

УДК 541.64:547.128'1:542.92

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ МОНОКРЕМНИЙЗАМЕЩЕННЫХ НОРБОРНЕНОВ С СИЛОКСАНОВЫМИ И АРИЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ И ИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

© 2023 г. М. А. Гусева^а, П. П. Лежнин^а, Д. А. Алентьев^{а,*}, К. В. Зайцев^а, М. В. Бермешев^а

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

*e-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 13.03.2023 г.

После доработки 16.06.2023 г.

Принята к публикации 30.06.2023 г.

Одностадийной реакцией гидросилилирования норборнадиена-2,5 синтезированы три монокремнийзамещенных мономера норборненового ряда с фенильными и силоксановыми группами при атоме кремния. Предложенный метод позволил получить мономеры с более высоким содержанием активного в полимеризации *экзо*-изомера в продуктах по сравнению с аналогичными аддуктами, образуемыми по реакции Дильса–Альдера. Синтезированные мономеры оказались высокоактивны как в метатезисной полимеризации, так и в более чувствительной к объему заместителя аддитивной полимеризации. На их основе получены две серии высокомолекулярных кремнийзамещенных полинорборненов, являющихся стеклообразными и термически стабильными полимерами.

DOI: 10.31857/S230811472370036X, EDN: НКЕТWN

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач современной химии высокомолекулярных соединений является поиск и оптимизация методов синтеза кремнийсодержащих полимеров, среди которых интерес вызывают полимеры с содержанием кремния не только в основных, но и в боковых цепях [1–5]. Кремнийзамещенные полинорборнены представляют особый класс полимеров с кремнийсодержащими группами в боковых цепях, характеризующийся возможностью синтеза широкого круга полимерных структур с различным строением основных и боковых цепей в сочетании с большим потенциалом для создания различных материалов, в частности сорбционными и газотранспортными свойствами [6–8]. Так, за последние десять лет был синтезирован ряд кремнийзамещенных полинорборненов, обладающих высоким уровнем проницаемости, высокой селективностью разделения углеводородов, контролируемой растворимостью, высокой проницаемостью по диоксиду углерода, большой удельной поверхностью, причем наиболее привлекательные характеристики были обнаружены для аддитивных полинорборненов [6, 7, 9–14]. Получение кремнийзамещенных полинорборненов включает в себя синтез мономеров, который в случае заместителей, содержащих связь С–Si, осложнен трудоемкими стадиями алкилирования хлорсила-

нов литий- или магнийорганическими соединениями [15]. Поэтому необходимо было осуществить поиск более простых путей синтеза кремнийзамещенных мономеров норборненового ряда из доступных соединений. В работе [16] был предложен одностадийный подход к синтезу кремнийзамещенных норборненов, основанный на реакции гидросилилирования норборнадиена-2,5 моногидросиланами. Интересной особенностью данного подхода является его стереоселективность при использовании катализатора на основе палладия, что позволяет синтезировать мономеры, замещенные исключительно в *экзо*-положении. Это придает им большую полимеризационную активность по сравнению с мономерами в виде смеси *экзо*- и *эндо*-изомеров, синтезируемыми по реакции Дильса–Альдера, что особенно важно в случае аддитивной полимеризации, более чувствительной к ориентации заместителя, чем метатезисной [17–19]. С применением подхода были синтезированы обладающие высокой полимеризационной активностью мономеры норборненового ряда с различными кремнийорганическими заместителями в *экзо*-положении, такими как триметил- и триэтилсилильная группа, ди- и трисилоксановый фрагменты. В свою очередь, исследование метатезисной и аддитивной полимеризации таких мономеров позволило создать новые полимеры с

ценными газотранспортными свойствами, а также найти ранее неизвестные взаимосвязи между строением полимеров и их свойствами [20].

Настоящая работа представляет собой дальнейшее развитие этого подхода и включает в себя одностадийный синтез монозамещенных норборненов, содержащих диметилфенилсилильную, метилдифенилсилильную и *трис*-[триметилсилокси]силильную группы, а также их метатезисную и аддитивную полимеризацию. Существующие на данный момент литературные данные по полимеризации таких норборненов ограничены примерами метатезисной полимеризации норборненов с *трис*-[триметилсилокси]силильными и диметилфенилсилильными заместителями, полученными по реакции Дильса–Альдера [21, 22]. Исследование свойств, представленных в настоящей работе полинорборненов, в особенности аддитивных, в дальнейшем позволит оценить влияние числа арильных и силоксановых фрагментов при атоме кремния на газопроницаемость и селективность газоразделения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Хлороформ квалификации х.ч. (“Химмед”) осушали кипячением над CaH_2 в течение 5 ч и перегонкой в аргоне. Толуол квалификации ч.д.а. (“Химмед”) абсолютизировали кипячением над натрием в течение 4 ч и перегонкой в аргоне. Диметилфенилсилан (98%, “Merck”), метилдифенилсилан (97%, “Alfa Aesar”), *трис*-[триметилсилокси]силан (98%, “Merck”) сушили над CaH_2 и перегоняли в аргоне. Норборнадиен-2,5 (>97%, “Merck”) кипятили над натрием и перегоняли в аргоне. Метанол квалификации х.ч. (“Химмед”), катализатор Граббса первого поколения (97%), винилэтиловый эфир (99%, стабилизированный 0.1% КОН), 2,2'-метилен-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенол) (>95%), ацетат палладия (>95%), тетракис-[3,5-бис-(трифторметил)фенил]борат натрия (NaBAr^{F} , >95%) и трициклогексилфосфин (PCu_3 , >95%) фирмы “Merck” использовали без дополнительной очистки.

Для работ в инертной атмосфере применяли перчаточный бокс “Labstar” (“MBraun”, Германия). Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре “Avance 400” (“Bruker”, США), на рабочих частотах 400.13, 100.61 и 79.50 МГц соответственно для спектров ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и ЯМР ^{29}Si . Растворитель – CDCl_3 (99.9%, стабилизированный Ag, “Сольвекс”). Сигналы в спектрах ЯМР ^1H относили по остаточным протонам в CDCl_3 (7.24 м.д.), в спектрах ЯМР ^{13}C – по центральному пику CDCl_3 (77.00 м.д.), в спектрах ЯМР ^{29}Si – по внутренним настройкам спектрометра, отнесен-

ным к сигналу тетраметилсилана, 0 м.д. Хромато-масс-спектрометрический анализ осуществляли с использованием газо-хромато-масс-спектрометра “Finnigan MAT 95 XL” (“Finnigan”, Германия) – энергия ионизации 70 эВ, диапазон масс 20–800, разрешение 1000, температура источника 200°C, скорость сканирования 1 с/декада масс, хроматограф HP 6890+, капиллярная колонка 30 м × 0.25 мм с фазой DB-5 (ПДМС, содержащий 5% фенильных групп), газ-носитель – гелий (деление потока 1 : 30), программирование температуры: 30–120°C, скорость подъема 5 град/мин, далее – 10 град/мин до 270°C и выдержка при 270°C в течение 10 мин.

Молекулярную массу оценивали методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе “Agilent 1260 Infinity II” (“Agilent Technologies”, США) с тройным детектированием (светорассеяние, рефрактометрия, вискозиметрия). Колонки “PLgel MiniMIX” (фаза – MIXED-B, 250 × 4.6 мм, 10 мкм; “Agilent Technologies”, США) 3 шт. последовательно. Растворитель – тетрагидрофуран (чистота >99.9%; “Merck”), объем пробы 50 мкл, концентрация полимера в пробе 1 мг/мл. Калибровку проводили по полистирольным стандартам, $M = (1 \times 10^3) - (1 \times 10^6)$ (“Merck”). Расчет молекулярно-массовых характеристик проводили по калибровочной зависимости, которая была линейной в диапазоне $(1 \times 10^3) - (1 \times 10^6)$. Калориметрические измерения выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре “TA-4000” (“Mettler Toledo”, США) с ячейкой DSC-30 при скорости нагревания 20 град/мин в атмосфере аргона. Термогравиметрический анализ осуществляли на синхронном термоанализаторе “TGA/DSC 1” (“Mettler Toledo”, США) в атмосфере аргона и на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин в диапазоне температуры от 30 до 1000°C.

Синтез мономеров

Синтез 5-диметилфенилсилилнорборнена (NBSiMe_2Ph). Смесь норборнадиена-2,5 (0.57 г, 6.2×10^{-3} моля) и диметилфенилсилана (0.88 г, 6.5×10^{-3} моля) готовили в атмосфере аргона в главбоксе в виале вместимостью 6 мл непосредственно перед реакцией. (Ацетилацетонато)дикарбонилродий(I) (1.9 мг, 7.4×10^{-3} моля) растворяли в абсолютном толуоле (1.1 мл) в атмосфере аргона. Смесь перемешивали и обрабатывали в ультразвуковой ванне до полного растворения. К смеси норборнадиена-2,5 и диметилфенилсилана добавляли раствор катализатора (0.43 мл, 0.003 ммоль Rh, 7.0×10^{-3} моль/л). Реакцию осуществляли при 25°C в течение 18 ч. После этого реакционную смесь вакуумировали (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре для удаления остат-

ков исходных соединений и растворителя. Продукт выделяли перегонкой в вакууме (0.1 мм рт.ст.). Выход продукта составил 0.97 г (67%). Содержание *экзо*-изомера – 51 мол.%, *эндо*-изомера – 43 мол.%, 5-диметилфенилсилилнортрициклана – 6 мол.%

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 7.57–7.46 (м., 2H, Ar–H), 7.37–7.29 (м., 3H, Ar–H), 6.17–5.88 (м., 2H, $\text{C}_{2,3}\text{H}$), 2.95–2.74 (м., 2H, $\text{C}_{1,4}\text{H}$), 1.94–1.85 (м., 0.5H), 1.63–1.54 (м., 0.5H), 1.41–1.28 (м., 1H), 1.19–0.86 (м., 3H), 0.63–0.56 (м., 0.5H), 0.31–0.11 (м., 6H, Si– CH_3).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 140.15, 139.30, 138.44, 135.61, 134.03, 133.84, 133.44, 128.60, 51.47, 46.76, 44.94, 43.0, 42.55, 42.45, 27.36, 24.69, –2.77, –3.38, –3.51.

Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3): –1.56, –1.79.

Масс-спектр (ионизация электронным ударом, m/z): 228 (M^+ , 5%), 135 (SiMe_2Ph^+ , 100%), 66 (CPD^+ , 80%).

Синтез 5-метилдифенилсилилнорборнена (NBSiMePh₂). Смесь норборнадиена-2,5 (0.43 г, 4.7×10^{-3} моля) и метилдифенилсилана (0.98 г, 5.0×10^{-3} моля) готовили в атмосфере аргона в главбоксе в виале вместимостью 6 мл непосредственно перед реакцией. (Ацетилацетонато)дикарбонилродий(I) (1.9 мг, 7.4×10^{-3} моля) растворяли в абсолютном толуоле (1.1 мл) в атмосфере аргона. Смесь перемешивали и обрабатывали в ультразвуковой ванне до полного растворения. К смеси норборнадиена-2,5 и метилдифенилсилана добавляли раствор катализатора (0.29 мл, 0.002 ммоль Rh, 7.0×10^{-3} моль/л). Реакция протекала при 25°C в течение 18 ч. После этого реакционную смесь вакуумировали (1 мм рт.ст.) при комнатной температуре для удаления остатков исходных соединений и растворителя. Продукт выделяли перегонкой в вакууме (0.1 мм рт.ст.). Выход продукта составил 0.97 г (69%). Содержание *экзо*-изомера – 52 мол.%, *эндо*-изомера – 42 мол.%, 5-метилдифенилсилилнортрициклана – 6 мол. %.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 7.62–7.44 (м., 4H, Ar–H), 7.40–7.27 (м., 6H, Ar–H), 6.24–5.84 (м., 2H, $\text{C}_{2,3}\text{H}$), 2.99–2.84 (м., 2H, $\text{C}_{1,4}\text{H}$), 2.08–1.98 (м., 0.5H), 1.79–1.66 (м., 1H), 1.43–0.80 (м., 4H), 0.60–0.38 (м., 3H, Si– CH_3).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 138.47, 135.64, 134.55, 134.21, 133.73, 128.83, 127.71, 51.48, 46.73, 45.18, 43.22, 42.54, 27.92, 27.65, 23.44, 22.98, –4.51, –4.74.

Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3): –5.90.

Масс-спектр (ионизация электронным ударом, m/z): 290 (M^+ , 5%), 197 (SiMePh_2^+ , 100%), 66 (CPD^+ , 40%).

Синтез 5-трис-(триметилсилокси)силилнорборнена (NBSiTS). Смесь норборнадиена-2,5 (1.8 г, 2.0×10^{-2} моля) и трис-(триметилсилокси)силана (6.1 г, 2.1×10^{-2} моля) готовили в атмосфере аргона в реакторе Шленка вместимостью 30 мл непосредственно перед реакцией. (Ацетилацетонато)дикарбонилродий(I) (3.0 мг, 1.2×10^{-2} моля) растворяли в абсолютном толуоле (2.3 мл) в атмосфере аргона. Смесь перемешивали и обрабатывали ультразвуком до полного растворения. К смеси норборнадиена-2,5 и трис-(триметилсилокси)силана добавляли раствор катализатора (2.0 мл, 1.0×10^{-5} моля Rh, 5.0×10^{-3} моль/л). После этого реакционную смесь нагревали при температуре 75°C в течение 30 мин, затем вакуумировали (1 мм рт.ст.) при комнатной температуре для удаления остатков исходных соединений и растворителя. Продукт выделяли путем перегонки в вакууме (0.1 мм рт.ст.). Выход продукта составил 2.5 г (94%), содержание *экзо*-изомера – 96 мол. %, *эндо*-изомера – 2 мол. %, 5-трис-(триметилсилокси)силилнортрициклана – 2 мол. %.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 6.15–5.85 (м., 2H, $\text{C}_{2,3}\text{H}$), 2.93–2.74 (м., 2H, $\text{C}_{1,4}\text{H}$), 1.67–1.57 (м., 1H), 1.29–1.22 (м., 1H), 1.14–0.93 (м., 3H), 0.26–0.18 (м., 1H), 0.16–0.01 (м., 27H, O–Si– CH_3).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 137.99 ($\text{C}_{2,3}$), 133.65, 46.63, 43.01, 42.37, 26.77, 23.04, 1.79 (O–Si– CH_3).

Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3): 7.26.

Масс-спектр (ионизация электронным ударом, m/z): 388 (M^+ , 3%), 295 ($\text{Si}(\text{OSiMe}_3)_3^+$, 20%), 73 (SiMe_3^+ , 70%), 66 (CPD^+ , 80%).

Метатезисная полимеризация

Методику продемонстрировали на примере полимеризации NBSiMe₂Ph при мольном соотношении мономер : катализатор = 1000 : 1 и концентрации мономера 0.15 моль/л. NBSiMe₂Ph (0.1 г, 4.4×10^{-4} моля) и хлороформ (2 мл) погружали в 6 мл виалу. Полимеризацию инициировали добавлением раствора катализатора Граббса первого поколения в абсолютном хлороформе (0.88 мл, 4.4×10^{-7} моля, 5.0×10^{-4} моль/л). Реакционную смесь перемешивали 2 ч при температуре 25°C, наблюдая увеличение вязкости. Через 2.5 ч полимеризацию останавливали добавлением винилэтилового эфира, затем добавляли ингибитор окисления (2,2'-метилен-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенол)), после чего смесь выдерживали в течение 10 мин. Полимер дважды осаждали из хлороформа в этанол, содержащий ингибитор, и сушили в вакууме до постоянной массы.

При полимеризации NBSiMePh₂ после добавления раствора катализатора через 10 мин реак-

ционную смесь разбавляли абсолютным хлороформом (2 мл).

Метатезисный полимер на основе NBSiMe₂Ph.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 7.56–7.17 (м., 5H, Ar–H), 5.40–4.89 (м., 2H, HC=CH), 3.18–0.76 (м., 7H), 0.44–0.11 (м., 6H, Si–CH₃).

Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 140.71–138.45 (м), 134.37–131.62 (м), 129.37–126.87 (м), 47.01–29.26 (м), –1.59–(–5.17) (м., Si–CH₃).

Спектр ЯМР ²⁹Si (CDCl₃): –1.33, –3.62.

Метатезисный полимер на основе NBSiMePh₂.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 7.57–7.0 (м., 10H, Ar–H), 5.36–4.58 (м., 2H, HC=CH), 3.28–0.18 (м., 10H).

Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 138.87–136.37 (м., C=C), 135.40–134.19 (м., Ar), 134.19–131.21 (м., C=C), 129.52–126.69 (м., Ar), 47.18–27.11 (м.), –2.99–(–5.50) (м., Si–CH₃).

Спектр ЯМР ²⁹Si (CDCl₃): –5.88, –8.97.

Метатезисный полимер на основе NBSiTS.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 5.59–4.91 (м., C=C), 3.12–0.61 (м., 7H), 0.19–(–0.05) (м., 27H, O–Si–CH₃).

Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 134.30–131.39 (м., C=C), 45.95–28.75 (м.), 2.60–1.18 (м., O–Si–CH₃).

Спектр ЯМР ²⁹Si (CDCl₃): 6.88–(–66.92).

Аддитивная полимеризация

Методику продемонстрировали на примере полимеризации NBSiMe₂Ph при мольном соотношении мономер : катализатор = 1000 : 1 и концентрации мономера 1.0 моль/л. Каталитическую смесь готовили непосредственно перед полимеризацией следующим образом. Ацетат палладия (5.1 мг, 2.3 × 10^{–5} моля) помещали в вialу и растворяли в абсолютном хлороформе (5.7 мл, 4.0 × 10^{–3} моль/л). NaBAR^F (11 мг, 1.2 × 10^{–5} моля) растворяли в абсолютном хлороформе (0.24 мл,

5.0 × 10^{–2} моль/л), содержащем метанол (~1 мас. %). РСu₃ (9.7 мг, 3.5 × 10^{–5} моля) растворяли в абсолютном хлороформе (5.8 мл, 6.0 × 10^{–3} моль/л). Затем к раствору NaBAR^F добавляли 0.6 мл (2.4 × 10^{–6} моля) раствора ацетата палладия и 0.8 мл (4.8 × 10^{–6} моля) раствора РСu₃ (мольное соотношение Pd(OAc)₂ : NaBAR^F : РСu₃ = 1 : 5 : 2). NBSiMe₂Ph (0.1 г, 3.5 × 10^{–4} моля) помещали в вialу объемом 4 мл. Полимеризацию инициировали добавлением каталитической смеси (0.24 мл, 3.4 × 10^{–7} моля Pd). Реакционную смесь оставляли при температуре 45°C в течение 24 ч. Полученный полимер трижды осаждали из хлороформа в метанол и сушили в вакууме до постоянной массы.

Аддитивный полимер на основе NBSiMe₂Ph.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 7.68–6.97 (м., 5H, Ar–H), 2.94–(–0.48) (м.).

Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 140.11–137.93 (м.), 134.59–132.75 (м.), 129.57–126.80 (м.), 55.30–22.0 (м.), –0.62–(–5.57) (м., Si–CH₃).

Спектр ЯМР ²⁹Si (CDCl₃): –2.64.

Аддитивный полимер на основе NBSiMePh₂.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 7.84–6.57 (м., 10H, Ar–H), 2.99–(–0.40) (м.).

Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 138.10–133.18 (м.), 129.98–126.53 (м.), 55.95–20.10 (м.), –0.55–(–7.65) (м., Si–CH₃).

Спектр ЯМР ²⁹Si (CDCl₃): –7.02.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез мономеров

С целью синтеза мономеров была изучена реакция каталитического гидросилилирования норборнадиена-2,5 коммерчески доступными моногидросиланами: диметилфенилсиланом, метилдифенилсиланом и *трис*-[триметилсилоксил]силаном:



Эта реакция может приводить к образованию *экзо*- и *эндо*-изомеров замещенного продукта и

замещенного нортрициклана. Ранее было показано, что гидросилилирование норборнадиена-

Таблица 1. Метатезисная полимеризация кремнийзамещенных норборненов (катализатор Граббса первого поколения, соотношение мономер : катализатор = 1000 : 1, $T = 25^\circ\text{C}$, растворитель – хлороформ)

| Мономер | C^* , моль/л | Время реакции, мин | Выход, % | $M_w \times 10^{-3}$ | $M_n \times 10^{-3}$ | \bar{D} |
|------------------------|----------------|--------------------|----------|----------------------|----------------------|-----------|
| NBSiMe ₂ Ph | 0.1 | 150 | 86 | 690 | 290 | 2.4 |
| | 0.40 | 1 | 95 | 800 | 300 | 2.7 |
| NBSiMePh ₂ | 0.09 | 10 | 100 | 800 | 230 | 3.9 |
| | 0.40 | 1 | 94 | 890 | 230 | 3.9 |
| NBSiTS | 0.10 | 240 | 79 | 1600 | 820 | 2.0 |

*Начальная концентрация мономера в реакционной смеси.

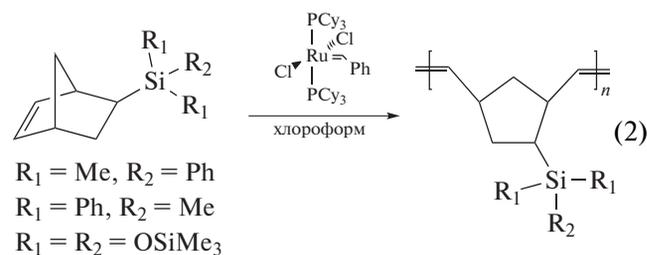
2,5 гидросиланами, содержащими один и два силоксановых фрагмента, в присутствии катализатора на основе Pd способно образовывать исключительно *экзо*-изомер замещенного норборнена и замещенный нортрициклан [16]. Однако в случае гидросилана с тремя силоксановыми фрагментами – *трис*-[триметилсилокси]силана, в присутствии данного катализатора реакция не протекала даже при высоких значениях температуры. Гидросиланы с фенильными группами, наоборот, оказались высокоактивными в этой реакции, но основным продуктом выступал замещенный нортрициклан. Катализатор Карстедта также проявил низкую активность в реакции гидросилирования норборнадиена-2,5 *трис*-[триметилсилокси]силаном. Поэтому был предложен альтернативный катализатор – комплекс родия, ранее демонстрировавший высокую активность в реакции гидросилирования норборнадиена-2,5 гидросиланами с силоксановыми фрагментами [16]. При использовании этого катализатора гидросилирование норборнадиена-2,5 фенилзамещенными силанами приводило к образованию смеси *экзо*-, *эндо*-изомеров в мольном соотношении, близком 1 : 1, и небольшого количества замещенного нортрициклана (менее 10 мол.%). В случае *трис*-[триметилсилокси]силана образовывался преимущественно *экзо*-изомер. По-видимому, это связано с большим объемом *трис*-[триметилсилокси]силильной группы, вызывающим высокую стерическую загруженность *эндо*-изомера. Замещенный нортрициклан, присутствующий в продукте в небольшом количестве, практически невозможно отделить методом хроматографии или перегонки, однако по причине отсутствия в структуре двойных связей, его наличие не затрудняет полимеризацию [20].

Таким образом, был предложен селективный одностадийный подход к синтезу кремнийзамещенных норборненов с диметилфенилсилиль-

ной, метилдифенилсилильной и *трис*-[триметилсилокси]силильной группами (NBSiMe₂Ph, NBSiMePh₂ и NBSiTS соответственно).

Метатезисная полимеризация

Синтезированные кремнийзамещенные норборнены оказались активны в метатезисной полимеризации в присутствии катализатора Граббса первого поколения:



При соотношении мономер : катализатор = 1000 : 1 и концентрации мономера в реакционной смеси от 0.1 до 0.4 моль/л с высоким выходом образуются высокомолекулярные растворимые полимеры (табл. 1).

Строение синтезированных метатезисных полинорборненов подтверждено методом спектроскопии ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C (рис. 1). В спектрах ЯМР присутствуют сигналы, соответствующие двойной связи (4.5–5.5 м.д. для спектров ЯМР ¹H и 125–145 м.д. для спектров ЯМР ¹³C) и метильной группе при атоме кремния (0–1 м.д. для спектров ЯМР ¹H и –10–0 м.д. для спектров ЯМР ¹³C). В спектрах ЯМР полимеров на основе NBSiMe₂Ph и NBSiMePh₂ также присутствуют сигналы фенильной группы (7.0–7.5 м.д. для спектров ЯМР ¹H и 125–145 м.д. для спектров ЯМР ¹³C).

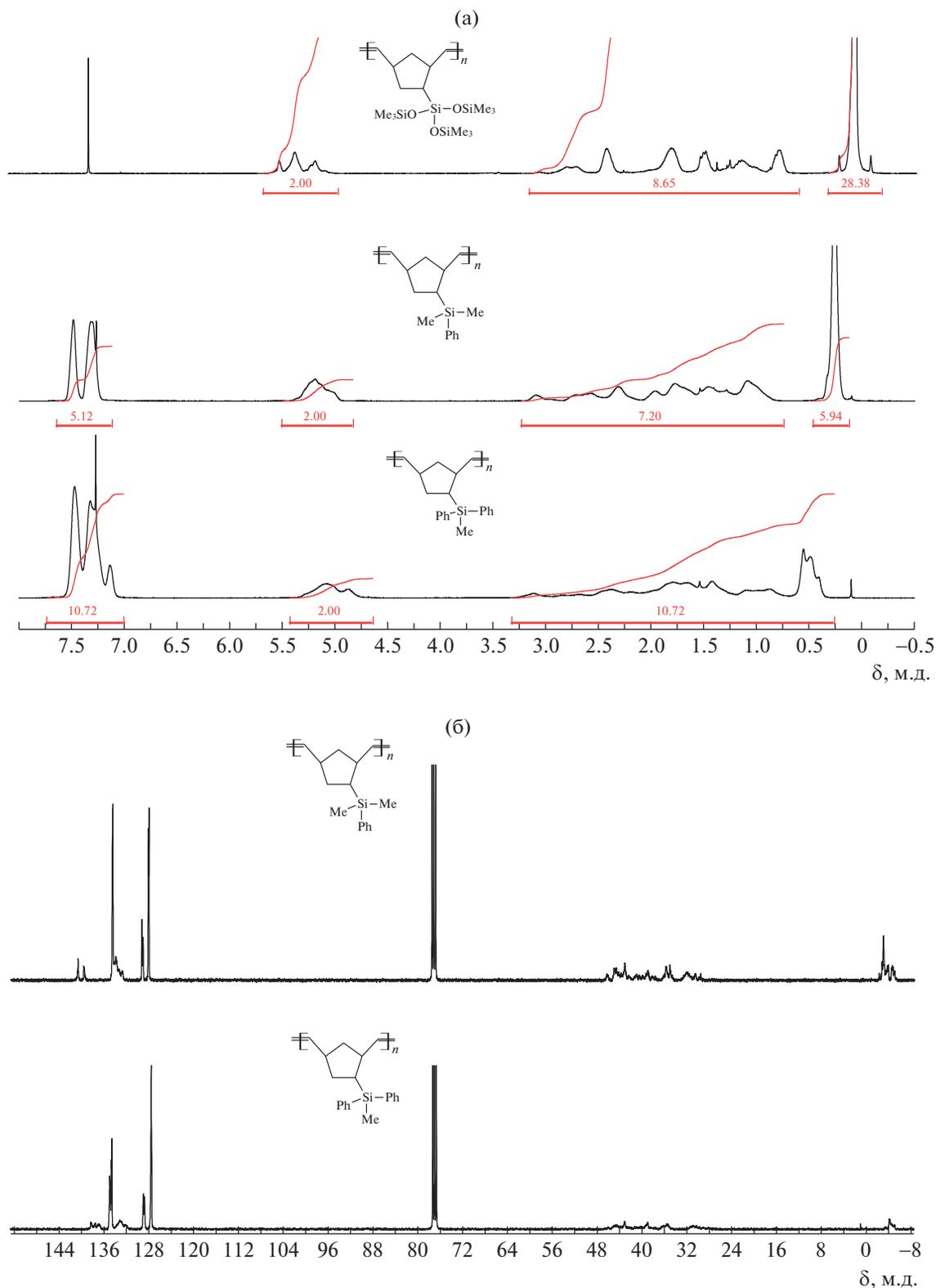


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H (а) и ЯМР ^{13}C (б) метатезисных полинорборненов (CDCl_3).

Аддитивная полимеризация

Аддитивная полимеризация норборненов с объемными заместителями является сложной задачей, поскольку мономеры, получаемые по реак-

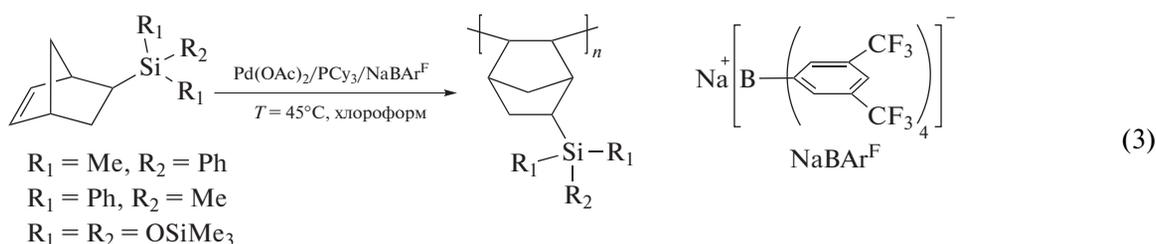
ции Дильса–Альдера, содержат преимущественно малоактивный в аддитивной полимеризации *эндо*-изомер. Однако мономеры, синтезированные в данной работе с использованием реакции

Таблица 2. Аддитивная полимеризация кремнийзамещенных норборненов (каталитическая система – Pd(OAc)₂ : NaBAr^F : PCy₃ в мольном соотношении 1 : 5 : 2, T = 45°C, растворитель – хлороформ, концентрация мономера в реакционной смеси 1 моль/л, продолжительность реакции 24 ч)

| Мономер | Соотношение мономер : Pd | Выход, % | M _w × 10 ⁻³ | M _n × 10 ⁻³ | D |
|------------------------|--------------------------|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----|
| NBSiMe ₂ Ph | 1000 : 1 | 80 | 650 | 350 | 1.9 |
| NBSiMePh ₂ | 1000 : 1 | 80 | 570 | 210 | 2.7 |
| NBSiTS | 3000 : 1 | 85 | – | – | – |

гидросилилирования норборнадиена-2,5, оказались высокоактивны в аддитивной полимеризации, даже несмотря на наличие *эндо*-изомера в мономерах с фенильными группами (NBSiMe₂Ph и NBSiMePh₂). Это обусловлено, видимо, тем, что содержание *экзо*-изомера в них превышало

содержание *эндо*-изомера. NBSiMe₂Ph и NBSiMePh₂ были успешно вовлечены в аддитивную полимеризацию в присутствии трехкомпонентной каталитической системы на основе ацетата палладия, активированного борорганическим сокатализатором:



При условиях, аналогичных оптимизированному ранее для родственных кремнийзамещенных норборненов [20], с приемлемым выходом были получены растворимые высокомолекулярные полимеры (табл. 2). NBSiTS также оказался активным в аддитивной полимеризации в присутствии этой каталитической системы (схема 3). Только образовавшийся в результате полимер оказался нерастворимым в основных органических растворителях (хлороформ, дихлорметан, тетрагидрофуран, метанол, толуол), а в процессе полимеризации осаждался из реакционной смеси.

Строение синтезированных аддитивных полинорборненов с фенильными группами при атоме кремния было подтверждено методом спектроскопии ЯМР ¹H (рис. 2). В спектрах ЯМР отсутствуют сигналы, характерные для двойной связи, что свидетельствует о насыщенной природе основной цепи, и присутствуют сигналы, соответствующие метильной группе при атоме кремния и фенильной группе (в случае полимеров на основе NBSiMe₂Ph и NBSiMePh₂).

Физико-химические свойства синтезированных полимеров

Метатезисные и аддитивные кремнийзамещенные полинорборнены оказались рентге-

ноаморфными, стеклообразными и термически стабильными. Стеклование метатезисных полимеров осуществлялось в диапазоне температуры от 50 до 120°C и наблюдалось на кривых ДСК (рис. 3а). Для полимеров с фенильными группами при атоме кремния T_c увеличивалась при переходе от заместителя с одной фенильной группой к заместителю с двумя фенильными группами. Метатезисный полимер с *трис*-[триметилсилокси]силильными группами имеет более низкую температуру стеклования, чем полимер с дифенилсилильными группами, несмотря на больший объем заместителя (табл. 3). Видимо, это обусловлено наличием гибких фрагментов Si–O–Si, компенсирующих эффект объема заместителя. Температура стеклования аддитивных полимеров превышала температуру их разложения и не наблюдалась на кривых ДСК.

По данным ТГА, температура разложения синтезированных полинорборненов с фенильными группами при атоме кремния составляла 370–410°C при нагревании в атмосфере аргона и 310–340°C при нагревании на воздухе (табл. 3; рис. 3б, 3в). Полинорборнены с силоксановыми заместителями оказались менее термически стабильными. При нагревании на воздухе они разлагались с образованием твердого остатка (диоксида крем-

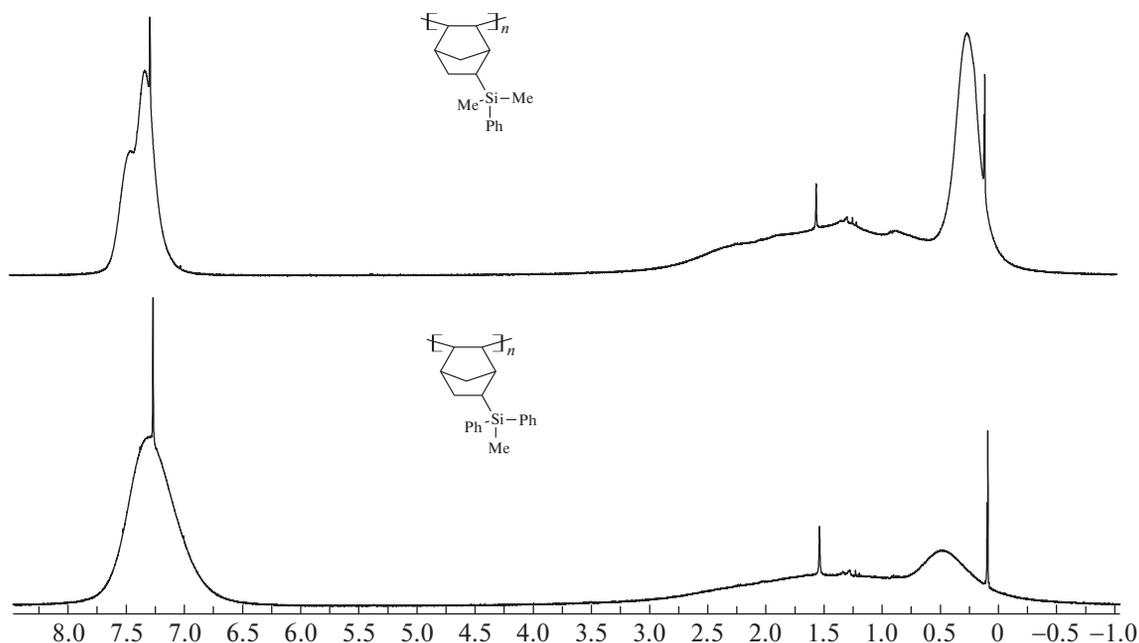


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H аддитивных полинорборненов (CDCl_3).

ния) с относительной массой 10–15% так же, как и аналогичные полимеры [20].

ВЫВОДЫ

Таким образом, одностадийный синтез кремнийзамещенных мономеров норборненового ряда, основанный на реакции гидросилилирования норборнадиена-2,5, был оптимизирован для силанов, содержащих фенольные группы при атоме кремния, и для *трис*-[триметилсилокси]силана.

Полученные мономеры успешно вовлечены в метатезисную полимеризацию, в результате чего получены растворимые высокомолекулярные полимеры. Несмотря на большой объем заместителей, эти мономеры также были вовлечены и в аддитивную полимеризацию, более чувствительную к объемным заместителям, чем метатезисную, с использованием классической каталитической системы на основе палладия. Найдены условия аддитивной полимеризации, приводящие к образованию высокомолекулярных полимеров с вы-

Таблица 3. Термические свойства синтезированных полинорборненов

| Полимер | $T_c, ^\circ\text{C}$ | Температура 5%-ной потери массы ($^\circ\text{C}$) при нагревании | | |
|---------|------------------------------------|---|------------|-----|
| | | в аргоне | на воздухе | |
| | $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{Ph}$ | 64 | 380 | 340 |
| | $R_1 = \text{Ph}, R_2 = \text{Me}$ | 104 | 370 | 340 |
| | $R_1 = R_2 = \text{OSiMe}_3$ | 82 | 410 | 290 |
| | $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{Ph}$ | — | 390 | 310 |
| | $R_1 = \text{Ph}, R_2 = \text{Me}$ | — | 390 | 340 |
| | $R_1 = R_2 = \text{OSiMe}_3$ | — | 310 | 290 |

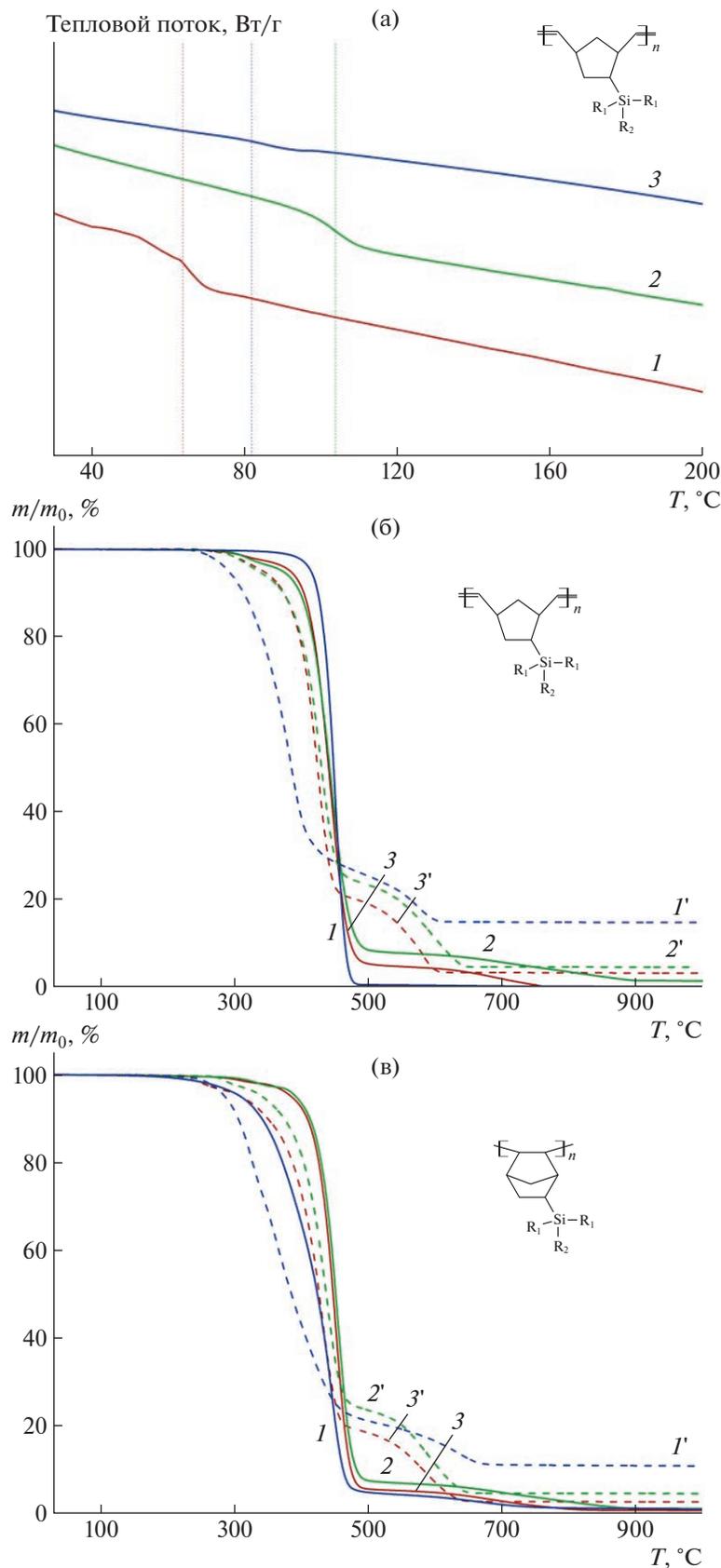


Рис. 3. Кривые ДСК (а) и ТГА (б, в) метатезисных полиборборенов (а, б) и аддитивных полиборборенов (в). а – $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{Ph}$ (1), $R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{Me}$ (2) и $R_1 = R_2 = \text{OSiMe}_3$ (3); б, в – $R_1 = R_2 = \text{OSiMe}_3$ (1, 1'), $R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{Me}$ (2, 2') и $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{Ph}$ (3, 3'), где при нагревании в атмосфере аргона (1–3) и при нагревании на воздухе (1'–3').

соким выходом. Синтезированные полимеры являются стеклообразными, термически стабильными и представляют интерес для изучения их газотранспортных свойств с целью оценки потенциала в качестве мембранных материалов для газоразделения углеводородов.

Работа выполнена в рамках госзадания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abakumov G.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K., Fedushkin I.L., Ananikov V.P., Eremin D.B., Gordeev E.G., Beletskaya I.P., Averin A.D., Bochkarev M.N., Trifonov A.A., Dzhemilev U.M., D'yakonov V.A., Egorov M.P., Vereshchagin A.N., Syroeshkin M.A., Jouikov V.V., Muzafarov A.M., Anisimov A.A., Arzumanyan A.V., Kononovich Yu.N., Temnikov M.N., Sinyashin O.G., Budnikova Yu.H., Burilov A.R., Karasik A.A., Mironov V.F., Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I., Trofimov B.A., Amosova S.V., Gusarova N.K., Potapov V.A., Shur V.B., Burlakov V.V., Bogdanov V.S., Andreev M.V.* // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 5. P. 393.
2. *Blanco I.* // Polymers. 2021. V. 13. P. 188.
3. *Grushevenko E.A., Borisov I.L., Volkov A.V.* // Pet. Chem. 2021. V. 61. № 9. P. 959.
4. *Khotimskii V.S., Filippova V.G., Bryantseva I.S., Bondar V.I., Shantarovich V.P., Yampolskii Yu.P.* // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 78. № 9. P. 1612.
5. *Kalmykov D., Balynin A., Yushkin A., Grushevenko E., Sokolov S., Malakhov A., Volkov A., Bazhenov S.* // Membranes. 2022. V. 12. № 11. P. 1160.
6. *Wang X., Wilson T.J., Alentiev D., Gringolts M., Finkelshtein E., Bermeshev M., Long B.K.* // Polym. Chem. 2021. V. 12. № 20. P. 2947.
7. *Alentiev D.A., Bermeshev M.V.* // Polym. Rev. 2022. V. 62. № 2. P. 400.
8. *Zheng X.H., Zhao J.F., Zhao T.P., Yang T., Ren X.K., Liu C.Y., Yang S., Chen E.Q.* // Macromolecules. 2018. V. 51. № 12. P. 4484.
9. *Sundell B.J., Lawrence J.A., Harrigan D.J., Vaughn J.T., Pilyugina T.S., Smith D.R.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 57. P. 51619.
10. *Vaughn J.T., Harrigan D.J., Sundell B.J., Lawrence J.A., Yang J.* // J. Membr. Sci. 2017. V. 522. P. 68.
11. *Maroon C.R., Townsend J., Gmernicki K.R., Harrigan D.J., Sundell B.J., Lawrence J.A., Mahurin S.M., Vogiatzis K.D., Long B.K.* // Macromolecules. 2019. V. 52. № 4. P. 1589.
12. *Maroon C.R., Townsend J., Higgins M.A., Harrigan D.J., Sundell B.J., Lawrence J.A., O'Brien J.T., O'Neal D., Vogiatzis K.D., Long B.K.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 595. P. 117532.
13. *Hong T., Niu Z., Hu X., Gmernicki K., Cheng S., Fan F., Johnson J.C., Hong E., Mahurin S., Jiang D.E., Long B., Mays J., Sokolov A., Saito T.* // Chem. Sus. Chem. 2015. V. 8. № 21. P. 3595.
14. *Gmernicki K.R., Hong E., Maroon C.R., Mahurin S.M., Sokolov A.P., Saito T., Long B.K.* // ACS Macro Lett. 2016. V. 5. № 7. P. 879.
15. *Bermeshev M.V., Syromolotov A.V., Gringolts M.L., Lakhtin V.G., Finkelshtein E.Sh.* // Tetrahedron Lett. 2011. V. 52. № 46. P. 6091.
16. *Guseva M.A., Alentiev D.A., Bermesheva E.V., Zamiatlatskov I.A., Bermeshev M.V.* // RSC Adv. 2019. V. 9. № 57. P. 33029.
17. *García-Loma R., Albéniz A.C.* // Asian J. Org. Chem. 2019. V. 8. № 3. P. 304.
18. *Suslov D.S., Bykov M.V., Kravchenko O.V.* // Polymer Science C. 2019. V. 61. № 1. P. 145.
19. *Sundell B.J., Lawrence J.A., Harrigan D.J., Lin S., Headrick T.P., O'Brien J.T., Penniman W.F., Sandler N.* // ACS Macro Lett. 2020. V. 9. № 9. P. 1363.
20. *Guseva M.A., Alentiev D.A., Bakhtin D.S., Borisov I.L., Borisov R.S., Volkov A.V., Finkelshtein E.Sh., Bermeshev M.V.* // J. Membr. Sci. 2021. V. 638. P. 119656.
21. *Katsumata T., Shiotsuki M., Sanda F., Masuda T.* // Polymer. 2009. V. 50. № 6. P. 1389.
22. *Gringol'ts M.L., Bermeshev M.V., Syromolotov A.V., Starannikova L.E., Filatova M.P., Makovetskii K.L., Finkel'shtein E.Sh.* // Pet. Chem. 2010. V. 50. № 5. P. 352.