

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.345

**СИНТЕЗ И МЕТАТЕЗИСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НОВОГО МОНОМЕРА
7-ТРИМЕТИЛСИЛИЛТРИЦИКЛО[4.2.2.0^{2,5}]ДЕКА-3,9-ДИЕНА**

© 2021 г. В. А. Жигарев^{а,*}, М. Л. Грингольц^а, М. П. Филатова^а,
Е. Ш. Финкельштейн^а

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

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

Поступила в редакцию 27.05.2021 г.

После доработки 01.07.2021 г.

Принята к публикации 14.07.2021 г.

Впервые изучена реакция 1,3,5,7-циклооктатетраена с кремнийзамещенными этиленами. Показано, что винилтриметилсилан неактивен в реакции, а винилтрихлорсилан образует 7-трихлорсилилтрицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диен с выходом до 12%. Метилированием хлорадукта синтезирован новый кремнийзамещенный мономер 7-триметилсилилтрицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диен, содержащий 92% эндо-изомера. Исследована метатезисная полимеризация синтезированного мономера на Ru-катализаторах Граббса первого и второго поколений. С выходами 90–96% получен новый поли(7-триметилсилилтрицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диен), содержащий объемный бициклический фрагмент и преимущественно *транс*-двойные связи в основной цепи (до 94%). Полимер характеризуется наиболее высокой температурой стеклования (187°C) в ряду монотриметилсилил-замещенных полинорборненов. Присутствующие в мономерном звене двойные связи открывают перспективы дальнейшей модификации.

DOI: 10.31857/S2308113921050193

ВВЕДЕНИЕ

Напряженные циклоолефины являются важными синтонами в органическом и полимерном синтезе, благодаря высокой реакционной способности эндоциклической двойной связи C=C в их молекулах [1–5]. Популярными соединениями такого рода являются замещенные бицикло[2.2.1]гепт-2-ены (далее норборнены), легко синтезируемые по реакции диеновой конденсации циклопентадиена с замещенными олефинами [5–7], а также трицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ены (далее трициклононены), получаемые реакцией [2σ + 2σ + 2π]-циклоприсоединения квадрициклана к олефинам [8, 9]. Наличие напряженной двойной связи в их молекулах обеспечивает высокую реакционную способность в полимеризационных процессах метатезисной и аддитивной полимеризации [5, 6, 10–13]. Введение разного рода заместителей в норборнены и трициклононены можно назвать инструментом макромолекулярного дизайна материалов с заданными свойствами [6, 11, 14, 15]. Эффективным подходом в этом направлении стало введение в полинорборнены и политрициклононены кремний- и фторсодержащих заместителей, что значительно улучшило га-

зоразделительные, адгезионные, диэлектрические и другие свойства полимеров [6, 16–23].

Интересными мономерами являются описанные в литературе трициклические диены – трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диены (ТДД) [24–33], потенциал которых в синтезе полимеров, на наш взгляд, изучен недостаточно. Привлекательность ТДД заключается в существовании одностадийного пути их синтеза из олефинов и 1,3,5,7-циклооктатетраена (ЦОТ), который способен при температуре более 100°C претерпевать термическую изомеризацию в бицикло[4.2.0]окта-2,4,7-триен (БОТ) с цисоидной конформацией двух сопряженных двойных связей [24, 27, 28, 33]. Последнее обстоятельство способствует участию БОТ в [4π + 2π]-циклоприсоединении активных диенофилов с образованием ТДД [24, 27, 28, 33, 34]. Осуществлен диеновый синтез ЦОТ с кислород- и азотсодержащими диенофилами, главным образом, производными малеинового ангидрида – N-замещенными малеимидами [28, 35], а также имеются публикации по диеновому синтезу ЦОТ с фторзамещенными диенофилами [34–39]. На примере взаимодействия ЦОТ с замещенными N-фенилмалеимидами показано, что больший выход продукта реакции наблюдается для диено-

филов с менее электрононасыщенной и менее стерически затрудненной двойной связью и составляет от 30 до 85% [35]. Образующиеся замещенные ТДД содержат двойные связи в четырехчленном и шестичленном циклах. Циклобутеновые двойные связи активно участвуют в метатезисной полимеризации, протекающей с раскрытием напряженного четырехчленного фрагмента, в то время как шестичленный цикл, будучи неактивным в полимеризационном циклораскрывающем метатезисе, остается без изменений [27, 37–47]. В результате метатезисной полимеризации ТДД зачастую удается получить полимеры с ММР, близким к единице, что указывает на протекание полимеризации по механизму “живых цепей” [35, 43, 47]. В недавней публикации Р. Граббса и сотрудников [48] методом спектроскопии ЯМР показано, что близкое расположение двойных связей после раскрытия циклобутенового кольца в ходе метатезисной полимеризации ТДД способствует образованию хелатированного Ru-карбенового активного центра. Это приводит к понижению скорости роста цепи относительно скорости инициирования, что обеспечивает протекание контролируемой/“живой” полимеризации ТДД. С использованием способности производных ТДД полимеризоваться по механизму “живых” цепей, синтезированы сополимеры различной архитектуры: блок-, графт-, градиентные, дендримерные и другие [43–45, 47, 49, 50]. Таким образом, анализ литературы показывает, что ТДД представляют интерес в области синтеза новых полимеров, и их метатезисная полимеризация изучается достаточно активно.

Вместе с тем, практически отсутствуют исследования кремнийсодержащих производных ТДД. Насколько нам известно, осуществлена метатезисная полимеризация единственного представителя кремнийзамещенных ТДД – 7,8-*бис*-((*трет*-бутилдиметилсиллил)окси)метилтрицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диена [47]. Причем его получали взаимодействием трет-бутилдиметилхлорсилана с 7,8-*бис*-((гидроксиметил)трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диеном. Сведений о реакции ЦОТ с кремнийсодержащими диенофилами найти не удалось. Представляется интересным получение новых кремнийзамещенных мономеров на основе ТДД и исследование их возможностей в макромолекулярном дизайне в сравнении с кремнийзамещенными полинорборненами и политрициклононенами. Наличие в метатезисных поли(трициклодекадиенах) (ПТД) эндоциклической незамещенной двойной связи в бициклическом мономерном звене, делает их потенциально способными к участию в полимераналогичных превращениях и, следовательно, введению большего числа заместителей.

В настоящей работе впервые изучена реакция ЦОТ с кремнийсодержащими диенофилами, синтезирован новый мономер 7-триметилсиллилтрицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-декадиен (ТДДС), исследована его метатезисная полимеризация, изучены термические свойства нового поли(7-триметилсиллилтрицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-декадиена) (ПТДДС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты

1,3,5,7-Циклооктатетраен (98%), ионол и 2,2'-метилен *бис*-(6-*трет*-бутил-4-метилфенол) в качестве ингибиторов окисления, катализаторы Граббса первого поколения [*бис*-(трициклогексилфосфин) бензилиден рутений дихлорид, Г1] и второго поколения [(1,3-*бис*-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден)(трициклогексилфосфин) бензилиден рутений дихлорид, Г2], приобретенные в “Sigma-Aldrich”, метилйодид (99%, “КемикалЛайн”), винилэтиловый эфир (99%, “Fluka”) использовали без дополнительной очистки. *n*-Гексан (“Экос-1”), винилтриметилсилан (97%, “Sigma-Aldrich”), винилтрихлорсилан (97%, “Sigma-Aldrich”) и метилбензоат (99%, “Sigma-Aldrich”) перегонкой (20 мм рт.ст.) очищали в атмосфере аргона. Мелкодисперсный порошок Mg прогревали перед применением. Толуол, ТГФ и диэтиловый эфир абсолютировали над металлическим Na. Хлороформ абсолютировали над CaH₂.

Методы измерений

Спектры ЯМР регистрировали для растворов образцов в дейтерохлороформе при комнатной температуре на спектрометре “Bruker Avance III”. Рабочая частота прибора составляла 500.13 МГц (ЯМР ¹H), 125.76 МГц (ЯМР ¹³C), 99.36 МГц (ЯМР ²⁹Si). Химические сдвиги на спектрах ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C определяли с точностью не менее 0.001 м.д. относительно остаточного сигнала внутреннего стандарта хлороформа. Для спектра ЯМР ²⁹Si в качестве внутреннего стандарта использовали SiMe₄.

Комбинированный газохроматографический и масс-спектрометрический анализ проводили с использованием хроматомасс-спектрометра “Thermo Focus DSQ II” с квадрупольным масс-анализатором, энергия электронов 70 эВ, напряжение на электронном умножителе 1244 В, температура источников ионов и интерфейса 280°C, детектирование в режиме регистрации полного ионного тока SIM (selected ion monitoring). Капиллярная колонка со слабополярной неподвиж-

ной жидкой фазой DB-5MS 15 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, газ-носитель гелий, скорость газа-носителя 1 мл/мин, температура инжектора 280°C, объем пробы 0.5 мкл. Режим анализа: начальная температура 40°C, через 5 мин повышение температуры со скоростью 8 град/мин до 280°C, общее время анализа 42 мин.

Молекулярно-массовые характеристики определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе "Waters" с рефрактометрическим детектором и системой последовательно соединенных колонок WAT054460 ("Waters") и G3000HHR ("TosohBiosep") со штитым ПС в качестве наполнителя, элюент ТГФ, скорость 1 мл/мин, температура колонки 25°C, концентрация образца 1 мг/мл, объем пробы 100 мкл, калибровка по ПС-стандартам ("PolymerLabs").

Термические свойства полимеров определяли методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. Термограммы ДСК получали на приборе "MettlerToledo DSC823e". Нагревание и охлаждение образцов осуществляли со скоростью 20 град/мин в атмосфере аргона со скоростью потока 70 мл/мин в интервале 20–150°C. Представительными считали результаты второго прогревания. ТГА полимеров проводили в атмосфере аргона на приборе "MettlerToledo TGA/DSC-1" со скоростью измерения 10 град/мин и скоростью потока 10 мл/мин при нагревании от 30 до 1000°C. Образцы с массой 10 мг предварительно термостатировали при 30°C.

*Синтез 7-трихлорсилилтрицикло
[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диена*

Все опыты по синтезу мономеров, полимеров и их модификации проводили на стандартной вакуумной установке и линии Шленка в атмосфере аргона.

В круглодонную стеклянную ампулу объемом 20 мл загружали 46 мг ионола – ингибитора окисления. Добавляли 2.2 мл (2.1 г, 0.020 моля) ЦОТ и 3.8 мл (4.7 г, 0.030 моля) винилтрихлорсилана. Дегазировали смесь 3 раза, используя цикл замораживание жидким азотом – вакуумирование – размораживание. Затем запаивали ампулу в вакууме (0.09 мм рт.ст.) и выдерживали 29 ч при 170°C. Для контроля степени протекания реакции 0.2 мл смеси запаивали в вакууме в ампулу-вкладыш, которую прогревали одновременно с большой ампулой. Периодически вкладыш помещали в стандартную ампулу ЯМР с CDCl₃, выполнявшего роль внешнего стандарта, и регистрировали спектры ПМР. После окончания реакции отгоняли целевую фракцию с $T_{кип} = 120–121^\circ\text{C}$ (7 мм рт.ст.). Получили 0.6 г (0.0023 моля) 7-трихлорси-

лилтрицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диена (ТДДХ) (выход 12%).

Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃; δ_H , м.д.): 5.74–5.55 (м, 4H, HC^{3,4,9,10}); 2.67, 2.45, 1.54–1.38 (м, 7H, HC^{1,2,5,6,7}, H₂C⁸).

Спектр ЯМР ²⁹Si (99 МГц, CDCl₃; δ_{Si} , м.д.): 13.05 (м, эндо-ТДДХ, 92%); 11.12 (м, экзо-ТДДХ, 8%).

*Синтез 7-триметилсилилтрицикло
[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диена*

Синтез осуществляли метилированием ТДДХ по методике, аналогичной описанной в [51]. В трехгорлой колбе объемом 250 мл, снабженной магнитной мешалкой, капельной воронкой и обратным водяным холодильником готовили реактив Гриньяра прикапыванием раствора CH₃I (4.2 мл, 0.067 моля) в 4.6 мл диэтилового эфира к суспензии из 1.7 г (0.070 моля) мелкодисперсного магния в 23 мл диэтилового эфира и последующим кипячением реакционной смеси в течение 40 мин. К полученному реактиву Гриньяра прикапывали раствор 3.9 г (0.015 моля) ТДДХ в 3.8 мл диэтилового эфира, после чего реакционную смесь кипятили еще 9 ч. Эфир отгоняли при постепенном нагревании куба до 120°C. Продукт экстрагировали гексаном (5 раз по 10 мл). Экстракт фильтровали, пропуская через 1 см (ø5 мм) слой силикагеля. Целевой 7-триметилсилилтрицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диен (ТДДС) выделяли разгонкой, $T_{кип} = 85–86^\circ\text{C}$ (3 мм рт.ст.), выход 65% (2.0 г, 0.0098 моля).

Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃; δ_H , м.д.): 6.14 (м, 0.1H, экзо-HC^{3,4}); 5.95–5.88 (м, 1.9H, эндо-HC^{3,4}); 5.88–5.80 (м, 2H, HC^{9,10}); 2.72–2.63 (м, 2H, HC^{2,5}); 2.63–2.58 (м, 0.2H, экзо-HC^{1,6}); 2.58–2.49 (м, 1.8H, эндо-HC^{1,6}); 1.66–1.60 (м, 0.9H, эндо-H₂C⁸), 1.55–1.49 (м, 0.1H, экзо-H₂C⁸); 1.35–1.32 (м, 0.1H, экзо-H₂C⁸); 1.32–1.26 (м, 0.9H, эндо-H₂C⁸); 0.73–0.68 (м, 0.1H, экзо-HC⁷); 0.68–0.63 (м, 0.9H, эндо-HC⁷); 0.05 (с, 1.2H, экзо-Si(CH₃)₃); –0.08 (м, 7.8H, эндо-Si(CH₃)₃).

Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃; δ_C , м.д.): 138.84 (с, экзо-HC³); 138.54 (с, эндо-HC³); 138.20 (с, эндо-HC⁴); 138.00 (с, экзо-HC⁴); 133.25 (с, экзо-HC^{9,10}); 130.17 (с, эндо-HC^{9,10}); 129.09 (с, эндо-HC^{9,10}); 128.24 (с, экзо-HC^{9,10}); 49.57 (с, эндо-HC^{2,5}); 46.52 (с, экзо-HC^{2,5}); 45.93 (с, эндо-HC^{2,5}); 44.31 (с, экзо-HC^{2,5}); 35.77 (с, эндо-HC^{1,6}); 35.74 (с, экзо-HC^{1,6}); 35.22 (с, экзо-HC^{1,6}); 35.12 (с, эндо-HC^{1,6}); 26.85 (с, эндо-H₂C⁸); 25.97 (с, экзо-H₂C⁸); 24.26 (с, экзо-HC⁷); 24.14 (с, эндо-HC⁷);

–1.40 (с, 1.2С, экзо-Si(CH₃)₃); –2.09 (м, 7.8С, эндо-Si(CH₃)₃).

Спектр ЯМР ²⁹Si (99 МГц, CDCl₃; δ_{Si}, м.д.): 3.40 (с, эндо-ТДДС, 89%); 2.54 (с, экзо-ТДДС, 11%).

Газохроматографический и масс-спектрометрический анализ (эндо-ТДДС) (94%): 204 [М] + (3%), 130 [М–SiMe₃] + (27%), 73 [М–SiMe₃–C₄H₄] + (100%).

Газохроматографический и масс-спектрометрический анализ (экзо-ТДДС) (6%): 204 [М] + (2%), 130 [М–SiMe₃] + (17%), 73 [М–SiMe₃–C₄H₄] + (100%).

Термическая олигомеризация 1,3,5,7-циклооктатетраена

В стеклянный вкладыш для ЯМР-ампулы объемом 0.3 мл, загрузили 0.1 мл (0.1 г, 0.91 ммоль) ЦОТ. Дегазировали мономер 3 раза, используя цикл замораживание жидким азотом–вакуумирование–размораживание. Затем запаивали вкладыш в вакууме (0.07 мм рт.ст.) и выдерживали 8 ч при 200°C. Вкладыш помещали в стандартную ЯМР-ампулу с CDCl₃, выполнявшего роль внешнего стандарта, и регистрировали ПМР-спектр.

Метатезисная полимеризация 7-триметилсилилтрицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диена

В круглодонной двугорлой колбе объемом 100 мл, снабженной магнитной мешалкой, смешивали 0.41 г (0.48 мл, 2.0 ммоль) ТДДС и 0.27 мл хлороформа. Затем добавляли отдельно приготовленный раствор 0.5 мг (0.00064 ммоль) катализатора Граббса второго поколения (Г2) в 0.53 мл хлороформа. Перемешивали реакционную смесь при комнатной температуре 21.5 ч. Реакцию останавливали введением 0.2 мл винилэтилового эфира и 15 мл хлороформа, через 30 мин добавляли 24 мг ингибитора окисления. Разбавив реакционную смесь 16 мл хлороформа, выделяли поли(7-триметилсилилтрицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-

диен) (ПТДДС) осаждением в этиловый спирт, сушили в вакууме до постоянной массы. В результате с выходом 95% получали 0.39 г ПТДДС.

Спектр ЯМР ¹H (500МГц, CDCl₃; δ_H, м.д.): 6.39 (ш.м, 0.2Н, *цис*-HC^{3,4}); 6.17 (ш.м, 1.8Н, *транс*-HC^{3,4}); 5.03 (ш.м, 2Н, HC^{9,10}); 2.84 (ш.м., 1.4Н, HC^{1,6}); 2.60–2.20 (ш.м, 2.4Н, HC^{1,2,5,6}); 1.78 (ш.м, 0.8Н, H₂C⁸); 1.45 (ш.м, 0.4Н, H₂C⁸, HC⁷); 1.16 (ш.м, 1Н, H₂C⁸); 0.88 (ш.м, 0.9Н, HC⁷); 0.58 (ш.м, 0.1Н, H₂C⁷); 0.16–0.13 (ш.м, 1.3Н, экзо-Si(CH₃)₃); –0.10 (ш.м, 7.7Н, эндо-Si(CH₃)₃).

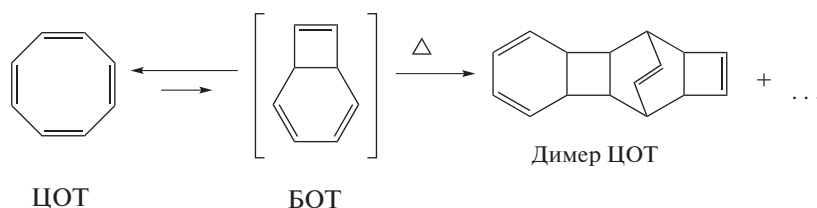
Спектр ЯМР ¹³C (126 МГц, CDCl₃; δ_C, м.д.): 137.16 (ш.м, *цис*-HC^{3,4}); 133.53 (ш.м, HC^{3,4}); 131.70 (ш.м, HC^{9,10}); 52.34 (ш.м, HC^{1,2,5,6}); 46.44 (ш.м, HC^{1,6}); 41.70 (ш.м, HC^{1,6}); 37.99 (ш.м, HC^{2,5}); 28.86 (ш.м, H₂C⁸); 25.60 (ш.м, HC⁷); –1.55 (м, 0.4С, экзо-Si(CH₃)₃); –2.19 (м, 2.6С, эндо-Si(CH₃)₃).

Спектр ЯМР ²⁹Si (99 МГц, CDCl₃; δ_{Si}, м.д.): 2.93 (м, Si(CH₃)₃).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез мономера

Синтез трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диенов (ТДД) из 1,3,5,7-циклооктатетраена протекает через изомеризацию ЦОТ в бицикло[4.2.0]окта-2,4,7-триен (БОТ) и последующее [4 + 2]-циклоприсоединение к диенофилу. Известны методы направленного синтеза БОТ [52–55], однако получение ТДД из него ограничено нестабильностью БОТ [52, 56, 57]. Более удобным является прямой синтез ТДД из ЦОТ. Как правило, взаимодействие ЦОТ с диенофилами проводят при повышенной температуре, так как изомеризация ЦОТ в БОТ происходит при температуре выше 100°C [24, 35, 43]. Конкурентным побочным процессом является олигомеризация ЦОТ, протекающая по механизму [4 + 2]-циклоприсоединения через взаимодействие молекул БОТ [24]:



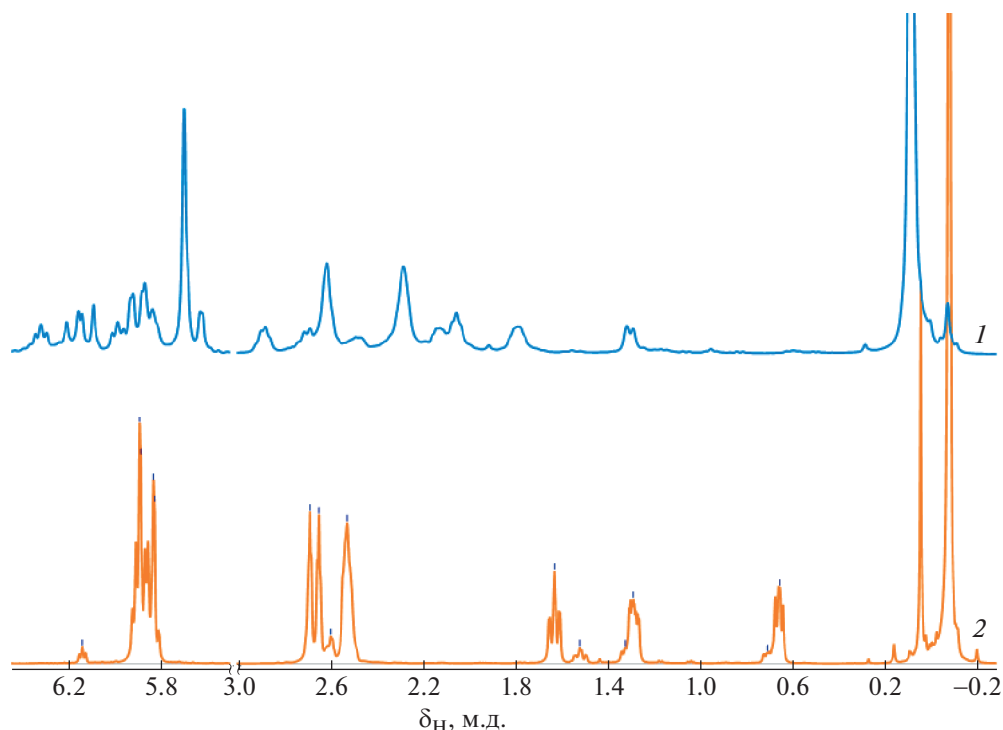
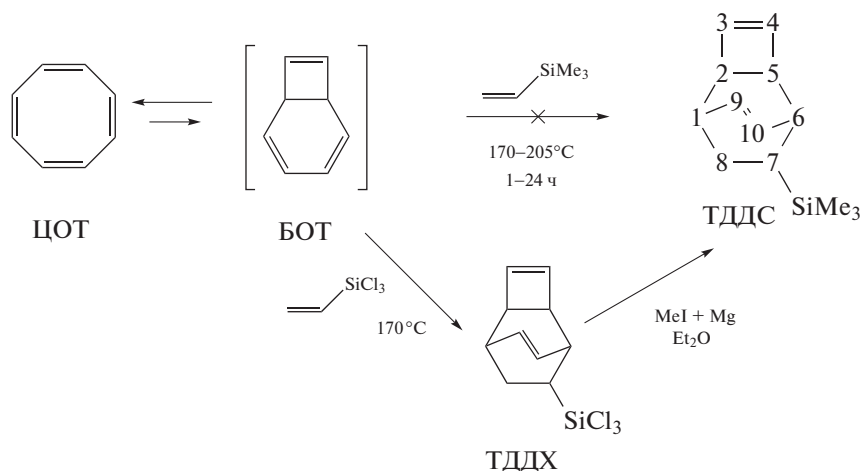


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H реакционной смеси ЦОТ и ВТМС (1/1.5, моль/моль) после нагревания при 200–210°C в течение 24 ч (1) и ТДДС (2).

В настоящей работе было изучено взаимодействие ЦОТ с винилтриметилсиланом и винилтрихлорсиланом:



Контроль степени протекания реакции осуществляли методом спектроскопии ЯМР ^1H . Варьировали соотношение реагентов, температуру и время реакции. Смеси винилтриметилсилана (ВТМС) с ЦОТ в мольных соотношениях 1.0 : 1.3 и 1.5 : 1.0 выдерживали при $T_{\text{комн}}$ в течение 16 ч, нагревали 1 ч при 170°C, и 24 ч при 200–210°C. На рис. 1 представлены спектры реакционной смеси, полученной после длительного нагрева при 200–210°C, и спектр целевого ТДДС. Наиболее замет-

ным, не перекрывающимся другими сигналами, должен быть сигнал ТДДС с $\delta_{\text{H}} = 0.66$ м.д., который отсутствовал на спектрах реакционной смеси при всех исследованных условиях. Новые сигналы, появляющиеся при нагревании реакционной смеси при 200°C и выше, относятся к продуктам олигомеризации ЦОТ, что было продемонстрировано специальными экспериментами по нагреванию ЦОТ при 200°C. Разгонка реакционной смеси ЦОТ и ВТМС подтвердила данные мони-

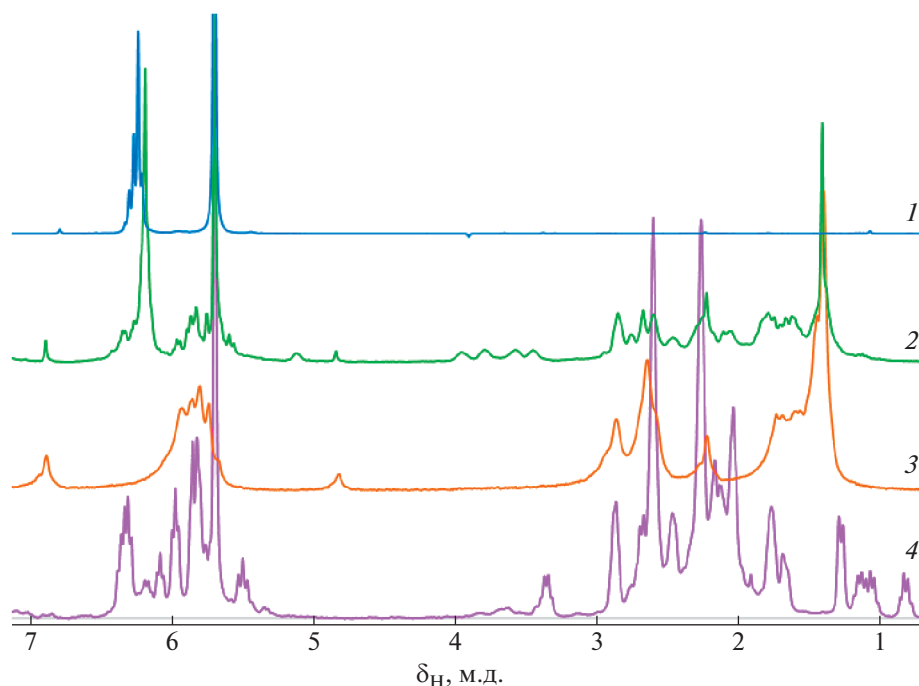


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H исходной смеси ЦОТ с винилтрихлорсиланом (1.3–1.5/1, моль/моль) (1), реакционной смеси после нагревания при 170°C в течение 24 ч (2), ТДДХ (3) и реакционной смеси после нагревания ЦОТ (4).

торинга ЯМР ^1H : ожидаемый продукт реакции (ТДДС) отсутствовал.

Аналогичные эксперименты были проведены с более активным диенофилом винилтрихлорсиланом (ВТХС), содержащим Cl_3Si -электроноакцепторный заместитель. Реакцию исследовали при мольных соотношениях ЦОТ : ВТХС = 1 : (1.3–1.5), различной температуре и времени реакции: 16 ч при $T_{\text{комн}}$, 13 ч при 140°C , и 18 ч при 200°C . Анализ спектров ЯМР ^1H показал, что реакция ЦОТ с ВТХС практически не протекала при температуре ниже 140°C . Наибольшее количество образовавшихся продуктов наблюдалось при 170°C , а при более высокой температуре (200°C) состав смеси не изменялся. Добавление в реакционную смесь ингибитора ионола не приводило к заметным изменениям состава продуктов. К сожалению, четко выделить сигналы ТДДХ на ЯМР-спектрах реакционной смеси не удалось, так как большинство сигналов целевого ТДДХ ($\delta_{\text{H}} = 2.67, 2.45, 1.54\text{--}1.38$ м.д.; рис. 2, спектр 3) перекрывались сигналами продуктов олигомеризации ЦОТ (рис. 2, спектр 4). Тем не менее по характеру сигналов в указанных областях спектра можно было наблюдать изменения состава реакционной смеси. В качестве режима синтеза ТДДХ были выбраны условия нагревания при 170°C в течение 29 ч. Из реакционной смеси с выходом 12% был выделен ТДДХ. Интересно, что, согласно спектру ЯМР ^{29}Si , ТДДХ содержал 92% эндо- и 8% экзо-изомер-

ра. В то же время в литературе указывается, что реакция ЦОТ с производными малеинового ангидрида протекает с образованием исключительно эндо-изомера [35]. Возможно, проведение реакции диеновой конденсации ЦОТ с ВТХС в более жестких условиях, по сравнению с производными малеинового ангидрида, способствует образованию экзо-изомера. Увеличение выхода экзо-5-триметилсилил-2-норборнена с повышением температуры наблюдали ранее в реакции диеновой конденсации циклопентадиена/дициклопентадиена с ВТХС и ВТМС [16].

Дальнейшим метилированием хлорадукта ТДДХ реактивом Гриньяра был получен целевой мономер ТДДС с выходом 65%. Строение ТДДС определено методами газохроматографического и масс-спектрометрического анализа, спектроскопии ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и ЯМР ^{29}Si . Отнесение сигналов в ЯМР-спектрах осуществлено с помощью JMODECHO-ЯМР ^{13}C и двумерных корреляций C-H и H-H HMQC и COSY соответственно. Согласно газохроматографическому и масс-спектрометрическому анализу ТДДС состоит из двух изомеров в соотношении 94 : 6, что можно отнести к наличию эндо- и экзо-изомеров. Это подтверждается также данными спектра ЯМР ^{29}Si , на котором наблюдаются два сигнала атомов кремния в эндо- и экзо-звеньях ТДДС в соотношении 89 : 11, а также в спектрах ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C . Указанное соотношение в пределах погреш-

ности соответствует содержанию экзо- и эндо-изомеров в ТДДХ.

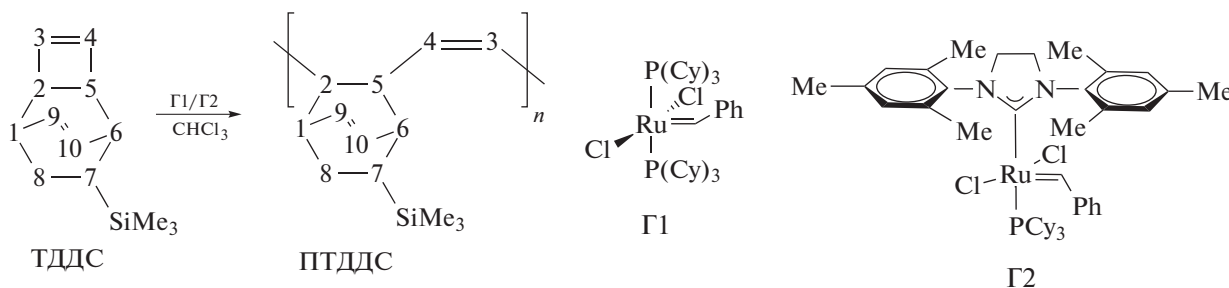
Таким образом, исследование взаимодействия ЦОТ с кремнийолефинами ВТМС и ВТХС продемонстрировало ряд закономерностей, характерных для реакции диеновой конденсации: меньшую активность ВТМС по сравнению с ВТХС из-за наличия в последнем электроноакцепторного Cl_3Si -заместителя, активирующего двойную связь диенофила; образование продукта реакции преимущественно в виде эндо-изомера, а также тенденцию к формированию экзо-изомера в более жестких условиях реакции. Низкий выход ТДДХ, возможно, является следствием стерических затруднений, возникающих в ходе диенового синтеза, вызываемых объемным Cl_3Si -заместителем в диенофиле ВТХС. В литературе [35] отмечают существенное влияние стерического фактора, выразившееся в понижении выхода аддукта цик-

лоприсоединения ЦОТ к *N*-фенилмалеимидам от 85 до 35% при введении заместителей в орто-положение фенильного заместителя. Стоит отметить, что другие пути синтеза ТДД и ТДТ являются многостадийными [52–57], а каталитические превращения ЦОТ сопровождаются скелетными перегруппировками и приводят к продуктам другого строения [58].

Метатезисная полимеризация

7-триметилсилилтрицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диена

Полимеризацию ТДДС проводили по схеме метатезиса в присутствии Ru-карбеновых катализаторов Г1 и Г2. Реакция протекает с раскрытием напряженного циклобутенового фрагмента, не затрагивая двойную связь неактивного в реакции метатезиса олефинов шестичленного цикла:



В присутствии катализатора Г1, при мольном соотношении [ТДДС] : [Г1] = 600 : 1 практически с количественным выходом был получен поли(7-триметилсилилтрицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диен) (ПТДДС) с $M_w = 107 \times 10^3$ и $D_n = 1.3$ (табл. 1, опыт 1). Увеличением мольного соотношения до [ТДДС] : [Г1] = 3430 : 1 и концентрации реакционной смеси до 1.5 моль/л удалось достичь $M_w = 217 \times 10^3$ (опыт 3). Для получения более высокомолекулярного продукта был использован более активный катализатор Г2. В условиях, подобранных для катализатора Г1, на Г2 синтезирован ПТДДС с ММ почти на порядок выше, чем на Г1 (опыт 4).

Структура впервые синтезированного полимера ПТДДС была доказана с использованием спектров ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C JMODECHO (рис. 3), ЯМР ²⁹Si, а также двумерных спектров COSY и HMQC. Содержание звеньев с заместителем SiMe₃ в экзо-положении удается определить из спектров ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C по сигналам протонов и углеродов группы –SiMe₃: оно составило 13%, что примерно соответствует содержанию экзо-ТДДС в мономере. Соотношение *цис*-/*транс*-двойных связей C = C основной цепи ПТДДС, определенное из спектра ЯМР ¹H по сигналам

6.39 (*цис*-HC^{3,4}) и 6.17 м.д. (*транс*-HC^{3,4}), составило 8/92. Спектры полимеров, синтезированных на катализаторах Г1 и Г2, были практически идентичны.

Сравнение условий метатезисной полимеризации ТДДС, характеристик и свойств полученного полимера с ранее изученными норборненом и его кремнийпроизводными 5-триметилсилилнорборненом (НБС) и 3-триметилсилилтрициклононеном (ТЦНС) показывает, что новый мономер демонстрирует активность, сопоставимую с норборненами, образуя ПТДДС с близкими выходами (табл. 1, опыты 1, 5–7). Вместе с тем, в схожих условиях формируется полимер ПТДДС с меньшей ММ, по сравнению с полинорборненами. Получаемый ПТДДС по характеристикам и микроструктуре ближе к ПТЦНС, демонстрируя относительно узкое ММР (рис. 4) и меньшее содержание *цис*-звеньев по сравнению с ПНБ и ПНБС. Возможная причина более узкого ММР в наличии объемного бициклического мономерного звена в ПТДДС и ПТЦНС, что затрудняет межцепную передачу цепи, обычно приводящую к увеличению ММР. Большая однородность микроструктуры ПТДДС и ПТЦНС, выражающаяся в меньшей доле *цис*-звеньев, может быть обусловлена стерически более объемным строением мо-

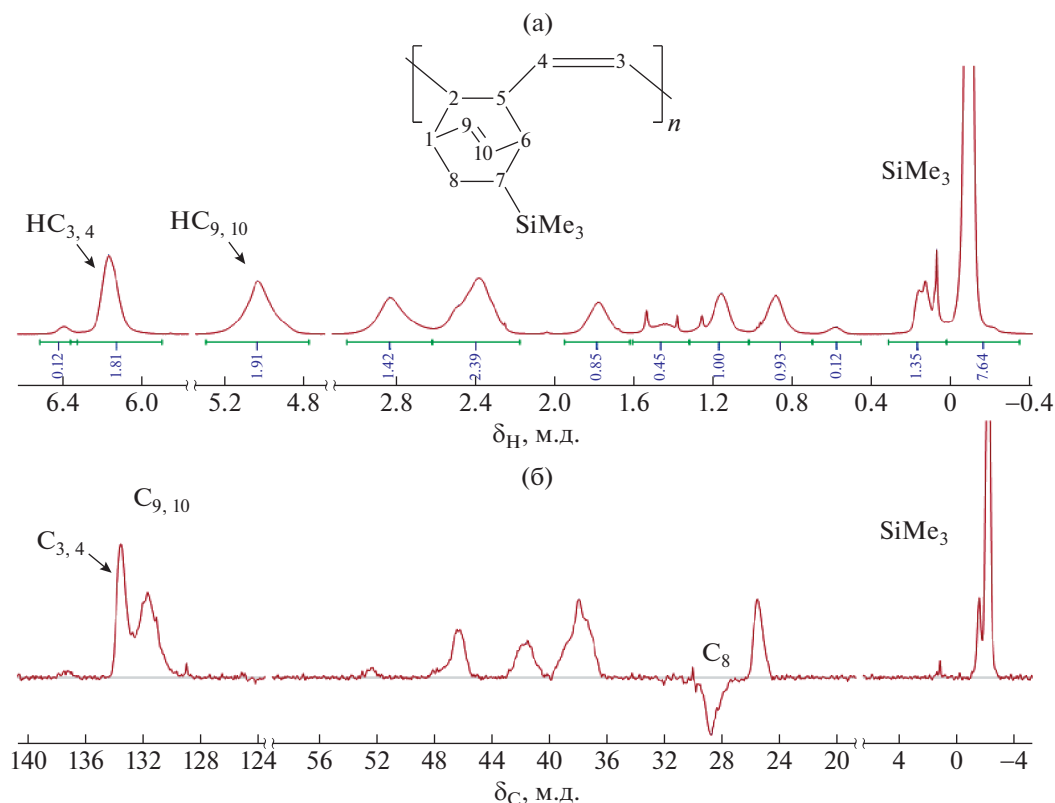


Рис. 3. Спектры ЯМР ¹H (а) и ЯМР ¹³C JMODEСНО (б) ПТДС.

лекул мономеров ТДС и ТЦНС. Возможно, определенное значение имеет то, что ТДС практически на 92% состоит из эндо-изомера, ТЦНС представляет собой исключительно экзо-изомер, а НБС состоит из почти эквимольной смеси экзо- и эндо-изомеров. Отличие строения циклического фрагмента мономерного звена ПТДС в значительной степени сказывается на его термических свойствах: он обладает наибольшей темпе-

ратурой стеклования, превышающей на 100 и более градусов температуры стеклования приведенного ряда полинорборненов, что свидетельствует о большей жесткости его цепи (табл. 1). Согласно данным ТГА термическая стабильность ПТДС ниже, чем стабильность полинорборненов (табл. 1). Температура разложения описанных в литературе ПТДС, в основном производных малеинового ангидрида, имеет значения

Таблица 1. Метатезисная полимеризация ТДС в сравнении с норборненом, 5-триметилсилилнорборненом (НБС) и 3-триметилсилилтрициклононеном (ТЦНС) в растворе СНСl₃, при $T_{\text{комн}}$, в присутствии катализатора Г1

Опыт, №	M	M/кат, м/м	[C], моль/л	Время, ч	Выход, %	$M_w \times 10^{-3}$	D_m	Цис-/транс-С=C основной цепи	T_c , °C	$T_{\text{разлож}}$, °C (5%)	
										Воздух	Аргон
1	ТДС	600	0.4	19.3	96	107	1.3	—	—	—	—
2	ТДС	1420	1.5	20.4	92	164	1.6	—	—	—	—
3	ТДС	3430	1.5	20.4	89	217	1.9	8/92	187	266	261
4*	ТДС	3150	1.6	21.5	95	1575	2.7	8/92	204	—	—
5	Норборнен	710	0.8	1.5	92	330	2.8	12/88	42	415	421
6	[23, 59] НБС [23, 59]	500	0.4	24	92	200	2.0	28/72	103	318	406
7	ТЦНС [60]	3000	0.4	24	98	634	1.5	10/90	104	—	—

*Г2

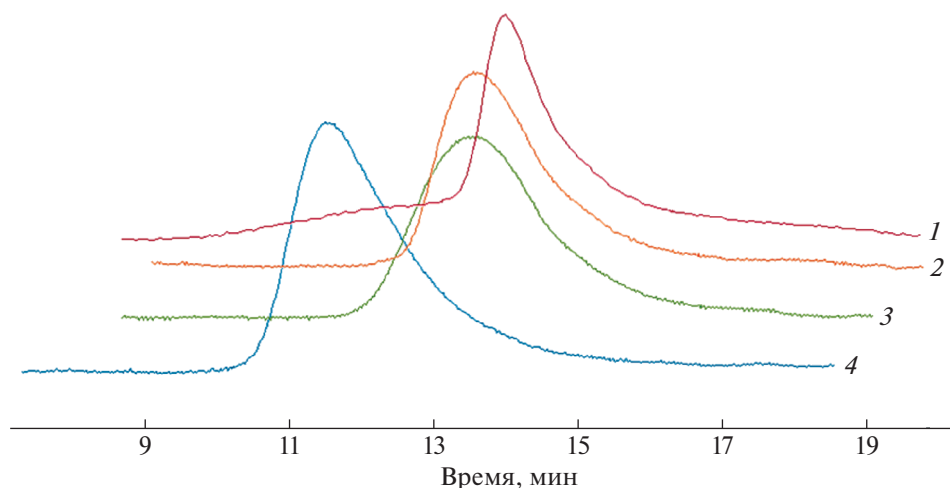


Рис. 4. Кривые гель-проникающей хроматографии ПТДДС, номера кривых (1–4) соответствуют номерам опытов в табл. 1.

300–344°C [35]. После гидрирования двойных связей основной цепи их температура разложения возрастает примерно на 100°C, что объясняют возможным значительным влиянием жесткости основной цепи ПТДД на их термостабильность.

Ранее мы наблюдали повышение $T_{ст}$ в ряду полинорборненов при введении в них Me_3Si -заместителей и с изменением строения основной цепи от метатезисных к аддитивным полинорборненам, что, за редким исключением, сопровождалось увеличением коэффициентов газопроницаемости полимеров [16, 59, 60]. Поэтому можно ожидать, что большая жесткость цепи ПТДДС, а также присутствие Me_3Si -заместителя будут способствовать хорошим газоразделительным свойствам полимера.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-33-90158. Строение полученных соединений изучено с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ИНХС РАН “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” и Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИНХС РАН Р.С. Борисову, Я.И. Дерикову, Г.А. Шандрюку за помощь в анализе полимеров, а также А.С. Перегудову (ИНЭОС РАН) за съемку ЯМР ^{13}C , ЯМР ^{29}Si и двумерных ЯМР-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Elling B.R., Su J.K., Xia Y.* // *Acc. Chem. Res.* 2021. V. 54. № 2. P. 356.
2. *Grubbs R.B., Grubbs R.H.* // *Macromolecules.* 2017. V. 50. № 18. P. 6979.
3. *Mol. J.* // *J. Mol. Catal. A. Chem.* 2004. V. 213. № 1. P. 39.
4. *Yamazaki M.* // *J. Mol. Catal. A. Chem.* 2004. V. 213. № 1. P. 81.
5. *Janiak C., Lassahn P.G.* // *J. Mol. Catal. A. Chem.* 2001. V. 166. № 2. P. 193.
6. *Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E.S.* // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. № 12. P. 1169.
7. *Farquhar A.H., Brookhart M., Miller A.J.M.* // *Polym. Chem.* 2020. V. 11. № 14. P. 2576.
8. *Petrov V., Vasil'ev N.* // *Curr. Org. Synth.* 2006. V. 3. № 2. P. 215.
9. *Finkelshtein E.S., Chapala P.P., Gringolts M.L., Rogan Y.V.* // *Polymer Science C.* 2019. V. 61. № 1. P. 17.
10. *Slugovc C.* *Industrial Applications of Olefin Metathesis Polymerization* // *Olefin Metathesis* / Ed. K. Grela Hoboken: Wiley, 2014. P. 329.
11. *Bermeshev M.V., Chapala P.P.* // *Prog. Polym. Sci.* 2018. V. 84. P. 1.
12. *Kovačič S., Slugovc C.* // *Mater. Chem. Front.* 2020. V. 4. № 8. P. 2235.
13. *Blank F., Janiak C.* // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. № 7. P. 827.
14. *Handbook of Metathesis* / Eds by R.H. Grubbs, E. Khosravi. Weinheim, 2015. V. 3.
15. *Bermeshev M.V., Finkelshtein E.S.* // *Ineos Open.* 2018. V. 1. № 1. P. 39.
16. *Finkelshtein E.S., Gringolts M.L., Bermeshev M.V., Chapala P.P., Rogan Y.V.* // *Membrane Materials for Gas and Vapor Separation.* Chichester: Wiley, 2017. P. 143.
17. *Yampolskii Y., Starannikova L., Belov N., Bermeshev M., Gringolts M., Finkelshtein E.* // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 453. P. 532.
18. *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 Y.P., Finkelshtein E.S.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 40. P. 19393.
19. *Karpov G.O., Bermeshev M.V., Borisov I.L., Sterlin S.R., Tyutyunov A.A., Yevlampieva N.P., Bulgakov B.A., Volkov V.V., Finkelshtein E.S.* // Polymer. 2018. V. 153. P. 626.
20. *Karpov G.O., Borisov I.L., Volkov A.V., Finkelshtein E.S., Bermeshev M.V.* // Polymers. 2020. V. 12. № 6. P. 1282.
21. *Karpov G.O., Alentiev D.A., Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Lounev I.V., Gusev Y.A., Shantarovich V.P., Bermeshev M.V.* // Polymer. 2020. V. 203. P. 122759.
22. *Bermesheva E.V., Alentiev D.A., Moskalets A.P., Bermeshev M.V.* // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 3. P. 314.
23. *Morontsev A.A., Zhigarev V.A., Nikiforov R.Y., Belov N.A., Gringolts M.L., Finkelshtein E.S., Yampolskii Y.P.* // Eur. Polym. J. 2018. V. 99. P. 340.
24. *Reppe W., Schlichting O., Klager K., Toepel T.* // Justus Liebigs Ann. Chem. 1948. V. 560. № 1. P. 1.
25. *Avram M., Nenitzescu C.D., Marica E.* // Chem. Ber. 1957. V. 90. № 9. P. 1857.
26. *Miller R.D., Dolce D.* // Tetrahedron Lett. 1972. V. 13. № 44. P. 4541.
27. *Paquette L.A., Oku M., Heyd W.E., Meisinger R.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 18. P. 5815.
28. *Dauben W.G., Rivers G.T., Twieg R.J., Zimmerman W.T.* // J. Org. Chem. 1976. V. 41. № 5. P. 887.
29. *Osawa E., Aigami K., Inamoto Y.* // J. Org. Chem. 1977. V. 42. № 15. P. 2621.
30. *Miller R.D., Dolce D.L., Merritt V.Y.* // J. Org. Chem. 1976. V. 41. № 7. P. 1221.
31. *Albert B., Heller C., Iden R., Martin G., Martin H.-D., Mayer B., Oftring A.* // Isr. J. Chem. 1985. V. 25. № 1. P. 74.
32. *Avram M., Sliam E., Nenitzescu C.D.* // Justus Liebigs Ann. Chem. 1960. V. 636. № 1. P. 184.
33. *Huisgen R., Mietzsch F.* // Angew. Chemie. 1964. V. 76. № 1. P. 36.
34. *Liu R.S.H., Krespan C.G.* // J. Org. Chem. 1969. V. 34. № 5. P. 1271.
35. *Charvet R., Novak B.M.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 22. P. 7680.
36. *Edwards J.H., Feast W.J.* // Polymer. 1980. V. 21. № 6. P. 595.
37. *Edwards J.H., Feast W.J., Bott D.C.* // Polymer. 1984. V. 25. № 3. P. 395.
38. *Feast W.J., Taylor M.J., Winter J.N.* // Polymer. 1987. V. 28. № 4. P. 593.
39. *Jones C.A., Lawrence R.A., Martens J., Friend R.H., Parker D., Feast W.J., Lögdlund M., Salaneck W.R.* // Polymer. 1991. V. 32. № 7. P. 1200.
40. *Park L.Y., Schrock R.R., Stieglitz S.G., Crowe W.E.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 12. P. 3489.
41. *Charvet R., Acharya S., Hill J.P., Akada M., Liao M., Seki S., Honsho Y., Saeki A., Ariga K.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 50. P. 18030.
42. *Fischer W., Stelzer F., Heller C., Leising G.* // Synth. Met. 1993. V. 55. № 2–3. P. 815.
43. *Kim K.O., Choi T.-L.* // Macromolecules. 2013. V. 46. № 15. P. 5905.
44. *Yoon K.-Y., Shin S., Kim Y.-J., Kim I., Lee E., Choi T.-L.* // Macromol. Rapid Commun. 2015. V. 36. № 11. P. 1069.
45. *Charvet R., Novak B.M.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 23. P. 8808.
46. *Stelzer F., Brunthaler J.K., Leising G., Hummel K.* // J. Mol. Catal. 1986. V. 36. № 1–2. P. 135.
47. *Kim K.O., Shin S., Kim J., Choi T.L.* // Macromolecules. 2014. V. 47. № 4. P. 1351.
48. *Song J.-A., Park B., Kim S., Kang C., Lee D., Baik M.-H., Grubbs R.H., Choi T.-L.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. № 25. P. 10039.
49. *Shin S., Yoon K.-Y., Choi T.-L.* // Macromolecules. 2015. V. 48. № 5. P. 1390.
50. *Rajaram S., Choi T.-L., Rolandi M., Fréchet J.M.J.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 31. P. 9619.
51. *Zhigarev V.A., Morontsev A.A., Nikiforov R.Y., Gringolts M.L., Belov N.A., Komalenkova N.G., Lakhtin V.G., Finkelshtein E.S.* // Polymer Science C. 2019. V. 61. № 1. P. 107.
52. *Adam W., Cueto O., De Lucchi O.* // J. Org. Chem. 1980. V. 45. № 25. P. 5220.
53. *Huisgen R., Boche G.* // Tetrahedron Lett. 1965. V. 6. № 23. P. 1769.
54. *Kelebekli L., Kara Y., Balci M.* // Carbohydr. Res. 2005. V. 340. № 12. P. 1940.
55. *Karanfil A., Şahin E., Kelebekli L.* // Tetrahedron. 2020. V. 76. № 11. P. 131000.
56. *Vogel E., Kiefer H., Roth W.R.* // Angew. Chemie. 1964. V. 76. № 10. P. 432.
57. *Zimmerman H.E., Iwamura H.* // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 7. P. 2015.
58. *Dyakovon V.A., Kadikova G.N., Gazizullina G.F., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M.* // Tetrahedron Lett. 2015. V. 56. P. 2005.
59. *Morontsev A.A., Gringolts M.L., Filatova M.P., Finkelshtein E.S.* // Polymer Science B. 2016. V. 58. № 6. P. 695.
60. *Gringolts M.L., Bermeshev M.V., Syromolotov A.V., Starannikova L.E., Filatova M.P., Makovetskii K.L., Finkelshtein E.S.* // Pet. Chem. 2010. V. 50. № 5. P. 352.