ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2006, том 48, № 5, с. 747–755

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:546.262-3-31

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ СОПОЛИМЕРОВ 5-ВИНИЛ-2-НОРБОРНЕНА С CO[1]

© 2006 г. Е. В. Новикова*, Г. П. Белов*, W. H. Sun**, В. Р. Флид***

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

**Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, 100080, Beijing, China

***Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
119571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 08.06.2005 г.
Принята в печать 08.11.2005 г.

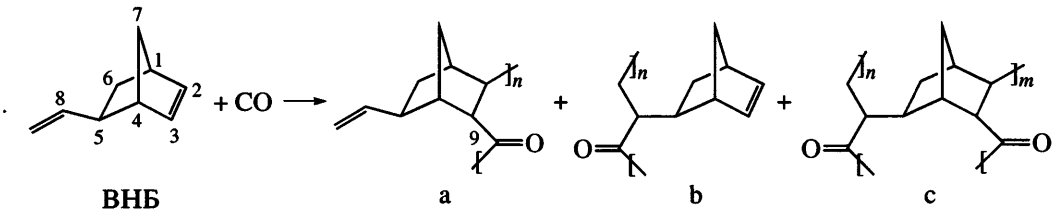
Впервые осуществлен синтез чередующихся сополимеров монооксида углерода с 5-винил-2-норборненом под действием катализаторов на основе палладиевых комплексов, содержащих N^N и P^P лиганды. Установлено, что внедрение монооксида углерода происходит в основном по связи C(2)–C(3) норборненового кольца. Степень участия в чередующейся сополимеризации обеих олефиновых связей диена снижается при проведении реакции в среде протонного растворителя (метанола). Структура концевых групп сополимеров зависит от природы бидентатного лиганда и кислоты.

ВВЕДЕНИЕ

Чередующиеся сополимеры монооксида углерода с различными олефиновыми и диеновыми мономерами относятся к новому классу высокомолекулярных соединений. К настоящему времени изучены особенности синтеза двойных (CO–этилен) и тройных (этилен–CO–пропилен) чередующихся сополимеров [1, 2].

Чередующаяся сополимеризация диенов с CO представляет интерес с точки зрения получения новых сополимеров с различной структурой цепи. Кроме того, эти сополимеры имеют сравнительно небольшую ММ, хорошо растворимы в обычных органических растворителях, что упрощает исследование механизма сополимеризации. Существенным недостатком использования диенов в чередующейся сополимеризации с CO является участие обеих связей C=C мономера в реакции [3–10]. Исключение составляет только чередующаяся сополимеризация 2-этилиден-5-норборнена с CO, когда в реакцию вступает только норборненовая связь [11]. В то же время исследование влияния компонентов катализатора, природы лиганда на степень вовлечения каждой из олефиновых связей в процесс полимеризации не проводилось.

В настоящей работе впервые в качестве мономера для чередующейся сополимеризации с CO был выбран 5-винил-2-норборнен (**ВНБ**), поскольку в его структуре содержатся две неэквивалентные связи C=C. Известно, что сополимеризация возможна как по винильной C(8)–C(9) (чередующаяся сополимеризация стирола [12]), так и по циклической связи C(2)–C(3) (сополимеризация норборнена, норборнадиена [13]). В результате реакции возможно образование нескольких основных структур в цепи:



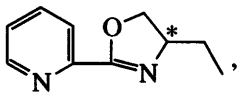
ВНБ a b c

[1]Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-97252 и 04-03-32671).

E-mail: novik@cat.icp.ac.ru (Новикова Елена Владимировна), gbelov@cat.icp.ac.ru (Белов Геннадий Петрович).

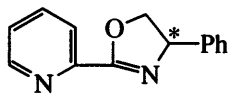
Структуры a и b образуются в результате внедрения CO по связям C(2)–C(3) и C(8)–C(9) соответственно. Структура c является результатом участия обеих олефиновых связей в сополимеризации.

Чередующуюся сополимеризацию ВНБ–CO проводили в присутствии каталитической системы $Pd(CH_3COO)_2$–бидентатный лиганд–сокатализатор (CF_3COOH или *n*-толуолсульфокислота (**ТСК**)). В качестве бидентатных лигандов были использованы 1,3-*бис*-дифенилфосфинпропан (**ДФФП**), 2,2-дипиридил (**ДП**) и оптически активные (±)-4-этил-2-(2-пиридинил)-2-оксазолин



РО-I

(S)-(+)-4-фенил-2-(2-пиридинил)-2-оксазолин



РО-II

Последние применялись ранее в качестве лигандов катализатора для чередующейся сополимеризации CO со стиролом [12] и норборненом [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали CO чистоты 99.9%; РО-I, РО-II синтезировали согласно опубликованной ранее методике [14], их спектральные характеристики соответствовали литературным данным [15, 16]. ВНБ был 99% чистоты (около 1% примесей – димеры бутадиена) и имел 92% экзо- и 8% эндоструктур. Метанол содержал до 0.5 мас. % воды. $CHCl_3$ подвергали дополнительной очистке и осушке. Остальные реагенты были квалификации х.ч., их использовали без дополнительной очистки.

ММР сополимеров измеряли методом ГПХ (прибор фирмы "Waters") (калибровка по ПС-стандартам, растворитель ТГФ, скорость элюирования 1.2 мл/мин, 16-кратная чувствительность, концентрация раствора 0.2–0.3 мас. %, 25°C, колонки 200, 500, 1000 Å).

Присутствие карбонильной группы в полученных сополимерах ВНБ–CO определяли методом ИК-спектроскопии по наличию в спектре полосы 1699–1701 $см^{-1}$ (ИК-спектры сополимеров снимали на приборе "Specord M-82" в таблетках с KBr) и сигналов 210–213 м.д. в спектрах ЯМР ^{13}C сополимеров. Количественное содержание атомов C и H определяли элементным анализом.

Соотношение содержания связей C(2)–C(3) и C(8)–C(9) в сополимерах находили из интегральных кривых спектров ЯМР ^1H сополимеров ВНБ–CO. Для характеристики C(2)–C(3) и C(8)–C(9) связей использовали четыре сигнала: сигналы 4.9 и 5.9 м.д., относящиеся к винильной связи C(8)–C(9), а также 4.6 и 6.15 м.д. – к связи C(2)–C(3) норборненового кольца соответственно. Общее количество олефиновых протонов рассчитывали из интегральной суммы этих четырех пиков и окончательное количество возможных структур a, b и c в составе сополимерной цепи оценивали с учетом данных элементного анализа.

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C снимали на приборе "Bruker AC-200" (200 МГц, 25°C) и обрабатывали с помощью программы Bruker WinNMRprogram. Для выполнения анализа ЯМР ^1H 10 мг каждого вещества растворяли в $CDCl_3$.

Оптическую активность сополимеров измеряли на приборе "Polarimeter Perkin-Elmer", модель 341 (длина волны 589 нм, толщина кюветы 50 мм).

Термическую стабильность сополимеров находили на дериватографе при скорости нагревания на воздухе 20 град/мин.

Калориметрические измерения выполняли на приборе "Mettler TA-72" с использованием индия в качестве калибровочного стандарта. Температуру плавления $T_{пл}$ и температуру кристаллизации $T_{кр}$ определяли по данным кривых ДСК в первом цикле нагревание–охлаждение при скорости нагревания 20 град/мин.

Сополимеризацию проводили на установке УВД-40 с объемом реактора 250 мл. После термостатирования и предварительного вакуумирования в реактор с помощью шприца вводили 40 мл $CHCl_3$, 11.25 мг (0.05 ммоля) $Pd(CH_3COO)_2$, 0.5 ммоля лиганда в 20 мл $CHCl_3$, 47.5 мг (0.25 ммоля) ТСК или 0.007 мл (0.1 ммоля) CF_3COOH в 2 мл CH_3OH, 270 мг (2.5 ммоля) бензохинона в смеси 3 мл CH_3OH, 10 мл $CHCl_3$, 20 мл (140 ммоля) ВНБ.

Таблица 1. Сополимеризация ВНБ–CO ([Pd] = 5×10^{-4} моль/л; растворитель 5 мл CH_3OH, 70 мл $CHCl_3$, 20 мл ВНБ; мольное отношение ТСК : Pd = 5, L : Pd = 10, бензохинон : Pd = 50, время 6 ч, давление CO 2.5 МПа, T = 45°C)

Сополимер, №	Лиганд L	M_w	M_w/M_n	w, г/г$_{Pd}$ ч	A*	$H_{C(8,9)} : H_{C(2,3)}$	Элементный анализ**	
							C	H
1	ДФФП	900	1.17	123	3.42	4.9	81.54	8.06
2	ДП	1195	1.21	131.3	3.38	5.0	79.57	7.76
3	РО-I	880	1.36	116	3.34	5.75	78.77	7.68
4	РО-II	720	1.2	105	4.16	–	77.9	7.2
5	РО-II	610	1.13	68	3.29	6.38	79.54	7.62
6	РО-II	625	1.05	54	3.37	–	80.7	7.8

Примечание. Для сополимера 1 мольное отношение L : Pd = 1.5, бензохинон отсутствует, для сополимеров 1 и 6 взято 80 мл CH_3OH; для сополимера 5 мольное отношение CF_3COOH : Pd = 2.

* A – отношение концентрации алифатических протонов к олефиновым. Расчетное значение 3.0 для структур a и 5.0 для структур b.

** Рассчитанные значения: C = 81.08, H = 8.1.

Затем подавали CO до давления 2.0 МПа и реактор прогревали до температуры 40°C. Реакцию проводили в течение 6 ч, после чего избыток CO выпускали из реактора, а реакционную смесь в виде прозрачной жидкости со следами палладиевой черни выливали из реактора. Сополимер осаждали из реакционной смеси метанолом. После фильтрации белый порошок дважды промывали метанолом, затем сушили 14 ч при 30°C под вакуумом.

В случае проведения сополимеризации в среде метанола сополимер выделяли из реактора в виде прозрачного вязкого слоя, который растворяли в хлороформе и затем осаждали метанолом.

Полученные сополимеры растворимы в $CHCl_3$, $CHCl_2$, ТГФ, C_6H_5Cl, $(CH_3)_2CO$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования чередующейся сополимеризации ВНБ–CO показали, что на выход сополимера влияет природа применяемого бидентатного лиганда, кислоты и растворителя. Сополимер ВНБ–CO не образовывался, когда реакцию проводили под действием катализатора, содержащего ДФФП в среде $CHCl_3$ с добавкой ≤5 об. % метанола. При замене ДФФП лиганда на азотсодержащие (ДП, РО) потребовалось ввести в каталическую смесь бензохинон, который в значительной мере предотвращает восстановление каталитически активного Pd(II) комплекса до Pd(0) и способствует активному протеканию сополимеризации [1].

Как видно из табл. 1, в которой приведены условия и основные характеристики реакции сополимеризации ВНБ–CO, выход сополимера ВНБ–CO в апротонной среде в присутствии азотсодержащих лигандов сравним с выходом сополимера в среде метанола в присутствии ДФФП (табл. 1, сополимеры 1–3). В случае использования хиральных лигандов выход сополимера был ниже по сравнению с ахиральными лигандами, при этом увеличение содержания метанола с 5 до 80 об. % (табл. 1, сополимеры 4 и 6) и замена ТСК на трифторуксусную приводит к снижению выхода и ММ сополимера (табл. 1, сополимер 5).

Согласно данным ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C, внедрение CO имело место главным образом по связи C(2)–C(3) структуры a и в значительно меньшей степени по связи C(8)–C(9) структуры b для всех типов лигандов (рис. 1 и 2). На образование структур с влияет тип бидентатного лиганда и используемого сокатализатора. Наличие структур с определялось сравнением интегральной суммы сигналов алифатических и олефиновых протонов с данными элементного анализа (табл. 1, рис. 1 и 2). Так, в случае использования ДФФП структуры с в сополимере практически не образуется, что также подтверждается отсутствием сигнала 2.18 м.д. в спектре ЯМР ^{1}H, относящегося к –C(5)H норборненового кольца структуры с (рис. 2, спектр *3*; табл. 1, сополимер 1). Согласно данным элементного анализа, наибольшее содержание структур с наблюдается при использовании хирального лиганда РО-II и ТСК (рис. 2, спектр *4*; табл. 1, сополимер 4) по сравнению с со-

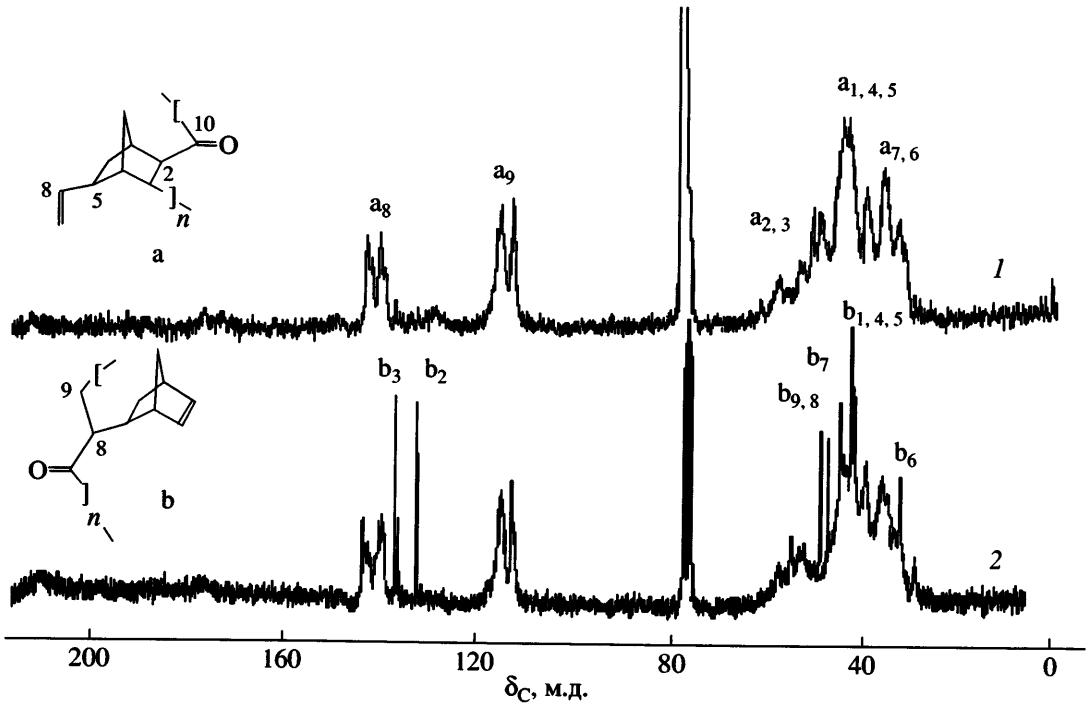
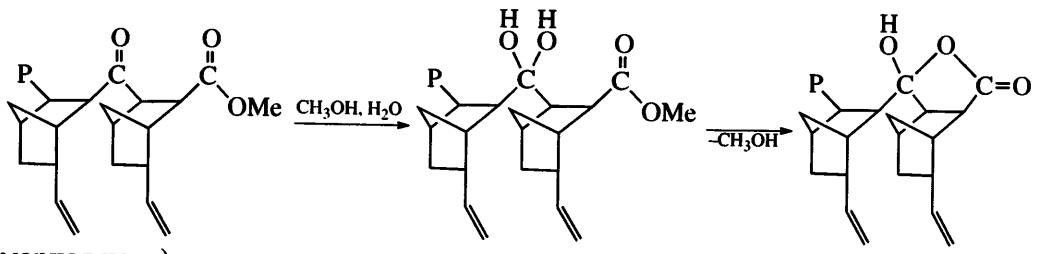


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C сополимеров ВНБ–СО. $CDCl_3$, 52.4 МГц. *1* – сополимер 3, *2* – сополимер 1. Здесь и на рис. 2–4 номера кривых соответствуют номерам сополимеров в табл. 1.

полимерами, полученными под действием других азотсодержащих лигандов ДП и РО-I.

Структура концевых групп сополимерной цепи зависит от природы используемого лиганда и кислоты. Так, карбоксильные группы доминируют при использовании ДП лиганда (табл. 2, структура d). Наряду с этой группой в случае применения пиридинил-оксазолиновых лигандов в качестве концевых образуются метоксильные группы (табл. 2, структура e). При использовании ДФФП концевыми группами сополимерной цепи являются метоксильные и метиленовые группы (табл. 2, структура h). Однако поскольку сигнал 116 м.д., характерный для спирокетальных структур [17], перекрыт сигналами C(8) (эндо-, экзо-) углеродного атома образовавшихся структур a, но в ИК-спектрах сополимеров отсутствует полоса 810–835 $см^{-1}$ [17], мы полагаем, что все синтезированные сополимеры имеют кетонное строение. В то же время в ИК-спектрах всех сополимеров присутствует полоса 1781 $см^{-1}$, которая может относиться к лактонным структурам (табл. 2, структура f). Однако определить наличие спирокетальных структур в сополимерной цепи не удалось (сигнал 116 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C перекрывается сигналами винильной группы (рис. 1)), а в ИК-спектре полоса 830–860 $см^{-1}$ отсутствует; следовательно, присутствие концевой лактонной группы в данном случае маловероятно. Поэтому мы полагаем, что указанная полоса может быть отнесена к лактольным концевым структурам, образовавшимся в результате выделения сополимеров.



(P – сополимерная цепь).

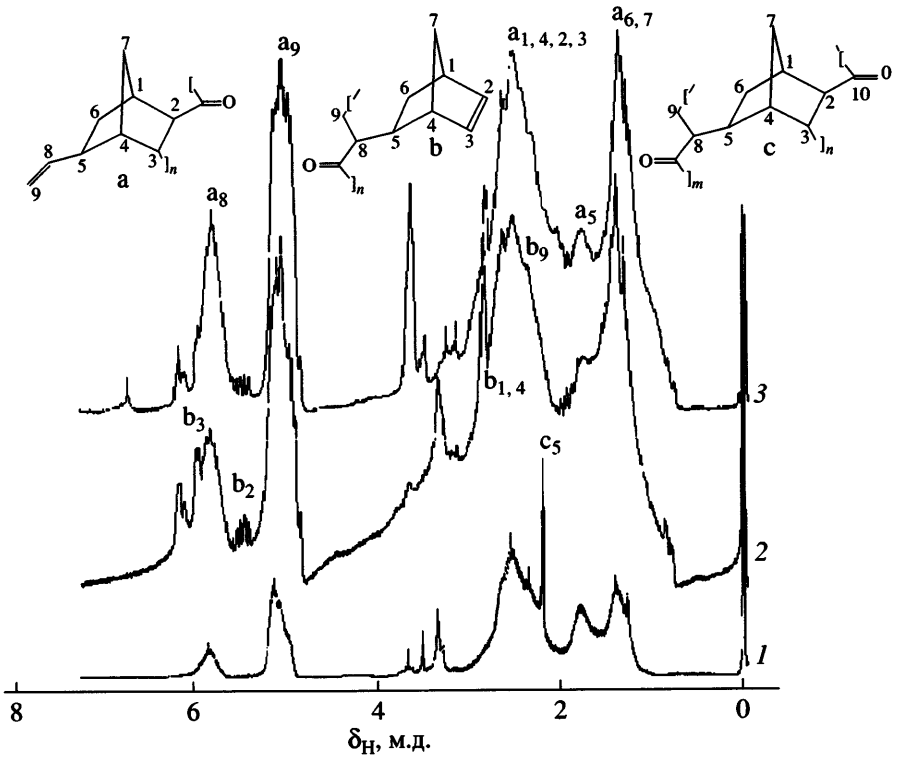


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{1}H сополимеров ВНБ–CO. $CDCl_3$, 200 МГц. *1* – сополимер 4, *2* – сополимер 1, *3* – сополимер 5.

Сигналы 6.7, 3.14 и 3.18 м.д. в спектре ЯМР ^{1}H сополимера 5 принадлежат концевой структуре g (табл. 2), образующейся в результате реакции β-элиминирования.

Поскольку наличие этой концевой группы было определено только в случае использования трифторуксусной кислоты, мы полагаем, что вероятность такой реакции обусловлена природой кислоты, и ее присутствие, как дополнительной реакции обрыва цепи, приводит к снижению выхода сополимера (табл. 1, сополимер 5).

Исходя из данных о строении концевых групп сополимера, в обзоре [1] сделан вывод о том, что основными каталитическими центрами полимеризации являются группировки Pd–OCH_3 наряду с центрами Pd–H. Ранее на примере чередующейся сополимеризации этилена с CO под действием фосфинового лиганда было показано, что обрыв цепи в гомогенной фазе реакции происходит главным образом через реакцию протонолиза, а в случае перехода реакции в гетерогенную фазу, т.е. когда сополимер выпадает в осадок, обрыв цепи возможен посредством реакции как протонолиза, так и метанолиза [18]. Так как под действием ДФФП в качестве концевых преимущественно образуются метоксильные и метиленовые группы, вероятно, в случае дифосфинового лиганда Pd–H центры являются основными каталитическими центрами, а метанолиз – главной реакцией обрыва цепи. При использовании азотсодержащих лигандов, несмотря на дозированную добавку метанола, каталитическими центрами могут быть оба типа частиц. Но поскольку в этом случае процесс проводили в присутствии бензохинона, обеспечивающего получение метоксильных центров по реакции

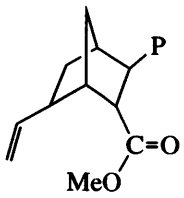
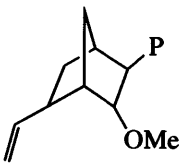
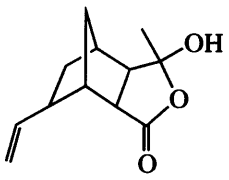
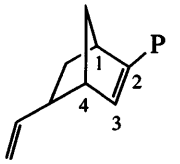
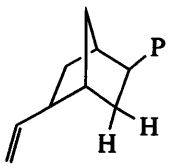
$$[L_2Pd–H]^+ + OC_6H_4O + MeOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [L_2Pd–OMe]^+ + HOC_6H_4OH,$$

преобладающими были метоксильные центры. Так как в отсутствие бензохинона наблюдалось обильное выпадение палладиевой черни, можно предположить, что реакции, приводящие к образованию соединений Pd(0) [19], проходят быстрее, чем координация и внедрение мономера.

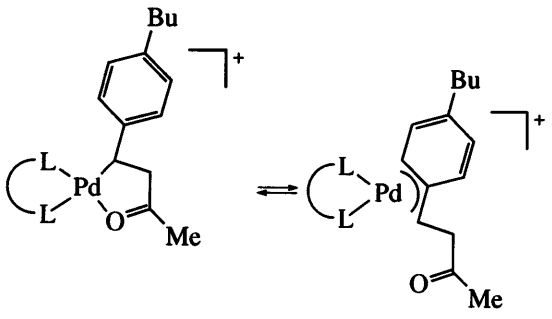
Образование стабильных промежуточных комплексов за счет координации обеих C=C-связей ВНБ к палладиевому центру, по-видимому,

Таблица 2. Концевые группы, присутствующие в сополимере ВНБ–СО

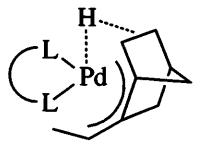
Концевая группа	Тип реакции	Метод анализа		
 (d)	Метанолиз	ЯМР ^{1}H 3.62 м.д.	ЯМР ^{13}C 178.4 м.д.	ИК 1732 см$^{-1}$
 (e)	Метанолиз	ЯМР ^{1}H 3.32 и 3.43 м.д.		ИК 2840 см$^{-1}$
 (f)	Выделение сополимера	ЯМР ^{1}H 177.5 м.д.		ИК 1780 см$^{-1}$
 (g)	β-Элиминирование		ЯМР ^{1}H 6.7 (H(3)), 3.14, 3.12 (H(1,4)) м.д.	
 (h)	Протонолиз		ЯМР ^{13}C 29.8 м.д.	

P – сополимерная цепь.

обусловливает низкий выход сополимера в случае сополимеризации в присутствии ДФФП в апротонной среде (≤5 об. % метанола). Подобного влияния концентрации метанола на выход сополимера нами не наблюдалось при сополимеризации норборнена с СО [13]. Известно также, что образование интермедиата, стабилизированного η^3-π-бензольной координацией к палладиевому центру



ингибирует внедрение СО в случае чередующейся сополимеризации стирола с СО при использовании лиганда ДФФП [20, 21]. Вероятно, при сополимеризации ВНБ–СО координация метанола к палладию препятствует образованию возможного интермедиата



между палладиевым центром и ВНБ.

В случае бидентатных азотсодержащих лигандов образующийся интермедиат менее стабилен, и увеличение концентрации метанола приводит к выпадению палладиевой черни.

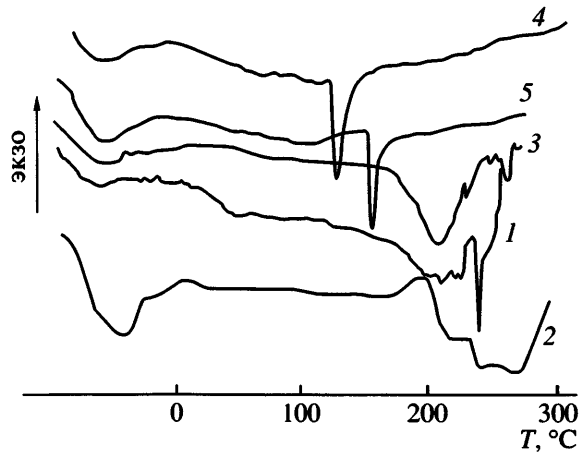


Рис. 3. Кривые ДСК сополимеров ВНБ–СО. $T_{пл}$ = 239.8 (*1*), 220–270 (*2*), 202.4 (*3*), 129.1 (*4*) и 159.2°C (*5*); ΔH = 5.1 (*1*), 52.9 (*2*), 36.7 (*3*), 17.7 (*4*) и 11.2 Дж/г (*5*).

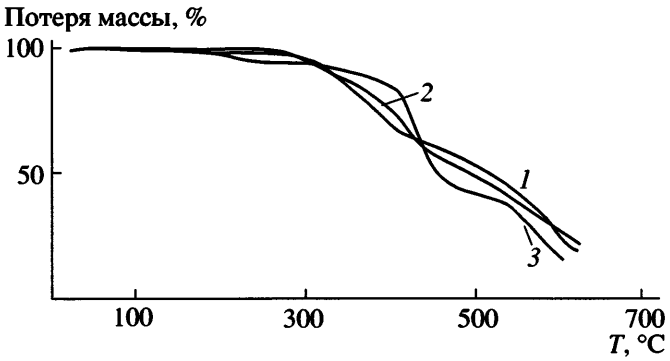


Рис. 4. Кривые ТГА сополимеров этилен–СО (*1*) и ВНБ–СО (*2*, *3*). *2* – сополимер 2, *3* – сополимер 5.

В отличие от сополимеров стирола с СО [12] чередующиеся сополимеры ВНБ–СО, полученные в присутствии хиральных лигандов, не показали оптической активности. Это в первую очередь может быть следствием образования различных изомерных продуктов как с *цис-* и *транс-*, так и с эндо-, экзоположением карбонильной группы. Кроме того, вовлечение в сополимеризацию обеих двойных связей ВНБ влияет на упорядоченность цепи и, следовательно, изменяет оптическую активность сополимеров.

Как следует из данных ДСК, все синтезированные сополимеры, скорее всего, являются частично кристаллическими. Сополимеры с $M_w \leq 880$ имеют температуру плавления ниже 200°C, в то время как увеличение M_w от 880 до 1100 приводит к росту $T_{пл}$ до 270°C. Однако в случае сополимеров, полученных под действием хиральных лигандов, эндотермический пик на кривой ДСК, относящийся к $T_{пл}$, более узкий, а в случае ахиральных лигандов этот пик "размыт". Так, для сополимера, полученного в присутствии дифосфинового лиганда, эндотермический пик наблюдается в интервале 220–270°C. Поскольку все сополимеры имеют узкое ММР (табл. 1), подобное "уширение" эндотермического пика может быть связано с возможностью образования сополимеров различной структуры. В частности, на примере сополимеров 1 и 4 ($T_{пл}$ = 210–239.8°C и 129.1°C соответственно, рис. 3, кривые *1*, *4*) заметна тенденция к снижению $T_{пл}$ в зависимости от содержания в цепи структур, образовавшихся в результате раскрытия обеих двойных связей.

Следует отметить, что после завершения цикла нагревания, при последующем охлаждении не наблюдается пика кристаллизации, что, по-видимому, связано с протеканием в процессе нагревание–охлаждение сшивки сополимерных цепей.

Исследование образцов сополимеров ВНБ–СО методом ТГА в атмосфере воздуха показало два основных этапа разрушения образцов (рис. 4, табл. 3). Известно, что в случае чередующегося сополимера этилен–СО первый этап относится к окислительному разрушению сополимерной цепи через образование α-кетопероксидов, а второй связан с горением образца на воздухе [22].

Температуры начала термического разложения, максимальной потери массы образцов сополимеров этилен–СО и ВНБ–СО (табл. 1, сополимер 2) на первом и втором этапах примерно совпадают (табл. 3, рис. 4). Некоторое смещение максимума потери массы образца в сторону повышения $T_{макс\,1}$ на первом этапе и уменьшение массы образца после сжигания могут быть связаны с присутствием частиц Pd(II) [22], оставшихся на концах сополимерной цепи.

Таким образом, проведенное исследование чередующейся сополимеризации СО с ВНБ в присутствии бидентатных ахиральных и хиральных лигандов в протонной и апротонной средах показало, что на выход сополимера и его структуру влияет природа применяемого лиганда, а также природа кислоты. В процессе сополимеризации

Таблица 3. ТГА характеристики ВНБ–СО сополимеров, полученные при скорости нагревания 20 град/мин

Сополимеры	$T_д$, °C	$T_{10\%}$, °C	$T_{макс1}$, °C	ΔW_1, %	$T_{макс2}$, °C	ΔW_2, %	Y_{600}
ПОК*	227	332	378	20	563	53	25
1	143	250	416	26	550	46	24
2	293	338	414	21	556	48	26
3	245	328	418	24	560	45	24
4	227	305	426	20	576	32	20
5	253	367	425	41	572	24	15
6	175	350	355	35	570	33	19

Примечание. $T_д$ – температура начала деструкции; $T_{10\%}$ – температура 10%-ной потери массы образца; $T_{макс1}$ и $T_{макс2}$ – температура максимальных потерь массы образца; ΔW_1, ΔW_2 – процент потери массы образца при $T_{макс1}$ и $T_{макс2}$; Y_{600} – остаток после сжигания образца при 600°C.
* Сополимер этилен–СО, [η] = 1.36 дл/г.

СО с ВНБ степень участия обеих олефиновых связей ВНБ снижается при проведении реакции в среде протонного растворителя (метанола). Причиной отсутствия оптической активности у сополимеров, синтезированных в присутствии оптически активных лигандов, может являться образование различных изомерных структур как с *цис-* и *транс-*, так и с эндо-, экзоположением карбонильной группы, а также снижение упорядочности сополимерной цепи вследствие вовлечения в сополимеризацию обеих олефиновых связей ВНБ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Drent E., Budzelaar P.H.M.* // Chem. Rev. 1996. V. 96. № 2. P. 663.
2. *Белов Г.П., Новикова Е.В.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 292.
3. *Sen A., Lai T.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 12. P. 3520.
4. *Liaw D.J., Tsai J.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 7. P. 1137.
5. *Liaw D.-J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. P. 309.
6. *Kawaguchi T., Kanno M., Yanagihara T., Inoue Y.* // J. Molec. Catal. A. 1999. V. 143. № 1–3. P. 253.
7. *Zhang S.-W., Takahashi S.* // Chem. Commun. 2000. № 4. P. 315.
8. *Sen A.* // Acc. Chem. Res. 1993. V. 26. № 6. P. 303.
9. *Tsuji J., Hosaka S.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1965. V. 3. № 9. P. 703.
10. *Новикова Е.В., Белов Г.П., Klaui W., Солотнов А.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 10. С. 1605.
11. *Новикова Е.В., Белов Г.П., Карасик А.А., Хей-Хавкинс Е.-М.* // Координац. химия. 2005. Т. 31. № 4. С. 280.
12. *Aeby A., Consiglio G.* // Inorg. Chim. Acta. 1999. V. 296. № 1. P. 45.
13. *Новикова Е.В., Белов Г.П.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 11. С. 1878.
14. *Corey E.J., Ishihara K.* // Tetrahedron Lett. 1992. V. 33. № 45. P. 6807.
15. *Bolm C., Veickhard K., Zehnder M., Ranf T.* // Chem. Ber. 1991. V. 124. P. 1173.
16. *Brunner H., Obermann U.* // Chem. Ber. 1998. B. 122. S. 499.
17. *Nozaki K., Shibahara F., Elzner S., Hiyama T.* // Can. J. Chem. 2001. V. 79. № 5. P. 593.
18. *Mul W.P., Drent E., Jansens J., Kramer A.H., Sonnemans M.H.W.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 14. P. 5350.

19. *Bianchini C., Meli A.* // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 225. № 1–2. P. 35.

20. *Brookhart M., Rix F.C., DeSimone J.M., Barborak J.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 14. P. 5894.

21. *Dekker G.P.C., Elsevier C.J., Vrieze K., Leeuwen P.W.N.M., Roobeek C.F.* // J. Organomet. Chem. 1992. V. 430. № 3. P. 357.

22. *De Vito S., Ciardelli F., Ruggeri G., Chiantore O., Moro A.* // Polym. Int. 1998. V. 45. № 4. P. 353.

Synthesis and Properties of Alternating Copolymers of Carbon Monoxide with 5-Vinyl-2-norbornene

E. V. Novikova[a], G. P. Belov[a], W. H. Sun[b], and V. R. Flid[c]

[a] *Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

[b] *Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 100080, Beijing, China*

[c] *Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, pr. Vernadskogo 86, Moscow, 119571 Russia*

Abstract—The alternating cooligomers of carbon monoxide and 5-vinyl-2-norbornene have been first synthesized in the presence of catalysts based on palladium complexes containing N^N фтв P^P ligands. It has been shown that the insertion of carbon monoxide proceeds for the most part via a C(2)–C(3) bond of the norbornene ring. The degree of involvement of both olefinic bonds of diene in alternating copolymerization is decreased when the reaction is carried out in a protic solvent (methanol). The structure of terminal groups of the copolymers depends on the nature of a bidentate ligand and acid.