

УДК 547.1'128 + 678.84

## ОДНОСТАДИЙНЫЙ СЕЛЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ экзо-НОРБОРНЕНОВ

М. А. Гусева<sup>1,2</sup>, Е. В. Бермешева<sup>1,2,3</sup>, П. П. Чапала<sup>2</sup>, М. В. Бермешев<sup>1,2,\*</sup>

Представлено академиком РАН В.В. Луниным 29.10.2018 г.

Поступило 31.10.2018 г.

Разработан одностадийный селективный метод синтеза экзо-изомеров кремнийсодержащих норборненов на основе гидросилилирования норборнадиена-2,5 неактивированными силанами в присутствии Pd-катализатора и объёмных лигандов. Данный подход приводит к образованию исключительно экзо-изомеров. Отсутствие стадий алкилирования металлоорганическими реагентами и фотохимической изомеризации делает предложенный подход привлекательным для направленного дизайна и синтеза новых полимерных материалов, обладающих требуемыми свойствами.

*Ключевые слова:* норборнадиен-2,5, гидросилилирование, Pd-катализаторы, полинорборнены.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-56524862189-192>

Кремнийзамещённые норборнены являются привлекательной группой мономеров для направления создания полимерных материалов с ценными прикладными свойствами. Ранее на основе данных мономеров успешно получена серия полимеров, представляющих интерес для мембранного газоразделения [1, 2], создания адгезивов [3], микропористых материалов [4] и др. Широкие возможности химии кремнийорганических соединений и уникальная способность норборненов полимеризоваться по нескольким направлениям, образуя полимеры с разным строением основных цепей и различными свойствами, открывают новые возможности для направленного создания полимерных материалов с заданными свойствами. Однако введение объёмных кремнийорганических заместителей в норборненовую структуру сказывается на реакционной способности получающихся мономеров, существенно уменьшая её или делая мономер неактивным в полимеризации. Одним из подходов к решению данной проблемы может быть стереоселективный синтез экзо-норборненов, демонстрирующих, как правило, более вы-

сокую реакционную способность по сравнению с эндо-изомерами [5, 6]. Традиционно используемая для получения производных норборнена реакция Дильса–Альдера приводит к смеси изомеров, содержащей преимущественно менее активный эндо-изомер, и базируется на относительно труднодоступных винилсиланах (схема 1а). Для селективного получения экзо-норборненов была предложена реакция [2+2+2]-циклоприсоединения алкенов к квадрициклану [7]. Эта реакция приводит к образованию исключительно экзо-изомеров (схема 1б). Однако в данном случае требуется фотохимический синтез квадрициклана и в реакции с квадрицикланом активны только алкенилсиланхлориды, что, с одной стороны, сильно сужает выбор винилсиланов для этой реакции, а с другой — требует использования дополнительной стадии алкилирования циклоаддукта реактивами Гриньяра или литийорганическими соединениями [8]. В данной работе мы впервые предлагаем использовать для получения кремнийсодержащих экзо-норборненов простой одностадийный метод, основанный на реакции гидросилилирования норборнадиена-2,5 неактивированными силанами (не содержащими Si–Cl-связи, схема 1в). Предлагаемый нами подход является селективным и в отличие от ранее описанных вариантов (например, на Pt-катализаторах (схема 1г) [9]) позволяет полностью исключить образование эндо-изомеров кремнийсодержащих норборненов.

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии наук, Москва

<sup>2</sup>МИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

<sup>3</sup>Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова

\*E-mail: [bmv@ips.ac.ru](mailto:bmv@ips.ac.ru)

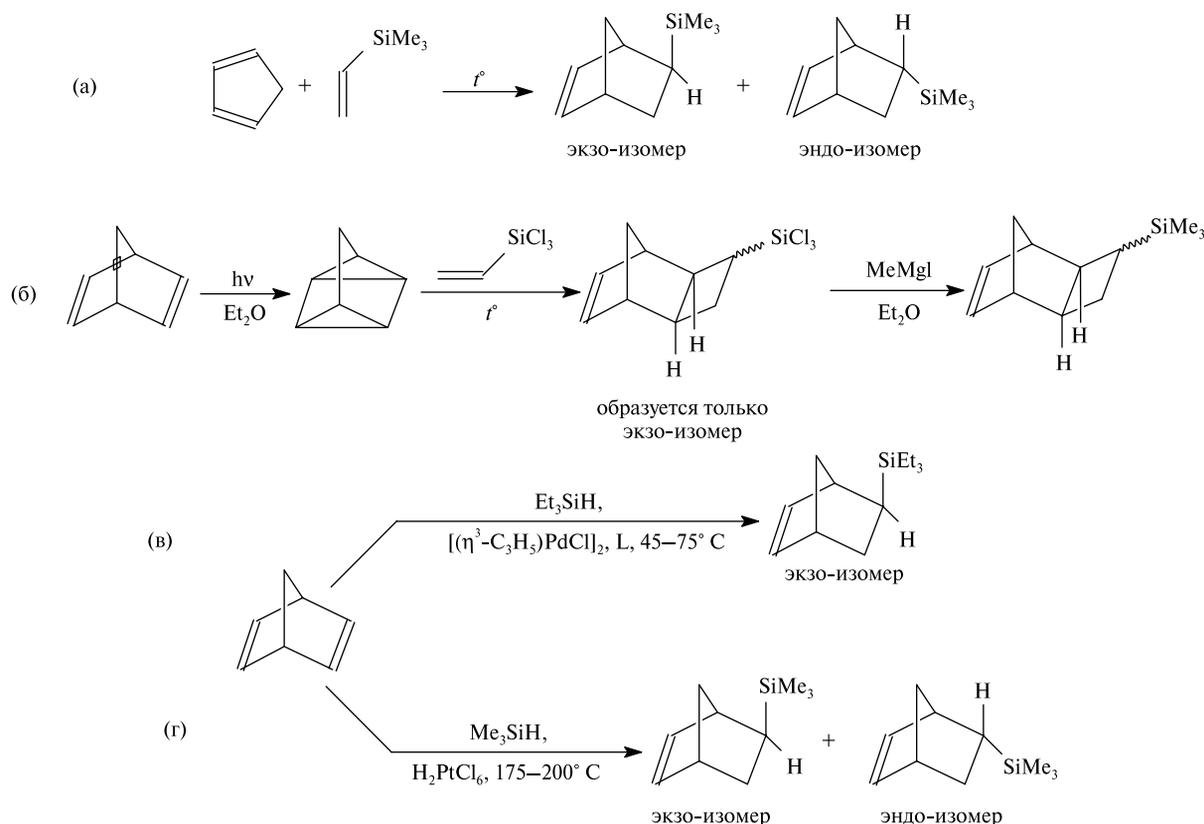


Схема 1

В настоящей работе нам впервые удалось показать возможность прямого и селективного получения экзо-норборненов, содержащих кремнийорганические заместители, из норборнадиена-2,5 и коммерчески доступных силанов. Эффективным катализатором данной реакции являются соли палладия в комбинации с объёмными загруженными лигандами. В частности, в данной работе в качестве соли палладия использован один из наиболее доступных комплексов палладия — димер аллилпалладий хлорида. Оказалось, что активность катализатора значительно зависит от природы лиганда. Например, системы на основе димера аллилпалладий хлорида с наиболее часто используемыми фосфинами оказались не эффективными. Реакция норборнадиена-2,5 с пентаметилдисилоксаном не протекла в присутствии трифенилфосфина как лиганда даже при нагревании (75 °С), а в присутствии трициклогескилфосфина продукты гидросилилирования образовывались лишь в следовых количествах после 12 ч нагрева при 75 °С. Высокую активность каталитической системе придаёт введение таких лигандов, как 8-гидроксихинолин, 2,2'-бипиридил и R-MOP (рис. 1).

Активность и селективность каталитических систем на основе  $[(\eta^3-C_3H_5)PdCl]_2$  и одного из трёх

выше обозначенных лигандов (рис. 1) была исследована на примере реакции гидросилилирования норборнадиена-2,5 пентаметилдисилоксаном (схема 2). Все три варианта системы оказались эффективными катализаторами реакции гидросилилирования норборнадиена-2,5 неактивированным силаном — пентаметилдисилоксаном. Во всех случаях реакция протекала с заметной скоростью только при небольшом нагревании (45 °С), в то время как при комнатной температуре за это же время были обнаружены следы продуктов гидросилилирования. Увеличение температуры реакции до 75 °С приводило к ожидаемому заметному ускорению реакции. Активность каталитических систем  $[(\eta^3-C_3H_5)PdCl]_2/HQ$  и  $[(\eta^3-C_3H_5)PdCl]_2/bipy$  несколько выше, чем активность  $[(\eta^3-C_3H_5)PdCl]_2/R-MOP$  системы. Мак-

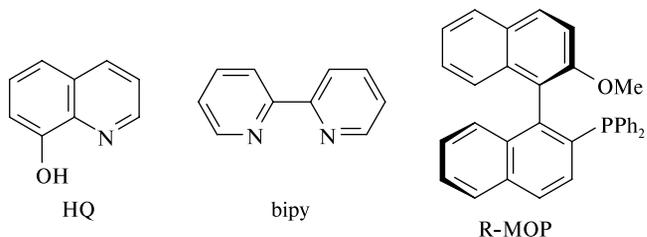


Рис. 1. Структурные формулы некоторых использованных в работе лигандов.

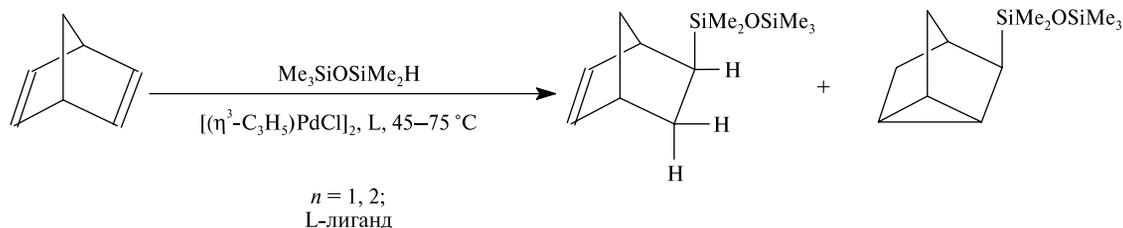


Схема 2\*

симальная (100%) конверсия норборнадиена-2,5 в случае использования первых двух систем была достигнута за 20–25 ч, в то время как для  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2/\text{R-MOP}$  это время составляло более 30 ч. Однако селективность процесса для катализатора  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2/\text{R-MOP}$  была заметно больше (78–85%), чем для  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2/\text{HQ}$  и  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2/\text{bipy}$  (45–55%).

Необходимо отметить, что в процессе гидросилилирования в найденных условиях во всех случаях не наблюдается образования даже следов эндо-изомера, т.е. реакция является стереоспецифической. Единственным продуктом в процессе гидросилилирования оказался насыщенный нортрициклан, формирующийся в результате гомоаллильной перегруппировки с участием одной из норборненовых двойных связей (схема 2). Отсутствие двойных связей в нортрициклане, в свою очередь, делает данное соединение неактивным в последующих полимеризационных процессах в присутствии катализаторов аддитивной или метатезисной полимеризации.

Таким образом, данный побочный продукт не будет препятствовать протеканию полимеризации и будет легко удалён после проведения полимеризации как низкомолекулярное соединение при высаживании и промывании полимера. Это позволяет не отделять нортрициклан от экзо-производного норборнена. Образование в ходе реакции исклю-

чительно экзо-изомера кремнийсодержащего норборнена делает данный подход перспективным методом синтеза высокоактивных в полимеризации кремнийзамещённых мономеров норборненового типа. Кроме того, отсутствие в процессе синтеза трудоёмких стадий реакций алкилирования реактивами Гриньяра или литийорганическими реагентами, а также стадии фотохимической изомеризации норборнадиена в quadriциклан придаёт данному методу дополнительную привлекательность и явные преимущества по сравнению с ранее разработанными подходами, основанными на использовании реакции Дильса–Альдера или [2+2+2]-циклоприсоединении quadriциклана и алкенилсиланхлоридов.

Для подтверждения вышеописанных предположений мы провели исследования возможности полимеризации полученных мономеров по одному из наиболее трудных направлений — аддитивному (схема 3). Действительно, все полученные кремнийсодержащие экзо-норборнены оказались высокоактивными мономерами. Так, например, синтезированный вышеописанным методом экзо-норборнен, содержащий объёмную  $\text{SiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$ -группу, был успешно вовлечён в полимеризацию по аддитивному механизму в присутствии каталитической системы  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2/\text{PCy}_3/\text{Na}^+[\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^-$  при высоком мольном соотношении мономер/катализатор (5000/1) при комнатной температуре: всего

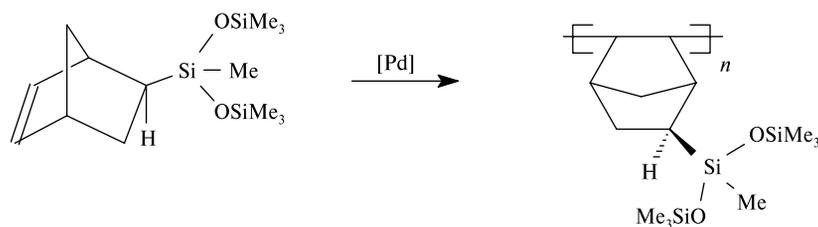


Схема 3

\* Синтез проводился в атмосфере аргона. Мольное соотношение норборнадиен-2,5/силан/ $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2/\text{L} = 2000/2100/1/4$  (0,1 мол.% Pd); комплекс  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$  использовали в виде раствора в толуоле (0,005 М), добавляя к нерастворённому лиганду в реакторе Шленка в инертной атмосфере.

за несколько минут полимеризации образовывался “блок” реакционной массы (полимеризационная масса становилась неподвижной). Полученный полимер являлся высокомолекулярным продуктом

( $M_w = 2,4 \cdot 10^6$ ,  $M_w/M_n = 2,2$ ) и был выделен с 86%-ным выходом\*.

Таким образом, в данной работе нам впервые удалось разработать одностадийный селективный метод синтеза экзо-изомеров кремнийсодержащих норборненов. Метод основывается на прямом гидросилировании норборнадиена-2,5 неактивированными силанами в присутствии Pd-катализатора и объёмных лигандов. Данный подход приводит к образованию исключительно экзо-изомеров. Отсутствие стадий алкилирования металлоорганическими реагентами и фотохимической изомеризации делает предложенный подход привлекательным для направленного дизайна и синтеза новых полимерных материалов, обладающих требуемыми свойствами.

**Источник финансирования.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18–13–00415).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. Materials Chem.* 2018. V. 6. № 40. P. 19 393–19 408. DOI: 10.1039/c8ta06034g
2. Sundell B.J., Lawrence Iii J.A., Harrigan D.J., Vaughn J.T., Pilyugina T.S., Smith D.R. // *Rsc. Adv.* 2016. V. 6. № 57. P. 51619–51628. DOI: 10.1039/c6ra10383a
3. Grove N.R., Kohl P.A., Bidstrup Allen S.A., Jayaraman S., Shick R. // *J. Polym. Sci., Pt B: Polym. Phys.* 1999. V. 37. № 21. P. 3003–3010. DOI: 10.1002/(sici)1099–0488(19991101)37:21<3003::aid-polb10>3.0.co;2-t
4. Chapala P.P., Bermeshev M.V., Gavrilova N.N. // *Polym. Sci. Ser. A.* 2017. V. 59. № 1. P. 143–148. DOI: 10.1134/s0965545x17010035
5. Tsai S.D., Register R.A. // *Macromol. Chem. Phys.* 2018. V. 219. № 11. 1800059. DOI: doi:10.1002/macp.201800059
- 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. Pt A: Polym. Chem.* 2018. V. 56. № 12. P. 1234–1248. DOI: 10.1002/pola.29003
6. Petrov V.A., Vasil'ev N.V. // *Curr. Org. Synth.* 2006. V. 3. P. 215–259. DOI: 10.2174/157017906776819204
- Bermeshev M., Chapala P., Lakhtin V., Genaev A., Filatova M., Peregudov A., Utegenov K., Ustynyuk N., Finkelshtein E. // *Silicon.* 2015. V. 7. P. 117–126. DOI: 10.1007/s12633-014-9263-6
7. Kuivila H.G., Warner C.R. // *J. Org. Chem.* 1964. V. 29. № 10. P. 2845–2851. DOI: 10.1021/jo01033a008

## ONE-STEP AND SELECTIVE APPROACH TO SILICON-CONTAINING exo-NORBORNENES

M. A. Guseva<sup>1,2</sup>, E. V. Bermesheva<sup>1,2,3</sup>, P. P. Chapala<sup>2</sup>, M. V. Bermeshev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

<sup>2</sup>*Russian Technological University, Moscow, Russian Federation*

<sup>3</sup>*The First Sechenov Moscow State Medical University under Ministry of Health of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS V.V. Lunin October 29, 2018

Received October 31, 2018

One-step and selective approach to the synthesis of Si-containing exo-norbornenes has been developed based on hydrosilylation reaction of norbornadiene-2,5 with unactivated silanes using Pd-complexes in the presence of bulky ligands. This approach leads to only exo-isomers of norbornene derivatives. The absence of alkylation step by organometallic compounds or photochemical isomerization makes the suggested approach promising for the synthesis of new polymeric materials with desired properties.

**Keywords:** norbornadiene-2,5 hydrosilylation, Pd-catalysts, polynorbornenes.

\* Условия полимеризации: растворитель — хлороформ, температура реакции 30 °С, каталитическая система  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{PdCl}]_2/\text{Na} + [\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^-/\text{PCu}_3$  (мольное соотношение реагентов 1/10/4).