

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ АДДИТИВНОГО ПОЛИНОРБОРНЕНА С ДИМЕТИЛАНТРАЦЕНОВЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ

© М. А. Зоткин¹, Д. А. Алентьев^{1,*}, Н. Н. Гаврилова², М. В. Бермешев¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

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

Поступила в Редакцию 1 декабря 2022 г.

После доработки 25 декабря 2022 г.

Принята к публикации 25 декабря 2022 г.

Синтезирован норборнен, содержащий заместитель с 9,10-дигидроантраценовым фрагментом и двумя метильными группами. Определены условия его аддитивной полимеризации, при которых высокомолекулярный продукт (M_w более $5 \cdot 10^5$) образуется с высоким выходом (более 70%). Синтезированный полимер охарактеризован методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса, рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа. Методом низкотемпературной сорбции–десорбции азота исследованы сорбционные свойства синтезированного полимера, в том числе их изменение во времени. Полимер характеризуется удельной поверхностью до $550 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, наличием микро- и мезопор и подвержен физическому старению.

Ключевые слова: полинорборнены; аддитивная полимеризация; микропористые материалы

DOI: 10.31857/S0044461822110111; EDN: GRQAVA

Разработка микро- и мезопористых полимерных материалов с большой удельной поверхностью является актуальной прикладной задачей современной химии полимеров. Такие материалы требуются для решения широкого круга технологических задач: хранения и транспортировки газов [1], создания подложек для гетерогенных катализаторов [2], стационарных фаз для хроматографических колонок [3], мембранных материалов для газоразделения, пароразделения и первапарации [4].

Полинорборнены — класс полимеров, перспективных для решения обозначенных задач, что обусловлено, во-первых, широкими возможностями для синтеза полимеров с различной структурой основных и боковых цепей, а во-вторых, сорбционными свойствами ряда замещенных полинорборненов [5]. В работе [6] обнаружено, что полинорборнены, содержащие в боковой цепи карбоциклические заместители, являются микропористыми материалами и обладают удельной поверхностью до $740 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, что сопоста-

вимо с удельной поверхностью таких полимеров, как политриметилсилилпропин, а также полимеров с внутренней микропористостью (жесткоцепные нелинейные полимеры с фрагментами спирибисиндана в основной цепи). Увеличение объема заместителя в этих полимерах приводит к росту удельной поверхности. Наиболее высокие значения удельной поверхности наблюдались в случае полимеров, содержащих в боковой цепи жесткие и объемные олигоциклические структуры: фрагменты 9,10-дигидроантрацена и его пентациклического производного [6].

Учитывая, что аддитивная полимеризация приводит к образованию полимеров с более жесткой основной цепью и соответственно большей удельной поверхностью, чем метатезисная полимеризация [5], можно заключить, что синтез полинорборненов с фрагментами 9,10-дигидроантрацена в заместителях по аддитивной схеме является наиболее перспективным направлением дизайна микропористых полимеров на основе норборненов с карбоциклическими

заместителями. Введение метильных групп в боковые заместители является одним из способов модификации полимерных структур, позволяющих тонко регулировать их свойства, такие как свободный объем, транспортные характеристики, температура стеклования [7, 8]. Поэтому интересной задачей стал синтез полинорборненов с заместителями, содержащими фрагменты 9,10-дигидроантрацена, в которых атомы водорода частично замещены на метильные группы, и исследование их сорбционных свойств.

Цель работы – синтез норборнена, содержащего заместитель с фрагментом 9,10-дигидроантрацена и двумя метильными группами, исследование его аддитивной полимеризации и изучение сорбционных свойств полученного полимера.

Экспериментальная часть

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ч.д.а., ООО «Мосреактив»), гидрохинон (ч., ООО «АО РЕАХИМ»), H_2SO_4 (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ»), КОН (ч.д.а., ООО «Русский Химик»), изопрен (99%, Merck, кат. номер I19551), этанол (ос.ч., ООО ТД «Химмед»), Al порошокобразный ПА-1 (98%, ООО «Русский Химик»), HgCl_2 (ос.ч., ООО ТД «Химмед»), четыреххлористый углерод (ч.д.а., ООО ТД «Химмед»), циклогексанол (ос.ч., ООО «Мосреактив»), ацетон (ч.д.а., ООО ТД «Химмед»), дихлорметан (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ»), 2,5-норборнадиен (98%, Merck, кат. номер 8.20918), ацетат палладия(II) (>95%, Merck, кат. номер 8.18056), тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат натрия (NaBAr^{F} , >95%, Merck, кат. номер 692360), трициклогексилфосфин (PCu_3 , >95%, Merck, кат. номер 261971) использовали без дополнительной очистки. Толуол (ос.ч., ООО ТД «Химмед») кипятили над Na (ч.д.а., ООО «Мосреактив») 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона (99.998%, ООО «Аргон»). Хлороформ (х.ч., ООО ТД «Химмед») кипятили над CaH_2 (96%, кат. номер UN 1404) 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона. Метанол (х.ч., ООО ТД «Химмед») кипятили над Mg (х.ч., ООО «Мосреактив») в течение 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона. 1,4-Бензохинон синтезировали по стандартной методике путем окисления гидрохинона дихроматом натрия с серной кислотой [9].

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker AvanceTM DRX400 при 400.1 МГц для спектров ^1H и 100.6 МГц для спектров ^{13}C с использованием дейтерохлороформа (CDCl_3 , 99.9%, стабилизированный Ag, ООО «Сольвекс») в качестве растворителя. Сигналы в спектрах ЯМР ^1H относили по остаточ-

ным протонам CDCl_3 (7.24 м. д.), в спектрах ЯМР ^{13}C — по центральному пику CDCl_3 (77.00 м. д.). Хроматомасс-спектрометрический анализ проводили на газохроматомасс-спектрометре MAT 95 XL (Finnigan) с хроматографом HP 6890+ (Agilent). Условия регистрации масс-спектров и некоторые характеристики масс-спектрометра: электронная ионизация (энергия ионизации 70 эВ), диапазон масс 20–800 а. е. м., разрешение 1000, температура источника 200°C, скорость сканирования 1 с/декада масс. Условия анализа проб с использованием газофазного хроматографа и некоторые характеристики хроматографа: капиллярная колонка 30 м × 0.25 мм с фазой DB-5 (полидиметилсилоксан, содержащий 5% фенильных групп); газ-носитель — He (чистота 99.995%, ООО «НИИ КМ»); деление потока 1:30; скорость подъема температуры 5 град·мин⁻¹ от 30 до 120°C, 10 град·мин⁻¹ от 120 до 270°C, далее выдержка при 270°C в течение 10 мин. Молекулярную массу оценивали методом гелепроникающей хроматографии на хроматографе Agilent 1260 Infinity II с тройным детектированием (светорассеяние, рефрактометрия, вискозиметрия). Колонки: PLgel MiniMIX (фаза MIXED-B, 250 × 4.6 мм, 10 мкм, Agilent) (3 шт. последовательно). Растворитель — тетрагидрофуран [чистота ВЭЖХ (>99.9%), Merck, кат. номер 270385], объем пробы 50 мкл, концентрация полимера в пробе 1 мг·мл⁻¹. Калибровку проводили по полистирольным стандартам [$M = (1 \cdot 10^3) - (1 \cdot 10^6)$, Merck, кат. номера 81402–81416]. Расчет молекулярно-массовых характеристик проводили по калибровочной зависимости, которая была линейной в диапазоне $(1 \cdot 10^3) - (1 \cdot 10^6)$. Термогравиметрический анализ выполнен на синхронном термоанализаторе TGA/DSC 1 (Mettler Toledo) в атмосфере аргона и на воздухе при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹ в интервале температур 30–1000°C. Рентгенофазовый анализ выполнен с использованием детектора ASX (Bruker) и излучения CuK_α (длина волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Расстояния между структурными фрагментами рассчитывали по уравнению Вульфа–Брэгга. Для операций в инертной атмосфере использовали перчаточный бокс LABstar (MBraun).

Исследования адсорбции–десорбции азота проводили при 77 К на анализаторе Gemini VII (Micromeritics Instruments Corporation). Образцы перед исследованиями дегазировали при температуре 100°C и давлении 25–50 мТорр в течение 10 ч. Удельную поверхность рассчитывали по уравнению Брунауэра–Эмметта–Теллера, используя для расчетов следующие диапазоны относительных давлений: 0.02–0.18 (при исследовании образца, выдержан-

ного 3 недели после осаждения) и 0.02–0.22 (при исследовании образца, выдержанного 12 недель после осаждения). Распределение мезопор и микропор по размерам оценивали с использованием методов Барретта–Джойнера–Халенды и Хорвата–Кавазое соответственно. t-Метод де Бура использовали для расчета внешней поверхности, поверхности микропор и объема микропор. Также объем микропор определяли методом Дубинина–Радушкевича.

Синтез 2,6-/2,7-диметилантрахинона. В стеклянный вкладыш автоклава поместили 24 г 1,4-бензохинона (0.22 моль), 55 г изопрена (1.3 моль), 100 мг гидрохинона и 50 мл этанола. Смесь выдерживали в герметично закрытом автоклаве при 130°C в течение 7 ч. После охлаждения до комнатной температуры полученную смесь перенесли в плоскодонную колбу емкостью 2 л с магнитной мешалкой, содержащую 1.6 л раствора КОН в этаноле (5 мас%). Смесь перемешивали при 50°C на воздухе в течение 3 ч. Осадок отфильтровывали на стеклянном крупнопористом фильтре, промывали водой и этанолом, затем очищали методом препаративной колоночной хроматографии, используя горячий толуол в качестве элюента, после чего толуол упаривали в вакууме (30 мм рт. ст.). Полученную твердую стеклообразную массу растворили в горячем этаноле и отфильтровали через слой силикагеля (диаметр частиц 63–200 мкм, Merck, кат. номер 1.07734). Фильтрат упаривали в вакууме (30 мм рт. ст.) до постоянной массы. В результате получено порошкообразное вещество желто-оранжевого цвета. Выход: 27 г (50%).

^1H ЯМР (δ , м. д., CDCl_3): 8.20–8.18 д. (2H, Ar—H), 8.09 с. (2H, Ar—H), 7.59–7.57 д. (2H, Ar—H), 2.53 с. (6H, CH_3).

Синтез 2,6-/2,7-диметилантрацена (AntMe_2). Синтез осуществляли путем восстановления 2,6-/2,7-диметилантрахинона циклогексилатом алюминия в циклогексаноле углерода по методике [10]. Выход продукта в виде бело-желтого тонкодисперсного порошка составил 45%.

^1H ЯМР (δ , м. д., CDCl_3): 8.25 с. (2H, Ar—H), 7.86 д. (2H, Ar—H), 7.71 с. (2H, Ar—H), 7.26 д. (2H, Ar—H), 2.52 с. (6H, CH_3).

Синтез 9,10-(5',6'-норборнен-2-ил)-2,6-/2,7-диметилантрацена (NBAntMe_2). В стеклянный вкладыш автоклава поместили 6.8 г 2,6-/2,7-диметилантрацена (33 ммоль), 18 г (200 ммоль) норборнадиена-2,5 и 100 мг гидрохинона. Смесь выдерживали в закрытом автоклаве при 200°C в течение 32 ч. После охлаждения до комнатной температуры полученную смесь перенесли в колбу с магнитной мешалкой, отогнали оставшийся норборнадиен-2,5 в вакууме

(0.1 мм рт. ст.). Неочищенный продукт представлял собой вязкую жидкость. Для дальнейшей очистки использовали метод препаративной колоночной хроматографии. Для этого раствор продукта в дихлорметане нанесли на силикагель (диаметр частиц 63–200 мкм, Merck, кат. номер 1.07734), после чего перенесли на колонку с силикагелем. В качестве элюента использовали циклогексан. Ход разделения контролировали с использованием тонкослойной хроматографии [пластины TLC Silica gel 60 с алюминиевой подложкой (Merck, кат. номер 1.05553)]. Фракцию с $R_f = 0.3$ упаривали в вакууме (30, затем 0.1 мм рт. ст.). В результате получен продукт в виде вязкой маслянистой жидкости. Выход: 6.2 г (63%).

^1H ЯМР (δ , м. д., CDCl_3): 7.10–7.01 м. (4H, Ar—H), 6.90–6.81 м. (2H, Ar—H), 6.12 с. (2H, —CH=CH—), 4.04 м. (2H), 2.45 уш.с. (2H), 2.29–2.27 с. (6H, CH_3), 2.01 уш.с. (2H), 0.72–0.70 д. (1H), –0.06–(–0.08) д. (1H).

^{13}C ЯМР (δ , м. д., CDCl_3): 145.69, 143.04–142.29, 139.72, 138.27, 135.09–134.44, 128.70–127.89, 125.98–125.13, 123.86, 122.61, 49.00, 47.95–47.10, 44.15, 40.24, 20.87, 17.85.

Масс-спектр, m/z : 298 [NBAntMe_2 ($\text{C}_{23}\text{H}_{22}^+$) — молекулярный ион, относительная интенсивность 30%], 206 [AntMe_2 ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}^+$), относительная интенсивность 100%].

Аддитивная полимеризация NBAntMe_2 . Процедура описана на примере полимеризации NBAntMe_2 при мольном соотношении $\text{NBAntMe}_2/\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{NaBAg}^{\text{F}}$ (тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат натрия)/ PCu_3 (трициклогексилфосфин), равном 1000/1/5/2 и концентрации мономера в реакционной смеси, равной 1.1 М. Другие эксперименты проводили аналогично, варьируя мольное соотношение участников реакции. Полимеризацию осуществляли в атмосфере аргона с использованием перчаточного бокса. В виалу объемом 8 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещали 2.5 г раствора NBAntMe_2 в толуоле (43 мас%), содержащего 1.1 г (3.7 ммоль) мономера, и добавляли 1.0 мл абсолютного хлороформа. Каталитическую смесь готовили непосредственно перед использованием. Для этого в виалу помещали 2.0 мг (9.0 мкмоль) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 40 мг (45 мкмоль) NaBAg^{F} и 5.0 мг (18 мкмоль) PCu_3 , после чего растворяли в 1.0 мл абсолютного хлороформа. Для полного растворения NaBAg^{F} в смесь добавляли несколько капель абсолютного метанола. Полимеризацию инициировали путем добавления 0.41 мл (3.7 мкмоль Pd) раствора каталитической смеси в виалу с мономером при перемешивании. Перемешивание продолжали в течение 4 ч при температуре 45°C. Полимер выделяли путем осаждения реакционной смеси в метанол, трех-

кратного промывания метанолом и сушки в вакууме. Затем полимер дважды переосаждали из раствора толуола в метанол и сушили в вакууме при 60°C до постоянной массы. Выход: 0.80 г (73%). $M_w = 1.1 \cdot 10^6$, $M_w/M_n = 3.6$.

ЯМР ^1H (δ , м. д., CDCl_3): 8.32–5.91 м. (6H, Ar—H), 5.62–(–0.45) м. (16H).

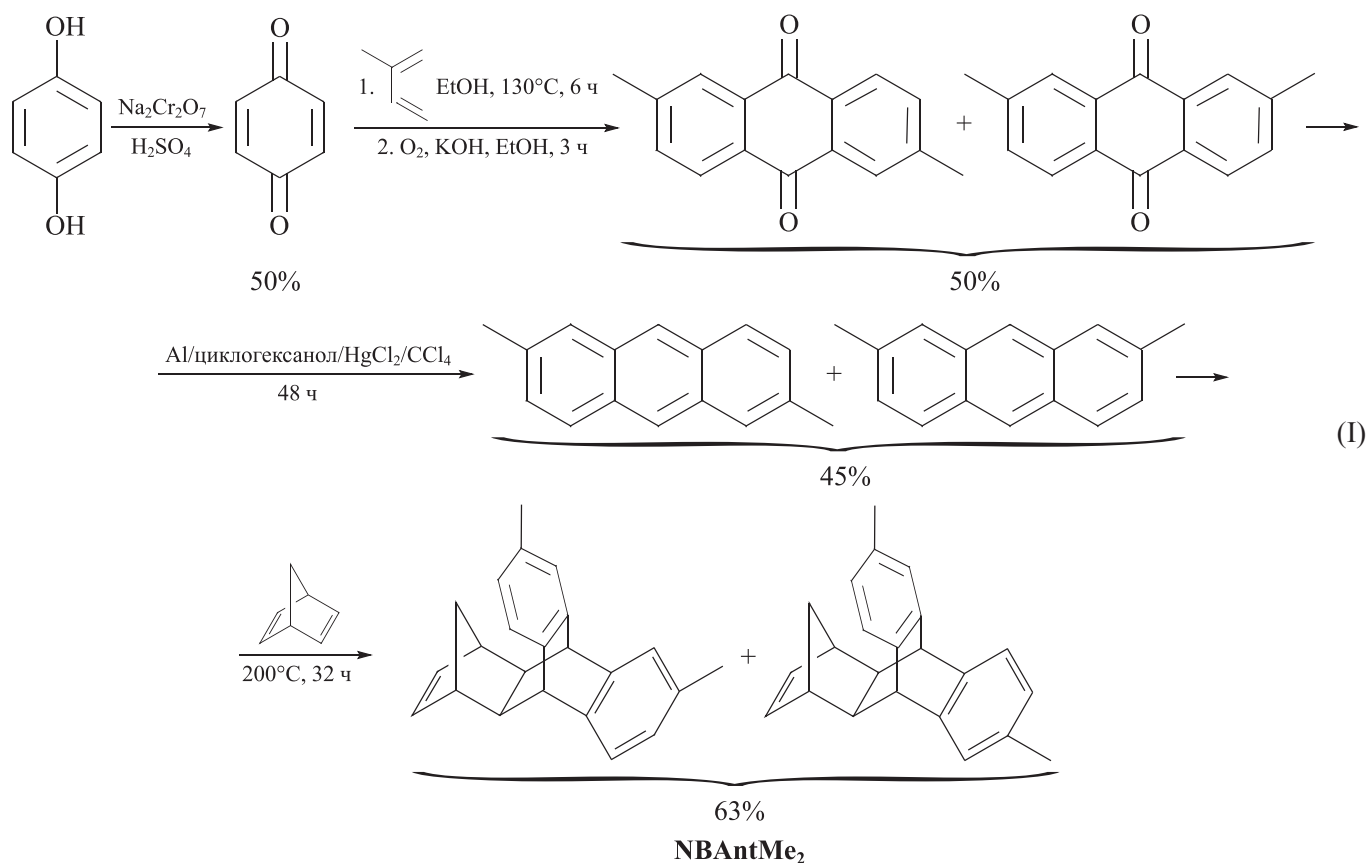
ЯМР ^{13}C (δ , м. д., CDCl_3): 143.0–140.5, 136.5–133.5, 128.1–121.0, 62.1–37.2, 22.7–19.8.

Обсуждение результатов

Для синтеза мономера, норборнена с 9,10-дигидроантраценовым фрагментом и двумя метильными группами (NBAntMe₂), был применен подход, разработанный ранее для синтеза аналогичных мономеров: норборнена с незамещенным 9,10-дигидроантраценовым фрагментом и норборнена с пентациклическим фрагментом [11]. Подход основан на реакции Дильса–Альдера между норборнадиеном-2,5, выступающим в роли диенофила, и производным антрацена, выступающего в роли диена. В этой реакции присоединение антрацена происходит по положениям 9 и 10, что переводит молекулу от 14-электронной ароматической системы к двум 6-электронным. Важной особенностью этой реакции является образование исключительно *экзо*-изомера замещенного норборне-

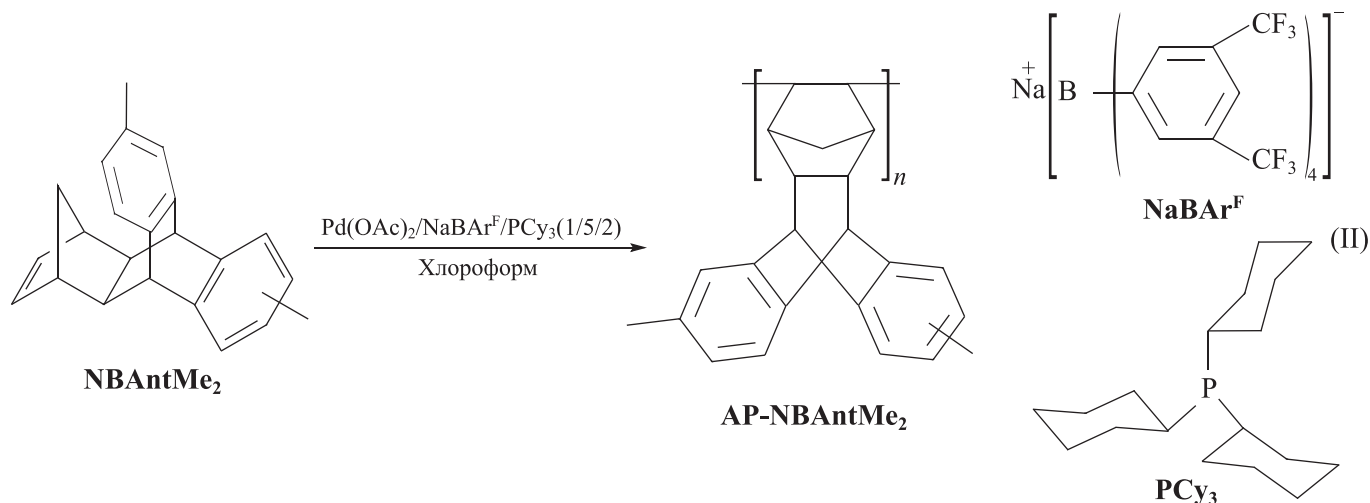
на, что, по-видимому, обусловлено большим объемом заместителя, образующегося из антрацена.

Диметилантрацен, исходное соединение для синтеза мономера, был синтезирован в две стадии из бензохинона (I). Первая стадия — реакция Дильса–Альдера между бензохиноном и изопреном, приводящая к образованию промежуточного продукта, диметилтрицикло[8.4.0.0^{3,8}]тетрадекадиен-5,12-диона-2,9 в виде смеси двух изомеров, различающихся взаимным расположением метильных групп, и последующая окислительная ароматизация полученного промежуточного продукта с образованием диметилантрахинона также в виде смеси двух изомеров с метильными группами в положениях 2,6 и 2,7. По данным ЯМР-спектроскопии (Дополнительные материалы, рис. 1), молярное соотношение изомеров составляло 1/1. Вторая стадия — восстановление 2,6-/2,7-диметилантрахинона с образованием 2,6-/2,7-диметилантрацена в виде двух изомеров с молярным соотношением 1/1 (Дополнительные материалы, рис. 2). Синтезированный диметилантрацен был вовлечен в реакцию Дильса–Альдера с норборнадиеном-2,5, в результате чего был получен целевой мономер в виде смеси двух изомеров в молярном соотношении 1/1 (Дополнительные материалы, рис. 3, 4), различающихся взаимным расположением метильных групп (I).



NBAntMe₂ проявил высокую активность в аддитивной полимеризации в присутствии трехкомпонентной каталитической системы на основе ацетата палладия, борорганического сокатализатора (NaBAr^F) и трициклогексилфосфина (II). Эта каталитическая система обеспечивала образование растворимого полимера, характеризующегося высокой молекулярной массой, с выходом более 60% (табл. 1). Путем варьирования условий полимеризации было установлено, что оптимальное молярное соотношение мономер/

катализатор составляет 1000/1, а температура реакции — 45°C. При этих условиях образуются полимеры с достаточно высокой молекулярной массой. Проведение полимеризации при комнатной температуре приводило к образованию полимера с низкой молекулярной массой даже при большом времени реакции. Увеличение соотношения мономер/катализатор не приводило к увеличению молекулярной массы образующихся полимеров.



Строение синтезированного полимера подтверждено методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ¹H и ¹³C. В спектрах присутствуют сигналы, характерные для ароматических фрагментов (6–8 м. д. для спектров ¹H и 120–150 м. д. для спектров ¹³C), и отсутствуют сигналы, характерные для двойных связей (Дополнительные материалы, рис. 5, 6).

По данным рентгенофазового анализа, синтезированный полимер является рентгеноаморфным. Его дифрактограмма представлена двумя широкими пиками при 5°–7° и 10°–20° (рис. 1), характерными для ад-

дитивных полинорборненов [12]. Максимум первого пика расположен при 5.3°, что соответствует расстоянию 16.6 Å, предположительно, между сегментами. Максимум второго пика расположен при 14.8°, что соответствует расстоянию 6.0 Å, предположительно, между структурными фрагментами, расположенными в пределах одного сегмента.

По данным термогравиметрического анализа, температура разложения синтезированного полинорборнена (температура, соответствующая потере 5% массы) при нагревании как в атмосфере аргона, так и на воздухе составляла 310 °C (рис. 2). В атмосфере

Таблица 1

Условия аддитивной полимеризации 9,10-(5',6'-норборнен-2-ил)-2,6/2,7-диметилантрацена (NBAntMe₂) и характеристики полимеров

Молярное отношение мономер/Pd	Концентрация мономера в реакционной смеси, М	Температура, °С	Время, ч	Выход, %	$M_w \cdot 10^{-3}$ продукта реакции	M_w/M_n продукта реакции
1000	1.0	45	1.5	65	510	2.7
1000	1.0	25	22	65	260	2.1
2000	1.1	45	3	89	360	1.8
3000	1.1	45	3	73	380	1.9

Примечание. Условия полимеризации: растворитель — хлороформ, каталитическая система Pd(OAc)₂/тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат натрия/трициклогексилфосфин в молярном соотношении 1/5/2.

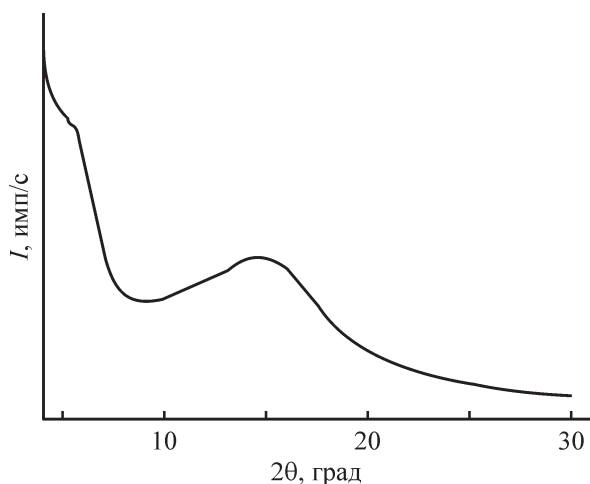


Рис. 1. Дифрактограмма аддитивного поли(9,10-(5',6'-норборнен-2-ил)-2,6/2,7-диметилантрацена) (AP-NBAntMe₂).

аргона полимер разлагается без остатка, тогда как при нагревании полимера на воздухе образуется твердый остаток, составляющий 5–6% от исходной массы образца полимера, что свидетельствует об окислении полимера на воздухе при нагревании.

Структурные параметры образцов AP-NBAntMe₂ определяли методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Были исследованы два образца полимера, различающиеся длительностью выдерживания после его осаждения и высушивания: 3 и 12 недель. Форма изотерм адсорбции–десорбции азота (рис. 3) позволяет их отнести к типу IV по классификации Брунауэра, который характеризуется протеканием полимолекулярной адсорбции с последующей капиллярной конденсацией в мезопорах.

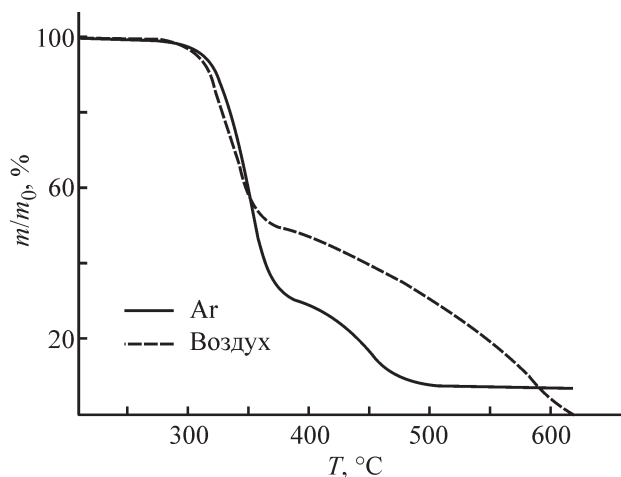


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа аддитивного поли(9,10-(5',6'-норборнен-2-ил)-2,6/2,7-диметилантрацена) (AP-NBAntMe₂).

Форма петель гистерезиса относится типу H3, что соответствует щелевой форме мезопор. На начальных участках изотермы (при p/p_0 менее 0.1) наблюдаются резкие скачки величины адсорбции, что свидетельствует о наличии развитых микропор в образцах. Из распределений мезо- и микропор по размерам (рис. 4) следует, что в исследованных образцах преобладают мезопоры диаметром менее 10 нм и микропоры диаметром менее 1.2 нм.

Основные характеристики пористой структуры (удельная поверхность, удельный объем микро- и мезопор и т. д.) были рассчитаны из изотерм адсорбции–десорбции с использованием различных методов (табл. 2). Образец AP-NBAntMe₂, выдержанный 3 недели после осаждения полимера, характеризуется удельной поверхностью $550 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, что сопоставимо с удельной поверхностью аддитивных полинорборненов с триметилсилильными группами [13] и термически-перегруппированных полимеров [14]. Суммарный удельный объем пор этого образца составляет $0.48 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. В зависимости от методов расчета объем микропор варьируется от 0.10 до $0.22 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, а объем мезопор — от 0.14 до $0.26 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Это означает, что вклад микро- и мезопор в пористую структуру этого образца полимера сопоставим. Таким образом, аддитивный полинорборнен с диметилантраценовым заместителем может использоваться как в технологических областях, где требуются микропористые материалы, таких как, например, хранение и транспортировка газов, так и в областях, где требуются мезопористые материалы, таких как гетерогенный катализ.

Образец AP-NBAntMe₂, выдержанный 12 недель после осаждения полимера, характеризуется в 1.5–

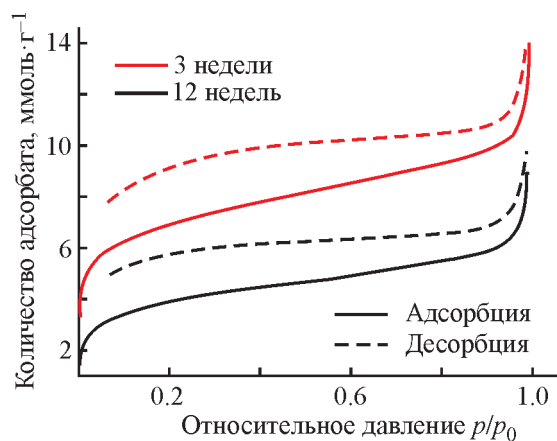


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота аддитивного поли(9,10-(5',6'-норборнен-2-ил)-2,6/2,7-диметилантрацена) (AP-NBAntMe₂), полученные через 3 и 12 недель после осаждения и высушивания полимера.

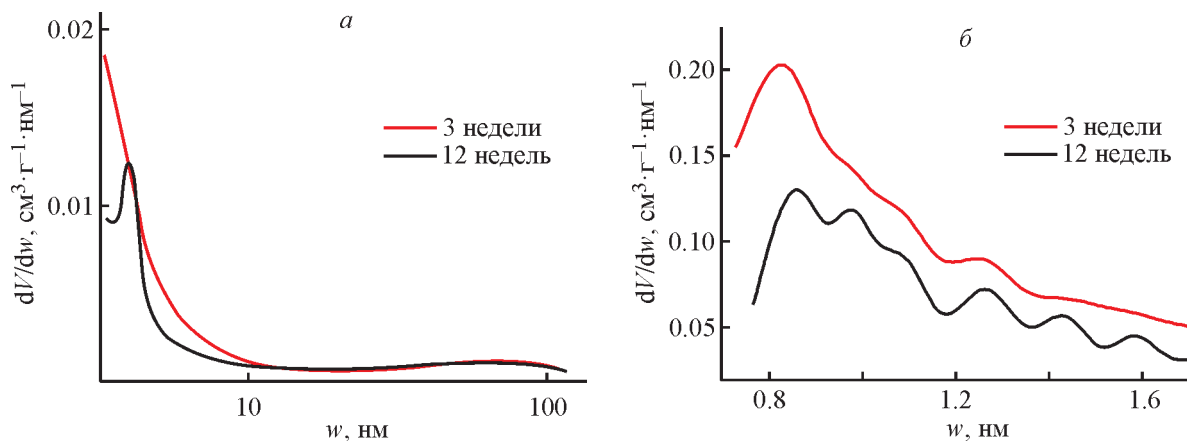


Рис. 4. Распределения мезопор (а) и микропор (б) по размерам, рассчитанные методами Барретта–Джойнера–Халенды и Хорвата–Кавасое соответственно, в образцах полимера аддитивного поли(9,10-(5',6'-норборнен-2-ил)-2,6/2,7-диметилантрацена) (AP-NBAntMe₂), выдержанных 3 и 12 недель после осаждения и высушивания.

Таблица 2

Сорбционные характеристики аддитивного поли(9,10-(5',6'-норборнен-2-ил)-2,6/2,7-диметилантрацена)

Длительность выдерживания после осаждения, недели	Суммарный удельный объем пор, см ³ ·г ⁻¹	Удельная поверхность по уравнению Брунауэра–Эмметта–Теллера, м ² ·г ⁻¹	Данные по t-методу де Бура			Удельный объем микропор по методу Дубинина–Радушкевича, см ³ ·г ⁻¹	Удельный объем мезопор по методу Барретта–Джойнера–Халенды, см ³ ·г ⁻¹	
			удельная внешняя поверхность, м ² ·г ⁻¹	удельная поверхность микропор, м ² ·г ⁻¹	удельный объем микропор, см ³ ·г ⁻¹		адсорбция	десорбция
3	0.48	550	320	230	0.10	0.22	0.26	0.14
12	0.30	305	210	95	0.04	0.13	0.13	0.14

Примечание. Суммарный объем пор определен при максимальном значении относительного давления ($p/p_0 = 0.995$).

2 раза меньшей удельной поверхностью и объемом пор по сравнению с образцом, исследованным через 3 недели после осаждения. Это можно объяснить старением полимера, обусловленным релаксацией свободного объема. Интересно отметить, что старение более существенно влияет на микропоры, чем на мезопоры: согласно t-методу де Бура удельная поверхность и удельный объем микропор снижаются в течение 9 недель в 2.5 раза, тогда как удельный объем мезопор, рассчитанный из изотермы десорбции методом Барретта–Джойнера–Халенды, практически не меняется. На кривой распределения мезопор по размерам (рис. 4, а) также по мере старения полимера наблюдается более существенное снижение количества мезопор меньшего размера по сравнению с более крупными мезопорами, в результате чего на кривой появляется максимум при 4 нм. По-видимому, это связано с увеличением скорости релаксации пор при уменьшении их размера.

Выводы

Норборнен, содержащий 9,10-дигидроантраценовый заместитель с двумя метильными группами, способен полимеризоваться по аддитивной схеме, при этом с высоким выходом образуется рентгено-аморфный, стеклообразный и термически стабильный высокомолекулярный продукт. Наличие в боковой цепи объемного и жесткого заместителя препятствует плотной упаковке полимерных цепей и приводит к формированию микро- и мезопор в структуре, за счет чего полимер характеризуется большой удельной поверхностью ($S_{БЭТ} = 550 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), сопоставимой с удельной поверхностью кремнийзамещенных аддитивных полинорборненов и термически-перегруппированных полимеров. Исследованный полимер подвергается физическому старению, что отражается на его сорбционных свойствах: удельная поверхность полимера снижается в 1.5–2.5 раза в течение 9 недель.

Таким образом, введение в боковую цепь аддитивного полинорборнена диметилантраценовых фрагментов является эффективным подходом к получению микропористых полимеров с развитой внутренней поверхностью и высокими температурами стеклования.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 22-79-10054.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Зоткин Максим Александрович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8034-9952>

Алентьев Дмитрий Александрович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5010-6044>

Гаврилова Наталья Николаевна д.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9733-7130>

Бермешев Максим Владимирович, д.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3333-4384>

Список литературы

- [1] *Morris R. E., Wheatley P. S.* Gas storage in nanoporous materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 4966–4981. <https://doi.org/10.1002/anie.200703934>
- [2] *Zhang Y., Riduan S. N.* Functional porous organic polymers for heterogeneous catalysis // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 2083–2094. <https://doi.org/10.1039/c1cs15227k>
- [3] *Wu Y., Zhang N., Luo K., Liu Y., Bai Z., Tang S.* Recent advances of innovative and high-efficiency stationary phases for chromatographic separations // *Trends Anal. Chem.* 2022. V. 153. P. 116647. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116647>.
- [4] *Lee W. H., Seong J. G., Hu X., Lee Y. M.* Recent progress in microporous polymers from thermally rearranged polymers and polymers of intrinsic microporosity for membrane gas separation: Pushing performance limits and revisiting trade-off lines // *J. Polym. Sci.* 2020. V. 58. P. 2450–2466. <https://doi.org/10.1002/pol.20200110>
- [5] *Alentiev D. A., Bermeshev M. V.* Design and synthesis of porous organic polymeric materials from norbornene derivatives // *Polym. Rev.* 2022. V. 62. P. 400–437. <https://doi.org/10.1080/15583724.2021.1933026>
- [6] *Zotkin M. A., Alentiev D. A., Shorunov S. V., Sokolov S. E., Gavrilova N. N., Bermeshev M. V.* Microporous polynorbornenes bearing carbocyclic substituents: Structure-property study // *Polymer.* 2023. V. 269. P. 125732. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125732>
- [7] *Tanaka K., Okano M., Toshino H., Kita H., Okamoto K.-I.* Effect of methyl substituents on permeability and permselectivity of gases in polyimides prepared from methyl-substituted phenylenediamines // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1992. V. 30. P. 907–914. <https://doi.org/10.1002/polb.1992.090300813>
- [8] *Tian M., Rochat S., Fawcett H., Burrows A. D., Bowen C. R., Mays T. J.* Chemical modification of the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 for enhanced hydrogen storage // *Adsorption.* 2020. V. 26. P. 1083–1091. <https://doi.org/10.1007/s10450-020-00239-y>
- [9] *Vliet E. B.* Quinone // *Org. Synth.* 1922. V. 2. P. 85. <https://doi.org/10.15227/orgsyn.002.0085>
- [10] *Yang W. J., Kim D. Y., Jeong M.-Y., Kim H. M., Jeon S.-J., Rae B.* 2,6-Bis(styryl)anthracene derivatives with large two-photon cross-sections // *Chem. Commun.* 2003. P. 2618–2619. <https://doi.org/10.1039/B309124D>
- [11] *Cui J., Yang J.-X., Pan L., Li Y.-S.* Synthesis of novel cyclic olefin polymer with high glass transition temperature via ring-opening metathesis polymerization // *Macromol. Chem. Phys.* 2016. V. 217. P. 2708–2716. <https://doi.org/10.1002/macp.201600405>
- [12] *Wilks B., Rezac M.* Impact of average free-volume element size on transport in stereoisomers of polynorbornene. II. Impact of temperature on solubility // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2003. V. 41. P. 1939–1946. <https://doi.org/10.1002/polb.10563>
- [13] *Чапала П. П., Бермешев М. В., Гаврилова Н. Н.* Микропористая структура высокопроницаемых аддитивных кремнийсодержащих политрициклононенов // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2017. Т. 59. С. 95–100. <https://doi.org/10.7868/S2308112017010035> [*Chapala P. P., Bermeshev M. V., Gavrilova N. N.* Microporous structure of highly permeable additive silicon-containing polytricyclononenes // *Polym. Sci. Ser. A.* 2017. V. 59. P. 143–148. <https://doi.org/10.1134/S0965545X17010035>].
- [14] *Park H. B., Jung C. H., Lee Y. M., Hill A. J., Pas S. J., Mudie S. T., Van Wagner E., Freeman B. D., Cookson D. J.* Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions // *Science.* 2007. V. 318. P. 254–258. <https://doi.org/10.1126/science.1146744>