

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИЦИКЛОНОНЕНОВ С ТРИАЛКОКСИСИЛИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ДЛИННЫЕ АЛКИЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

© Д. А. Алентьев, Л. Э. Старанникова, М. В. Бермешев

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 16 декабря 2022 г.
После доработки 20 января 2023 г.
Принята к публикации 2 февраля 2023 г.

Изучена метатезисная полимеризация трициклононенов, содержащих три(н-алкокси)силильные заместители с длинными н-алкильными фрагментами (от шести до десяти атомов углерода) и аддитивная полимеризация три(н-децилокси)силитрициклононена. Найдены условия полимеризации, позволяющие синтезировать высокомолекулярные продукты (M_w более $5 \cdot 10^5$) с приемлемыми выходами (75–90%). Полученные полимеры охарактеризованы методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса, рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа. Исследованы газотранспортные свойства полимера на основе три(н-децилокси)силитрициклононена, полученного путем метатезисной полимеризации. Показано, что данный полимер характеризуется высокой селективностью разделения по паре газов н-бутан/метан (44).

Ключевые слова: метатезисная полимеризация; аддитивная полимеризация; полинорборнены; разделение углеводородов

DOI: 10.31857/S0044461822090079; EDN: PSJAPV

Разработка полимерных мембран для разделения углеводородов является важной задачей современной химии полимеров и мембранной технологии, поскольку такие мембраны позволяют выделять ценные компоненты из природного и попутного нефтяного газа [1]. Одним из требований к таким мембранам является селективность разделения газообразных углеводородов, контролируемая растворимостью, т. е. увеличение проницаемости алканов в ряду C_1 – C_4 с увеличением их длины. Этой особенностью могут обладать как полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии (например, полисилоксаны [2]), так и высокопроницаемые стеклообразные полимеры (например, полиацетилены [3], жесткоцепные нелинейные полимеры с фрагментами спиробисиндана в основной цепи [4] и др.).

Преимуществами стеклообразных полимеров являются хорошие механические свойства и высокая селективность газоразделения, однако у них есть существенный недостаток: подверженность старе-

нию [5]. В то же время в высокоэластическом состоянии полимеры, как правило, имеют стабильные во времени газотранспортные характеристики. Поэтому интересной задачей становится разработка материалов, которые сочетают в себе преимущества стеклообразного и высокоэластического состояний полимера. Одним из примеров полимеров, которые потенциально могут обладать этой особенностью, являются полинорборнены (в том числе и политрициклононены) с фрагментами Si—O—C в заместителях. Такие полимеры, с одной стороны, являются жесткоцепными, а с другой — содержат в боковой цепи гибкие и подвижные фрагменты, которые в свою очередь могут образовывать домены, по характеристикам близкие к полимерам в высокоэластическом состоянии [6].

В серии недавних работ было показано, что полинорборнены с три(н-алкокси)силильными группами в боковой цепи характеризуются рядом перспективных газотранспортных свойств [7–10]. Во-первых, это

высокая селективность разделения углеводородов, контролируемая растворимостью (до 50 по паре газов н-бутан/метан) [7, 8]. Вторая особенность этих полимеров — сочетание высокой проницаемости по CO_2 с высокой селективностью разделения CO_2/N_2 , в результате чего характеристики этих полимеров располагаются вблизи, а в ряде случаев и выше верхней границы на диаграмме Робсона по паре газов CO_2/N_2 [7, 9, 10]. Еще одним преимуществом рассматриваемого ряда полимеров является то, что они не характеризуются большим свободным объемом, вследствие чего их газотранспортные свойства стабильны во времени [7]. Эти особенности дают возможность рассматривать полиноборнены с три(н-алкокси)силильными группами как потенциальные мембранные материалы для извлечения ценных фракций C_2+ из природного или попутного нефтяного газа, выделения CO_2 из промышленных газовых потоков.

Одной из важнейших взаимосвязей между строением этих полимеров и их газотранспортными свойствами является влияние длины алкильных фрагментов в три(н-алкокси)силильных заместителях на селективность разделения углеводородов. На примере политрициклононенов, содержащих в заместителях алкильные фрагменты длиной от одного до четырех атомов углерода, было показано, что селективность разделения н-бутан/метан хотя и имеет тенденцию к увеличению при переходе к более длинным алкильным фрагментам, неоднозначно зависит от длины заместителей [7]. На примере поли(н-алкилнорборненов) и поли(н-алкилметилсилоксанов) было выявлено, что введение в боковые цепи полимеров длинных алкильных фрагментов (вплоть до четырнадцати атомов углерода) действительно приводит к образованию полимерных структур с управляемой селективностью разделения углеводородов [11, 12]. Поэтому представлялось интересным синтезировать и политрициклононены с алкильными фрагментами в заместителях длиной более четырех атомов углерода и исследовать их свойства.

Цель работы — синтез и исследование политрициклононенов с три(н-алкокси)силильными заместителями, содержащими н-алкильные фрагменты длиной шесть, восемь и десять атомов углерода, — потенциальных материалов для разделения газообразных углеводородов.

Экспериментальная часть

Мономеры (TCNSiONex — три(н-гексилокси)-силилтрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ен, TCNSiOOct — три(н-октилокси)силилтрицикло[4.2.1.0^{2,5}]

нон-7-ен и TCNSiODec — три(н-децилокси)силилтрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ен) синтезировали по разработанной ранее методике [7]. Метатезисную и аддитивную полимеризацию проводили в атмосфере аргона с использованием перчаточного бокса LABstar (MBraun).

Катализатор Граббса первого поколения (97%, Merck, кат. номер 279726), винилэтиловый эфир (99%, стабилизированный 0.1% KOH, Merck, кат. номер 422177), гексен-1 (97%, Merck, кат. номер 230545), ингибитор окисления (2,2'-метиленбис(6-*трет*-бутил-4-метилфенол), >95%, Merck, кат. номер 413135), ацетат палладия (>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) и диметилдинеодеканоат олова (>95%, Merck, кат. номер CDS010565) были использованы без дополнительной очистки.

Толуол (ос.ч., ООО ТД «Химмед») кипятили над Na (ч.д.а., ООО «Мосреактив») 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона. Хлороформ (х.ч., ООО ТД «Химмед») и дейтерохлороформ (99.9%, стабилизированный Ag, ООО «Сольвекс») кипятили над CaH_2 (96%, кат. номер UN 1404) 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона (99.998%, ООО «Аргон»). Метанол (х.ч., ООО ТД «Химмед») кипятили над магнием (х.ч., ООО «Мосреактив») в течение 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance™ DRX400 при 400.1 МГц для спектров ^1H , 100.6 МГц для спектров ^{13}C и 79.5 МГц для спектров ^{29}Si с использованием абсолютного дейтерохлороформа (CDCl_3) в качестве растворителя. Сигналы в спектрах ^1H относили по остаточным протонам в CDCl_3 (7.24 м. д.), в спектрах ^{13}C — по центральному пику CDCl_3 (77.00 м. д.), в спектрах ^{29}Si — по внутренним настройкам прибора. Молекулярную массу оценивали методом гелепроникающей хроматографии на хроматографе Agilent 1260 Infinity II (Agilent) 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 $1 \cdot 10^3$ – $1 \cdot 10^6$. Калориметрические измерения выпол-

няли на дифференциальном сканирующем калориметре TA-4000 (Mettler Toledo) с ячейкой DSC-30 при скорости нагрева 20 град·мин⁻¹ в атмосфере аргона. Термогравиметрический анализ был выполнен на синхронном термоанализаторе TGA/DSC 1 (Mettler Toledo) в атмосфере аргона и на воздухе при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹ в диапазоне температур 30–1000°C. Рентгенофазовый анализ был выполнен с использованием детектора ASX (Bruker) и излучения CuK_α (длина волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

Метатезисная полимеризация — общая методика. Мономер и гексен-1 (при полимеризации TCNSiOHex) растворяли в абсолютном хлороформе в круглодонной стеклянной колбе с магнитной мешалкой. Полимеризацию инициировали добавлением свежеприготовленного раствора катализатора Граббса первого поколения ($3.00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) в абсолютном хлороформе. Полимеризацию проводили при перемешивании при 25°C до прекращения заметного увеличения вязкости (через 2.5–4.5 ч). Каждый раз, когда реакционная смесь становилась настолько вязкой, что ее перемешивание затруднялось, ее разбавляли абсолютным хлороформом. Полимеризацию останавливали добавлением винилэтилового эфира с последующим перемешиванием в течение 10 мин. Затем полимер осаждали путем добавления к реакционной смеси 150–200 мл абсолютного метанола при перемешивании. Образовавшийся полимер промывали несколькими порциями абсолютного метанола и сушили в вакууме. Затем полимер дважды пересаждали из раствора абсолютного толуола в абсолютный метанол по описанной выше методике и сушили в вакууме при 40°C до постоянной массы.

Метатезисная полимеризация TCNSiOHex. Пример приведен для полимеризации при молярном соотношении мономер/гексен-1/катализатор, равном 1000/20/1, и исходной концентрации мономера $6.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Эксперименты при других условиях были проведены аналогично. Для приготовления исходного раствора использовали 1.49 г мономера (TCNSiOHex, 3.31 ммоль), 5.5 мл раствора гексена-1 в абсолютном хлороформе ($6.6 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль}$, $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) и 47 мл абсолютного хлороформа. Объем раствора катализатора составлял 1.10 мл ($3.31 \cdot 10^{-3} \text{ ммоль}$). Реакционную смесь при полимеризации не разбавляли. Общее время реакции составило 24 ч. Выход полимера MPTCNSiOHex: 0.88 г (59%). $M_w = 1.8 \cdot 10^5$, $M_w/M_n = 3.4$.

¹H ЯМР (CDCl₃): 5.46–4.97 (м., 2H, —HC=CH—), 3.76–3.60 (м., 6H, O—CH₂—(CH₂)₄—CH₃), 3.05–2.71 (м., 0.8H), 2.65–2.16 (м., 4.2H), 2.14–1.68 (м., 2H), 1.63–1.02 (м., 26H), 0.95–0.74 (т., 9H, O—(CH₂)₄—CH₃).

¹³C ЯМР (CDCl₃): 134.03–130.67 (м., —HC=CH—), 62.88 (м., O—CH₂—(CH₂)₄—CH₃), 54.25–50.79 (м.), 49.44–42.39 (м.), 32.62, 31.67, 25.46, 22.69 (м., O—CH₂—(CH₂)₄—CH₃), 28.63–25.05 (м.), 23.37–19.01 (м.), 18.79–17.56 (м.), 14.06 (м., O—CH₂—(CH₂)₄—CH₃).

Метатезисная полимеризация TCNSiOOct. Пример приведен для полимеризации при молярном соотношении мономер/катализатор, равном 3000/1, и исходной концентрации мономера $1.0 \cdot 10^{-1} \text{ M}$. Эксперименты при других условиях были проведены аналогично. Для приготовления исходного раствора использовали 1.52 г мономера (TCNSiOOct, 2.84 ммоль) и 26 мл абсолютного хлороформа. Объем раствора катализатора составлял $3.12 \cdot 10^{-1} \text{ мл}$ ($9.35 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль}$). Реакционную смесь разбавили 20 мл абсолютного хлороформа через 1 ч после начала реакции. Общее время реакции составило 4.5 ч. Выход полимера MPTCNSiOOct: 1.04 г (68%). $M_w = 2.0 \cdot 10^6$, $M_w/M_n = 5.3$.

¹H ЯМР (CDCl₃): 5.51–4.93 (м., 2H, —HC=CH—), 3.89–3.48 (м., 6H, O—CH₂—(CH₂)₆—CH₃), 3.09–2.72 (м., 0.8H), 2.67–2.16 (м., 4.2H), 2.13–1.05 (м., 40H), 1.04–0.68 (т., 9H, O—(CH₂)₆—CH₃).

¹³C ЯМР (CDCl₃): 134.70–130.74 (м., —HC=CH—), 62.86 (м., O—CH₂—(CH₂)₆—CH₃), 54.02–50.48 (м.), 49.09–42.45 (м.), 32.66, 31.90, 29.39, 25.80, 22.69 (м., O—CH₂—(CH₂)₆—CH₃), 23.59–19.20 (м.), 18.77–17.48 (м.), 14.11 (м., O—CH₂—(CH₂)₆—CH₃).

Метатезисная полимеризация TCNSiODec. Пример приведен для полимеризации при молярном соотношении мономер/катализатор, равном 5000/1, и исходной концентрации мономера $1.8 \cdot 10^{-1} \text{ M}$. Эксперименты при других условиях были проведены аналогично. Для приготовления исходного раствора использовали 1.55 г мономера (TCNSiODec, 2.50 ммоль) и 12 мл абсолютного хлороформа. Объем раствора катализатора составлял $1.67 \cdot 10^{-1} \text{ мл}$ ($5.01 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль}$). Реакционную смесь разбавляли 10 мл абсолютного хлороформа 4 раза (через 20 мин, 40 мин, 1 ч и 2 ч после начала реакции). Общее время реакции составило 2.5 ч. Выход полимера MPTCNSiODec: 1.24 г (80%). $M_w = 1.0 \cdot 10^6$, $M_w/M_n = 1.8$.

¹H ЯМР (CDCl₃): 5.45–4.97 (м., 2H, —HC=CH—), 3.70–3.63 (м., 6H, O—CH₂—(CH₂)₈—CH₃), 3.06–2.71 (м., 0.6H), 2.64–2.15 (м., 4.4H), 2.10–1.67 (м., 2H), 1.64–0.98 (м., 50H), 0.88–0.85 (т., 9H, O—(CH₂)₉—CH₃).

¹³C ЯМР (CDCl₃): 134.04–130.62 (м., —HC=CH—), 63.55–62.22 (м., O—CH₂—(CH₂)₈—CH₃), 54.04–50.73 (м.), 48.85–43.10 (м.), 32.68, 31.96, 29.91–29.29, 25.82, 22.71 (м., O—CH₂—(CH₂)₈—CH₃), 23.31–19.10 (м.), 18.59–17.42 (м.), 14.13 (м., O—CH₂—(CH₂)₈—CH₃).

Аддитивная полимеризация TCNSiODec. Пример приведен для полимеризации при молярном соотношении мономер/Pd, равном 2500/1, и концентрации мономера 1.1 М. Эксперименты при других условиях были проведены аналогично. Полимеризацию проводили в главбоксе, в атмосфере аргона. Раствор каталитической системы готовили в виале непосредственно перед полимеризацией. Для этого раствор Pd(OAc)₂ (3.39·10⁻¹ мл, 3.39·10⁻³ ммоль, 1.00·10⁻² М) в абсолютном хлороформе, раствор NaBAg^F (3.39·10⁻¹ мл, 1.69·10⁻² ммоль, 5.00·10⁻² М) в абсолютном хлороформе, содержащем 5 об% абсолютного метанола, и раствор PCu₃ (3.39·10⁻¹ мл, 6.77·10⁻³ ммоль, 2.00·10⁻² М) в абсолютном хлороформе смешивали в виале и перемешивали в течение 5 мин. Мономер (TCNSiODec, 2.35 г, 3.80 ммоль) и абсолютный хлороформ (6.50·10⁻¹ мл) вводили в виалу. Полимеризацию инициировали путем добавления 4.56·10⁻¹ мл раствора каталитической системы в виалу с мономером и последующего перемешивания в течение 5 мин. Затем реакционную смесь нагревали при 45°C. Нагрев продолжали до прекращения изменения вязкости (в течение 20 ч). Затем реакционную смесь разбавляли абсолютным толуолом (2 мл) и осаждали полимер добавлением смеси к абсолютному метанолу. Образовавшийся полимер промывали несколькими порциями абсолютного метанола и сушили в вакууме. Затем полимер дважды переосаждали из абсолютного толуола в абсолютный метанол по описанной выше методике и сушили в вакууме при 80°C до постоянной массы. Выход полимера APTCNSiODec: 1.78 г (76%). $M_w = 5.3 \cdot 10^5$, $M_w/M_n = 2.5$. $T_c = -63^\circ\text{C}$.

¹H ЯМР (CDCl₃): 3.66 (м., 6H, O—CH₂—(CH₂)₈—CH₃), 2.70–0.72 (м., 68H, C(1–9)H, O—CH₂—(CH₂)₈—CH₃, O—CH₂—(CH₂)₈—CH₃).

¹³C ЯМР (CDCl₃): 63.70–61.75 (м., O—CH₂—(CH₂)₈—CH₃), 56.00–38.60 (м., 34.10–31.33 (м., O—CH₂—(CH₂)₈—CH₃), 31.20–28.99 (м., O—CH₂—(CH₂)₈—CH₃), 26.94–25.13 (м., O—CH₂—(CH₂)₈—CH₃), 22.75 (м., O—CH₂—(CH₂)₈—CH₃), 20.30–16.00 (м.), 14.11 (м., O—CH₂—(CH₂)₈—CH₃).

Исследование газопроницаемости MPTCNSiODec. К раствору 700 мг полимера в 15 мл абсолютного толуола добавляли 7.0·10⁻¹ мл раствора диметилдинеодеканоата олова в толуоле концентрацией 1 мг·мл⁻¹ (0.1 мас% относительно полимера). Полученный раствор перемешивали в течение 2 мин, фильтровали и поливали на целлофановую пленку толщиной 100 мкм (ООО «ЮККА»), натянутую на дно стального цилиндра диаметром 10 см. После испарения растворителя (4 сут) полученную полимерную

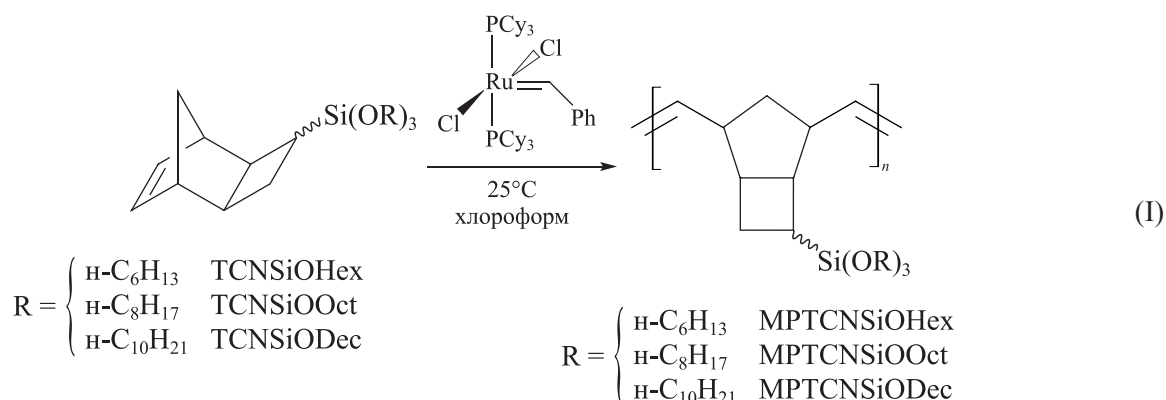
пленку вакуумировали при комнатной температуре до постоянной массы. Непосредственно перед измерением проницаемости газов пленку наносили на подложку — микропористую фторопластовую мембрану МФФК-3 с диаметром пор 0.05 мкм (ЗАО НТЦ «Владипор») и накрывали маской из самоклеящейся алюминиевой фольги («Евроклейка Ф3С», ООО КП «КИТА») так, чтобы площадь открытой части пленки составляла 3.5 см². Коэффициенты проницаемости газов определяли на хроматографической установке при 20–22°C и перепаде парциального давления пенетранта 1 атм. Использовали следующие газы: He (чистота 99.995%), H₂ (чистота 99.99%), N₂ (чистота 99.99%), O₂ (чистота 99.7%), CO₂ (чистота 99.5%), CH₄ (чистота 99.9%), C₂H₆ (чистота 99.5%), C₃H₈ (чистота 99.8%) и n-C₄H₁₀ (чистота 99.75%) (все ООО «Мониторинг»).

Обсуждение результатов

Синтез высокомолекулярных полимеров на основе норборненов (трициклононенов) возможен с использованием двух путей их полимеризации: метатезисная и аддитивная [13]. Аналогично исследованным ранее трициклононенам с три(н-алкокси)силильными группами, содержащими алкильные фрагменты длиной от одного до четырех атомов углерода [7], три(н-алкокси)силитрициклононены с н-алкильными фрагментами длиной шесть, восемь и десять атомов углерода (TCNSiOHex, TCNSiOOct и TCNSiODec соответственно) оказались активны в метатезисной полимеризации в присутствии катализатора Граббса первого поколения (I) (схема 1).

Реакционная способность мономеров TCNSiOHex–Dec в метатезисной полимеризации оказалась чувствительной к длине алкильных фрагментов и природе растворителя (табл. 1). Использование толуола в качестве растворителя приводило к низкой каталитической активности и соответственно низким выходам реакции (<10%). Следует отметить, что полимеризация аналогичных мономеров с более короткими алкильными фрагментами (от одного до четырех атомов углерода) в толуоле приводила к достаточно высоким выходам полимера (70–90%) [7]. Использование хлороформа в качестве растворителя обеспечило очень высокую каталитическую активность, однако она снижалась с увеличением длины алкильного фрагмента. Поэтому для полимеризации TCNSiODec требовалось более длительное время, чем в случае с TCNSiOOct. Возможная причина этого заключается в том, что заместители с более длинными алкильными фрагментами характеризуются боль-

Схема 1



шим объемом, что препятствует диффузии мономера в реакционной массе и соответственно приводит к снижению скорости роста цепи. Влияние растворителя на полимеризационную активность можно объяснить большей скоростью инициирования катализатора Граббса в хлорсодержащих растворителях, чем в толуоле.

TCNSiODec был активен в аддитивной полимеризации в присутствии трехкомпонентной каталитической системы на основе ацетата палладия, борорганического сокатализатора и трициклогексилфосфина в качестве лиганда (II) (схема 2). Несмотря на присутствие в мономере реакционноспособных три(н-алкокси)силильных групп, эта каталитическая система позволяла синтезировать высокомолекулярные растворимые полимеры с высокими выходами (табл. 2).

Условия полимеризации, а именно молярное соотношение мономер/катализатор, концентрация мономера в реакционной смеси и температура реакции, оказывали значительное влияние на полимеризационную активность (табл. 2). Рост соотношения мономер/катализатор приводил к уменьшению выхода полимера и небольшому увеличению его молекулярной массы. Увеличение температуры реакции не сказывалось на выходе и молекулярной массе полимера, но при этом для осуществления реакции требовалось значительно меньшее время. Увеличение концентрации мономера в реакционной смеси приводило к небольшому увеличению молекулярной массы полимера.

Структура синтезированных полинорборненов была подтверждена методом спектроскопии ядерно-маг-

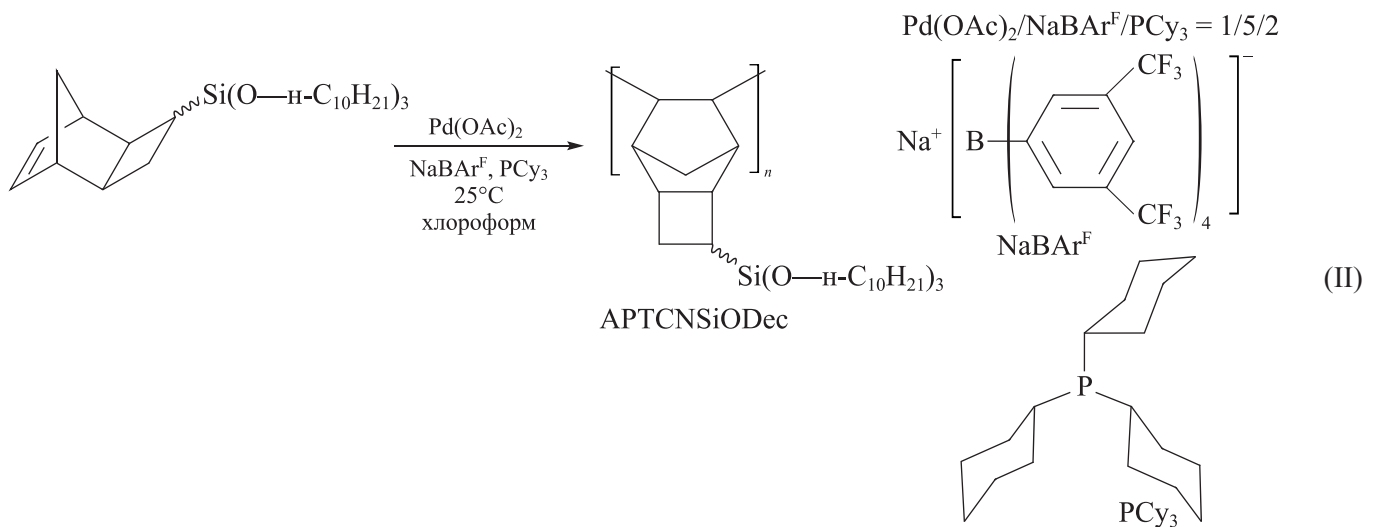
Таблица 1

Условия метатезисной полимеризации три(н-алкокси)силитрициклононенов и характеристики полимеров

Молярное отношение		Начальная концентрация мономера в реакционной смеси, М	Время, ч	Выход, %	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
мономер/кат.	гексен-1/кат.					
Метатезисная полимеризация TCNSiOHex						
3000	0	0.14	1	83	2000	7.8
1000	20	0.06	24	59	180	3.4
1000	20	0.12	24	72	218	5.6
Метатезисная полимеризация TCNSiOOct						
1000	0	0.10	4.5	84	2100	6.0
3000	0	0.10	4.5	70	2000	5.3
5000	0	0.10	4.5	70	1100	3.3
Метатезисная полимеризация TCNSiODec						
1000	0	0.18	24	89	2200	3.7
3000	0	0.18	24	86	960	2.0
5000	0	0.18	24	80	1000	1.8

Примечание. Условия полимеризации: 25°C, растворитель — хлороформ, катализатор Граббса первого поколения.

Схема 2



нитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^1H и ^{13}C (рис. 1). В спектрах метатезисных полимеров присутствуют сигналы двойной связи (5.5–5.0 м. д. для спектров ^1H и 134–130 м. д. для спектров ^{13}C). В спектрах ^1H ЯМР всех синтезированных полимеров присутствуют

четыре наиболее интенсивных сигнала (при 3.7, 1.5, 1.3 и 0.9 м. д.), соответствующие алкильным группам в заместителях. В спектрах ^{13}C ЯМР наиболее интенсивные сигналы также соответствуют этим алкильным группам.

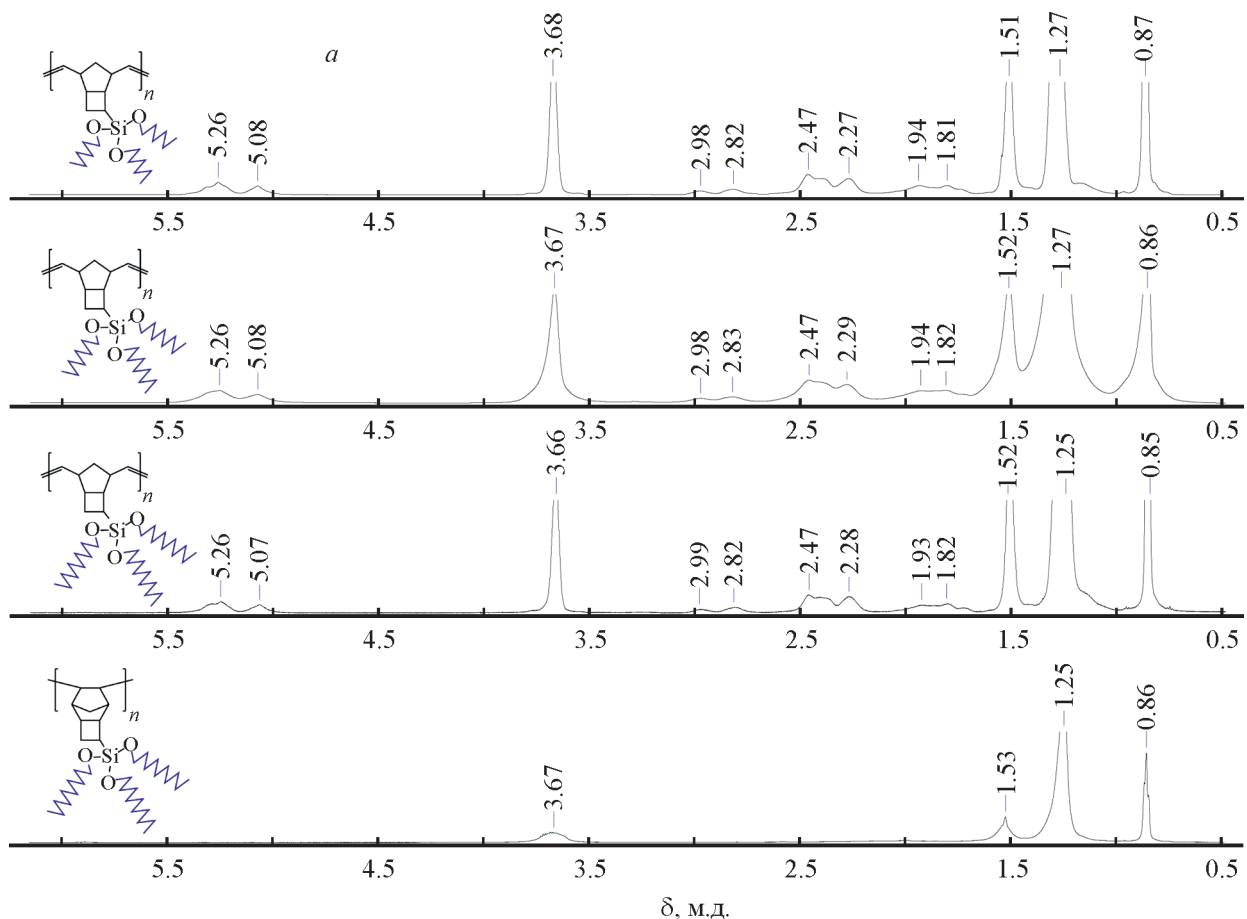


Рис. 1. Спектры ЯМР синтезированных в настоящей работе политрициклононенев с три(н-алкокси)силильными группами на ядрах ^1H (а) и ^{13}C (б).

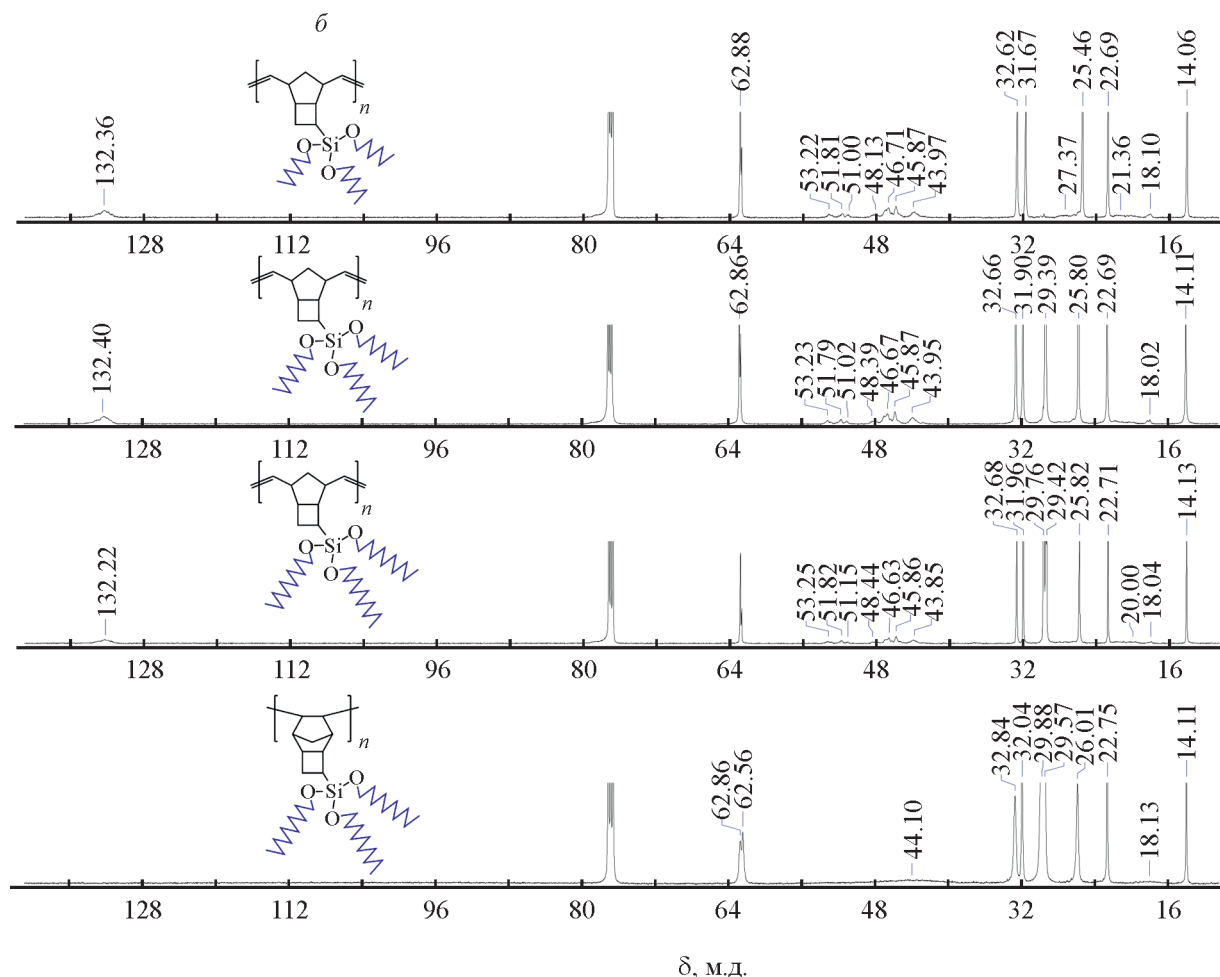


Рис. 1. Продолжение.

Синтезированные путем метатезисной полимеризации полиноборнены оказались при комнатной температуре в высокоэластическом состоянии так же, как и родственные им полимеры с более короткими

алкильными группами (н-пропильными, н-бутильными). АРТСНСiODec также был в высокоэластическом состоянии. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии, стеклование МРТСНСiOHex

Таблица 2

Условия аддитивной полимеризации три(н-децилокси)силитрициклононена и молекулярно-массовые характеристики полимеров

Молярное отношение мономер/Pd	Начальная концентрация мономера в реакционной смеси, М	Время, ч	T , °С	Выход, %	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
1000	$4.4 \cdot 10^{-1}$	50	45	70	630	2.9
1000	$5.1 \cdot 10^{-1}$	120	25	70	630	2.9
2500	1.1	20	45	76	530	2.5
3000	$4.4 \cdot 10^{-1}$	20	45	45	570	2.1
3000	1.3	20	45	51	780	2.2
3000	$9.2 \cdot 10^{-1}$	120	25	54	710	3.7
5000	1.1	120	25	49	740	3.4

Примечание. Условия полимеризации: растворитель — хлороформ, каталитическая система: $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{NaBAR}^{\text{F}}/\text{PCu}_3$ в молярном соотношении 1/5/2.

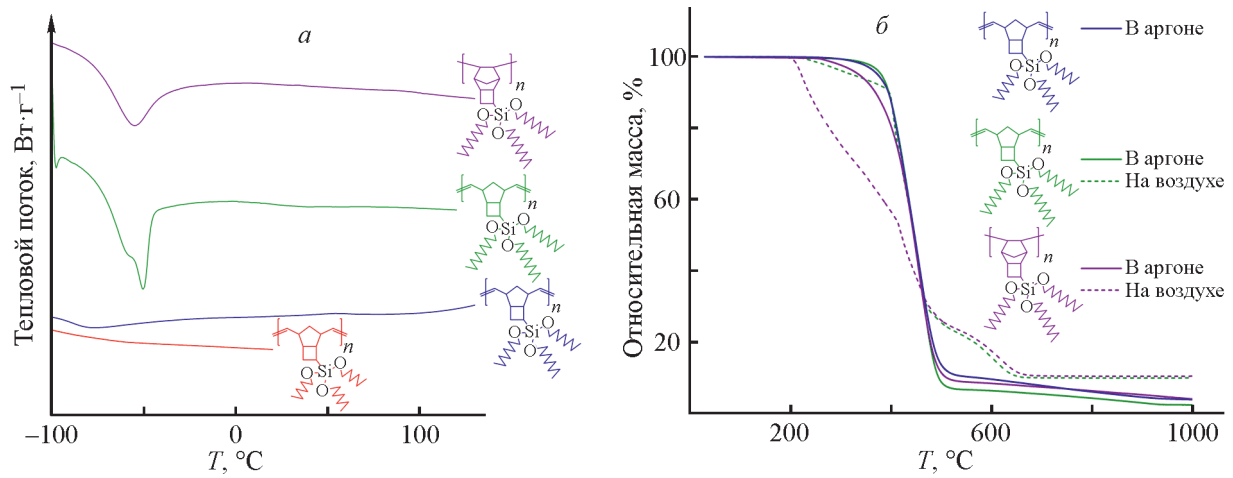


Рис. 2. Термические свойства синтезированных политрициклононенов с три(н-алкокси)силильными группами: кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (а) и термогравиметрического анализа (б).

Таблица 3

Данные рентгенофазового анализа для синтезированных в настоящей работе политрициклононенов с три(н-алкокси)силильными группами

Полимер	(2θ) ₁ , град	(2θ) ₂ , град	d ₁ , Å	d ₂ , Å
	—	19.5	—	4.5
	—	19.5	—	4.5
	3.7	19.3	23.9	4.6
	3.7	19.3	23.9	4.6

Примечание. $d = \lambda / 2 \sin \theta$.

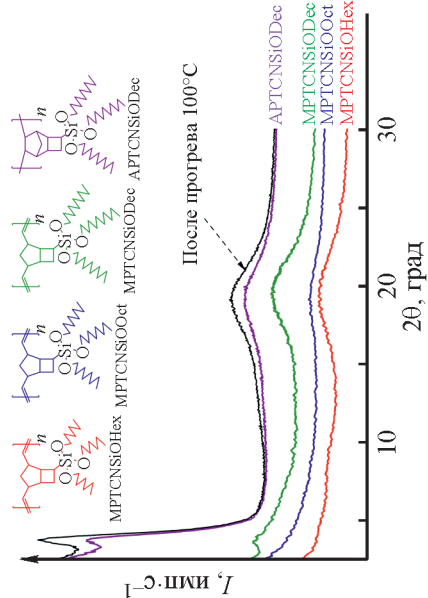


Рис. 3. Дифрактограммы синтезированных в настоящей работе политрициклононенов с три(н-алкокси)силильными группами.

Таблица 4
Газотранспортные свойства MPTCNSiODec и родственного полимера

Полимер	P, Баррер										Идеальная селективность газоразделения							Литературный источник
	He	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /H ₂	C ₂ /C ₁	C ₃ /C ₁	C ₄ /C ₁	
	183	316	66	180	1060	255	790	1750	11300	2.7	16	4.2	1.2	3.4	3.1	6.9	44	Данная работа [7]
	193	345	68	188	1100	250	700	1300	8100	2.8	16	4.4	1.4	3.2	2.8	5.2	32	

Примечание. 1 Баррер = 3.35 · 10⁻¹⁶ моль · м · м⁻² · с⁻¹ · Па⁻¹.

наблюдалось в диапазоне температур от -100 до -50°C . На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии MPTCNSiOOct, MPTCNSiODec и APTCNSiODec в этом диапазоне температур также наблюдался эндотермический пик, характерный для процесса плавления, затрудняющий точное определение температуры стеклования указанных полимеров. В случае MPTCNSiODec и APTCNSiODec интенсивность этого пика была выше, чем в случае MPTCNSiOOct (рис. 2). Это косвенно свидетельствует о том, что в метатезисных полиноборборненах с триалкоксисилильными фрагментами, содержащими длинные алкильные группы, присутствует некоторая степень упорядоченности, увеличивающаяся при удлинении алкильных групп.

По данным термогравиметрического анализа, температура разложения синтезированных полиноборборненов (температура 5% потери массы) находилась в диапазоне $340\text{--}380^\circ\text{C}$ при нагревании в атмосфере аргона и $220\text{--}320^\circ\text{C}$ при нагревании на воздухе (рис. 2), что свидетельствует об их более низкой термической стабильности по сравнению с аналогичными полимерами с более короткими алкильными группами [7].

По данным рентгенофазового анализа, синтезированные полимеры не являются кристаллическими или частично кристаллическими (рис. 3). Их дифрактограммы содержат широкий пик при $15^\circ\text{--}25^\circ$. Однако в случае MPTCNSiODec и APTCNSiODec в области малых углов на дифрактограмме также наблюдается более узкий пик при $3^\circ\text{--}5^\circ$, свидетельствующий о некоей упорядоченности с шагом 24 \AA (табл. 3). В случае APTCNSiODec интенсивность этого пика увеличивалась после прогрева образца при 100°C в течение 2 ч, что подтверждает наличие упорядоченности в данном полимере.

Были исследованы газотранспортные свойства политрициклононена с три(н-децилокси)силильными группами, синтезированного путем метатезисной полимеризации. Коэффициенты проницаемости по постоянным газам полимеров MPTCNSiODec и MPTCNSiOBu оказались близки (табл. 4). Интересно, что в ряду аналогичных полимеров с длиной н-алкильных фрагментов от одного до четырех атомов углерода проницаемость по постоянным газам увеличивалась [7]. Это означает, что в поли(три(н-алкокси)силитрициклононенах), синтезируемых путем метатезисной полимеризации, длина алкильного заместителя влияет на проницаемость постоянных газов только в случае полимеров с короткими алкильными фрагментами (до четырех атомов углерода). Иная тенденция наблюдается для газообразных углеводо-

родов: проницаемость MPTCNSiODec по ним оказывается несколько выше, чем в случае MPTCNSiOBu. Это означает, что при увеличении длины алкильных фрагментов в боковых цепях полимеров этого типа проницаемость по углеводородам увеличивается как в случае алкильных фрагментов от одного до четырех атомов углерода, так и в случае более длинных алкильных фрагментов. Возможной причиной этого является то, что газообразные углеводороды и н-алкильные фрагменты по своей химической структуре схожи, что обуславливает повышение сродства газов к полимерной матрице при увеличении длины н-алкильных фрагментов и соответственно их вклада в структуру полимеров.

Идеальные селективности разделения пар газов, не содержащих углеводороды C_2+ , для MPTCNSiODec и MPTCNSiOBu оказались практически одинаковы (табл. 4). В то же время селективности разделения C_2/C_1 , C_3/C_1 и C_4/C_1 для MPTCNSiODec оказались выше. Селективность разделения C_4/C_1 достигает значения 44, что близко к рекордному для полиноборборненов значению этой селективности [7].

Выводы

Синтезированы и исследованы четыре полимера с ненасыщенной и насыщенной основной цепью на основе трициклононенов, содержащих три(н-алкокси)силильные заместители с н-алкильными фрагментами длиной от шести до десяти атомов углерода. Все полученные в работе полимеры являются некристаллическими и находятся в высокоэластическом состоянии при комнатной температуре. Для полимеров с н-децильными группами обнаружена структурная упорядоченность. Исследования газотранспортных свойств одного из синтезированных полимеров показали, что при увеличении длины алкильного фрагмента $\text{n-C}_n\text{H}_{2n+1}$ проницаемость постоянных газов достигает максимума при $n = 4$ и далее не изменяется, а проницаемость газообразных углеводородов продолжает увеличиваться. Это позволяет сделать вывод о том, что введение длинных алкильных фрагментов в заместители полиноборборненов с фрагментами Si-O-C в боковых цепях придает этим полимерам перспективные газотранспортные характеристики с точки зрения разделения газообразных углеводородов.

Финансирование работы

Синтез метатезисных полимеров выполнен в рамках госзадания ИХХС РАН. Исследование га-

зотранспортных свойств и синтез аддитивного полимера выполнены в рамках гранта Президента РФ № МК-1514.2022.1.3.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Алентьев Дмитрий Александрович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5010-6044>

Старанникова Людмила Эриковна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5891-6391>

Бермешев Максим Владимирович, д.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3333-4384>

Список литературы

- [1] Baker R. W., Low B. T. Gas separation membrane materials: A Perspective // *Macromolecules*. 2014. V. 47. P. 6999–7013. <https://doi.org/10.1021/ma501488s>
- [2] Stern S. A., Shah V. M., Hardy B. J. Structure-permeability relationships in silicone polymers // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1987. V. 25. P. 1263–1298. <https://doi.org/10.1002/polb.1987.090250607>
- [3] Pinnau I., Toy L. G. Transport of organic vapors through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 116. P. 199–209. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(96\)00041-5](https://doi.org/10.1016/0376-7388(96)00041-5)
- [4] Thomas S., Pinnau I., Du N., Guiver M. D. Pure- and mixed-gas permeation properties of a microporous spirobisindane-based ladder polymer (PIM-1) // *J. Membr. Sci.* 2009. V. 333. P. 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.02.003>
- [5] Low Z. X., Budd P. M., McKeown N. B., Patterson D. A. Gas permeation properties, physical aging, and its mitigation in high free volume glassy polymers // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 5871–5911. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00629>
- [6] Kolmangadi M. A., Szymoniak P., Smales G. J., Alentiev D. A., Bermeshev M., Böhning M., Schönhals A. Molecular dynamics of janus polynorbornenes: Glass transitions and nanophase separation // *Macromolecules*. 2020. V. 53. P. 7410–7419. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01450>
- [7] 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 Yu. P., Finkelshtein E. Sh. Janus tricyclononene polymers bearing tri(n-alkoxy)silyl side groups for membrane gas separation // *J. Mater. Chem. A*. 2018. V. 6. P. 19393–19408. <https://doi.org/10.1039/c8ta06034g>
- [8] Sundell B. J., Lawrence J. A., Harrigan D. J., Vaughn J. T., Pilyugina T. S., Smith D. R. Alkoxy-silyl functionalized polynorbornenes with enhanced selectivity for heavy hydrocarbon separations // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 51619–51628. <https://doi.org/10.1039/c6ra10383a>
- [9] 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. Elimination of CO₂/N₂ Langmuir sorption and promotion of «N₂-phobicity» within high-T_g glassy membranes // *Macromolecules*. 2019. V. 52. P. 1589–1600. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b02497>
- [10] 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. Addition-type alkoxy-silyl-substituted polynorbornenes for post-combustion carbon dioxide separations // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 595. P. 117532. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117532>
- [11] Wozniak A. I., Bermesheva E. V., Borisov I. L., Volkov A. V., Petukhov D. I., Gavrilova N. N., Shantarovich V. P., Asachenko A. F., Topchiy M. A., Finkelshtein E. Sh., Bermeshev M. V. Switching on/switching off solubility controlled permeation of hydrocarbons through glassy polynorbornenes by the length of side alkyl groups // *J. Membr. Sci.* 2022. V. 641. P. 119848. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119848>
- [12] Borisov I. L., Grushevenko E. A., Anokhina T. S., Bakhtin D. S., Levin I. S., Bondarenko G. N., Volkov V. V., Volkov A. V. Influence of side chains assembly on the structure and transport properties of comb-like polysiloxanes in hydrocarbon separation // *Mater. Today Chem.* 2021. V. 22. P. 100598. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100598>
- [13] Суслов Д. С., Быков М. В., Кравченко О. В. Аддитивная полимеризация норборнена с катализаторами на основе соединений переходных металлов: 2008–2018 // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. С*. 2019. Т. 61. С. 122–151. <https://doi.org/10.1134/s2308114719010175>
[Suslov D. S., Bykov M. V., Kravchenko O. V. Norbornene addition polymerization with catalysts based on transition metal compounds: 2008–2018 // *Polym. Sci. Ser. C*. 2019. V. 61. P. 145–173. <https://doi.org/10.1134/S181123821901017X>].