

УДК 541.64 : 547.345

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ И МЕТАТЕЗИСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭКЗО-5-(ПЕНТАМЕТИЛДИСИЛОКСАНИЛ)НОРБОРНЕНА

© 2019 г. М. А. Гусева^{a,b}, Д. А. Алентьев^a, Д. И. Гаврилов^{a,b}, Е. В. Бермешева^{a,b,c},
П. П. Чапала^b, Е. Ш. Финкельштейн^a, М. В. Бермешев^{a,b,*}

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

^bМИРЭА – Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия

^cМосковский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова
119991 Москва, Трубецкая ул., 8, Россия

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

Поступила в редакцию 21.03.2019 г.

После доработки 29.04.2019 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Разработан одностадийный селективный метод синтеза экзо-изомеров кремнийсодержащих норборненов на основе гидросилилирования норборнадиена-2,5 коммерчески доступными силанами в присутствии Pd-катализатора и объемного лиганда R-MOP. Данный подход приводит к образованию исключительно экзо-изомеров. Отсутствие стадий алкилирования металлоорганическими реагентами и фотохимической изомеризации делает предложенный подход привлекательным для направленного дизайна и синтеза новых полимерных материалов, обладающих требуемыми свойствами.

DOI: 10.1134/S2308114719010084

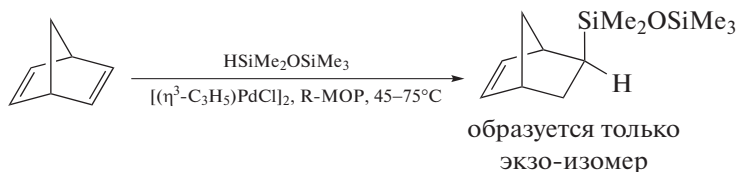
ВВЕДЕНИЕ

В течение последних 15 лет был опубликован ряд работ, продемонстрировавших возможность получения разнообразных материалов с ценными прикладными свойствами, на основе кремнийсодержащих норборненов и родственных соединений. В частности, с использованием соединений данного класса были получены полимеры, обладающие перспективными газоразделительными свойствами [1, 2], микропористые полимеры [3], чувствительные к давлению адгезивы [4] и т.д. Возможность получения полимеров с разнообразными свойствами из кремнийсодержащих норборненов обусловлена прежде всего богатой химией кремнийорганических соединений и уникальной способностью норборненов полимеризоваться по нескольким направлениям [5–10], образуя полимеры с разным строением основных цепей и различными свойствами из одного и того же мономера. Все это позволяет осуществлять направленный дизайн и синтез полимерных материалов с требуемыми свойствами. Однако, наличие объемной кремнийорганической группы в норборнене заметно снижает его активность в полимеризации. Более того, активность мономера

существенно зависит от ориентации заместителя: экзо-изомеры производных норборнена, как правило, более активны в полимеризации по сравнению с их эндо-аналогами. В случае синтеза производных норборнена с использованием реакции Дильса–Альдера образуется смесь экзо- и эндо-изомеров, содержащая преимущественно менее активный эндо-изомер [11–13]. С целью селективного получения кремнийсодержащих экзо-норборненов ранее было реализовано [2+2+2]-циклоприсоединение алкенилхлорсиланов к квадрициклану [14]. Данная реакция приводит к образованию только экзо-изомеров. Однако для ее проведения требуется дополнительный синтез квадрициклана с помощью фотохимической изомеризации норборнадиена-2,5, а в реакцию вступают исключительно алкенилсиланы с электроноакцепторными группами. Это, с одной стороны, сильно сужает потенциальный круг мономеров, которые могут быть получены из квадрициклана, а с другой — требует использования циклоаддукта реактивами Гриньяра или литийорганическими соединениями [15]. В настоящей работе мы предложили новый, более простой и эффективный подход к

селективному получению экзо-изомеров кремнийсодержащих норборненов, а также изучили метатезисную полимеризацию синтезированных мономеров. Предлагаемый метод синтеза экзо-

изомеров норборнена основывается на гидро-силилировании норборнадиена-2,5 коммерчески доступными силанами и является одностадийным:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Норборнадиен-2,5 (“Aldrich”) сушили над Na и перегоняли в аргоне. Пентаметилдисилоксан (ABCR) сушили над CaH₂ и перегоняли в вакууме. Димер аллилпалладийхлорида, лиганд R-MOP и катализатор метатезисной полимеризации — комплекс Граббса первого поколения (“Aldrich”) — применяли без предварительной очистки. В работе использовали ингибитор 2,2'-метилден-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенол) (“Aldrich”). Толуол, тетрагидрофуран абсолютизировали над натрием и хранили над натриевой проволокой в аргоне.

Спектры ЯМР регистрировали на ЯМР-спектрометре “Varian Inova-500”. Для спектров ЯМР ¹H частота регистрации 499.83 МГц, для спектров ЯМР ¹³C — 125.69 МГц, для спектров ЯМР ²⁹Si — 99.30 МГц.

Сигналы в спектрах ПМР относили по остаточным протонам CDCl₃ (7.24 м.д.) и C₆D₆ (7.15 м.д.).

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на газо-хромато-масс-спектрометре “Finnigan MAT 95 XL” (энергия ионизация 70 эВ, диапазон масс 20–800 а.е.м., разрешение 1000, температура источника 200°C, скорость сканирования 1 с/декада масс) и хроматографе HP 6890+ с капиллярной колонкой 30м × 0.25 мм с фазой DB-5 (полидиметилсилоксан, содержащий 5% фенильных групп), газ-носитель — гелий (деление потока 1 : 30).

Калориметрические исследования выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы “Mettler” марки TA-4000 с ячейкой DSC-30 при скорости повышения температуры 20 град/мин в атмосфере аргона. Термогравиметрический анализ проводили с помощью прибора “Perkin-Elmer TGA-7” при скорости повышения температуры 10 град/мин.

Рентгенографические измерения осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М в режиме съемки “на прохождение” (асимметричный, фокусирующий на детектор, кварцевый монохроматор на первичном пучке). Использовали CuK_α-излуче-

ние. Сканирование дифракционной картины проводили в “пошаговом режиме” с шагом Δ2θ = 0.04° и временем накопления τ = 10 с.

Все операции по синтезу мономеров и их полимеризации проводили в атмосфере сухого аргона с использованием стандартной техники Шленка.

Синтез мономера

В ампулу объемом 25 мл помещали лиганд R-MOP (31.3 мг, 0.0668 ммоль). Ампулу трижды вакуумировали и заполняли аргоном. После этого в токе аргона в ампулу прибавляли раствор димера аллилпалладийхлорида (3.34 мл, 5 × 10⁻³ моль/л), норборнадиен-2,5 (5.7 г, 61.96 ммоль) и пентаметилдисилоксан (9.65 г, 65.05 ммоль). Ампулу запаивали и нагревали при 45°C в течение 30 дней. Затем ампулу вскрывали, в вакууме (2–3 мм рт. ст.) отгоняли непрореагировавшие реагенты и растворитель (толуол). В более глубоком вакууме (0.05 мм рт. ст.) при 40–50°C из оставшейся смеси отгоняли целевой мономер. Выход 13.0 г (85%).

ЯМР ¹H (CDCl₃, м.д.): 6.15 (д.д., 1H, C(2)H), C(3)H), 5.92 (д.д., 1H, C(2)H, C(3)H), 2.89 (уш.с., 1H, C(1)H, C(4)H), 2.77 (уш.с., 1H, C(1)H, C(4)H), 1.64–1.50 (м, 1H, C(6)H), 1.19–0.97 (м, 3H, C(6)H, C(7)H), 0.33–0.23 (м, 1H, C(5)H), 0.13–(–0.08) (м, 15H, Si(CH₃)).

Метатезисная полимеризация

В главбоксе в вialку объемом 8 мл помещали 0.20 г мономера (0.83 ммоль), 0.50 мл толуола и прибавляли 0.20 мл (1.4 × 10⁻³ моль/л, 2.8 × 10⁻⁴ ммоль) раствора карбенового комплекса Граббса первого поколения в толуоле при постоянном перемешивании (соотношение мономер : катализатор = 3000 : 1). После 1 ч 10 мин перемешивания реакционной массы при 25°C смесь разбавляли 1.0 мл толуола, затем после перемешивания в течение 30 мин добавляли винилэтиловый эфир (0.02 мл) для дезактивации катализатора и ингибитор 2,2'-метилден-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенола) (3–4 мг). Полимер осаждали в этанол, содержащий 0.5 мас. % 2,2'-метилден-бис-(6-трет-бутил-4-ме-

тилфенола). Коагулировавший полимер отфильтровывали, промывали свежим раствором 2,2'-метилтен-бис- (6-*трет*-бутил-4-метилфенола) в этаноле и сушили в вакууме. Затем полимер заново растворяли в толуоле, содержащем ингибитор окисления, пересаждали этанолом и сушили в вакууме при 40°C до постоянной массы (процедуру повторяли дважды). Выход 0.15 г (75%).

ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д.): 5.49–4.92 (м, 2H, C(2)H, C(3)H), 2.87–2.52 (м, 0.7H, C(1)H, C(4)H), 2.52–2.17 (м, 1.3H, C(1)H, C(4)H), 2.04–1.34 (м, 3H), 1.24–0.65 (м, 2H), 0.42–(–0.38) (м, 15H, Si(CH₃)).

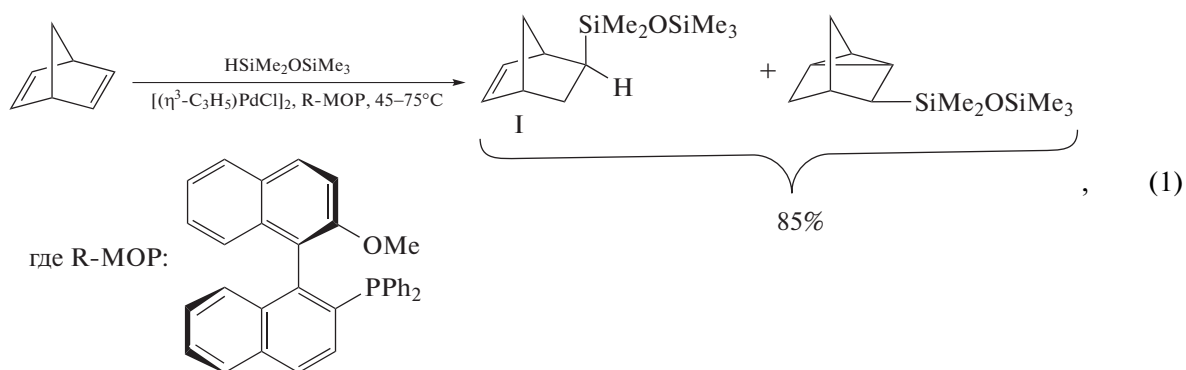
ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , м.д.): 134.60–132.50 (C(2), C(3)), 46.95–42.90, 41.1, –40.10, 39.24–37.80, 35.65–32.03, 2.46–1.59 (Si(CH₃)₃), 0.64–(–1.29) (Si(CH₃)₂).

ЯМР ^{29}Si (CDCl_3 , м.д.): 7.49–6.57.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез мономера

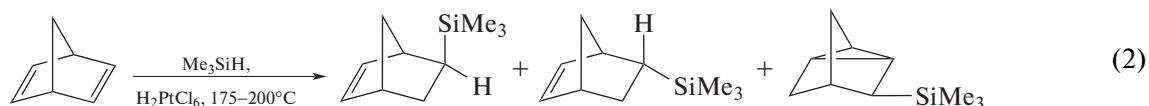
В настоящей работе успешно реализован новый одностадийный подход к получению экзо-изомеров кремнийсодержащих норборненов:



Предложенный подход основывается на селективном гидросилировании норборнадиена-2,5 силаном, катализируемом комплексом Pd в присутствии объемного лиганда R-MOP.

Реакцию проводили в присутствии небольшого избытка силана (мольное соотношение норборнадиен-2,5 : пентаметилдисилоксан = 1 : 1.05). Необходимо отметить, что в рассматриваемой реакции образуется только экзо-изомер норборнена, а следов эндо-изомера не удалось обнаружить с помощью хромато-масс-спектрометрии. Единственным побочным продуктом реакции оказался соответствующий кремнийсодержащий нортрициклан (соотношение продуктов экзо-изомер : нортрициклан = 80 : 20). Однако это соединение является насыщенным, не будет взаимодействовать с катализатором на следующей стадии и не будет вступать в реакцию полимеризации. Гидро-

силирование норборнадиена-2,5 пентаметилдисилоксаном протекает с заметной скоростью только при небольшом нагревании, при комнатной температуре образование продуктов гидросилирования не удалось обнаружить при проведении реакции в течение нескольких дней. Проведение реакции при 45°C позволяет получать желаемый мономер I (схема (1)) с большей селективностью, чем при 75°C. Но при температуре реакции 45°C для достижения конверсии норборнадиена-2,5 более 90% требуется несколько недель, в то время как при 75°C практически полная конверсия достигается за 48 ч. В классических условиях гидросилирования норборнадиена-2,5 силанами происходит образование трех изомерных соединений, при этом экзо-изомер обычно является минорным продуктом [16, 17]:



В качестве силана в настоящей работе был выбран один из наиболее коммерчески-доступных моногидросиланов — пентаметилдисилоксан. Выбор силана, содержащего фрагмент Si–O–Si, также обусловлен результатами пре-

дыдущих исследований, позволяющих ожидать интересные и необычные газотранспортные свойства при введении в мономерное звено полинорборнена гибких силоксановых фрагментов [18–20].

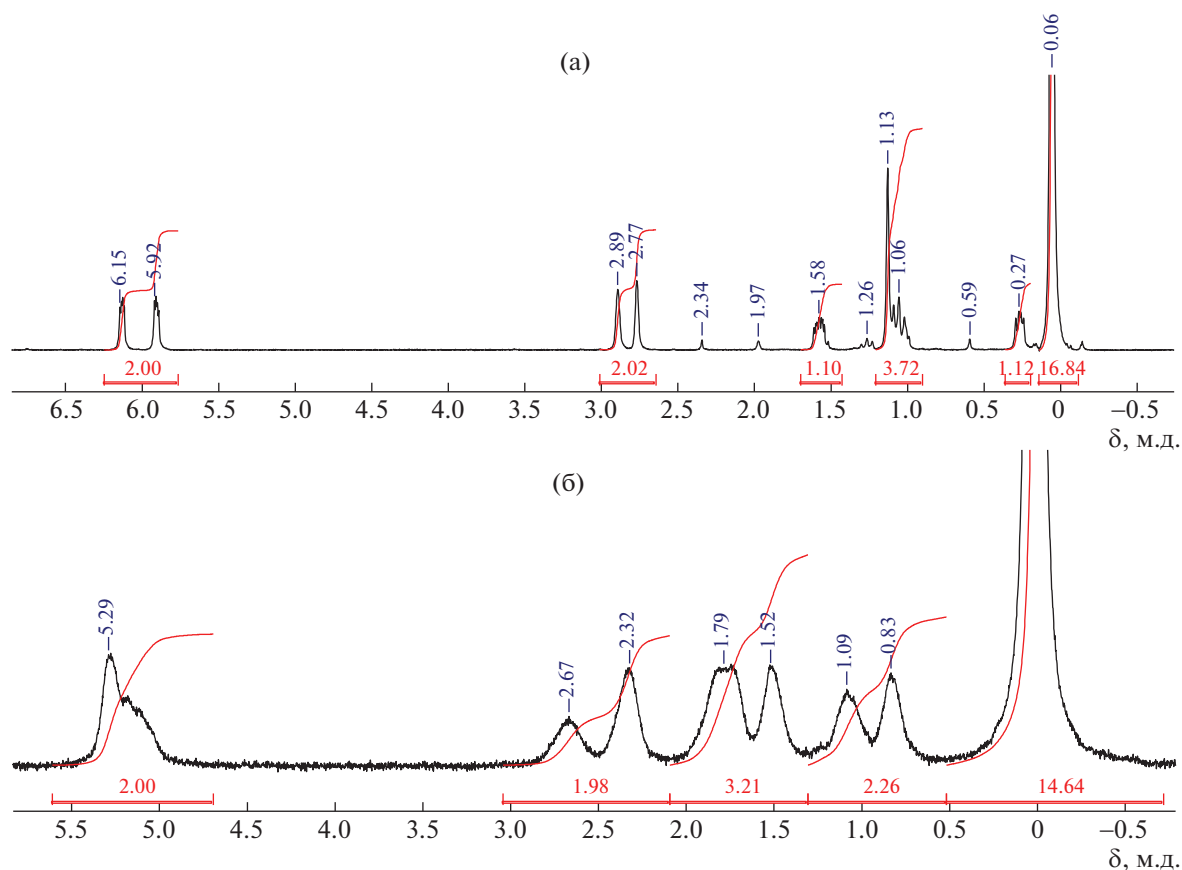


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H мономера I (а) и метатезисного полимера на его основе (б).

Строение полученного продукта было подтверждено с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ЯМР ^{29}Si и масс-спектрометрии (рис. 1).

Метатезисная полимеризация

Наличие напряженной эндоциклической (норборненовой) двойной связи и экзо-ориентация заместителя обеспечивает высокую реакционную способность синтезированного мономера в метатезисе с раскрытием цикла. Катализатором метате-

зисной полимеризации в работе служил комплекс Граббса первого поколения как один из наиболее доступных и активных однокомпонентных катализаторов. Кроме того, применение такого катализатора позволяет проводить корректное сравнение свойств полимера со свойствами описанных ранее родственных полимеров, синтезированных также в присутствии этого катализатора. Полимеризацию осуществляли в хлороформе при высоком молярном соотношении мономер : катализатор (табл. 1):

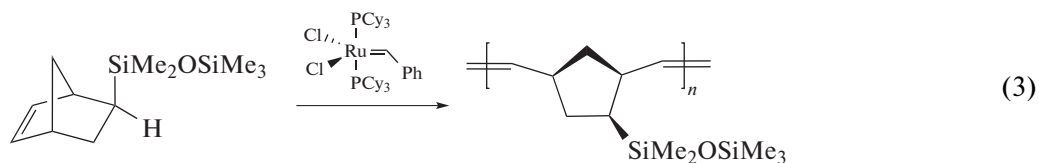


Таблица 1. Метатезисная полимеризация мономера I

Молярное соотношение мономер : Ru	Выход, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Количество <i>цис</i> -звеньев, мол. %
3000 : 1	75	1270	1010	1.3	35
5000 : 1	73	1340	1230	1.1	—

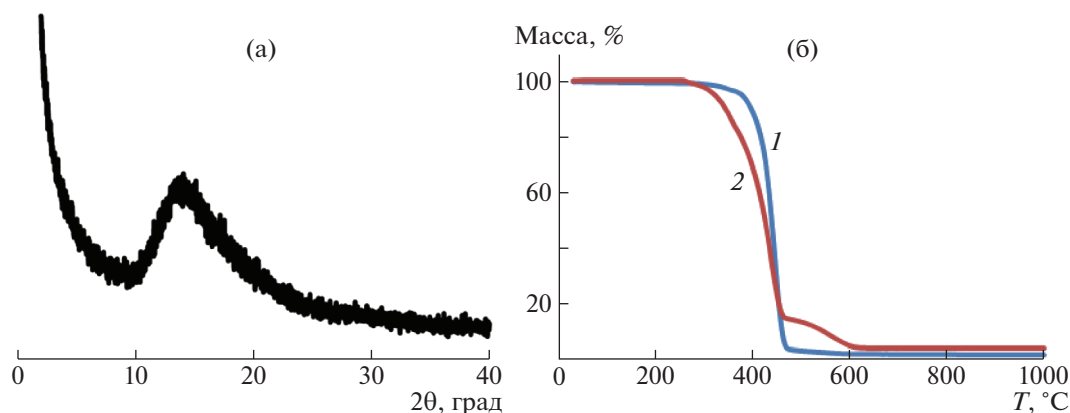


Рис. 2. Дифрактограмма (а) и кривые ТГА (б) для метатезисного полимера на основе мономера I в аргоне (1) и на воздухе (2).

Соответствующие полимеры образуются с выходом, близким к количественному (в исходном мономере содержится около 20% кремнийсодержащего нортрициклана, не участвующего в полимеризации) (табл. 1). Молекулярная масса M_w полученных полимеров превышает 1×10^6 , при этом молекулярно-массовое распределение остается довольно узким. Согласно данным ДСК, метатезисный полимер на основе мономера I является высокоэластическим ($T_g = 9^\circ\text{C}$). Сравнение с температурой стеклования метатезисного поли(экзо-5-триметилсилилнорборнена) ($T_g = 87^\circ\text{C}$ [21]) позволяет сделать вывод, что введение даже одной группы $-\text{Me}_2\text{Si}-$ в боковой заместитель приводит к заметному снижению температуры стеклования.

На основании результатов рентгенофазового анализа можно заключить, что метатезисный полимер на основе мономера I является аморфным (рис. 2). Его дифрактограмма представлена одним широким пиком, а значение межплоскостных расстояний, рассчитанное по формуле Вульфа–Брэгга, соответствует 6.6 Å. Синтезированный полимер (рис. 2) обладает высокой термической и химической стабильностью. Интересно, что при проведении ТГА анализа на воздухе не наблюдается увеличение массы за счет окисления, т.е. внутренние двойные связи в этих условиях не окисляются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые предложен и реализован одностадийный селективный метод синтеза экзо-изомеров кремнийсодержащих норборненов. Метод основывается на прямом гидросилилировании норборнадиена-2,5 неактивированным силаном в присутствии Pd-катализатора в комбинации с объемным лигандом R-MOP. Такой подход приводит к образованию исключительно

экзо-изомеров. Отсутствие стадий алкилирования металлорганическими реагентами и фотохимической изомеризации делает подход привлекательным для направленного дизайна и синтеза новых полимерных материалов, обладающих требуемыми свойствами. В частности, в работе продемонстрирована возможность синтеза на основе полученного с использованием предложенного подхода мономера метатезисного полимера с высокими выходом, молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-13-00415).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V., Staranikova 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.
2. 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.
3. Chapala P.P., Bermeshev M.V., Gavrilova N.N. // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 1. P. 143.
4. Bermesheva E.V., Alentiev D.A., Moskalets A.P., Bermeshev M.V. // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 3. P. 314.
5. Bermeshev M.V., Chapala P.P. // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 84. № P. 1.
6. Ivin K.J., Mol J.C. // Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. London: Acad. Press, 1997. P. 224.
7. Gaylord N.G., Deshpande A.B., Mandal B.M., Martan M. // J. Macromol. Sci. Chem. 1977. V. 11. № 5. P. 1053.
8. Balcioglu N., Tunoglu N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 12. P. 2311.
9. Bermeshev M.V., Bulgakov B.A., Genaev A.M., Kostina J.V., Bondarenko G.N., Finkelshtein E.S. // Macromolecules. 2014. V. 47. № 16. P. 5470.

10. *Finkelshtein E., Gringolts M., Bermeshev M., Chapala P., Rogan Yu.* // *Membrane Materials for Gas and Vapor Separation*. Chichester: Wiley, 2017. P. 143.
11. *Müller K., Jung Y., Yoon D.Y., Agarwal S., Greiner A.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2010. V. 211. № 14. P. 1595.
12. *Hermeling D., Schäfer H.J.* // *Chem. Ber.* 1988. V. 121. № P. 1151.
13. *Tsai S.D., Register R.A.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2018. V. 219. № 11. P. 1800059.
14. *Petrov V.A., Vasil'ev N.V.* // *Curr. Org. Synth.* 2006. V. 3. P. 215.
15. *Bermeshev M., Chapala P., Lakhtin V., Genaev A., Filatova M., Peregudov A., Utegenov K., Ustynyuk N., Finkelshtein E.* // *Silicon*. 2015. V. 7. № P. 117.
16. *Kuivila H.G., Warner C.R.* // *J. Org. Chem.* 1964. V. 29. № 10. P. 2845.
17. *Stosur M., Szymańska-Buzar T.* // *J. Mol. Catal. A.* 2008. V. 286. № 1. P. 98.
18. *Bermeshev M.V., Syromolotov A.V., Starannikova L.E., Gringolts M.L., Lakhtin V.G., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.S.* // *Macromolecules*. 2013. V. 46. № 22. P. 8973.
19. *Tetsuka H., Isobe K., Hagiwara M.* // *Polym. J.* 2009. V. 41. № 8. P. 643.
20. *Tetsuka H., Hagiwara M., Kaita S.* // *Polym. J.* 2011. V. 43. № 1. P. 97.
21. *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.