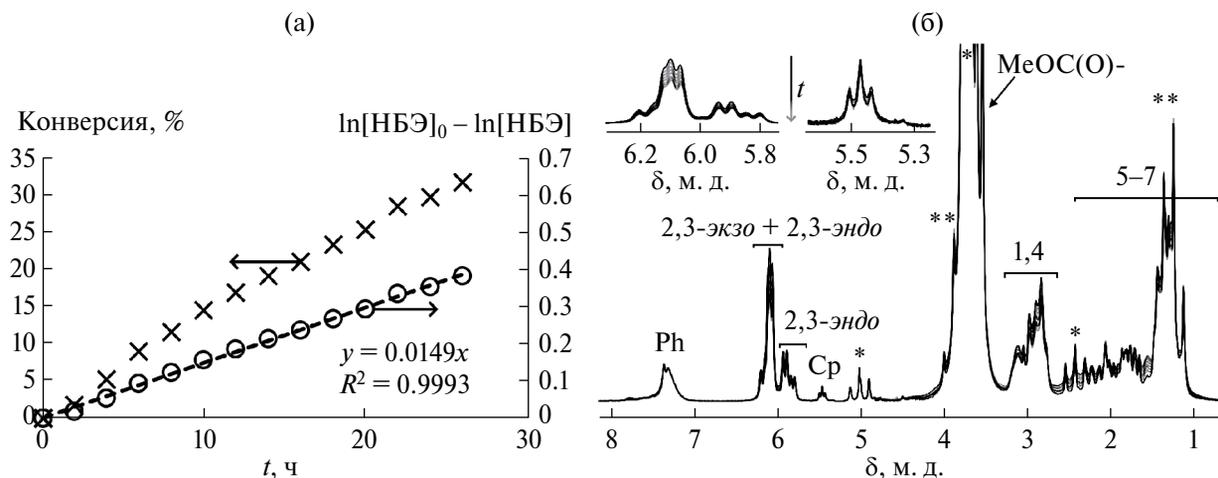
эфирата трифторида бора существенно повышает конверсию НБЭ в продукт, однако при увеличении мольного отношения BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> к Pd до 60, напротив, наблюдается снижение каталитической активности. Эта тенденция противоположна таковой для полимеризации НБ. Ее можно объяснить частичной диссоциацией необходимых для превращения *эндо*-изомера НБЭ фосфорорганических лигандов из координационной сферы палладия при высоких отношениях [B]<sub>0</sub> : [Pd]<sub>0</sub>. Полученные значения активности каталитических систем состава типа (I–VIII)/nBF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> сопоставимы с показателями для эффективных катализаторов полимеризации НБЭ, модифицированных третичными фосфинами, представленных в литературе [22, 31, 69–74], однако меньше, чем соответствующие величины для циннамильных комплексов палладия [20], модифицированных объемными N-гетероциклическими карбеновыми лигандами.

Результаты мониторинга убыли содержания мономеров в реакционной смеси методом <sup>1</sup>H ЯМР при  $T = 40^\circ\text{C}$  представлены на рис. 5. Установлено, что этот показатель для двух форм мономеров (*эндо*-НБЭ и *экзо*-НБЭ) имеет практически одинаковые значения, соответствующие их исходному соотношению (1 : 1). Это указывает на то, что каталитическая система II/12BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> полимеризует оба изомера с близкой скоростью. Кроме того, в реакционной смеси детектируются сигналы от исходного комплекса II: триплет от η<sup>5</sup>-циклопентадиенила при 5.0 м. д. с  $J_{\text{PH}} = 2.1 \text{ Гц}$  и группа сигналов от трифенилфосфина в диапазоне от 7.0 до 7.5 м. д. Расчет содержания η<sup>5</sup>-циклопентадиенильной группы при палладии демонстрирует снижение ее концентрации

**Таблица 3.** Результаты полимеризации НБЭ в присутствии каталитической системы состава II/nBF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>\*

[B] <sub>0</sub> : [Pd] <sub>0</sub>	Выход, %	TON	$\frac{A_{\text{cp}}}{\text{кг}_{\text{ПНБЭ}} \cdot \text{моль}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}}$	$M_w/10^3$	$M_w/M_n$
0	0	–	–	–	–
5	31	160	4.8	21	1.7
10	46	235	7.1	25	1.7
20	68	345	10.5	38	1.6
40	60	300	9.2	30	1.9
60	52	265	8.1	27	1.9

\*Условия реакции:  $T = 75^\circ\text{C}$ ,  $n(\text{Pd}) = 15.2 \text{ мкмоль}$ , [мономер]<sub>0</sub> : [Pd]<sub>0</sub> = 500, растворитель – толуол (до общего объема  $V_0 = 2.0 \text{ мл}$ ), время реакции – 5 ч;  $A_{\text{cp}}$  – средняя активность; молекулярно-массовые характеристики полимеров оценены по данным ГПХ относительно узкодисперсных стандартов полистирола (растворитель – тетрагидрофуран).



**Рис. 5.** (а) – Зависимость конверсии НБЭ от времени реакции; (б) –  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры реакционной смеси в зависимости от времени реакции (\* – сигналы от растворителя и его сателлитов ( $J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 155$  Гц) в спектре, \*\* – сигналы от  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ; сигналы от НБЭ пронумерованы согласно схеме 1). Условия реакции: каталитическая система –  $\text{II}/12\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ,  $n(\text{Pd}) = 15$  мкмоль,  $[\text{НБЭ}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 50$ ,  $V_0 = 0.6$  мл,  $T = 40^\circ\text{C}$ , растворитель – 1,2-дихлорэтан.

в реакционной смеси на 25% через 2 ч и на 40% через сутки от начала реакции. Таким образом, в условиях эксперимента в каталитический цикл вовлекается только некоторая доля исходного комплекса **II**.

С учетом полученных результатов по гомополимеризации НБЭ была исследована активность в сополимеризации норборнена с НБЭ и 5-фенилнорборненом каталитической системы на основе наиболее активного каталитического предшественника **III**/ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (табл. 4). Все эксперименты проводили в толуоле при  $80^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона. Указанная каталитическая система проявила активность до  $11 \text{ кг}_{\text{сополимера}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$  в сополимеризации НБ с НБЭ. Данные по активности и молекулярно-весовым характеристикам продуктов сопоставимы с таковыми для других каталитических систем на основе комплексов палладия и никеля [22, 75, 76]. Экспериментально установлено, что увеличение содержания НБЭ существенно отражается на активности каталитической системы, которая снижается при возрастании мольной доли производного норборнена (табл. 4), при этом активность в сополимеризации НБ с ФНБ на порядок выше, что обусловлено большей реакционной способностью последнего [41]. На рис. 6 приведены  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры сополимеров типа НБ–НБЭ, полученных в присутствии системы **III**/ $30\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . Во всех спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР присутствует характерный пик в районе 3.5–

3.9 м. д., относящийся к сложноэфирной группе. Содержание НБЭ в сополимере рассчитывали из данных  $^1\text{H}$  ЯМР по ранее опубликованным формулам [75, 76]. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  всех синтезированных полимеров отсутствуют олефиновые протоны в области 5.6–6.4 м. д., что подтверждает насыщенный характер образующихся основных цепей. В ИК-спектрах (рис. 7а) сополимеров наблюдаются характерные полосы при 940 и 1450–1475  $\text{см}^{-1}$  от кольца бицикло[2.2.1]гептана, а также при 1735–1740  $\text{см}^{-1}$  от карбонильных групп. Интенсивность последних также возрастает с увеличением содержания звеньев НБЭ в цепи сополимера.

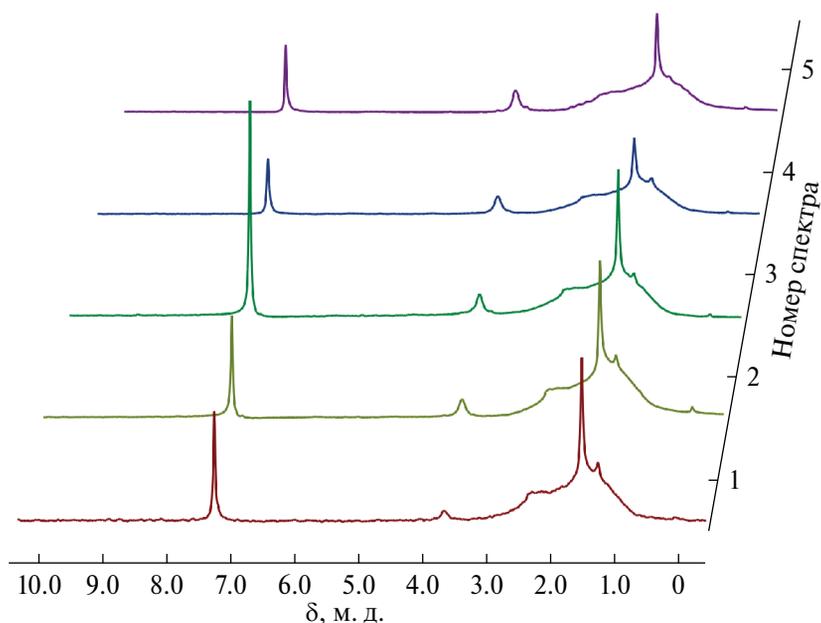
Образцы гомополимеров 5-фенилнорборнена были детально охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии в силу низкой информативности спектров  $^1\text{H}$  ЯМР. На рис. 7б представлен спектр поглощения полифенилнорборнена, полученного в присутствии каталитической системы **III**/ $30\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (табл. 4). В спектре присутствуют характерные полосы валентных колебаний С–Н-связей фенильного кольца на 3084, 3059 и 3024  $\text{см}^{-1}$  маскирующие плечо от  $\text{CH}_2$ -мостиковых групп, а так же полосы валентных колебаний С–Н-связей на 2946  $\text{см}^{-1}$  от СН-групп и на 2874  $\text{см}^{-1}$  от  $\text{CH}_2$ -групп основного норборнанового кольца. Группа составных полос и обертонов неплоских деформационных колебаний С–Н-связей фенильного заместителя наблюдается на 1940, 1866, 1800 и 1742  $\text{см}^{-1}$ .

**Таблица 4.** Результаты сополимеризации НБ и НБ-R в присутствии каталитической системы состава  $\text{III}/30\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2^*$ 

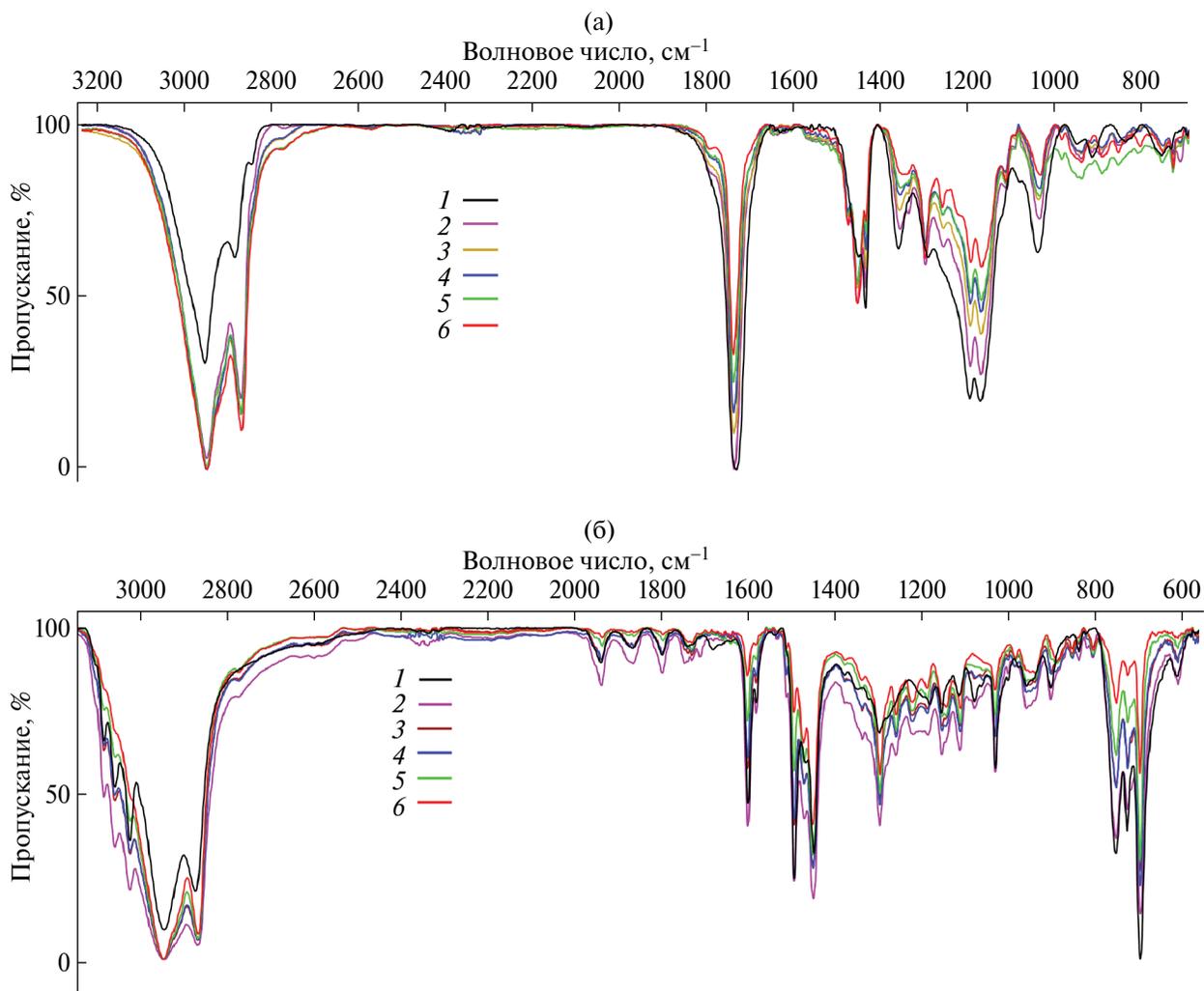
НБ-R	$[\text{НБ-R}]_0 : [\text{НБ}]_0$	Выход, %	TON	$A_{\text{ср.}} \cdot \text{кг}_{\text{СПМ}} \cdot \text{моль}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	$x_{\text{НБ-R}}, \%$	$M_w/10^3$	$M_w/M_n$
НБЭ	100 : 0	48	960	6.1	100	16	2.0
НБЭ	10 : 90	89	3560	11.9	7	62	2.5
НБЭ	20 : 80	82	3260	11.5	15	46	2.2
НБЭ	30 : 70	67	2670	10.0	22	38	2.4
НБЭ	40 : 60	58	2320	9.1	26	15	2.2
НБЭ	50 : 50	29	1160	4.7	25	16	2.4
ФНБ	100 : 0	53	2120	72.9	100	56.5	2.3
ФНБ	10 : 90	85	3380	71.9	8	424**	—
ФНБ	20 : 80	95	3780	83.4	17	447**	—
ФНБ	30 : 70	93	3710	86.6	29	432**	2.3
ФНБ	40 : 60	97	3880	96.8	38	367	5.4
ФНБ	50 : 50	96	3820	100.2	48	360	6.0

\*Условия реакции:  $T = 80^\circ\text{C}$ ,  $n(\text{Pd}) = 3.3$  мкмоль,  $[\text{мономер}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 4000$ ,  $[\text{В}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 30$ , растворитель – смесь 1,2-дихлорэтана (0.56 мл) и толуола (до общего объема  $V_0 = 4.2$  мл), время реакции – 5 ч;  $A_{\text{ср}}$  – средняя активность,  $x_{\text{НБ-R}}$  – мольная доля звеньев производного норборнена (НБ-R) в сополимере, % (для НБЭ определено по данным  $^1\text{H}$  ЯМР, для ФНБ оценено на основании ИКС); молекулярно-массовые характеристики полимеров оценены по данным ГПХ относительно узкодисперсных стандартов полистирола (растворитель – толуол).

\*\* $M_n$  оценено на основании определения характеристической вязкости ( $135^\circ\text{C}$ , 1,2,4-трихлорбензол) по уравнению Марка–Куна–Хаувинка с использованием параметров уравнения для полинорборнена [44, 45].



**Рис. 6.**  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры для сополимеров НБ с НБЭ с начальной загрузкой мономеров в соотношении  $[\text{НБЭ}]_0 : [\text{НБ}]_0$ : 1 – 10 : 90; 2 – 20 : 80; 3 – 30 : 70; 4 – 40 : 60; 5 – 50 : 50 (\* – сигналы от растворителя и примесей в нем). Условия экспериментов см. в табл. 4.



**Рис. 7.** ИК-спектры (таблетка KBr): (а) – сополимеров НБ с НБЭ с начальной загрузкой мономеров в соотношении  $[\text{НБЭ}]_0 : [\text{НБ}]_0$ : 1 – 100 : 0, 2 – 50 : 50, 3 – 40 : 60, 4 – 30 : 70, 5 – 20 : 80, 6 – 10 : 90; (б) – сополимеров НБ с ФНБ с начальной загрузкой мономеров в соотношении  $[\text{ФНБ}]_0 : [\text{НБ}]_0$ : 1 – 100 : 0, 2 – 50 : 50, 3 – 40 : 60, 4 – 30 : 70, 5 – 20 : 80, 6 – 10 : 90. Условия экспериментов см. в табл. 4.

Скелетные колебания бензольных колец (валентные  $\text{C}=\text{C}$  ароматические) идентифицируются группой полос на 1600 и 1582  $\text{cm}^{-1}$  и группой полос на 1494 и 1450  $\text{cm}^{-1}$ , которая накладывается на полосы  $\text{C}-\text{H}$  деформационных ножничных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп норборнанового фрагмента на 1465 (мостиковые) и 1450  $\text{cm}^{-1}$ . Также в спектре присутствует полоса на 1335  $\text{cm}^{-1}$  от  $\text{CH}$ -групп алифатической части и набор интенсивных полос на 753, 728, 718 и 698  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующий неплоским деформационным колебаниям. Остальная часть спектра в области от 1300 до 800  $\text{cm}^{-1}$  малоинформативна и не пригодна для качественной характеристики в ИК-спектроскопии. В данной части спектра проявля-

ются полосы, относящиеся к веерным и крутильным  $\text{C}-\text{H}$  деформационным колебаниям  $\text{CH}_2$ -групп, а также к скелетным деформациям, т.е. к колебаниям алифатических  $\text{C}-\text{C}$ -связей (1300–1100  $\text{cm}^{-1}$ ), маятниковым колебаниям  $\text{CH}_2$ -групп, деформационным колебаниям  $\text{CH}$ -групп и скелетным деформациям норборнановых колец (1100–700  $\text{cm}^{-1}$ ) и плоским деформационным колебаниям  $\text{C}-\text{H}$ -связей ароматических колец (1225–950  $\text{cm}^{-1}$ ).

Оценку соотношения звеньев норборнена и фенилнорборнена в сополимерах (табл. 4) производили по ИК-спектрам полученных образцов, т.к. только образцы гомополимеров и сополимеров с высоким содержанием звеньев

ФНБ (40 и 50%) были в достаточной степени растворимы в дейтерохлороформе. Отнесение полос в спектрах сополимеров было аналогично

таковому в спектре полифенилнорборнена. Расчет доли звеньев фенилнорборнена в сополимерах осуществляли по формуле:

$$\text{Доля ФНБ} = \frac{A(1471) - K_1 \times (A(1451) - K_2 \times A(1494))}{A(1471)},$$

где  $A(1471)$  – оптическая плотность полосы на  $1471 \text{ см}^{-1}$  в спектре сополимера;  $K_1$  – коэффициент, определяемый из спектров полинорборнена по формуле:

$$K_1 = \frac{A(1474)}{A(1450)} = 0.655; K_2 - \text{коэффициент, определяемый из спектров полифенилнорборнена}$$

по формуле:  $K_2 = \frac{A(1449)}{A(1494)} - K_3 = 0.556; K_3 - \text{коэффициент, определяемый из спектров модельного соединения, в качестве которого был выбран толуол: } K_3 = \frac{A(1459)}{A(1495)} = 0.299.$

Таким образом, используя отношение оптических плотностей полос толуола ( $K_3$ ), мы можем оценить вклад бензольного кольца в полосу на  $1450 \text{ см}^{-1}$  в спектре полифенилнорборнена и рассчитать вклад в эту полосу колебаний  $\text{CH}_2$ -групп фенилнорборнена ( $K_2 \times A(1494)$ ). Зная соотношение оптических плотностей полос в спектрах полинорборнена ( $K_1$ ), можно оценить вклад в полосу колебания мостиковых  $\text{CH}_2$ -групп на  $1471 \text{ см}^{-1}$  норборненовых и фенилнорборненовых звеньев, и по соотношению этих величин определить долю тех или иных звеньев.

Таким образом, используя отношение оптических плотностей полос толуола ( $K_3$ ), мы можем оценить вклад бензольного кольца в полосу на  $1450 \text{ см}^{-1}$  в спектре полифенилнорборнена и рассчитать вклад в эту полосу колебаний  $\text{CH}_2$ -групп фенилнорборнена ( $K_2 \times A(1494)$ ). Зная соотношение оптических плотностей полос в спектрах полинорборнена ( $K_1$ ), можно оценить вклад в полосу колебания мостиковых  $\text{CH}_2$ -групп на  $1471 \text{ см}^{-1}$  норборненовых и фенилнорборненовых звеньев, и по соотношению этих величин определить долю тех или иных звеньев.

#### Гипотеза механизма формирования катализатора

Ранее было показано, что ключевыми особенностями активных катализаторов для аддитивной полимеризации норборненов является наличие связи металл–углерод, свободного координационного места (лабильного лиганда) в *цис*-положении к этой связи и слабо координированного аниона. Обсуждаемые Pd-комплексы с  $\eta^5$ -циклопентадиенильными лигандами могут сформировать  $\sigma$ -связь Pd–C и свободное координационное место для молекулы норборнена (схема 4): (1) по маршруту диссоциации молекулы  $\text{PPh}_3$  из формально 18-электронного комплекса **II** с последующей координацией и миграционным внедрением НБ или (2) путем внутримолекулярной перегруппировки  $\eta^5$ -Cr в  $\eta^1$ -Cr. Возможность такой перегруппировки хорошо известна [77, 78], в том числе для нейтральных комплексов палладия(II) [79]. Эфират трифторида бора может стабилизировать диссоциированную молекулу трифенилфосфина или взаимодействовать с  $\eta^5$ -Cr, облегчая координацию НБ и перегруппировку  $\eta^5$ -Cr в  $\eta^1$ -Cr.

При исследовании взаимодействия модельной системы **II**/ $5\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в дейтероацетонитри-

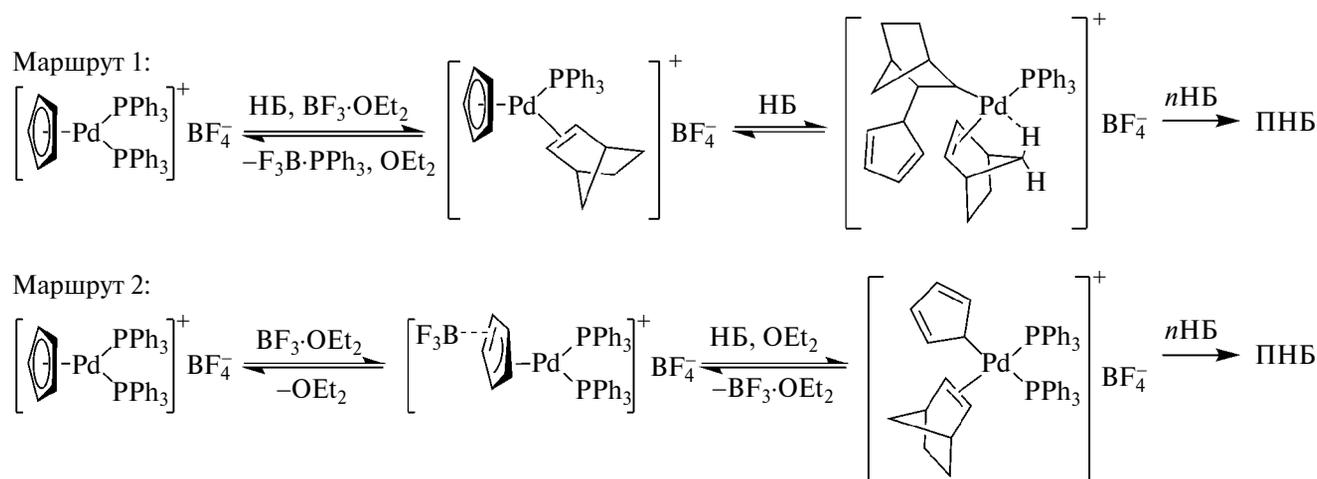
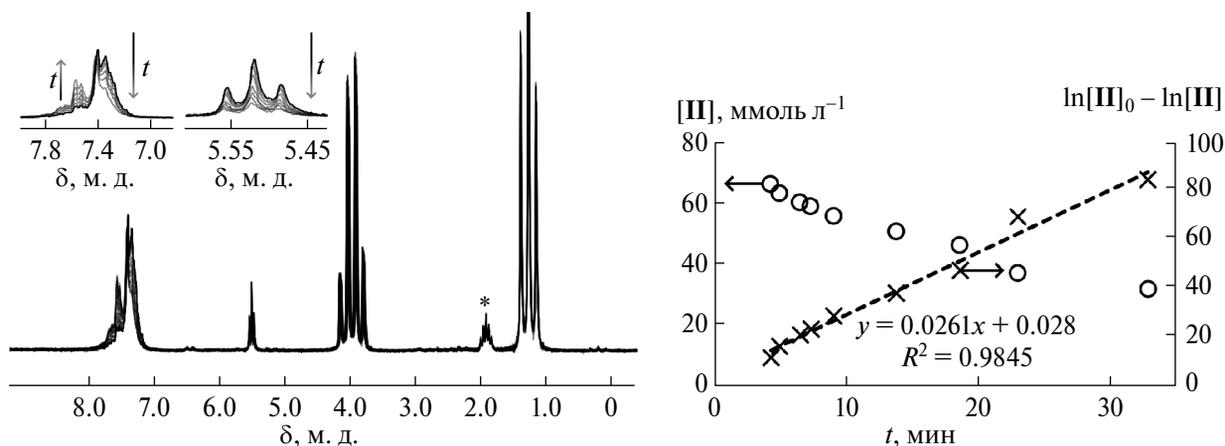


Схема 4. Два возможных маршрута активации каталитического предшественника на примере **II** и НБ в качестве субстрата.



**Рис. 8.** а –  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры реакционной смеси **II** +  $5\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в дейтероацетонитриле в зависимости от времени реакции (\* – сигналы от растворителя в спектре); б – кинетическая кривая превращения **II** (расчет по убыли интегральной интенсивности триплета при 5.52 м. д. в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах). Условия реакции:  $m(\text{II}) = 35$  мг,  $V_0 = 0.6$  мл,  $T = 40^\circ\text{C}$ .

ле методами  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР установлено, что интенсивность сигнала от  $\eta^5$ -циклопентадиенила в **II**, проявляющегося триплетом при 5.52 м. д. (рис. 8), снижается во времени. Таким образом, конверсия исходного комплекса за 30 мин от начала реакции составляет приблизительно 60%. Также в спектре появляются новые интенсивные сигналы в диапазоне 7.5–7.9 м. д., которые растут во времени, а также минорные сигналы в районе 6.5 м. д. При этом прирост интегральной интенсивности сигналов в диапазоне 7.0–7.9 м. д. в целом соответствует убыли сигнала при 5.52 м. д. В  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР-спектре реакционной смеси наблюдаются два сигнала – на 34.6 м. д. от исходного комплекса **II** и на 34.5 м. д. от продукта его превращения, интенсивность резонанса от **II** ожидаемо падает во времени реакции. Сигналы от свободного трифенилфосфина или от комплекса  $\text{BF}_3 \cdot \text{PPh}_3$  в спектре отсутствуют. Последние должны были присутствовать в спектрах  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР при реализации превращений исходного комплекса по маршруту типа 1 на схеме 4. Хотя механизм формирования катализатора до конца не ясен и требует проведения дополнительных исследований, можно предположить, что с наибольшей вероятностью активация катионных  $\eta^5$ -циклопентадиенильных комплексов палладия(**II**) в полимеризации норборнена и его производных протекает по второму маршруту.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработаны новые каталитические системы для аддитивной полимеризации норборнена, 5-метоксикарбонилнорборне-

на и 5-фенилнорборнена на основе катионных циклопентадиенильных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами, активированных эфиром трифторида бора или хлоридом алюминия. Представленные в работе данные об активности и производительности каталитических систем позволяют отнести их к группе средне- и высокоактивных катализаторов. Выдвинута гипотеза формирования катализатора по маршруту внутримолекулярной перегруппировки лиганда  $\eta^5$ -Cr в  $\eta^1$ -Cr форму при взаимодействии с кислотой Льюиса. На основе данных РСА для комплекса  $[\text{Pd}(\text{Cr})(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$  оценена стерическая затрудненность лиганда TFP (конический угол составляет  $149^\circ$ ), которая выше предложенного ранее Андерсеном значения (угол по Толману составляет  $133^\circ$ ).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00862, <https://rscf.ru/project/22-23-00862/>.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследованием выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования аналитическим оборудованием ИГУ (<http://ckp-rf.ru/ckp/3264/>). П. А. Абрамов благодарит Министерство науки и высшего образования Российской Федерации за возможность проведения характеристики образцов с использованием приборной базы ЦКП ИИХ СО РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alentiev D.A., Bermeshev M.V.* // Polym. Rev. 2022. V. 62. № 2. P. 400.
2. *Финкельштейн Е.Ш., Бермешев М.В., Грингольц М.Л., Старанникова Л.Э., Ямпольский Ю.П.* // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 4. С. 362. (Finkelshtein E.S., Bermeshev M.V., Gringolts M.L., Starannikova L.E., Yampolskii Y.P. // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 4. P. 341.)
3. *Флид В.Р., Грингольц М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш.* // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 12. С. 1169. (Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E. Sh. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 12. P. 1169.)
4. *Bermeshev M.V., Chapala P.P.* // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 84. P. 1.
5. *Суслов Д.С., Быков М.В., Кравченко О.В.* // Высокмолекулярные соединения. Серия С. 2019. Т. 61. № 1. С. 122. (Suslov D.S., Bykov M.V., Kravchenko O.V. // Polym. Sci. Ser. C. 2019. V. 61. № 1. P. 145.)
6. *Janiak C., Lassahn P.G.* // J. Mol. Catal. Chem. Elsevier. 2001. V. 166. № 2. P. 193.
7. *Blank F., Janiak C.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 7–8. P. 827.
8. *Schrock R.R.* // Acc. Chem. Res. 1990. V. 23. № 5. P. 158.
9. *Adzhieva O.A., Gringolts M.L., Denisova Y.I., Shandryuk G.A., Litmanovich E.A., Nikiforov R. Yu., Belov N.A., Kudryavtsev Y.V.* // Polymers. 2023. V. 15. № 9. P. 2157.
10. *Gringolts M.L., Denisova Y.I., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V.* // Beilstein J. Org. Chem. 2019. V. 15. P. 218.
11. *Jang E.S., John J.M., Schrock R.R.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 14. P. 5043.
12. *Vougioukalakis G.C., Grubbs R.H.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 3. P. 1746.
13. *Ogba O.M., Warner N.C., O'Leary D.J., Grubbs R.H.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 12. P. 4510.
14. *Grubbs R.H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. № 23. P. 3760.
15. *Garber S.B., Kingsbury J.S., Gray B.L., Hoveyda A.H.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 34. P. 8168.
16. *Mikus M.S., Torker S., Hoveyda A.H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 16. P. 4997.
17. *Finkelshtein E., Gringolts M., Bermeshev M., Chapala P., Rogan Y.* Polynorbornenes / Membrane Materials for Gas and Vapor Separation. Eds. Yampolskii Y., Finkelshtein E. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2017. P. 143.
18. *Karpov G.O., Bermeshev M.V.* // Dokl. Chem. 2020. V. 495. № 2. P. 195.
19. *Kaminsky W.* Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta II Polyolefins by Metallocenes and Other Single-Site Catalysts / Advances in Polymer Science. 2013. V. 258.
20. *Bermesheva E.V., Medentseva E.I., Khrychikova A.P., Wozniak A.I., Guseva M.A., Nazarov I.V., Morontsev A.A., Karpov G.O., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Danshina A.A., Nelyubina Y.V., Bermeshev M.V.* // ACS Catal. 2022. V. 12. № 24. P. 15076.
21. *Hennis A.D., Polley J.D., Long G.S., Sen A., Yandulov D., Lipian J., Benedikt G.M., Rhodes L.F., Huffman J.* // Organometallics. 2001. V. 20. № 13. P. 2802.
22. *Yamashita M., Takamiya I., Jin K., Nozaki K.* // Organometallics. 2006. V. 25. № 19. P. 4588.
23. *Kim D.-G., Bell A., Register R.A.* // ACS Macro Lett. 2015. V. 4. № 3. P. 327.
24. *Walter M.D., White P.S., Brookhart M.S.* // Chem. Commun. 2009. № 42. P. 6361.
25. *Walter M.D., Moorhouse R.A., Urbin S.A., White P.S., Brookhart M.S., Carolina N.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 25. P. 9055.
26. *Goodall B.L.* Late Transition Metal Catalysts for the Copolymerization of Olefins and Polar Monomers / In: Topics in Organometallic Chemistry, 2009. V. 26. P. 159.
27. *Pérez-Ortega I., Albéniz A.C.* // Polym. Chem. 2022. V. 13. № 28. P. 4154.
28. *Bermesheva E.V., Wozniak A.I., Bermeshev M.V., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Nechaev M.S., Filatova M.P., Khrychikova A.P.* // Polym. Sci. Ser. B. 2020. V. 62. № 4. P. 319.
29. *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.* // ACS Catal. 2020. V. 10. № 3. P. 1663.
30. *Blank F., Vieth J.K., Ruiz J., Rodríguez V., Janiak C.* // J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. № 2. P. 473.
31. *Kaita S., Matsushita K., Tobita M., Maruyama Y., Wakatsuki Y.* // Macromol. Rapid Commun. 2006. V. 27. № 20. P. 1752.
32. *Suslov D.S., Bykov M.V., Pakhomova M.V., Orlov T.S., Abramov Z.D., Suchkova A.V., Ushakov I.A., Abramov P.A., Novikov A.S.* // Molecules. 2023. V. 28. № 10. P. 4141.
33. *Yoshida I., Kobayashi H., Ueno K.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 35. № 12. P. 4061.
34. *Suslov D.S., Bykov M.V., Abramov P.A., Pahomova M.V., Ushakov I.A., Voronov V.K., Tkach V.S.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 126. P. 104467.
35. *Suslov D.S., Bykov M.V., Belova M.V., Abramov P.A., Tkach V.S.* // J. Organomet. Chem. 2014. V. 752. P. 37.

36. *Suslov D.S., Bykov M.V., Pakhomova M.V., Abramov P.A., Ushakov I.A., Tkach V.S.* // Catal. Commun. 2017. V. 94. P. 69.
37. *Suslov D.S., Bykov M.V., Pakhomova M.V., Abramov Z.D., Ratovskii G.V., Ushakov I.A., Borodina T.N., Smirnov V.I., Tkach V.S.* // J. Mol. Struct. 2020. V. 1217. P. 128425.
38. *Suslov D.S., Bykov M.V., Abramov Z.D., Ushakov I.A., Borodina T.N., Smirnov V.I., Ratovskii G.V., Tkach V.S.* // J. Organomet. Chem. 2020. V. 923. P. 121413.
39. *Bergstrom C., Koskinen J., Halme E., Lindstrom M., Perala M.* Patent US6294706, 2003.
40. *Chun S.H., Kim W.-K., Yoon S.-C., Kim K.-H., Lee J.-M., Paik K.-L., Ahn S.-D.* Patent USA 7442752, 2003.
41. *Suslov D.S., Bykov M.V., Kuzmin A.V., Abramov P.A., Kravchenko O.V., Pakhomova M.V., Rokhin A.V., Ushakov I.A., Tkach V.S.* // Catal. Commun. 2018. V. 106. P. 30.
42. *Mathew J.P., Reinmuth A., Melia J., Swords N., Risse W.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 8. P. 2755.
43. *Delpech M.C., Coutinho F.M.B., Habibe M.E.S.* // Polym. Test. 2002. V. 21. P. 411.
44. *Yao Z., Liu S., Lv F., Cao K.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 109. № 6. P. 4010.
45. *Patil A.O., Zushma S., Stibrany R.T., Rucker S.P., Wheeler L.M.* // J. Polym. Sci. Part Polym. Chem. 2003. V. 41. № 13. P. 2095.
46. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. Sect. A. Found. Adv. 2015. V. A71. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
47. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem. 2015. V. C71. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
48. *Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B.* // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1281.
49. *Coville N.J., Du Plooy K.E.* // Inorg. Chim. Acta. 1993. V. 209. № 1. P. 5.
50. *Cross R.J., Hoyle R.W., Kennedy A.R., Manojlović-Muir L., Muir K.W.* // J. Organomet. Chem. 1994. V. 468. № 1–2. P. 265.
51. *Manojlović-Muir L., Cross R.J., Hoyle R.W.* // Acta Crystallogr. C. 1993. V. 49. № 9. P. 1603.
52. *Bachechi F., Lehmann R., Venanzi L.M.* // J. Crystallogr. Spectrosc. Res. 1988. V. 18. № 6. P. 721.
53. *Meijboom R., Muller A.* // Acta Crystallogr. Sect. E. Struct. Rep. Online. 2006. V. 62. № 10. P. m2642.
54. *Быков М.В., Абрамов З.Д., Орлов Т.С., Пахомова М.В., Бородина Т.Н., Смирнов В.И., Суслов Д.С.* // Журнал структурной химии. 2021. Т. 62. № 8. С. 1305. (*Bykov M.V., Abramov Z.D., Orlov T.S., Pakhomova M.V., Borodina T.N., Smirnov V.I., Suslov D.S.* // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 8. P. 1218.)
55. *Janiak C., Lange K.C.H., Versteeg U., Lentz D., Budzelaar P.H.M.* // Chem. Ber. 1996. V. 129. № 12. P. 1517.
56. *Ackermann M., Pascariu A., Höcher T., Siehl H.U., Berger S.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 26. P. 8434.
57. *Tolman C.A.* // Chem. Rev. 1977. V. 77. № 3. P. 313.
58. *Tolman C.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 10. P. 2953.
59. *Hirsivaara L., Guerricabeitia L., Haukka M., Suomalainen P., Laitinen R.H., Pakkanen T.A., Pursiainen J.* // Inorg. Chim. Acta. 2000. V. 307. № 1–2. P. 48.
60. *Andersen N.G., Keay B.A.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 4. P. 997.
61. *Lassahn P., Lozan V., Wu B., Weller A.S., Janiak C.* // Dalton Trans. 2003. № 23. P. 4437.
62. *van Leeuwen P.W.N.M., Kamer P.C.J., Reek J.N.H., Dierkes P.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 8. P. 2741.
63. *van Haaren R.J., Goubitz K., Fraanje J., van Strijdonck G.P.F., Oevering H., Coussens B., Reek J.N.H., Kamer P.C.J., van Leeuwen P.W.N.M.* // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 14. P. 3363.
64. *Mi X., Ma Z., Cui N., Wang L., Ke Y., Hu Y.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 88. № 14. P. 3273.
65. *Kim K.H., Han Y.-K., Lee S.U., Chun S.-H., Ok J.H.* // J. Mol. Model. 2003. V. 9. № 5. P. 304.
66. *Müller T.E., Mingos D.M.P.* // Transit. Met. Chem. 1995. V. 20. № 6. P. 533.
67. *Batsanov S.S.* // Inorg. Mater. 2001. V. 37. № 9. P. 871.
68. *Alvarez S.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 24. P. 8617.
69. *Commarieu B., Claverie J.P.* // Chem Sci. RSC. 2015. V. 6. № 4. P. 2172.
70. *Huang R., He X., Chen Y., Nie H., Zhou W.* // Polym. Adv. Technol. 2012. V. 23. № 3. P. 483.
71. *Morishita H., Sudo A., Endo T.* // J. Polym. Sci. Part Polym. Chem. 2009. V. 47. № 16. P. 3982.
72. *Park J.H., Yun C., Park M.H., Do Y., Yoo S., Lee M.H.* // Macromolecules. 2009. V. 42. № 18. P. 6840.
73. *Saito T., Wakatsuki Y.* // Polymer. 2012. V. 53. № 2. P. 308.
74. *Takamiya I., Yamashita M., Nozaki K.* // Organometallics. 2008. V. 27. № 20. P. 5347.
75. *Xing Y., Chen Y., He X.* // J. Polym. Sci. Part Polym. Chem. 2011. V. 49. № 20. P. 4425.
76. *Chen L., Zhong Z., Chen C., He X., Chen Y.* // J. Organomet. Chem. 2014. V. 752. P. 100.
77. *Bennett M.J., Cotton F.A., Davison A., Faller J.W., Lippard S.J., Morehouse S.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 19. P. 4371.
78. *Radius U., Sundermeyer J., Peters K., Von Schnering H.-G.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. V. 2001. № 6. P. 1617.
79. *Werner H., Kraus H.-J.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1979. V. 18. № 12. P. 948.

## New Catalyst Systems for the Polymerization of Norbornene and Its Derivatives Based on Cationic Palladium Cyclopentadienyl Complexes

D. S. Suslov<sup>1,2, \*</sup>, M. V. Pakhomova<sup>1,2</sup>, M. V. Bykov<sup>1,2</sup>, T. S. Orlov<sup>2,3</sup>, Z. D. Abramov<sup>1,2</sup>,  
A. V. Suchkova<sup>2</sup>, P. A. Abramov<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Irkutsk State University, Department of Chemistry, K. Marksa st., 1, Irkutsk, 664003 Russia

<sup>2</sup>Irkutsk State University, Research Institute of Oil and Coal Chemical Synthesis,  
ul. K. Marksa, 1, Irkutsk, 664003 Russia

<sup>3</sup>National Research Irkutsk State Technical University, School of High Technologies,  
Lermontov St., 83, Irkutsk, 664074 Russia

<sup>4</sup>Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Akad. Lavrentieva ave., 3, Novosibirsk, 630090 Russia

\*e-mail: suslov@chem.isu.ru

The catalytic properties of systems based on  $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{L})]_n[\text{BF}_4]_m$  (where  $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ;  $n = 2, m = 1$ :  $\text{L} = \text{tris}(\text{orthomethoxyphenyl})\text{phosphine}$ ,  $\text{triphenylphosphine}$ ,  $\text{tris}(2\text{-furyl})\text{phosphine}$  (TFP),  $n = 1, m = 1$ :  $\text{L} = 1,1'\text{-bis}(\text{diphenylphosphino})\text{ferrocene}$ ,  $1,3\text{-bis}(\text{diphenylphosphino})\text{propane}$ ,  $1,4\text{-bis}(\text{diphenylphosphino})\text{butane}$ ,  $1,5\text{-bis}(\text{diphenylphosphino})\text{pentane}$ ;  $n = 1, m = 2$  or  $3$ :  $\text{L} = 1,6\text{-bis}(\text{diphenylphosphino})\text{hexane}$ ) in the addition homo- and copolymerization of norbornene (NB) and its derivatives have been studied. These complexes can be activated with the Lewis-acids ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  or  $\text{AlCl}_3$ ). The productivity of the  $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  catalyst system in the polymerization of norbornene is up to  $188800 \text{ mol}_{\text{NB}} \text{ mol}_{\text{Pd}}^{-1}$ . The homopolymerization of 5-methoxycarbonylnorbornene and copolymerization of NB with 5-methoxycarbonylnorbornene or 5-phenylnorbornene were studied in the presence of  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  and  $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{L})_2][\text{BF}_4]$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3$  or TFP). A hypothesis for the catalyst's formation via the intramolecular rearrangement of the  $\eta^5\text{-Cp}$  ligand into the  $\eta^1\text{-Cp}$  form upon interaction with a Lewis acid is suggested. The structure of the  $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$  (I) was determined by X-ray diffraction. In the crystal structure of I, the palladium coordination sphere is characterized by a slight distortion of the square planar geometry of the central atom, and the cyclopentadiyl fragment is in an eclipsed conformation. Based on the XRD data, the steric hindrance of the TFP ligand was estimated (the cone angle is  $149^\circ$ ).

**Keywords:** norbornene, cyclopentadienyl, palladium, addition polymerization, boron trifluoride etherate