

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:542.952:547.245

АДДИТИВНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИЦИКЛОНОНЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО СИЛАТРАНОВЫЕ ГРУППЫ

© 2019 г. Д. А. Алентьев^а, Д. М. Джапаридзе^а, М. В. Бермешев^{а,*}

^а Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

*e-mail: bmv@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 19.06.2019 г.

После доработки 11.07.2019 г.

Принята к публикации 25.07.2019 г.

Впервые исследована аддитивная полимеризация производного норборнена, содержащего силатрановую группу. Продемонстрирована возможность синтеза насыщенного полимера на основе данного мономера в присутствии Pd- и Ni-катализаторов. Найдены условия полимеризации, при которых полимеры образуются с высоким выходом. Они являются нерастворимыми, термостойкими и аморфными. Исследованы физико-химические свойства синтезированного полимера.

DOI: 10.1134/S2308113919060019

ВВЕДЕНИЕ

Гомо- и сополимеры на основе циклоалкенов представляют интерес для создания полимерных материалов с высокими температурами стеклования, термической и химической стабильностью [1–5]. Такие полимеры в зависимости от природы боковых заместителей могут обладать высокой прозрачностью, низким влагопоглощением, а также служить потенциальными материалами для мембранного газоразделения [6–8], первапорации [9, 10], изготовления фоторезистов [11], адгезивов [12], подложек для катализаторов [13] и т.д. Привлекательной группой среди циклоалкенов являются норборнен и его производные. Такие мономеры, как правило, синтезируют с использованием реакций [4 + 2]- и [2 + 2 + 2]-циклоприсоединения или модификацией норборнадиена-2,5 [7, 14–16]. Это позволяет получать широкий набор мономеров данного типа с закономерно изменяемым строением и далее отслеживать влияние строения мономерного звена на свойства синтезируемых из данных мономеров полимеров. Кроме того, норборнены могут полимеризоваться по нескольким направлениям с образованием разных полимеров [1, 17–19]. Таким образом, благодаря перечисленным выше преимуществам открываются широкие возможности для макромолекулярного

дизайна и направленного синтеза полимеров с заданными свойствами на основе норборненов. Недавно было показано, что введение в боковые заместители полинорборненов подвижных фрагментов Si–O–C приводит к появлению интересных газотранспортных свойств, например, высокой селективности разделения газообразных углеводородов [6, 8, 20]. К настоящему моменту успешно синтезированы полимеры с различным числом фрагментов Si–O–C в боковых заместителях (такие как группы $\text{SiMe}_{3-n}(\text{OEt})_n$), а также с разной длиной алкильных групп в $-(\text{AlkO})_3\text{Si}$ -заместителях. Во всех случаях наблюдался рост селективности газоразделения с увеличением числа фрагментов Si–O–C или размера триалкоксисилильного заместителя. В рамках дальнейшего развития данного направления перспективным представляется синтез новых полимеров с другим типом Si–O–C-содержащих групп. Так, недавно был получен метатезисный полинорборнен с силатрановой группой в боковой цепи [21]. В настоящей работе мы впервые исследовали аддитивную полимеризацию этого мономера. Необходимо отметить, что аддитивная полимеризация замещенных норборненов сильно чувствительна к введению заместителя и особенно заметно снижается активность мономеров при введении объемных или полярных групп [1]. Силатрановый фрагмент сочетает в

себе оба названных фактора (является объемным и содержит реакционноспособные центры), следовательно, поиск эффективных каталитических систем для вовлечения производного норборнена с таким заместителем в аддитивную полимеризацию представлял особый интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Все прекатализаторы, сокатализаторы и трициклогексилфосфин ("Aldrich") использовали без дополнительной очистки. Pd-N-гетероциклический карбеновый комплекс (SiPrPd(cinn)Cl) синтезировали по методике [22]; однокомпонентный катализатор на основе никеля ($(\eta^6\text{-PhMe})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$) – по методике [23]. 1,2-Дихлорэтан абсолютизировали над P_2O_5 , хлороформ – над CaH_2 и хранили в атмосфере аргона. 3-Силатранилтрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ен (TCNSA) получали по методике, описанной ранее в работе [24].

Спектры ЯМР ^{13}C твердого тела (CP/MAS) регистрировали на спектрометре "Varian Unity Inova AS500" (США) при частоте 125 МГц. Калориметрические исследования выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы "Mettler" (США) марки TA-4000 с нагревательной ячейкой DSC-30 при скорости повышения температуры 20 град/мин в атмосфере аргона и на воздухе. Рентгенофазовый анализ выполняли с использованием детектора ASX ("Bruker", США) и излучения CuK_α (длина волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

Аддитивная полимеризация TCNSA

Полимеризация TCNSA на Pd-катализаторе. Методика описана на примере аддитивной полимеризации TCNSA при соотношении TCNSA : Pd(OAc)₂ : NaBARF : PCy₃ = 500 : 1 : 5 : 2. Другие эксперименты проводили аналогично. Каталитическую смесь готовили непосредственно перед полимеризацией. Для этого в атмосфере аргона смешивали 2.0 мг (8.9×10^{-6} моля) Pd(OAc)₂, 39 мг (4.5×10^{-5} моля) тетракис-[3,5-бис-(трифторметил)фенил]бората натрия (NaBARF) и 5.0 мг (1.8×10^{-5} моля) трициклогексилфосфина (PCy₃). Затем полученную смесь растворяли в 3.9 мл абсолютного 1,2-дихлорэтана и перемешивали 5 мин. В атмосфере аргона в виалу вносили 200 мг (6.8×10^{-4} моля) TCNSA, затем вводили 4.0 мл абсолютного 1,2-дихлорэтана и перемешивали до полного растворения. К раствору добавляли 0.6 мл каталитической смеси и перемешивали 5 мин,

после чего оставляли на 1 ч 20 мин. Образовавшийся белый осадок центрифугировали, отделяли и промывали на экстракторе Сокслета абсолютным 1,2-дихлорэтаном в течение 3 ч. Полученный белый порошкообразный полимер сушили в вакууме до постоянной массы. Выход 153 мг (76%).

ЯМР ^{13}C CP/MAS (δ , м.д.): 66.2–35.7, 35.7–18.5.

ИК (ATR, cm^{-1}): 3000–2800 (C–H), 1500–1220, 1160–1030 (Si–O), 1012, 950–835, 810–640.

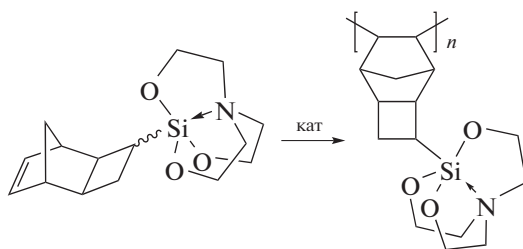
Полимеризация TCNSA на Ni-катализаторе. Методика представлена на примере полимеризации TCNSA при соотношении мономер : катализатор = 100 : 1. Другие эксперименты проводили аналогично. Раствор катализатора готовили непосредственно перед полимеризацией. Для этого в атмосфере аргона в виалу помещали 10 мг (1.1×10^{-5} моля, чистота 54 мол.%) ($\eta^6\text{-PhMe})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, вводили 2.2 мл абсолютного 1,2-дихлорэтана. Смесь перемешивали 5 мин и фильтровали от твердого остатка. В атмосфере аргона в виалу вносили 100 мг (3.4×10^{-4} моля) TCNSA, затем добавляли 0.67 мл раствора катализатора и перемешивали в течение 2 мин, после чего реакционную смесь разбавляли 1 мл абсолютного 1,2-дихлорэтана и оставляли на 1 ч. Полученную неподвижную бледно-розовую массу промывали на экстракторе Сокслета абсолютным 1,2-дихлорэтаном в течение 3 ч. Введенный белый порошкообразный полимер сушили в вакууме до постоянной массы. Выход: 100 мг (100%).

Спектры ЯМР ^{13}C CP/MAS и ИК аналогичны спектрам PTCNSA полученного на Pd-катализаторе.

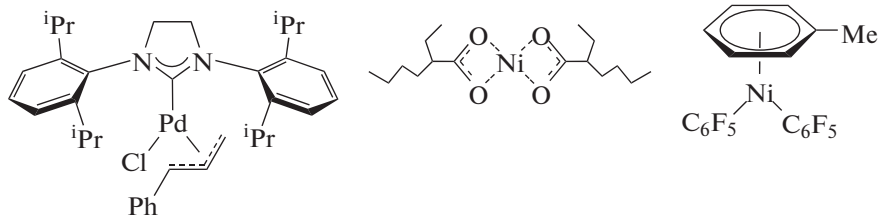
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве мономера норборненового ряда, содержащего силатрановую группу, использовали TCNSA. Ранее нами уже была изучена его метатезисная полимеризация. Было показано, что он вступает в эту реакцию довольно активно, образуя аморфный стеклообразный полимер, растворимый в 1,2-дихлорэтано и апротонных диполярных растворителях [21].

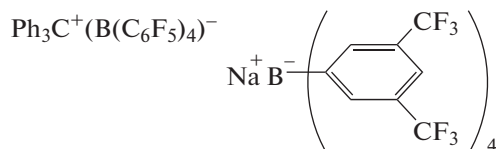
В настоящей работе детально изучена аддитивная полимеризация TCNSA в присутствии различных каталитических систем.



Прекаatalизаторы:



Сокатализаторы:



Ранее было показано, что наиболее активными катализаторами для аддитивной полимеризации кремнийсодержащих норборненов являются комплексы палладия и никеля, активируемые бор- и алюминийорганическими сокатализаторами [1, 6, 25, 26]. Исходя из этого, для изучения аддитивной полимеризации TCNSA были опробованы различные каталитические системы на основе Pd и Ni (табл. 1). Оказалось, что практически все Pd-содержащие системы позволяют вовлекать TCNSA в аддитивную полимеризацию. Однако активность каталитической системы существенно зависела от природы используемого сокатализатора. Наиболее оптимальным сокатализатором для систем на основе Pd оказался NaBARF в присутствии трициклогексилфосфина (PCy_3). Так, например, в случае сокатализатора TrFABA соответствующие полимеры не удавалось получить, либо наблюдалось образование лишь следов полимеров. Это может быть связано с взаимодействием карбокатиона Tr^+ (Ph_3C^+) с аминогруппой, содержащейся в мономере, приводящим к дезактивации этого сокатализатора. Наиболее оптимальной с точки зрения активности и доступности Pd-системой для полимеризации TCNSA среди опробованных является $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{NaBARF}/\text{PCy}_3$. В качестве Ni-катализаторов были взяты как классические двух- и трехкомпонентные системы, так и

комплекс $(\eta^6\text{-PhMe})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, не требующий введения сокатализатора в систему. Каталитические системы на основе Ni оказались менее активными, чем Pd-катализаторы. В присутствии систем на основе солей никеля(II), активированных бор- и/или алюминийорганическими сокатализаторами, которые проявили ранее высокую активность при полимеризации Me_3Si -замещенных норборненов [7, 27], полимеризацию TCNSA осуществить не удалось. Однако довольно высокую активность проявил однокомпонентный катализатор на основе никеля — $(\eta^6\text{-PhMe})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Он позволил получить желаемый полимер с выходом, близким к количественному при невысоком мольном соотношении мономер : катализатор (табл. 1). Интересно, что вне зависимости от природы прекаatalизатора, сокатализатора, а также условий полимеризации (растворителя, концентрации мономера, температуры, времени реакции) полимеризация протекает с образованием продукта, не растворимого в органических растворителях, таких как: *n*-гексан, толуол, хлороформ, 1,2-дихлорэтан, ТГФ, ацетон, ДМФА, ДМСО, тетраметилмочевина. В отдельных случаях (при использовании каталитических систем на основе Pd) на начальной стадии полимеризации (при низких конверсиях мономера) реакционная смесь становилась вязкой, что, по-видимому,

Таблица 1. Условия аддитивной полимеризации TCNSA

Каталитическая система	Мольное соотношение мономер : катализатор : : другие компоненты каталитической системы	Концентрация мономера в реакционной смеси $c \times 10$, моль/л	Время реакции, ч	Выход, %
Pd(OAc) ₂ /MAO	3000 : 1 : 1000	3.2	300	21
Pd(OAc) ₂ /TrFABA	3000 : 1 : 3	4.3	300	—
Pd(OAc) ₂ /TrFABA/PCy ₃	3000 : 1 : 3 : 3	3.1	300	3
Pd(OAc) ₂ /NaBARF/PCy ₃	500 : 1 : 5 : 2	1.5	1.3	76
	1000 : 1 : 5 : 2	1.5	1.3	58
	3000 : 1 : 5 : 2	2.6	3.5	13
SIPrPd(cinn)Cl/AgOTf	1000 : 1 : 2	3.1	300	48
SIPrPd(cinn)Cl/AgSbF ₆	1000 : 1 : 2	3.1	300	35
SIPrPd(cinn)Cl/NaBARF/PCy ₃	1000 : 1 : 5 : 2	3.1	100	53
Ni(EtHex) ₂ /MAO	1000 : 1 : 3	3.1	300	—
Ni(EtHex) ₂ /NaBARF/MAO	1000 : 1 : 3 : 200	3.0	300	—
(η ⁶ -PhMe)Ni(C ₆ F ₅) ₂	100 : 1	5.1	1	100
	500 : 1	5.1	1	29

связано с образованием олигомерных фракций. Однако выделить растворимый олигомер/полимер не удалось: попытки осаждения различными растворителями приводили к формированию небольшого количества порошкообразного вещества, далее являющегося нерастворимым.

По данным ЯМР-спектроскопии твердого тела, в процессе аддитивной полимеризации TCNSA действительно получается насыщенный полимер: сигналы при 130–140 м.д. на спектре ЯМР ¹³C поли-

мера отсутствуют (рис. 1). Спектр представлен широкими сигналами в области 18–70 м.д., характерными для аддитивных полиноборненов [28] и силатрановой группы [24]. Более узкие сигналы (с максимумами при 59 и 53 м.д.), по-видимому, относятся к атомам углерода в силатрановой группе: на спектре мономера этим атомам углерода соответствуют сигналы при 51 и 58 м.д. [24].

По данным рентгенофазового анализа, аддитивный PTCNSA является аморфным (рис. 2).

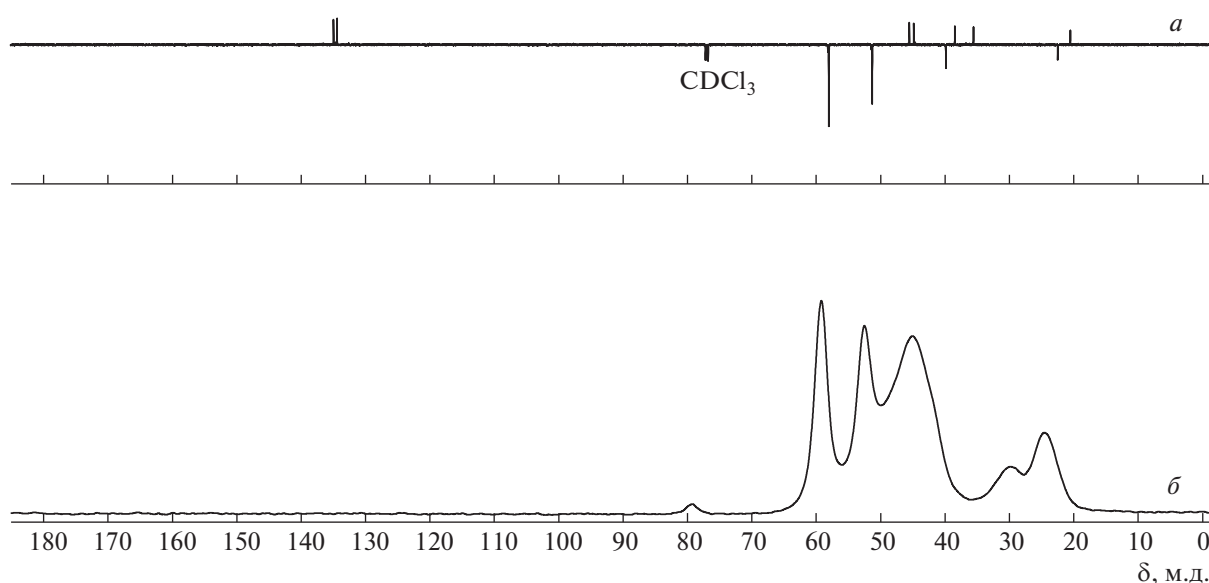


Рис. 1. Спектр ЯМР ¹³C (АПТ) TCNSA [24] (а) и спектр ЯМР ¹³C CP/MAS аддитивного PTCNSA (б).

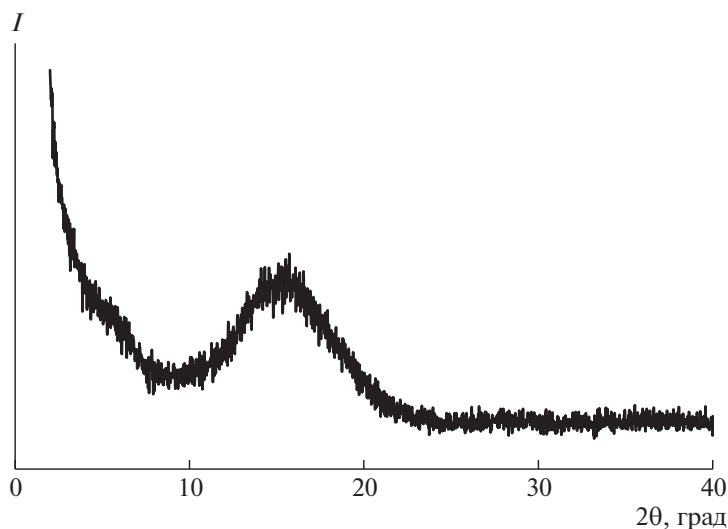
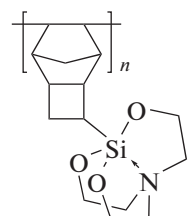

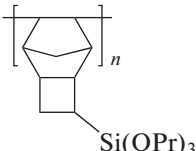
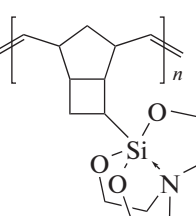


Рис. 2. Дифрактограмма PTCNSA.

Его дифрактограмма аналогична дифрактограмме метатезисного PTCNSA и представлена одним широким пиком при $2\theta = 15^\circ$ (табл. 2). Дифрактограммы других аддитивных полинорборненов (незамещенного полинорборнена и родственного политрициклононена, содержащего три(*n*-алкокси)силильные группы) схожи между собой и

принципиально отличаются от дифрактограммы аддитивного PTCNSA. На них присутствует два пика: при $2\theta \approx 10^\circ$ и 20° (табл. 2). Исходя из этого, а также учитывая схожесть дифрактограмм метатезисного и аддитивного PTCNSA, можно предположить, что в случае PTCNSA силатрановая группа вносит больший вклад во вторичную структуру полимера, чем основные цепи.

Таблица 2. Данные рентгенофазового анализа

Полимер	$2\theta_1$, град	d_1 , Å	$2\theta_2$, град	d_2 , Å
	15	5.9	—	—
 [29]	10	8.8	18.5	4.8
 [6]	10.9	8.1	19.8	4.5
 [21]	16.2	5.5	—	—

Аддитивный PTCNSA проявил высокую термическую стабильность. По данным ТГА (рис. 3), температура его разложения (95% потери массы) составляет 330°C в аргоне и на воздухе. Термическое разложение полимера на воздухе в отличие от разложения в аргоне приводит к образованию твердого остатка, составляющего ~20% изначальной массы, не изменяющегося при повышении температуры. Это свидетельствует об окислении полимера кислородом воздуха. Следует отметить, что остаток SiO_2 , который может образоваться из полимера, равен 20% от изначальной массы. Исходя из этого, именно SiO_2 , по-видимому, и является твердым остатком. Аддитивный PTCNSA является стеклообразным: его температура стеклования не проявляется на кривых ДСК и скорее всего превышает температуру разложения.

Комбинация жестких основных цепей и объемных жестких заместителей может обеспечить формирование интересной пористой структуры в аддитивном PTCNSA, а полимер — представлять потенциальный интерес в качестве материала для хранения газов или наполнителя при создании композиционных мембранных материалов для газоразделения.

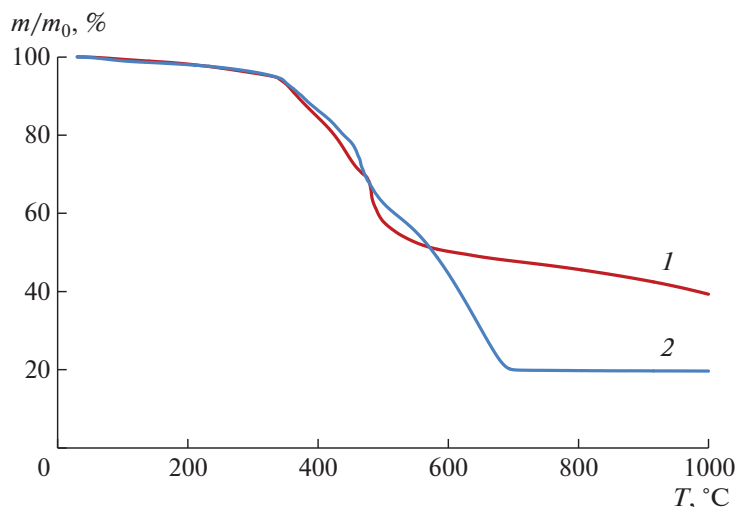


Рис. 3. Кривые ТГА для аддитивного PTCNSA, полученные в атмосфере аргона (1) и на воздухе (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые изучена аддитивная полимеризация силатранил-замещенного производного норборнена. Показано, что данный мономер, несмотря на наличие в его структуре реакционноспособных фрагментов Si–O–C и аминогрупп, может быть успешно вовлечен в аддитивную полимеризацию с образованием насыщенного гомополимера. Найденны эффективные катализаторы аддитивной полимеризации на основе соединений как Pd, так и Ni, позволяющие получать полимеры с высоким выходом. Вне зависимости от природы используемого катализатора и условий полимеризация приводит к не растворимому в органических растворителях полимеру. Синтезированный новый полимер является стеклообразным, аморфным, а также обладает высокой термической стабильностью.

Авторы выражают благодарность М.А. Топчию, А.Ф. Асаченко, П.С. Грибанову, М.С. Нечаеву за предоставление образцов Pd-N-гетероциклического карбенового комплекса (SIPrPd(cinn)Cl).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bermeshev M.V., Chapala P.P. // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 84. P. 1.
- Khanarian G., Celanese H. // Opt. Eng. 2001. V. 40. № 6. P. 1024.
- Bykov V.I., Makovetskii K.L., Popov D.S., Bermeshev M.V., Butenko T.A., Filatova M.P., Finkel'shtein E.Sh. // Polymer Science B. 2012. V. 54. № 1–2. P. 99.
- Yin H., Chapala P., Bermeshev M., Pauw B.R., Schön-hals A., Böhning M. // ACS Appl. Polym. Mater. 2019. V. 1. № 4. P. 844.
- Porz M., Paulus F., Höfle S., Lutz T., Lemmer U., Colsmann A., Bunz U.H.F. // Macromol. Rapid Commun. 2013. V. 34. № 20. P. 1611.
- Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Griбанov P.S., Nechaev M.S., Yampolskii Yu.P., Finkelshtein E.Sh. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 40. P. 19393.
- Alentiev D.A., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Bermesheva E.V., Shantarovich V.P., Bekeshev V.G., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2018. V. 56. № 12. P. 1234.
- 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.
- Kang B.-G., Kim D.-G., Register R.A. // Macromolecules. 2018. V. 51. № 10. P. 3702.
- Kim D.-G., Takigawa T., Kashino T., Burtovyy O., Bell A., Register R.A. // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 19. P. 6791.
- Feiring A.E., Crawford M.K., Farnham W.B., Feldman J., French R.H., Junk C.P., Leffew K.W., Petrov V.A., Qiu W., Schadt F.L., Tran H.V., Zumsteg F.C. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 9. P. 3252.
- Bermesheva E.V., Alentiev D.A., Moscalets A.P., Bermeshev M.V. // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 3.
- García-Loma R., Albéniz A.C. // Asian J. Org. Chem. 2019. V. 8. № 3. P. 304.
- Uozumi Y., Sang-Yong L., Hayashi T. // Tetrahedron Lett. 1992. V. 33. № 47. P. 7185.
- Bulgakov B.A., Bermeshev M.V., Demchuk D.V., Lakhtin V.G., Kazmin A.G., Finkelshtein E.S. // Tetrahedron. 2012. V. 68. № 9. P. 2166.
- Finkelshtein E., Gringolts M., Bermeshev M., Chapala P., Rogan Yu. // Membrane Materials for Gas and Vapor Separation / Ed. by Yu. Yampolskii, E. Finkelshtein. Chichester: Wiley, 2017. P.143.
- Bielawski C.W., Grubbs R.H. // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. № 1. P. 1.

18. *Bermeshev M.V., Bulgakov B.A., Genaev A.M., Kostina J.V., Bondarenko G.N., Finkelshtein E.Sh.* // *Macromolecules*. 2014. V. 47. № 16. P. 5470.
19. *Gaylord N.G., Deshpande A.B., Mandal B.M., Martan M.* // *J. Macromol. Sci. A*. 1977. V. 11. № 5. P. 1053.
20. *Sundell B.J., Lawrence Iii J.A., Harrigan D.J., Vaughn J.T., Pilyugina T.S., Smith D.R.* // *RSC Adv*. 2016. V. 6. № 57. P. 51619.
21. *Alent'iev D.A., Dzhaparidze D.M., Chapala P.P., Bermeshev M.V., Belov N.A., Nikiforov R.Yu., Starannikova L.E., Yampol'skii Yu.P., Finkel'shtein E.Sh.* // *Polymer Science B*. 2018. V. 60. № 5. P. 612.
22. *Viciu M.S., Germaneau R.F., Nolan S.P.* // *Org. Lett*. 2002. V. 4. № 23. P. 4053.
23. *Brezinski M.M., Klabunde K.J.* // *Organometallics*. 1983. V. 2. № 9. P. 1116.
24. *Alentiev D.A., Chapala P.P., Filatova M.P., Finkelshtein E.Sh., Bermeshev M.V.* // *Mendeleev Commun*. 2016. V. 26. № 6. P. 530.
25. *Tsai S.D., Register R.A.* // *Macromol. Chem. Phys*. 2018. V. 219. № 11. P. 1800059.
26. *Lipian J., Mimna R.A., Fondran J.C., Yandulov D., Shick R.A., Goodall B.L., Rhodes L.F., Huffman J.C.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 24. P. 8969.
27. *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.
28. *Alentiev D., Dzhaparidze D., Gavrilova N., Shantarovich V., Kiseleva E., Topchiy M., Asachenko A., Gribanov P., Nechaev M., Legkov S., Bondarenko G., Bermeshev M.* // *Polymers*. 2018. V. 10. № 12. P. 1382.
29. *Zhao C.-T., do Rosário Ribeiro M., de Pinho M.N., Subrahmanyam V.S., Gil C.L., de Lima A.P.* // *Polymer*. 2001. V. 42. № 6. P. 2455.