

УДК 541.64:546.885:547.345

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА), СИНТЕЗИРОВАННОГО НА NbF<sub>5</sub>- И TaF<sub>5</sub>-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

© 2021 г. А. А. Коссов<sup>а</sup>, И. С. Левин<sup>а</sup>, Н. А. Жилиева<sup>а</sup>, Е. Г. Литвинова<sup>а</sup>,  
В. С. Хотимский<sup>а</sup>, С. М. Матсон<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

\*e-mail: matson@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 18.11.2020 г.

После доработки 26.11.2020 г.

Принята к публикации 10.12.2020 г.

Осуществлена полимеризация 1-триметилсилил-1-пропина в присутствии катализаторов на основе пентафторидов Nb и Ta. С помощью метода твердотельной спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C установлено, что катализаторы на основе фторидов металлов V группы обладают выраженной *транс*-стереорегулирующей способностью и приводят к образованию полимеров, обогащенных звеньями *транс*-конфигурации по сравнению с аналогичными образцами, полученными на хлоридах и бромиды Nb и Ta, так как имеют меньший размер лиганда при активном центре растущей цепи. Высокая *транс*-стереорегулярность поли(1-триметилсилил-1-пропина) является причиной его нерастворимости в органических растворителях. Методом низкотемпературной сорбции аргона доказано, что все полученные полимеры обладают высокими значениями удельной поверхности по БЭТ (свыше 600 м<sup>2</sup>/г) и объемом микропор (свыше 0.30–0.45 см<sup>3</sup>/г). В сочетании с устойчивостью к органическим веществам это делает их привлекательными материалами для использования в качестве наполнителей композиционных мембран и сорбентов для сорбции газов и паров органических веществ из потоков промышленных смесей различного состава.

DOI: 10.31857/S2308113921020066

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается значительный прогресс в создании микропористых полимерных материалов для различных применений, например для хранения различных газообразных веществ (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) и их выделения из газовых смесей, катализа и другого [1–7]. Необходимым условием создания устойчивой пористой организации с сетью взаимосвязанных каналов, доступных для молекул сорбирующегося газа, является высокая жесткость полимерных цепей [8–10]. Однако высокая жесткость полимеров часто сопровождается невозможностью их растворения, что необходимо, например, для приготовления мембран по растворной технологии.

Особенности строения поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП) – жесткая полимерная цепь с чередующимися двойными связями C=C, экранированная объемными заместителями, – обуславливают микропористую организа-

цию и высокие значения удельной поверхности по БЭТ этого стеклообразного полимера [11–13]. Ранее в работах нашей лаборатории [14–16] для ПТМСП и его ближайших аналогов было показано, что свойства полимера, например способность к растворению в органических растворителях, зависят от геометрической структуры макромолекулы (соотношение *цис*-/*транс*-звеньев) и их упаковки. В свою очередь, геометрическая структура полимера зависит от каталитического комплекса полимеризации, а также, в меньшей степени, от растворителя и температуры полимеризации. Важно, что даже небольшие количественные различия в соотношении *цис*-/*транс*-звеньев могут значительно изменять избирательность полимера к растворению в органических веществах.

1,2-Дизамещенные ацетиленовые мономеры в основном полимеризуются в присутствии каталитических систем на основе пентагалогенидов Nb и Ta [17]. На сегодняшний день наиболее по-

дробно изучена полимеризация 1-триметилсиллил-1-пропина и его аналогов под действием пентахлоридов и пентабромидов Nb и Ta. Для ПТМСП было показано, что использование каталитических систем на основе TaCl<sub>5</sub> и NbCl<sub>5</sub> приводит к образованию полимеров смешанной микроструктуры. При этом ПТМСП, синтезированные на каталитических системах на основе NbCl<sub>5</sub>, имеют небольшое преимущество звеньев *цис*-типа (содержание *цис*-звеньев ~60%) и проявляют устойчивость к *n*-алканам C<sub>5</sub>–C<sub>7</sub>, в то время как ПТМСП, полученный в присутствии TaCl<sub>5</sub>, демонстрирует некоторое преимущество *транс*-звеньев (содержание *цис*-звеньев ~40%), и он растворим во всех алифатических углеводородах, включая *n*-пентан [14].

В работе [16] было проведено исследование полимеризации 1-триметилсиллил-1-пропина в присутствии обширного набора новых каталитических систем на основе TaBr<sub>5</sub> и NbBr<sub>5</sub>. Показано, что использование систем на основе NbBr<sub>5</sub> носит выраженный *цис*-стереоспецифический характер и приводит к образованию *цис*-обогащенного ПТМСП (содержание *цис*-звеньев от 70 до ~100%), в случае же с системами на основе TaBr<sub>5</sub> происходит образование ПТМСП смешанного конфигурационного состава (содержание *цис*-звеньев ~60%). *Цис*-обогащенный ПТМСП приобретает устойчивость к алифатическим и ароматическим углеводородам, а *цис*-регулярный ПТМСП становится полностью нерастворимым ни в одном из органических растворителей.

Лишь единичные примеры полимеризации 1-триметилсиллил-1-пропина в присутствии NbF<sub>5</sub> и TaF<sub>5</sub> упоминаются в литературе. Описанные ранее попытки его полимеризации в присутствии фторидов металлов V группы показали, что использование TaF<sub>5</sub> в толуоле при 80°C не приводит к образованию высокомолекулярных продуктов, что может быть связано с частичной катионной полимеризацией замещенного ацетиленов под действием TaF<sub>5</sub>, обладающего высокой Льюисовой кислотностью, способствующей образованию смеси линейных олигомеров [18]. NbF<sub>5</sub> в тех же условиях дает высокий (свыше 90%) выход полностью нерастворимого полимера.

В настоящей работе продолжен цикл работ по исследованию влияния каталитических систем на полимеризацию 1,2-дизамещенных ацетиленов и свойства образующихся полимеров. Общепринятым на сегодняшний день механизмом полимеризации дизамещенных ацетиленов в присутствии соединений переходных металлов считается механизм метатезиса, при котором активной

частицей, инициирующей полимеризацию, является металлокарбен – циклический комплекс, содержащий связь –C–Mt– [19–22]. Раскрытие циклического интермедиата должно происходить таким образом, чтобы стерическая напряженность, возникающая при взаимодействии активного центра с заместителями при двойной связи в процессе его координации к молекуле мономера, была наименьшей. Учитывая наименьший из всех галогенов атомный радиус фтора, использование каталитических систем на основе NbF<sub>5</sub> и TaF<sub>5</sub>, содержащих при активном центре лиганды малого объема, может позволить существенно изменить стереохимию процесса полимеризации и привести к созданию новых полимеров, обладающих другим *цис*-, *транс*-составом.

Приведены результаты полимеризации 1-триметилсиллил-1-пропина в присутствии новых каталитических систем на основе NbF<sub>5</sub> и TaF<sub>5</sub>. Также рассмотрено влияние каталитического комплекса на микроструктуру, надмолекулярную структуру и свойства полученных полимеров, среди которых растворимость и пористая организация.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер 1-триметилсиллил-1-пропина (ТМСП) получали взаимодействием метилацетиленов с алкилмагнийбромидом при последующей обработке реакционной смеси триметилхлорсиланом по методике, описанной в работе [19]. Для полимеризации использовали мономер с чистотой 99.8%, температурой кипения  $T_{\text{кип}} = 72\text{--}73^\circ\text{C}$  и давлением  $d = 0.753 \text{ г/см}^3$ . Мономер, а также растворители циклогексан (99.8%) и толуол (99.97%) фирмы “Fisher Chemicals” перед полимеризацией трижды перегоняли над гидридом кальция в атмосфере аргона высокой чистоты. Катализаторы NbF<sub>5</sub> (99.9%) и TaF<sub>5</sub> (99.9%) фирмы “ABCRC”, сокатализаторы Ph<sub>3</sub>Bi (99%), Ph<sub>3</sub>SiH (97.0%) и Et<sub>3</sub>SiH (97.0%) фирмы “Fluka”, Ph<sub>4</sub>Sn (>98.0%, “TCI”), *n*-Bu<sub>4</sub>Sn (~98%, “Fluka”) применяли без дополнительной очистки. Порошкообразные катализаторы NbF<sub>5</sub> и TaF<sub>5</sub> дозировали в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере аргона, которые вскрывали непосредственно перед работой.

### Полимеризация

Типичные условия полимеризации ТМСП в присутствии каталитических систем на основе пентахлоридов и пентабромидов Nb и Ta включают в себя проведение полимеризации в инертной атмосфере аргона высокой чистоты и в стеклянных

ном запаянном реакторе [14]. Агрессивность фтора и его соединений предъявляет особые требования к проведению экспериментальных работ с участием фтор-содержащих соединений. Поэтому все процедуры синтеза с использованием каталитических систем на основе  $\text{NbF}_5$  и  $\text{TaF}_5$  проводили в аргоне особой чистоты марки 6.0 (об. доля аргона 99.9999%) в тefлоновых емкостях.

#### *Определение растворимости образцов в органических растворителях*

Определение растворимости образцов в органических растворителях осуществляли путем погружения и выдерживания полимера известной массы в растворителе в течение 14 суток при 25°C или при нагревании с использованием обратного холодильника до температуры кипения растворителя (бензол, хлорбензол, метилэтилкетон, ацетилацетон). Подтверждением нерастворимости считали отсутствие высидившегося полимера при добавлении в осадитель (метанол) растворителя, в котором выдерживали полимер.

Твердотельные спектры ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре “Bruker AVANCE-II 400 WB” на частоте 100.4 МГц с использованием 4 мм H/X MAS WVT датчика. Образцы помещали в циркониевый ротор диаметром 4 мм и вращали под “магическим” углом с частотой 10 кГц. Для получения спектров без боковых линий вращения использовали импульсную последовательность TOSS-4 (вариант В) с линейным увеличением амплитуды радиочастотного поля при переносе поляризации (RAMP CP) и соответствующим фазовым циклом. Для переноса поляризации с ядер  $^1\text{H}$  на  $^{13}\text{C}$  использовали импульс с линейным снижением мощности  $^1\text{H}$ -канала от 100 до 70% и временем контакта 2 мс. Для высокоэффективной развязки от протонов во время регистрации спектра применяли последовательность SW-TRPM ( $\tau = 8 \mu\text{s}$ ,  $\phi = 15^\circ$ ). Время задержки между импульсами составляло 1.5 с, количество сканов 1024. Шкалу химических сдвигов строили относительно сигнала группы  $\text{CH}_2$  твердого адмантана (38.48 м.д.), который использовали в качестве вторичного внешнего стандарта. После фурье-преобразования для всех образцов применяли уширение линий 30 Нз. Для относительного сравнения образцов вычисляли относительные интегралы: интеграл 1 – от 136.6 до 138.7 м.д., интеграл 2 – от 140.3 до 142.3 м.д. Из-за перекрытия сигналов брали интегралы тех половин пиков, которые не пересекались с соседними сигналами, и далее полученные значения домножали на 2.

Дифрактограммы полимеров получали на рентгеновском дифрактометре “Rigaku Rotaflex RU-200” с вращающимся медным анодом (длина волны характеристического излучения 0.1542 нм). Полимеры прессовали в цилиндрические таблетки диаметром 1 см и толщиной 2–3 мм. Съёмку вели по схеме Брэгга–Брентано, для которой характерно постоянство величины облучаемого объема образца независимо от угла дифракции, в режимах “на отражение” и на прохождение в диапазоне углов дифракции 2.5–50 градусов по  $2\theta$ . Затем дифрактограммы обрабатывали с помощью программы Fituk: после вычитания фоновой линии они представлялись в виде суммы нескольких гауссовских пиков. Положение этих пиков по формуле Вульфа–Брэгга пересчитывали в межплоскостное расстояние. По площади пиков вычисляли удельные интенсивности максимумов, по их ширине по формуле Селякова–Шеррера оценивали размеры характерных для них областей когерентного рассеяния.

Сорбцию и десорбцию аргона при 87 К исследовали на установке “Micromeritics ASAP 2020”. Перед началом измерений образцы дегазировали в течение 8 ч при температуре 333 К. Полученные данные обрабатывали с использованием программного обеспечения фирмы “Micromeritics”. Удельную площадь поверхности по методу БЭТ рассчитывали в интервале значений относительного давления  $p/p^0$  от 0.005 до 0.4. Оценку удельного общего объема пор проводили при  $p/p^0 = 0.99$  по изотерме. Удельную площадь и объем микропор определяли в интервале значений относительного давления  $p/p^0$  0–0.35 по методу Хорвата–Кавазое.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены условия и результаты полимеризации ТМСП на чистых катализаторах  $\text{NbF}_5$  и  $\text{TaF}_5$  с металлоорганическими сокатализаторами в растворителях толуоле и циклогексане. Выход продуктов полимеризации составил 20–80% на каталитических системах на основе  $\text{NbF}_5$  и 15–40% на каталитических системах на основе  $\text{TaF}_5$ . Как видно из приведенных данных, больший выход полимера наблюдается в растворителе с меньшей диэлектрической проницаемостью – циклогексане. Этот эффект может быть связан с частичным образованием олигомерной фракции, обусловленным вкладом катионной полимеризации ТМСП под действием кислот Льюиса –  $\text{NbF}_5$  и  $\text{TaF}_5$ , которая облегчается в более полярных растворителях.

**Таблица 1.** Характеристики полимеров и условия полимеризации ТМСП на NbF<sub>5</sub>- и TaF<sub>5</sub>-содержащих каталитических системах

Образец, №	Каталитическая система	Растворитель	Выход полимера, %
NF-1	NbF <sub>5</sub>	толуол	70
NF-2		циклогексан	50
NF-3	NbF <sub>5</sub> /Ph <sub>3</sub> Bi	толуол	45
NF-4		циклогексан	30
NF-5	NbF <sub>5</sub> /Ph <sub>3</sub> SiH	толуол	55
NF-6		циклогексан	80
NF-7	NbF <sub>5</sub> /Et <sub>3</sub> SiH	толуол	40
NF-8		циклогексан	55
TF-1	TaF <sub>5</sub>	толуол	35
TF-2		циклогексан	15
TF-3	TaF <sub>5</sub> /Ph <sub>3</sub> Bi	толуол	0
TF-4		циклогексан	15
TF-5	TaF <sub>5</sub> /Ph <sub>3</sub> SiH	толуол	15
TF-6		циклогексан	25
TF-7	TaF <sub>5</sub> /Et <sub>3</sub> SiH	толуол	0
TF-8		циклогексан	40
TF-9	TaF <sub>5</sub> /Ph <sub>4</sub> Sn	толуол	0
TF-10		циклогексан	0
TF-11	TaF <sub>5</sub> / <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> Sn	толуол	20
TF-12		циклогексан	0

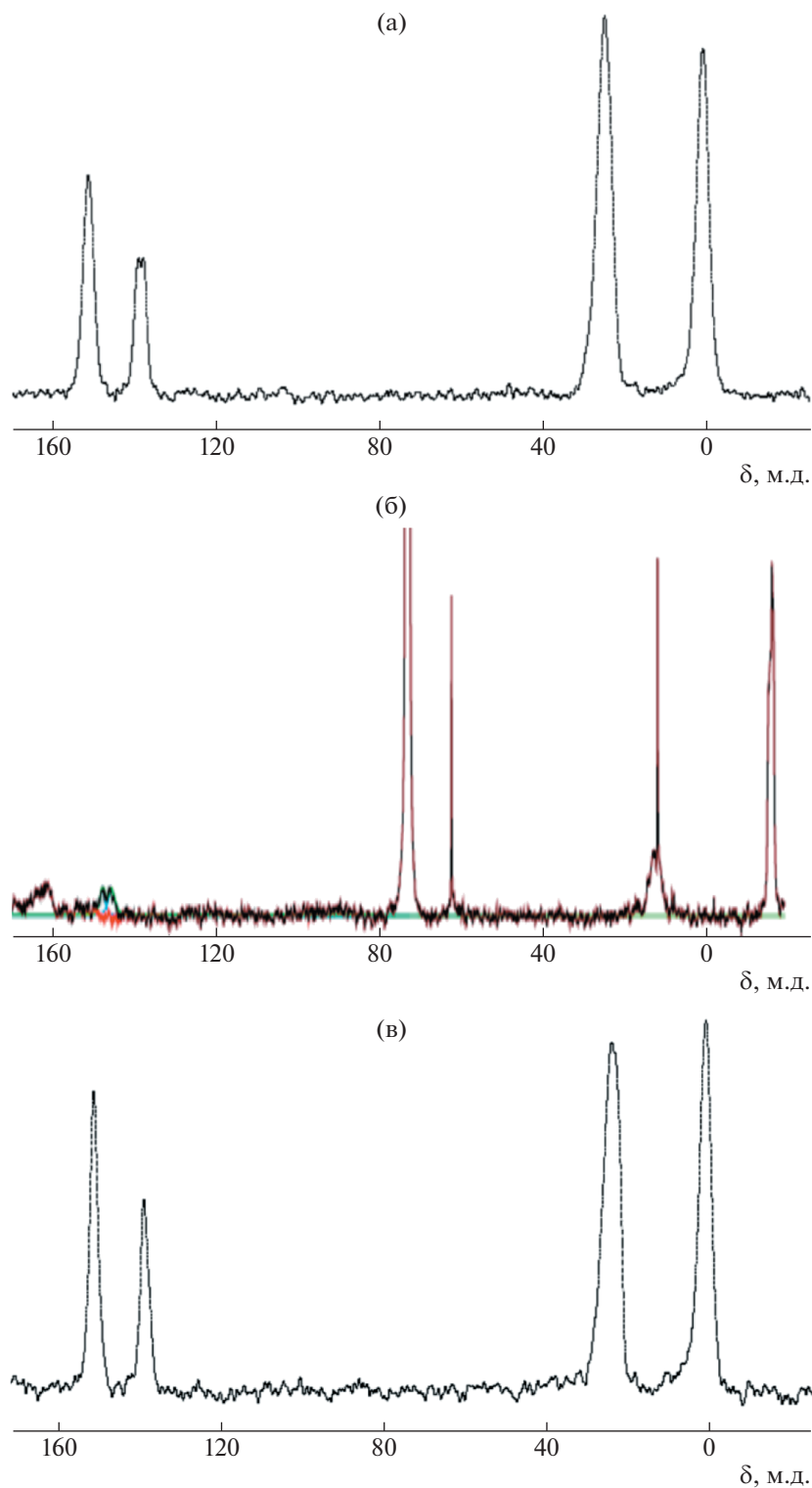
Примечание. Время полимеризации 7 суток;  $T = 80^\circ\text{C}$ ;  $[\text{Mon}]_0 = 1$  моль/л,  $[\text{Mon}]/[\text{Cat}] = 50$ ,  $[\text{Cat}] = [\text{Cocat}] = 1$ .

Исследование растворимости продуктов полимеризации ТМСП, полученных на NbF<sub>5</sub>- и TaF<sub>5</sub>-содержащих катализаторах, в различных растворителях (*n*-алканы, циклоалканы, арены, галогеналканы, простые и сложные эфиры, кетоны, нитрилы) выявило их полную нерастворимость во всем температурном интервале вплоть до температуры кипения растворителя. Нерастворимость синтезированных образцов может быть связана с их стереорегулярным составом (соотношение *цис*-/*транс*-звеньев) и надмолекулярной организацией.

Ранее нами был разработан метод количественного определения соотношения *цис*-/*транс*-структур в 1,2-дизамещенных полиацетиленов по спектрам ЯМР <sup>13</sup>C растворов полимеров. Нерастворимость

полученных образцов делает невозможным определение *цис*-/*транс*-состава по спектрам ЯМР <sup>13</sup>C их растворов. Поэтому для оценки степени стереорегулярности был использован метод твердотельной спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C.

На рис. 1а–1г приведены спектры ЯМР <sup>13</sup>C растворов и в твердом теле растворимых образцов ПТМСП, полученных прежде на каталитических системах на основе пентабромидов Nb и Ta. Согласно разработанному ранее методу расчет количественного соотношения *цис*-/*транс*-звеньев в спектрах растворов ПТМСП осуществляется по дублетному сигналу с хим. сдвигом 135–142 м.д., имеющему наибольшее разрешение. Сопоставление твердотельного спектра (рис. 1а) и спектра раствора (рис. 1б) ПТМСП-Ta (синтезирован на



**Рис. 1.** Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  образцов ПТМСР, синтезированных на каталитических системах  $\text{TaBr}_5/\text{Et}_3\text{SiH}$  (а, б),  $\text{NbBr}_5/\text{Et}_3\text{SiH}$  (в, г) и  $\text{NbF}_5/\text{Ph}_3\text{SiH}$  (д): а, в, д – твердотельный спектр; б, г – в растворе  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

системе  $\text{TaBr}_5/\text{Et}_3\text{SiH}$ ) показало, что пики сигнала с хим. сдвигом 135–142 м.д., соответствующие атомам углерода ( $=\text{C}-\text{Si}$ ) при двойной связи *цис*-

и *транс*-конфигурации, близки по положениям. Соотношение звеньев *цис*-/*транс*-конфигурации, рассчитанное по твердотельному спектру

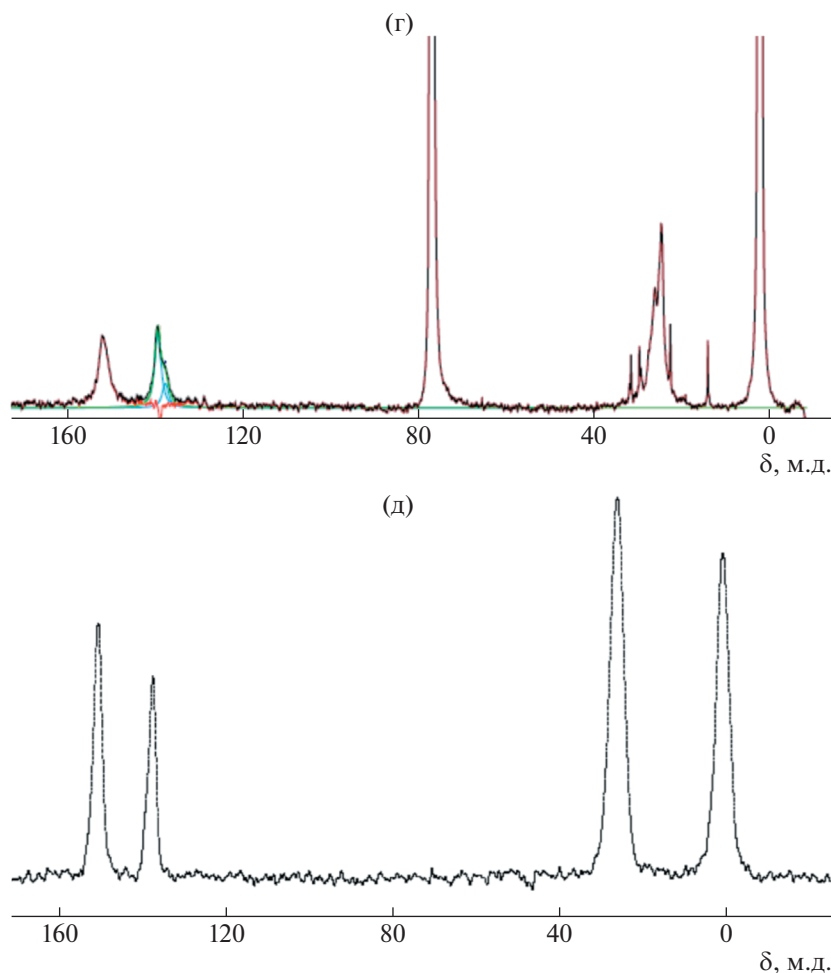


Рис. 1. Окончание

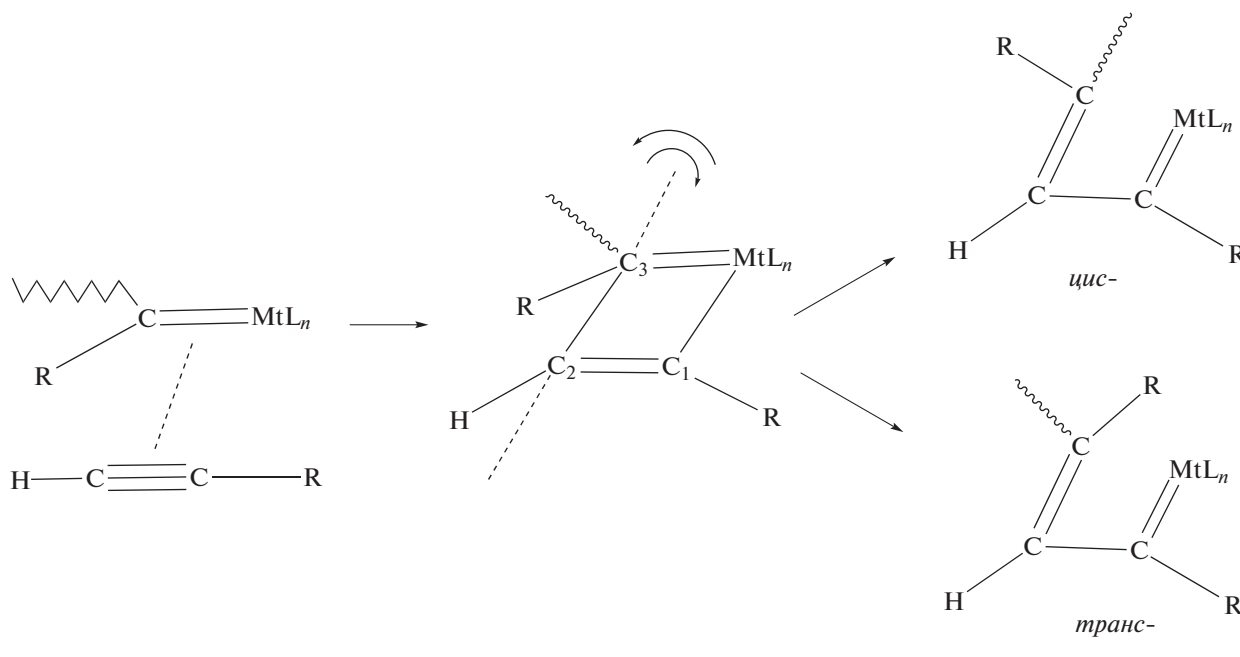
ЯМР  $^{13}\text{C}$  и спектру раствора полимера в дейтерированном циклогексане, составило 53/47 и 50/50 соответственно. В твердотельном спектре ПТМСП-Nb, который получен на системе  $\text{NbBr}_5/\text{Et}_3\text{SiH}$  (рис. 1в), проявляется нерасщепленный сигнал с хим. сдвигом 139.1 м.д., соответствующим *цис*-конфигурации. Соотношение *цис/транс*-звеньев, рассчитанное по твердотельному спектру ЯМР  $^{13}\text{C}$  и спектру раствора (рис. 1г), составило 68/32 и 82/18 соответственно. В твердотельном спектре образца NF-5, синтезированного на каталитической системе  $\text{NbF}_5/\text{Ph}_3\text{SiH}$ , присутствует нерасщепленный сигнал с хим. сдвигом 137.5, соответствующий *транс*-конфигурации (рис. 1д). Согласно расчету по данному сигналу соотношение *цис-/транс*-звеньев составляет 29/71, т.е. полимер обогащен звеньями *транс*-типа. Таким образом, можно заключить, что использование каталитических систем на основе  $\text{NbF}_5$  и  $\text{TaF}_5$  способствует протеканию поли-

меризации ТМСП с большей степенью *транс*-стереоспецифичности по сравнению с каталитическими системами на основе пентабромидов и пентахлоридов Nb и Ta.

В предыдущих работах [14, 16] было показано, что ПТМСП, полученный на каталитических системах на основе пентахлоридов Nb и Ta, имеет смешанный конфигурационный состав, а ПТМСП, синтезированный на каталитических системах на основе пентабромидов Nb и Ta, характеризуется преимущественным содержанием звеньев *цис*-типа (вплоть до *цис*-регулярного состава). Систематическая полимеризация ТМСП с использованием большого набора каталитических систем на основе пентагалогенидов Nb и Ta позволила выявить направление изменения стереоспецифичности в зависимости от катализатора. Для систем, содержащих как галогениды ниобия, так и галогениды тантала, в ряду  $\text{MtF}_5\text{--MtCl}_5\text{--MtBr}_5$  ( $\text{Mt} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) наблюдается

рост содержания *цис*-звеньев в ПТМСП. Выявленная закономерность изменения стереорегулирующей способности катализаторов может быть объяснена на основании общепринятого

механизма полимеризации замещенных ацетиленов, согласно которому полимеризация протекает с участием карбена металла и металлоциклобутена:



На второй стадии происходит разрыв металлоциклобутенового интермедиата, в процессе которого связь  $C_3-C_2$  вращается вокруг своей оси с образованием копланарной двойной связи  $C=C$ . Предполагается, что геометрическая структура определяется направлением вращения связи  $C_3-C_2$  и вращение должно приводить к минимальному стерическому взаимодействию между координированным металлом ( $MtL_n$ ) и заместителем при двойной связи или полимерной цепью. Возрастание *транс*-стереоселективности в ряду  $MtBr_5-MtCl_5-MtF_5$ , значит, может быть связано с меньшим атомным радиусом фтора и уменьшением объема активного центра ( $\sim CR_1-CR_2=MtL_n$ ), что способствует меньшей стерической напряженности между триметилсилилпропильным заместителем и активным центром.

Исследование продуктов полимеризации ТМСП под действием катализаторов на основе  $NbF_5$  и  $TaF_5$  методом РСА выявило аморфноподобный характер всех полимеров (рис. 2). Видно, что значения полуширины главного рефлекса с угловым положением  $\theta_{1/2} \sim 3.5^\circ-3.8^\circ$  на рентгенограммах полимеров указывают на больший размер областей когерентного рассеяния по сравнению с полностью аморфными полимерами, для которых характерна полуширина рефлекса в интервале  $\theta_{1/2} \sim 5^\circ-8^\circ$ . Кроме того, на дифракто-

граммах помимо основного, наиболее интенсивного рефлекса, прослеживаются дополнительные диффузные максимумы. Подобный характер дифракционных кривых свидетельствует о большей степени упорядоченности надмолекулярной структуры полученных образцов ПТМСП по сравнению с типичными полимерами аморфной текстуры. Дополнительный рефлекс с угловым положением  $\sim 14.5^\circ$ , наблюдающийся на дифрактограммах ПТМСП, полученных на  $NbF_5$  и  $TaF_5$ , но отсутствующий у полимеров, синтезированных на хлоридах и бромидов Nb и Ta, по-видимому, связан не с межцепным расстоянием в полимере, а с внутримолекулярным. Эти внутримолекулярные взаимодействия могут приводить к дополнительному увеличению плотности упаковки макромолекул в *транс*-обогащенных полимерах, что может являться причиной высокой устойчивости этих полимеров по отношению к органическим растворителям различных классов.

Полная нерастворимость полученных полимеров делает невозможным изготовление на их основе сплошных мембран путем полива из раствора. Однако высокая микропористость ПТМСП в сочетании с высокой устойчивостью к органическим веществам может представлять интерес для использования этих образцов в качестве наполнителей композиционных мембран для процес-

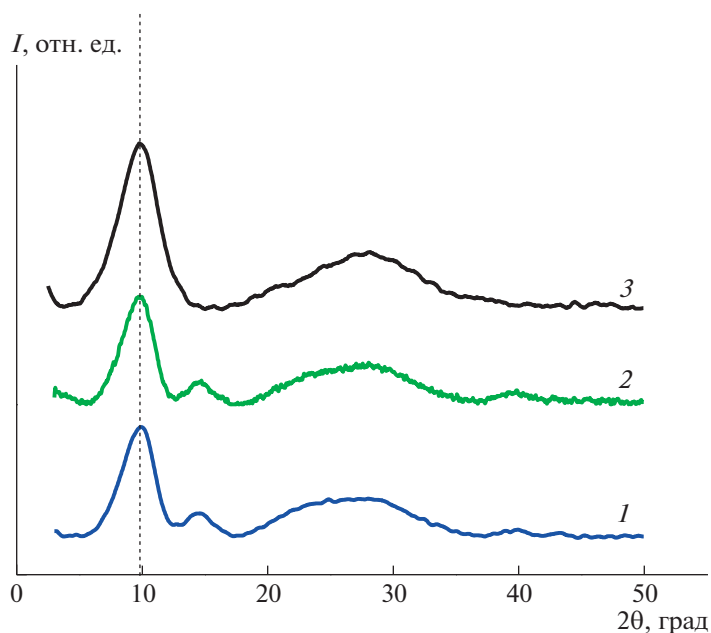


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ПТМСР, полученных на каталитических системах  $\text{NbF}_5/\text{Ph}_3\text{SiH}$  (1),  $\text{TaF}_5/\text{Et}_3\text{SiH}$  (2) и  $\text{TaBr}_5$  (3).

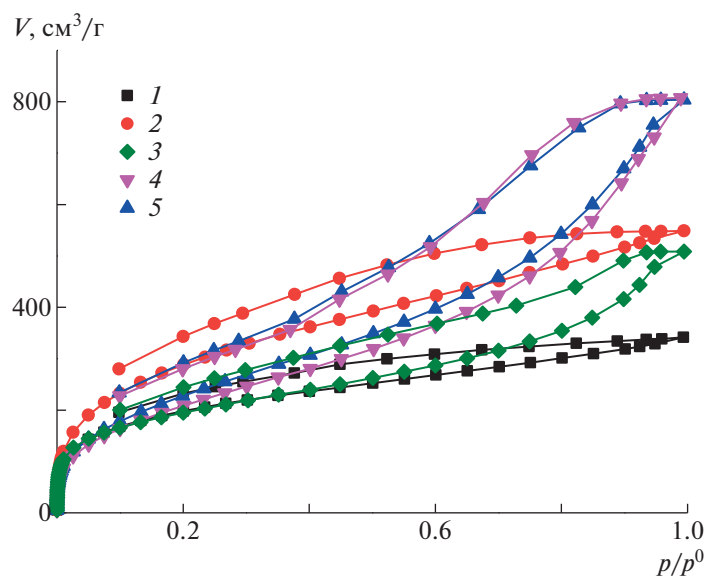


Рис. 3. Изотермы сорбции и десорбции аргона при 87 К в зависимости от относительного давления сорбата для образцов ПТМСР NF-5 (1), NF-6 (2), TF-1 (3), TF-2 (4) и TF-8 (5), полученных на каталитических системах на основе  $\text{NbF}_5$  и  $\text{TaF}_5$ .

сов газо- и пароразделения, а также в процессах сорбции различных газообразных веществ, например диоксида углерода из потоков промышленных газовых смесей, а также органических веществ из сточных вод.

Изучение полученных образцов ПТМСР методом низкотемпературной сорбции/десорбции

аргона показало наличие развитой нанопористой организации в этих образцах. Изотермы низкотемпературной сорбции аргона образцов ПТМСР, представленные на рис. 3, демонстрируют значительный уровень адсорбции при низком относительном давлении ( $p/p_0 < 0.010$ ), что свидетельствует о наличии нанопористости в изученных



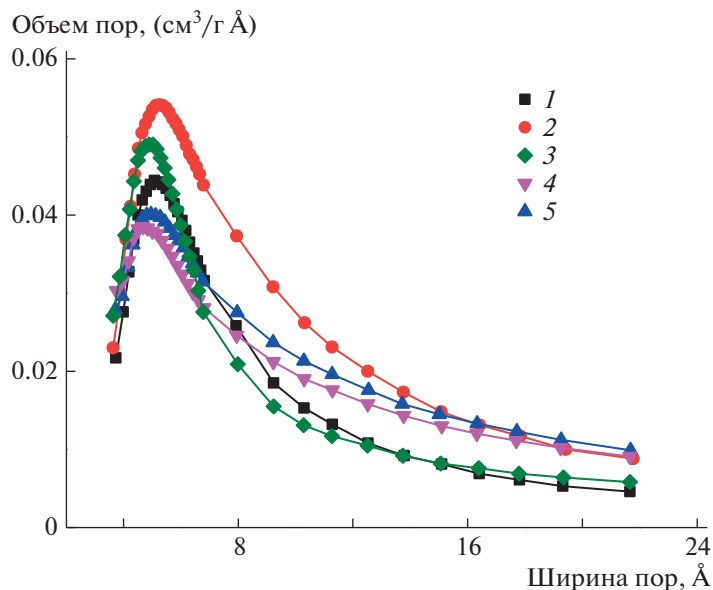


Рис. 4. Распределение микропор по размерам, полученное из обработки сорбционных кривых методом Хорвата–Кавазое, для образцов ПТМСП NF-5 (1), NF-6 (2), TF-1 (3), TF-2 (4) и TF-8 (5).

полимерах. На изотермах наблюдаются заметный рост величины сорбции аргона с ростом относительного давления и видимый гистерезис вплоть до низких его значений  $p/p_0$  ( $<0.35$ ), который характерен для нанопористых материалов и может быть связан с частичным набуханием полимера или необратимой сорбцией молекул внутри пор. Наличие микропор в изученных полимерах подтверждается также и кривыми распределения микропор по методу Хорвата–Кавазое (рис. 4).

Все образцы показывают высокие значения удельной поверхности — от 600 до 920 м<sup>2</sup>/г (табл. 2). Доля микропор, оцененная на основании соотношения объема микропор к общему объему пор в образце ( $V_M/V_O$ ) в данном случае составляет 0.33–0.64.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью установления взаимосвязи условий синтеза со структурой и свойствами полимеров 1,2-дизамещенных ацетиленов впервые систематически исследована полимеризация ТМСП на ранее не использовавшихся каталитических системах на основе NbF<sub>5</sub> и TaF<sub>5</sub>, а также изучено влияние условий синтеза на степень стереореглярности, надмолекулярную организацию и свойства полученных полимеров.

Показано, что катализаторы на основе NbF<sub>5</sub> и TaF<sub>5</sub> проявляют *транс*-стереоспецифичность и приводят к образованию полимеров, обогащенных звеньями *транс*-конфигурации. Установлено, что в ряду пентагалогенидов металлов MtBr<sub>5</sub>–MtCl<sub>5</sub>–MtF<sub>5</sub> возрастает *транс*-стереоспецифичность каталитических комплексов полимериза-

Таблица 2. Характеристики пористой структуры ПТМСП, полученных на каталитических системах на основе пентафторидов Nb и Ta

Образец, №	$S_{уд}$ БЭТ, м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор $V_O$ , см <sup>3</sup> /г	Объем микропор $V_M$ , см <sup>3</sup> /г	$V_M/V_O$
NF-5	678.8	0.51	0.33	0.64
NF-6	920.8	0.70	0.44	0.63
TF-1	597.9	0.65	0.29	0.45
TF-2	696.9	1.0337	0.338170	0.33
TF-8	764.4	1.0291	0.370298	0.36

ции, что может быть связано с уменьшением объема активного центра растущей цепи ( $\sim CR_1 - CR_2 = MtL_n$ ) и уменьшением стерической напряженности между триметилсилилпропильным заместителем и активным центром.

Показано, что полученные *транс*-обогащенные образцы ПТМСП характеризуются повышенной упорядоченностью упаковки макроцепей, что способствует очень высокой устойчивости к органическим растворителям различных классов. Высокие значения удельной поверхности по БЭТ и наличие микропор в полученных полимерах в сочетании с их устойчивостью к органическим растворителям делает образцы ПТМСП потенциальными материалами для применения в качестве наполнителей композиционных мембран, а также сорбентов для поглощения газов и сорбции органических веществ из потоков жидких и газовых промышленных смесей различного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00334).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McKeown N.B., Budd P.M.* // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 5163.
2. *Budd P.M., Butler A., Selbie J., Mahmood K., McKeown N.B., Ghanem B., Msayib K., Book D., Walton A.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. № 15. P. 1802.
3. *McKeown N.B., Budd P.M., Book D.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2007. V. 28. № 9. P. 995.
4. *Svec F., Germain J., Frechet J.M.J.* // *Small*. 2009. V. 5. № 10. P. 1098.
5. *McKeown N.B., Budd P.M.* // *Chem. Soc. Rev.* 2006. V. 35. № 8. P. 675.
6. *Du X., Sun Y.L., Tan B.E., Teng Q.F., Yao X.J., Su C.Y., Wang W.* // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. № 6. P. 970.
7. *Schmidt J., Weber J., Epping J.D., Antonietti M., Thomas A.* // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. № 6. P. 702.
8. *Jiang J.X., Su F., Trewin A., Wood C.D., Campbell N.L., Niu H., Dickinson C., Ganin A.Y., Rosseinsky M.J., Khimyak Y.Z., Cooper A.I.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. № 45. P. 8574.
9. *Dawson R., Su F.B., Niu H.J., Wood C.D., Jones J.T.A., Khimyak Y.Z., Cooper A.I.* // *Macromolecules*. 2008. V. 41. № 5. P. 1591.
10. *Dong G., Lee Y.M.* // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. № 26. P. 13294.
11. *Srinivasan R., Auvil S.R., Burban P.M.* // *J. Membr. Sci.* 1994. V. 86. № 1–2. P. 67.
12. *Hoffmann D., Heuchel M., Yampolskii Yu., Khotimskii V., Shantarovich V.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 6. P. 2129.
13. *Thomas S., Pinnau I., Du N., Guiver M.D.* // *J. Membr. Sci.* 2009. V. 333. № 1–2. P. 125.
14. *Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G., Rebrov A.I., Bondarenko G.N.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. № 14. P. 2133.
15. *Matson S.M., Makrushin V.P., Levin I.S., Zhilyaeva N.A., Litvinova E.G., Khotimskiy V.S.* // *Polymer*. 2020. V. 202. P. 122682.
16. *Matson S.M., Kossov A.A., Makrushin V.P., Levin I.S., Zhilyaeva N.A., Litvinova E.G., Khotimskiy V.S.* // *Polymer Science C*. 2019. V. 61. № 1. P. 76.
17. *Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I.* // *Prog. Polym. Sci.* 2001. V. 26. № 5. P. 721.
18. *Masuda T., Isobe E., Higashimura T.* // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 5. P. 841.
19. *Литвинова Е.Г., Мелехов В.М., Петрушанская Н.В., Рощева Г.В., Федотов В.Б., Фельдблюм В.Ш., Хотимский В.С.* Пат. 1823457 Россия. 1993.
20. *Katz T.J., Lee S.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. № 1. P. 422.
21. *Okano Y., Masuda T., Higashimura T.* // *Polymer*. 1982. V. 14. № 6. P. 477.
22. *Kunzler J.F., Percec V.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1990. V. 28. P. 1221.