

Замещенные полинорборнены — перспективные материалы для газоразделительных мембран[†]

Е.Ш.Финкельштейн, М.В.Бермешев, М.Л.Гринголец, Л.Э.Стараникова, Ю.П.Ямпольский

Учреждение Российской академии наук

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

119991 Москва, Ленинский просп., 29, факс (495)633–8520

Рассмотрены и проанализированы результаты работ по синтезу и изучению транспортных характеристик полинорборненов. Сделаны выводы о влиянии жесткости основной цепи и природы боковых групп на уровень газопроницаемости, а также о перспективности использования аддитивных кремнийсодержащих полинорборненов в качестве газоразделительных мембранных материалов.

Библиография — 88 ссылок.

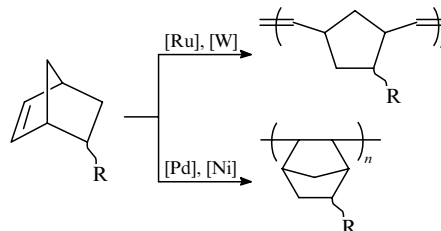
Оглавление

I. Введение	362
II. Метатезисная полимеризация норборненов как метод синтеза мембранных материалов	364
III. Газоразделительные свойства метатезисных полинорборненов	370
IV. Аддитивная полимеризация норборненов как метод синтеза мембранных материалов	375
V. Газоразделительные свойства аддитивных полинорборненов	378
VI. Заключение	381

I. Введение

Полимеризация норборненов является эффективным инструментом макромолекулярного дизайна, поскольку в ней используются доступные мономеры и процесс может проте-

кать по разным механизмам с образованием полимеров, имеющих различное строение основной цепи.^{1,2}



Направление полимеризации зависит от выбранной каталитической системы. «Обрамление» основных цепей контролируется строением и числом заместителей в исходных мономерах. Структурное разнообразие полинорборненов позволяет использовать их для многочисленных целей, в том числе в качестве перспективных мембранных материалов, которые предоставляют уникальную возможность изучить фундаментальные корреляции «структура–газоразделительные свойства». Найденные корреляции позволяют осознанно создавать полимерные мембраны с комплексом определенных характеристик, необходимых для решения конкретной задачи.

Газоразделительные свойства полимерных материалов основаны на их способности к селективному массопереносу. Физической характеристикой этого процесса является коэффициент проницаемости (P). В непористых полимерных

Е.Ш.Финкельштейн. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией кремнийорганических и углеводородных циклических соединений ИХХС РАН. Телефон: (495)955–4379, e-mail: fin@ips.ac.ru

М.В.Бермешев. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (495)955–4301, e-mail: bmv@ips.ac.ru

М.Л.Гринголец. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (495)955–4280, e-mail: gringol@ips.ac.ru

Область научных интересов авторов: каталитическая метатезисная и аддитивная полимеризация циклоолефинов и карбосилов, синтез полимерных мембранных материалов, газоразделение.

Л.Э.Стараникова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории мембранного газоразделения ИХХС РАН. Телефон: (495)955–4212, e-mail: Luda@ips.ac.ru

Ю.П.Ямпольский. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией. Телефон: (495)955–4210, e-mail: yampol@ips.ac.ru

Область научных интересов авторов: наука о мембранах, полимеры.

Дата поступления 20 декабря 2010 г.

[†] Посвящается академику С.Н.Хаджиеву в связи с 70-летием.

пленках (мембранах) процесс массопереноса осуществляется по механизму растворения–диффузии, суть которого состоит в том, что на граничных поверхностях мембраны устанавливаются различные концентрации пенетрантов, определяемые их парциальными давлениями в газовой фазе до и после мембраны. Под действием возникающего градиента концентрации устанавливается поток газа (J) через мембрану.³

Коэффициент проницаемости определяется уравнением

$$J = P \frac{\Delta p}{l},$$

где Δp — перепад давлений на мембране, l — толщина мембраны (пленки).

С учетом сказанного выше о механизме растворения–диффузии в непористых полимерных мембранах коэффициент проницаемости может быть представлен как произведение

$$P = D \cdot S,$$

где D — коэффициент диффузии, S — коэффициент растворимости.

Коэффициент диффузии — кинетический фактор проницаемости, т.е. он характеризует мобильность молекул газа и зависит от их размера, а коэффициент растворимости — термодинамический фактор, определяющий сродство газа к полимерной матрице и характеризующий движущую силу процесса. Единица измерения коэффициента проницаемости называется Баррер:

$$1 \text{ Баррер} = 10^{-11} \text{ см}^3 (\text{н.у.}) \cdot \text{см} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot (\text{мм рт. ст.})^{-1} = 10^{-11} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} \cdot (\text{мм рт. ст.})^{-1}.$$

Другим ключевым параметром мембраны является селективность газоразделения (α_{AB}), определяемая как

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B},$$

где P_A и P_B — коэффициенты проницаемости газов А и В. Для большинства пар газов (А и В) и полимерных мембран между проницаемостью и селективностью имеет место антибатная зависимость: более высокая проницаемость сопровождается меньшей селективностью и наоборот.⁴

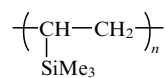
Как правило, стеклообразные полимеры более эффективны для разделения легких газов, таких как H_2 , He , O_2 , N_2 и CO_2 , когда параметры процесса разделения определяются главным образом кинетическим фактором проницаемости: молекулы газа меньшего размера быстрее проникают через мембрану.

В высокоэластичных полимерах преобладает «термодинамическая» селективность, поэтому они больше подходят для разделения углеводородов состава C_1 – C_5 . При этом селективность определяется преимущественно коэффициентами растворимости: более тяжелые газы, обладая лучшей растворимостью, быстрее проникают через мембрану.

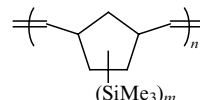
В то же время имеются важные исключения: так, некоторые стеклообразные полимеры (в частности, полиацетилены) проявляют мембранные свойства, более характерные для эластомеров, т.е. в них транспорт газов контролируется их растворимостью в полимерной матрице.

Среди стеклообразных полимеров, обнаруживающих диффузионную (иногда ее называют «ситовой») селектив-

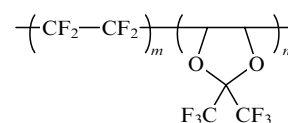
ность, можно отметить, например, поли(триметилсилилэтилен),⁵ получаемые метатезисной полимеризацией (МП) полиноборборнены (далее — метатезисные полиноборборнены) (см. раздел II), фторорганические полимеры.^{6,7}



Поли(триметилсилилэтилен)



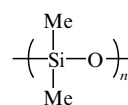
Метатезисные полиноборборнены



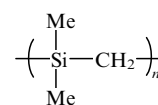
Фторорганические полимеры

$$m = 1, 2.$$

Типичными и весьма эффективными эластомерными мембранными материалами являются полисилоксаны⁸ и полисилметилены.⁹

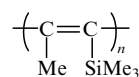


Поли(диметилсилоксан)

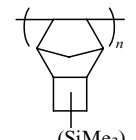
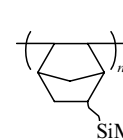


Поли(диметилсилметилен)

Стеклообразные полимеры, обнаруживающие «термодинамическую» селективность, — это упоминавшиеся выше полиацетилены,^{10–12} а также кремнийзамещенные полиноборборнены, получаемые аддитивной полимеризацией (АП) (аддитивные полиноборборнены) (см. раздел IV).



Поли(триметилсилилпропин)



$$m = 1, 2.$$

Аддитивные полиноборборнены

В настоящее время мембранные методы находят все более широкое применение для выделения, разделения и концентрирования газов, конкурируя с традиционными методами, в частности с криогенной дистилляцией и адсорбцией или абсорбцией газов.¹³ Это обусловлено рядом преимуществ мембранного газоразделения: низкой себестоимостью оборудования, быстрой окупаемостью, небольшими габаритами, экономичным энергопотреблением, экологической чистотой, большей безопасностью. Сегодня газоразделение с помощью полимерных мембран — это один из широко используемых промышленных методов получения и очистки газов, в том числе получения азота из воздуха (с чистотой до 99% и выше), извлечения и концентрирования водорода из технологических потоков химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, удаления CO_2 из природного газа, снижения его выбросов в атмосферу.^{14–16}

В промышленных мембранных модулях в качестве мембранных материалов используются в основном промышленно производимые полимеры, такие как полисульфон, полиимиды, поликарбонаты, ацетат целлюлозы и др.³ Они обладают высокой селективностью по неконденсируемым газам (H_2 , He , O_2 , N_2), а также хорошими механическими

свойствами. Тем не менее каждый полимер имеет свои недостатки, поэтому необходимы исследования, направленные на создание новых высокопроницаемых и высокоселективных полимерных мембранных материалов, предназначенных для решения конкретных задач.

Эти задачи оказались естественным и очевидным стимулом для химиков-синтетиков разрабатывать эффективные методы направленного синтеза заданных макромолекулярных структур с потенциально высокими характеристиками газоразделения.

В идеале мембрана должна быть высокопроницаемой, высокоселективной и обладать хорошими механическими и пленкообразующими свойствами, быть стабильной (физически и химически) в контакте с разделяемыми средами. Однако, как отмечалось выше, обычно проницаемость и селективность изменяются антибатно, по крайней мере для легких газов. Такое поведение объясняется свойствами самих полимеров и не связано с особенностями взаимодействия полимера с газами. Поэтому для каждого конкретного процесса необходимо подбирать макромолекулярную структуру с оптимальным соотношением проницаемости и селективности.

Таким образом, задача синтетика заключается в том, чтобы, опираясь на уже существующие экспериментальные данные о связи структуры полимера и его транспортных свойств, наметить полимерную структуру, которая, скорее всего, будет обладать нужными газоразделительными свойствами, а затем разработать приемлемые методы синтеза соответствующих мономеров (как правило, не описанных ранее) и их полимеризации, а также осуществить все перечисленное на практике. Полученные полимеры должны обладать хорошими пленкообразующими свойствами (т.е. иметь высокие молекулярные массы). Неудача на любом из отмеченных этапов если и не зачеркивает предыдущую работу, то существенно снижает ее ценность.

Настоящий обзор посвящен методам синтеза и газоразделительным характеристикам полинорборненов, представляющих собой относительно новый класс перспективных мембранных материалов. Некоторые из них входят в число наиболее проницаемых полимеров (см. раздел V).

Следует отметить, что данная статья не ставит задачу отразить весь гигантский материал по полимеризации норборненов. Этому уже посвящен ряд обзоров и глав в монографиях (см., например, ^{1, 17–19}). Однако нам представляется, что полинорборнены завоевали свое заслуженное место в науке о мембранах и сейчас уместно провести анализ литературных данных, которые отражают усилия многих исследователей, направленные на создание на основе этих полимеров высокопроницаемых мембранных материалов. Большая часть работ, цитируемых в настоящем обзоре, опубликована с 1995 по 2010 гг.

II. Метатезисная полимеризация норборненов как метод синтеза мембранных материалов

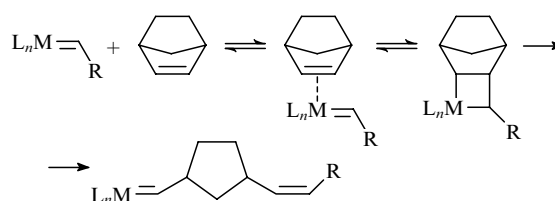
Метатезисная полимеризация циклоолефинов является одной из разновидностей реакции метатезиса. Она протекает с раскрытием цикла и в англоязычной литературе носит название Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP).¹ Как обычная реакция метатезиса, МП в принципе является обратимым процессом. Однако в ходе МП напряженных циклических молекул, таких как норборнен, выделение энергии напряжения цикла при его раскрытии становится термодинамической движущей силой, приводящей к необрати-

мому образованию соответствующих полимеров. Энергия напряжения норборнена составляет 100 кДж·моль⁻¹, а энергия Гиббса его МП ($-\Delta G^\circ$) равна 47 кДж·моль⁻¹. Поэтому норборнен является прекрасным мономером для проведения полимеризации данного типа.

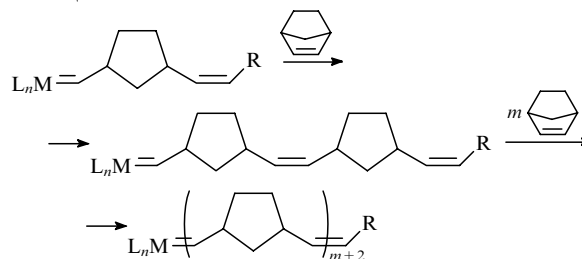
В настоящее время общепринято, что метатезис олефинов и циклоолефинов протекает по цепному карбеновому механизму.^{20–22} В случае норборнена на стадии инициирования из исходного металлокарбена ($L_nM(=CHR)$, M — переходный металл) в результате координации циклоолефина, [2+2]-циклоприсоединения и распада металлациклобутанового интермедиата образуется вторичный металлокарбен, ведущий полимеризацию на стадии роста цепи (схема 1). Обрыв цепи осуществляется добавлением специального реагента, способного образовывать неактивный металлокарбен.²³

Схема 1

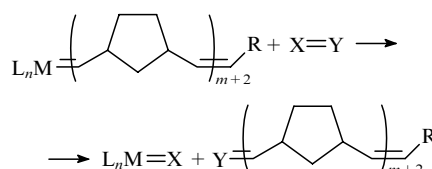
Инициирование



Рост цепи

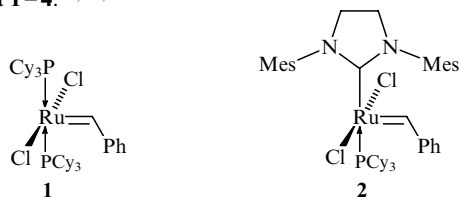


Обрыв цепи



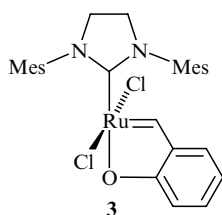
Каталитические системы для проведения МП можно разделить на две большие группы: 1) системы, образующие металлокарбены в ходе реакции *in situ* под действием активатора (промотора) (так называемые «классические» катализаторы метатезиса), и 2) однокомпонентные системы — сформированные металлалкилиденные комплексы $M(=CRR')$ (где R и R' — алкильные, арильные или другие углеводородные группы).^{1, 17} Первая группа катализаторов, как правило, представляет собой соли и оксиды переходных металлов (W , Re , Ru , Mo и др.), активируемые, например, элементоорганическими соединениями или терминальными алкинами. Они доступны, весьма эффективны и используются в ряде крупнотоннажных промышленных процессов.^{1, 24} В числе основных достоинств второй группы катализаторов следует отметить их стабильность, высокую активность и толерантность к функциональным группам, а также способность вести «живую» полимеризацию циклоолефинов, включая норборнен. Для них был введен термин

well-defined catalysts (хорошо охарактеризованные катализаторы). К ним относятся, например, комплексы Граббса и Шрока 1–4.^{17, 25, 26}

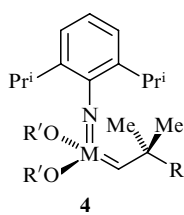


Катализатор Граббса
I поколения (Граббс I)
Cy — циклогексил.

Катализатор Граббса
II поколения (Граббс II)



Катализатор
Граббса – Ховейды

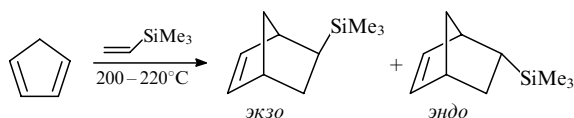


M = Mo, W; R = Me, Ph;
R' = Alk, Ar.
Катализаторы Шрока

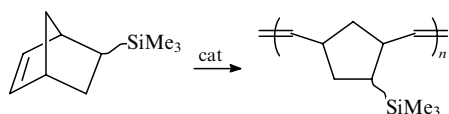
Работы по синтезу метатезисных полинорборненов с целью изучения их газоразделительных свойств начались на рубеже 80–90-х гг. XX в. в Японии и России.^{27–29} Первые публикации были посвящены их кремнийорганическим производным; как оказалось позднее, эти объекты очень интересны для систематического изучения газопроницаемости.

1. Кремнийзамещенные метатезисные полинорборнены

Экспериментальные данные, свидетельствующие о существенном влиянии кремнийсодержащего заместителя на газопроницаемость метатезисного полинорборнена, были получены в результате синтеза и изучения свойств поли(5-триметилсилилнорборнена).^{28, 29} Исходный мономер был синтезирован высокотемпературной диеновой конденсацией циклопентадиена (ЦПД) и винилтриметилсилана, причем целевой продукт содержал почти эквимольные количества *экзо*- и *эндо*-изомеров.



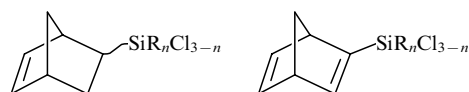
Это достаточно важное обстоятельство, поскольку, как правило, в реакции Дильса–Альдера образуются преимущественно *эндо*-изомеры,^{30, 31} которые менее активны в полимеризационных превращениях.^{1, 18, 19} Полимеризация 5-триметилсилилнорборнена была осуществлена на W-, Ru- и Re-содержащих катализаторах с высокими выходами полимеров (табл. 1).



К настоящему времени синтезирован широкий ряд кремнийзамещенных полинорборненов с целью выявления зави-

симости их газоразделительных характеристик от строения мономерного звена.

Основным методом синтеза мономеров — норборненов и норборнадиенов с кремнийсодержащими заместителями —



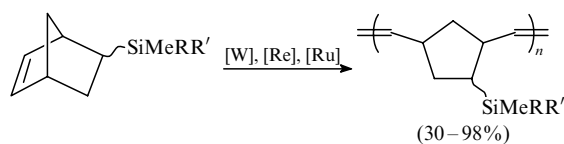
$n = 1–3$.

является реакция диеновой конденсации ЦПД (или дициклопентадиена) с кремнийзамещенными этиленами или ацетиленами ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiR}_n\text{Cl}_{3-n}$, $\text{HC}\equiv\text{CSiR}_n\text{Cl}_{3-n}$, $n = 1–3$), формирующая норборненовый фрагмент. Электроноакцепторные заместители, содержащие связи Si–Cl, ускоряют реакцию.^{31, 41}

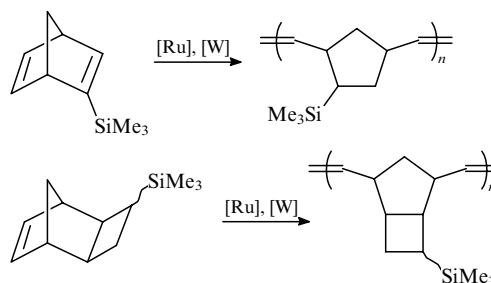
В других подходах к синтезу силилнорборненов и -норборнадиенов используют уже созданную бициклическую молекулу. Примерами служат гидросилилирование норборнадиена хлор- или алкилсиланами в присутствии молибденовых катализаторов,⁴² металлизирование норборнадиенов литием или натрием с последующим взаимодействием с хлоралкилсиланами,⁴³ реакция (норборнилметил)магнийгалогенидов с органохлорсиланами.³²

В качестве мономеров использовали также кремнийзамещенные трицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ены (далее трициклононенены), синтезируемые реакцией [2 + 2 + 2]-циклоприсоединения хлорсилилэтиленов к квадрициклану^{34, 44} (подробнее см. раздел IV).

Метатезисная полимеризация кремнийзамещенных норборненов и их аналогов — замещенных норборнадиенов и трициклононененов — осуществлялась с помощью вольфрама- и ренийсодержащих каталитических систем, а также водного трихлорида рутения и катализаторов Граббса I и II поколений (см. табл. 1). Активаторами для WCl_6 служили фенил-ацетилен, 1,1,3,3-тетраметилдисила-1,3-циклобутан (TMSB), Bu_2AlCl и некоторые другие элементоорганические соединения. Для активации $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ применяли тетраэтилсвинец или тетрабутилолово, для $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ — спирты. Катализаторы Граббса не требовали введения активатора.

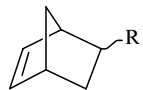
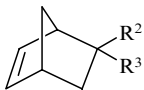
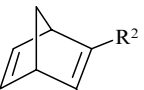
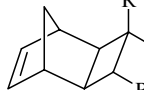


$\text{R}' = \text{Me}; \text{R} = \text{Me}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{Ph}; \text{R} = \text{R}' = \text{Pr}^i$.



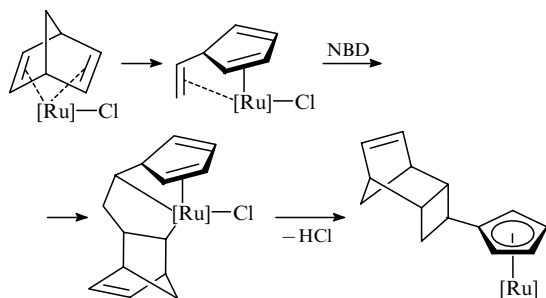
Наиболее активными катализаторами МП изученных кремнийзамещенных норборненов являются WCl_6 –TMSB и карбеновые комплексы Граббса. Как видно из табл. 1, в их присутствии выходы полимеров достигают 98%, а молекулярные массы — $\sim 10^6$. Меньшей активностью харак-

Таблица 1. Метатезисная полимеризация кремнийзамещенных норборненов, норборнадиенов и трициклононенов.

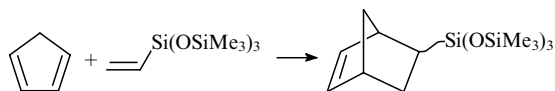
 I  II  III  IV									
R ¹	R ²	R ³	Катали- затор ^a	Отношение [M] : [cat] ^b	Выход полимера, %	M _w · 10 ^{−3}	M _w /M _n	Содержание <i>цис</i> -звеньев, %	Ссыл- ки
Монозамещенные норборнены (I)									
SiMe ₃			A	1000	99	4.0 ^c	—	—	32
			B	180	78	620	1.8	7	33
			C	3000	98	500	2.2	28	34
SiMe ₂ CH ₂ SiMe ₃			D	750	81	2.0 ^c	—	—	29
			E	350	30	1.7 ^c	—	—	29
SiMe(OSiMe ₃) ₂			C	200	96	309	2.7	—	35
			F	150	95	619	5.0	—	35
Si(OSiMe ₃) ₃			C	100	95	600	2.5	—	35
SiMe ₂ Ph			A	500	96	617	3.3	30	36
			B	180	79	247	2.2	2	36
			C	3000	98	490	2.5	46	36
SiMePr ₂ ⁱ			A	500	98	895	1.8	38	36
			B	180	82	180	1.7	3	36
			C	3000	95	670	1.5	40	36
CH ₂ GeMe ₃			B	47	73	234	2.0	5	37
Дизамещенные норборнены (II)									
H	CN	SiMe ₃	G	150	24	191	3.0	—	27
H	CN	CH ₂ SiMe ₃	H	177	17	105	2.4	—	27
H	CN	SiMe ₂ SiMe ₃	H	52	6.1	348	5.2	—	27
H	CN	SiMe ₂ OSiMe ₃	H	52	38	576	2.9	—	27
H	CN	CH ₂ SiMe ₂ OSiMe ₃	H	54	11	—	—	—	27
SiMe ₃	SiMe ₃	H	A	50	93	290	3.1	54	38
			B	80	73	633	1.7	6	38
H	SiMe ₃	SiMe ₃	A	100	98	1500	3.2	60	39
			B	80	50	100	1.8	1–2	39
Норборнадиены (III)									
SiMe ₃	H		I	50	46	26	3.3	—	40
			A	70	97	51	2.9	42	38
SiMe ₂ (CH ₂) ₃ SiMe ₃	H		A	250	70	549	3.1	43	38
SiMe ₃	SiMe ₃		A	100	98	1600	2.8	71	34
			C	1000	98	220	1.2	11	34
Трициклононенены (IV)									
SiMe ₃	H	H	A	500	98	1200	2.2	—	36
			C	3000	98	634	1.5	10	36
SiMe ₃	SiMe ₃	H	A	100	98	1000	1.6	47	34
			C	1500	97	800	1.8	22	34
H	SiMe ₃	SiMe ₃	A	100	98	640	2.0	—	36
			C	1500	97	347	1.6	28	36

^a Катализаторы и температура проведения процесса: A — WCl₆–TMSB, 20°C; B — RuCl₃ · x H₂O–EtOH, 60–75°C; C — кат. Граббса I (1), 20°C; D — WCl₆–PhC≡CH, 20°C; E — Re₂O₇–Al₂O₃–SnBu₄ⁿ; F — кат. Граббса II (2), 20°C; G — WCl₆–Et₃Al; H — WCl₆–Bu₃Al–CH₂=CHC₆H_{13-n}, 80°C; I — WCl₆–SnBu₄ⁿ; ^b M — мономер; ^c характеристическая вязкость в дл · г⁻¹.

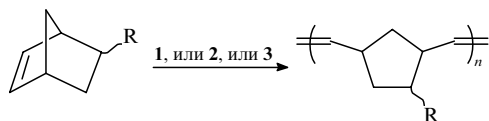
теризуются алуморениевый катализатор и система $\text{RuCl}_3 - \text{ROH}$. Последняя неактивна в полимеризации норборнадиена и его кремнийзамещенных производных.^{34, 38} Вероятной причиной такого поведения может быть большая способность норборнадиенов к координации с катализатором.¹ Возможна также дезактивация активного центра по механизму, установленному в работе⁴⁵ для незамещенного норборнадиена (NBD).



Норборнены и норборнадиены с заместителями SiMe_3 , $(\text{CH}_2)_n\text{SiMe}_3$ ($n = 1-3$), SiMe_2Pr^i , SiMe_2Ph достаточно активны в МП и образуют высокомолекулярные полимеры^{29, 36, 38} с высокими выходами при молярных отношениях мономер : катализатор = 700–3000 (см. табл. 1). Несколько иное поведение демонстрируют норборнены с заместителями, содержащими связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Недавно было изучено³⁵ поведение различных 5-олигосилоксанилзамещенных норборненов в МП под действием катализаторов Граббса различных поколений. Синтез мономера — норборнена с одним заместителем, содержащим три Me_3SiO -группы, — осуществляли по реакции Дильса–Альдера.



Из трех Ru-карбеновых катализаторов 1–3 наиболее эффективным оказался катализатор Граббса I (1) (см. табл. 1). В остальных случаях наблюдалось образование нерастворимых полимеров либо очень широкое молекулярно-массовое распределение (ММР).



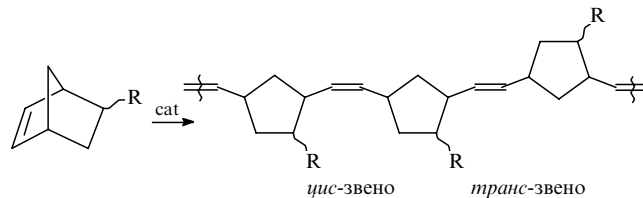
$\text{R} = \text{SiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$, $\text{Si}(\text{OSiMe}_3)_3$,
 $\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2)_n\text{OSiMe}_3$ ($n = 1, 3, 8$).

Авторы объясняют этот факт высокой активностью катализаторов Граббса II и Граббса–Ховейды, способствующих образованию высокомолекулярных и потому нерастворимых полимеров. По этой же причине возрастает вклад реакций внутри- и межмолекулярной передачи цепи, что выражается в высокой полидисперсности получаемых полимеров (M_w/M_n до 7.3). Отсутствие четкой зависимости между M_n полимера и отношением мономер : катализатор, а также широкое ММР указывают на отсутствие «живой» полимеризации.

Следует отметить, что для упомянутых выше мономеров двухкомпонентные каталитические системы ($\text{WCl}_6 - \text{Ph}_4\text{Sn}$ и $\text{MoCl}_5 - \text{Ph}_4\text{Sn}$) оказались неактивными. Полимеризацию норборненов с объемными силоксановыми группами, приводящую к растворимым высокомолекулярным полимерам с

приемлемыми пленкообразующими свойствами, удалось осуществить на катализаторе Граббса I при невысоких (100–200) молярных отношениях мономер : катализатор.

Особенностью метатезисных полинорборненов является стереоизомерия, связанная с *цис*- или *транс*-конфигурацией образующихся двойных связей.

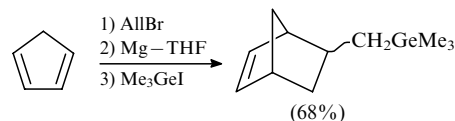


$\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3$.

В синтезированных кремнийзамещенных полимерах с помощью спектроскопии ЯМР, как правило, удается установить соотношение *цис* : *транс* для двойных связей по сигналам аллильных атомов водорода в протонном спектре и (или) аллильных атомов углерода в спектре ЯМР ^{13}C .^{38, 40, 46–48} Из данных табл. 1 видно, что катализаторы МП имеют различную стереонаправленность. Наибольшую *транс*-селективность демонстрирует катализатор $\text{RuCl}_3 - \text{EtOH}$, способный инициировать образование полимера с содержанием *транс*-двойных связей до 97%. Наименее селективными являются W-системы, в присутствии которых образуются полимеры с почти эквивалентным содержанием *цис*- и *транс*-двойных связей. Катализатор Граббса чувствителен к структуре мономера и характеризуется в общем *транс*-направленностью. На Re-содержащих каталитических системах удается получать полинорборнены с преимущественным содержанием *цис*-двойных связей.^{1, 46}

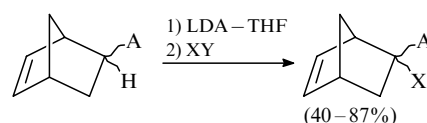
В работах^{46–48} с целью изучения влияния микроструктуры полинорборненов на газоразделительные свойства были получены метатезисные гомополимеры норборнена и 5-триметилсилилнорборнена с различным содержанием *цис*- и *транс*-звеньев в присутствии Ir-, Re-, Ru- и W-катализаторов.

Для изучения газоразделительных свойств был осуществлен синтез триметилгермилного производного полинорборнена.³⁷ Мономер синтезировали из галогенметилнорборнена — аддукта диеновой конденсации ЦПД и аллилгалогенида.



Полимеризацию проводили под действием каталитических систем $\text{RuCl}_3 - \text{EtOH}$ и $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (см. табл. 1).³⁷

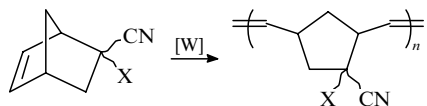
Были также синтезированы метатезисные полинорборнены с двумя заместителями в мономерном звене. В работе²⁷ описана серия CN- и CO_2Me -содержащих дизамещенных метатезисных полинорборненов и оценены их газоразделительные характеристики. В качестве второго заместителя вводили различные алкильные группы (Me , Et , Pr^n , Bu^n), а также олигосиланильные и олигосилоксанильные группы. Ключе-



$\text{A} = \text{CN}, \text{CO}_2\text{Me}$; $\text{X} = \text{Alk}$, олигосилоксанил, олигосиланил;
 $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$.

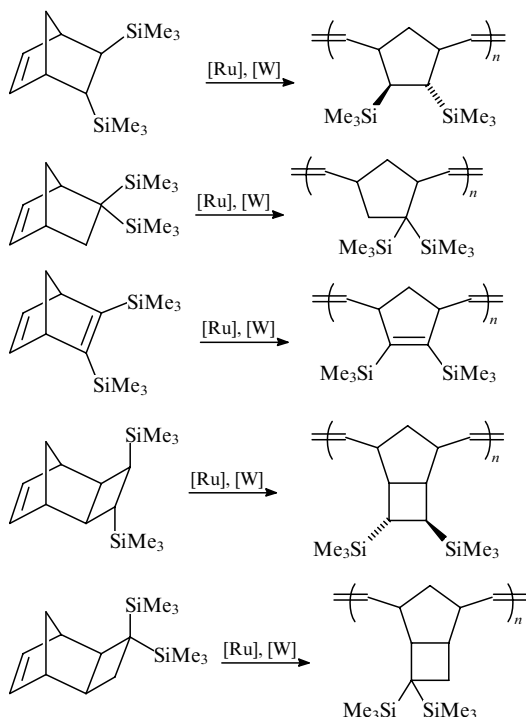
вым моментом в синтезе мономеров являлось отщепление протона от атома C(5) 5-цианонорборнена под действием диизопропиламида лития (LDA). На второй стадии к полученному аниону добавляли желаемый электрофильный агент, что приводило к образованию требуемого мономера.

Метатезисная полимеризация синтезированных мономеров была успешно осуществлена на W-содержащей каталитической системе ($WCl_6 - AlBu_3$ – окт-1-ен) при $80^\circ C$ (см. табл. 1), при этом использовались невысокие отношения мономер : WCl_6 (50–177); молекулярная масса полученных полимеров достигала $5 \cdot 10^5$, ширина MMP при этом изменялась от 1.6 до 5.2.



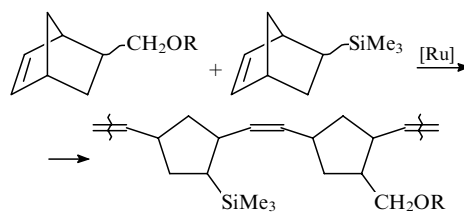
Как будет показано далее, CN-производные полинорборнена, независимо от кремнийсодержащего заместителя в гемеяльном положении, являются низкопроницаемыми полимерами.

К резкому росту газопроницаемости приводит введение в мономерное звено двух $SiMe_3$ -групп, связанных непосредственно с пятичленным циклом. В работах^{34,38} детально изучена МП норборненов, норборнадиев и трициклононов с двумя заместителями $SiMe_3$ на различных каталитических системах: комплексе Граббса I, $WCl_6 - TMSB$ и $RuCl_3 \cdot x H_2O - EtOH$ (см. табл. 1). Синтез мономеров см. в разделе IV.



Закономерности, обнаруженные при МП монокремнийзамещенных норборненов, сохранялись и в поведении дикремнийзамещенных норборненов и норборнадиев. В частности, 2,3-бис(триметилсил)норборнадиев не полимеризовался на катализаторе $RuCl_3 \cdot x H_2O - EtOH$.³⁴

Другими объектами для изучения газоразделительных свойств являются сополимеры норборнена и его производных. В работе³⁴ был осуществлен синтез статистических сополимеров 5-триметилсилилнорборнена с 5-триметилсилоксиметилнорборненом и 5-гидроксиметилнорборненом.



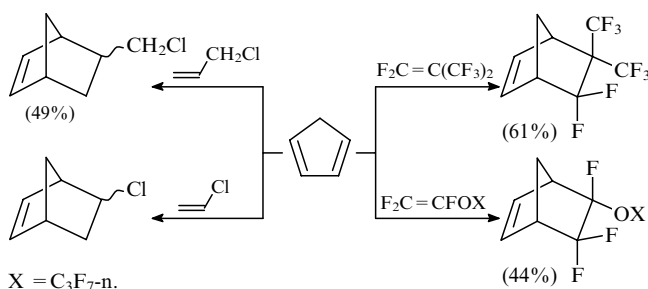
$R = H, Me_3Si.$

В качестве катализаторов применяли системы на основе $RuCl_3$ и $RuCl_2(PPh_3)_3$, а также комплекс Граббса I. Выходы сополимеров при использовании последнего существенно выше (до 98%) при достаточно больших отношениях мономер : катализатор (до 1000). Отметим, что 5-гидроксиметилнорборнен является менее активным сомономером, так как гидроксильная группа способна взаимодействовать с катализатором.¹⁷

2. Галогенсодержащие метатезисные полинорборнены

Серия хлор- и фторсодержащих полинорборненов была получена в работах^{49,50}. Соответствующие мономеры синтезировали по реакции Дильса – Альдера (схема 2).

Схема 2

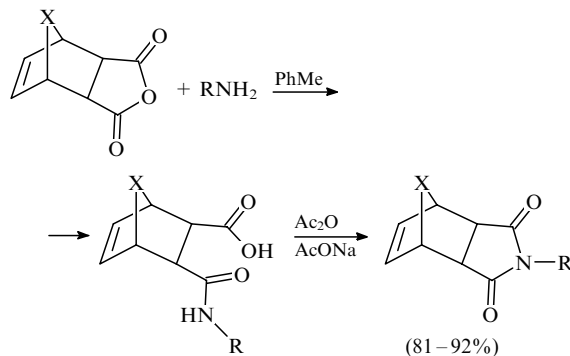


Для синтеза фторсодержащих полинорборненов использовали системы $WCl_6 - TMSB$ и $WCl_6 - (Me_3SiCH_2)_4Sn$. Молекулярные массы (M_w) полимеров изменялись от $5 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^5$, выходы составляли 55–63%.

Для полимеризации хлорсодержащих норборненов применяли каталитические системы на основе WCl_6 , Re_2O_7 и $RuCl_3 - EtOH$. Выходы полимеров составляли 40–100%.

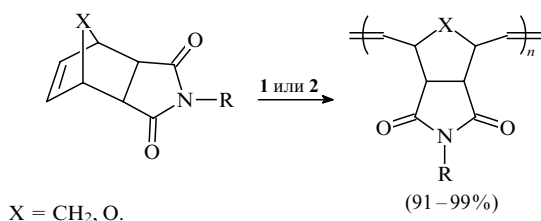
3. Полимерные норборнендикарбоксимиды

Группой мексиканских исследователей синтезирована большая серия замещенных норборнендикарбоксимидов. Исходный ангидрид был получен по реакции Дильса – Альдера из дициклопентадиена и малеинового ангидрида.



$X = CH_2, O; R = cyclo-C_5H_9, cyclo-C_6H_{11}, Ph, 4-CF_3C_6H_4, 3,5-(CF_3)_2C_6H_3, C_6F_5, Ad$ (Ad — 1-адамантил).

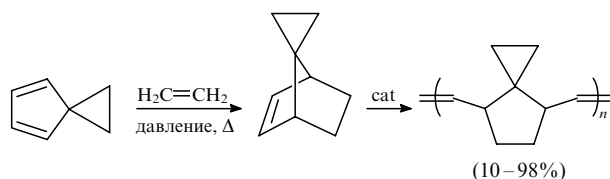
Синтезированные мономеры представляли собой смесь *экзо*- (~90%) и *эндо*- (~10%) изомеров. На их основе были получены соответствующие полинорборнены и изучены их газоразделительные характеристики.^{51–58}



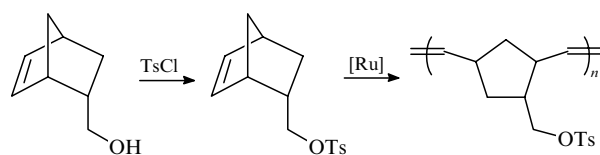
Полимеризацию норборнендикарбоксимидов осуществляли, как правило, под действием рутениевых карбеновых комплексов Граббса II. Полимеры получали с высокими выходами и молекулярными массами ($M_n \approx 10^5$) при достаточно узком ММР (1.1–1.3). У полимеров наблюдалась зависимость температуры стеклования (155–220°C) от природы заместителя у атома азота. Термическая стабильность данной группы полимеров очень высока (до 400°C). Плотность всех синтезированных поли(дикарбоксимидонорборненов) превышала 1 г·см⁻³. Введение фторсодержащих групп в качестве заместителей у атома азота приводило к дальнейшему росту плотности. Изучение механической прочности показало, что такие полимеры обладают довольно высокими показателями: прочность на разрыв от 40 до 67 МПа, модуль Юнга до 1.5 ГПа. В работах^{52, 54, 58} приводятся также примеры синтеза различных сополимеров N-замещенных норборнендикарбоксимидов на катализаторах Граббса.

4. Другие метатезисные полинорборнены

Для исследования газоразделительных свойств была осуществлена МП спироциклопропан-1,1'-норборнена в присутствии каталитических систем на основе WCl₆, RuCl₃ и Re₂O₇. Выходы полимеров варьировались в широком диапазоне, содержание *цис*-звеньев изменялось от 4 (RuCl₃) до 75% (WCl₆).^{32, 49, 59, 60} Отметим, что норборнены с заместителями в положении 7 менее активны, чем незамещенный норборнен, так как заместитель экранирует двойную связь, затрудняя ее координацию с катализатором.



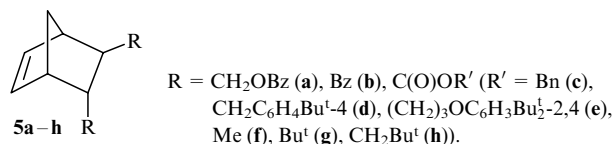
В работе⁶¹ с целью создания полимерного материала для разделения смесей азота с кислородом были синтезированы новые мономеры и полимер.



Полимеризацию проводили в присутствии как рутениевых карбеновых комплексов, так и двухкомпонентной системы на основе Ru(PPh₃)₃Cl₂ (в качестве активатора использовали фенилацетилен или триметилсилилацетилен).

Выходы полимера достигали 89% при довольно широком ММР (до 3.7). Звенья полимера, по данным спектроскопии ЯМР, имели преимущественно *транс*-конфигурацию.

Ряд производных норборнена **5a–h**, содержащих два заместителя со сложноэфирными либо кетогруппами, были синтезированы и введены в МП с целью получения проницаемых полимерных матриц для кислородных сенсоров.⁶²

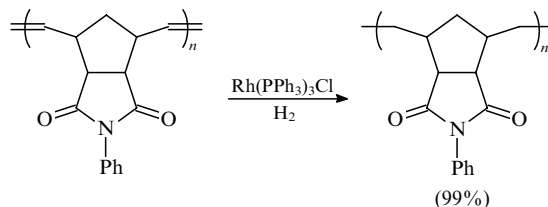


В качестве катализатора МП использовали модифицированный катализатор Граббса II поколения. Были получены полимеры с $M_n = 42\,500$ –165 300 при молярном отношении мономер:катализатор, равном 200 или 300. Катализатор обеспечивал достаточно узкое ММР (1.04–1.2).

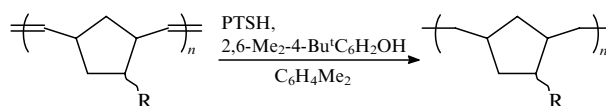
5. Гидрированные метатезисные полинорборнены

Наличие двойных связей в метатезисных полинорборненах делает их химически и термически нестабильными. В связи с этим предпринимались работы по их гидрированию. В настоящее время известно довольно большое число примеров восстановления метатезисных полимеров как в присутствии катализаторов полимеризации (тандемные процессы), так и под действием специальных катализаторов.^{1, 17, 63, 64}

Например, авторы работы⁵⁶ для гидрирования метатезисного полинорборнена использовали катализатор Уилкинсона.



Метатезисные полинорборнены также восстанавливали действием *n*-толуолсульфонилгидраза (PTSH).^{1, 35} Сравнение молекулярных масс восстановленного полимера с его ненасыщенным предшественником показывает, что разрывов в основной цепи в процессе гидрирования не происходит.³⁵



Отсутствие сигналов в олефиновой области в спектрах ЯМР ¹H позволило авторам работы³⁵ заявить о количественном восстановлении метатезисных полинорборненов.

Анализ литературы показывает, что МП позволяет конструировать полинорборненовые структуры с практически любым числом и типом регулярно изменяемых боковых заместителей, а также различным стереостроением основной цепи в широком диапазоне молекулярных масс. Метатезисные полимеры, как правило, обладают хорошими пленкообразующими свойствами, что весьма важно для измерения и изучения газоразделительных характеристик.

III. Газоразделительные свойства метатезисных полинорборненов

1. Кремнийзамещенные полинорборнены

Среди метатезисных полимеров наиболее высокими коэффициентами проницаемости обладают кремнийзамещенные полинорборнены.

В табл. 2 приведены газоразделительные характеристики незамещенного полинорборнена и поли(5-триметилсилилнорборнена), синтезированных на различных каталитических системах. Видно, что введение группы SiMe_3 сопровождается увеличением коэффициентов проницаемости газов примерно на порядок. При этом температура стеклования (T_g) полимера также существенно повышается (от 42 до 106°C), что косвенно указывает на увеличение жесткости полимерной цепи, по-видимому, приводящее к увеличению проницаемости. Упаковка более жестких цепей становится менее плотной, и, как следствие, увеличивается свободный объем по сравнению с незамещенным полинорборненом. Во многих случаях действительно наблюдается корреляция между T_g и газопроницаемостью полинорборненов, особенно для структурно подобных макромолекул. Вместе с тем имеются примеры, когда зависимости такого рода отсутствуют; о них сказано ниже.

Как указывалось в предыдущем разделе, при использовании разных катализаторов образуются метатезисные полинорборнены, различающиеся по микроструктуре, в частности по содержанию *цис*- и *транс*-двойных связей. Из табл. 2 следует, что транспортные свойства метатезисных поли(5-триметилсилилнорборненов), синтезированных на различных катализаторах и имеющих разное соотношение *цис*- и *транс*-звеньев, близки. Несколько более высокими коэффициентами проницаемости характеризуются полимеры с большим содержанием *цис*-связей. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае незамещенного полинорборнена (см. табл. 2). О влиянии отношения *цис* : *транс*-двойных связей на газопроницаемость известно немного.^{12, 47, 65} Возможно, это связано со сложностью получения набора полимерных структур с заданным отношением *цис* : *транс*-звеньев. Квантово-химическое моделирование декамеров метатезисного поли(5-триметилсилилнорборнена) показало, что только при наличии регулярного повторения *цис*-конфигураций двойных связей $\text{C}=\text{C}$ в цепях этого полимера возможно формирование спиральных фрагментов.⁶⁶ Включение

только *транс*-звеньев или попеременно *цис* – *транс*-звеньев дает для декамеров конформации статистических клубков и, возможно, более плотную упаковку макроцепей.

Введение в пятичленный цикл полинорборнена дополнительной двойной связи и обусловленное этим несколько иное расположение заместителей (в одной плоскости с замещенной двойной связью) (табл. 3) не приводят к существенным изменениям газопроницаемости.

Замена одной или двух метильных групп в триметилсилильном заместителе на Ph, Prⁱ или CH_2SiMe_3 снижает коэффициенты газопроницаемости (см. табл. 3). Введение группы CH_2SiMe_3 вместо одной метильной группы существенно снижает температуру стеклования вследствие самопластификации полимера, что, в свою очередь, позволяет макромолекулам более плотно упаковываться. Подобная картина наблюдается не только в гомополимере, но и в сополимере, когда в качестве сомономера с 5-триметилсилилнорборненом используется норборнен с заместителем $\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$, т.е. с мостиком OCH_2 между норборненовым фрагментом и триметилсилильной группой (см. табл. 3). При замене группы $\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ в сополимере на CH_2OH несколько увеличиваются температура стеклования сополимера и его проницаемость по водороду. Вероятно, наличие гидроксильных групп способствует образованию внутри- и межцепных водородных связей в сополимере (их присутствие зафиксировано по ИК-спектру³⁴), из-за чего формируется более жесткая полимерная структура. Несмотря на то что оба сополимера содержат главным образом звенья 5-триметилсилилнорборнена (~70%), влияние звеньев, вносимых вторым сомономером, на транспортные параметры весьма ощутимо (коэффициенты проницаемости уменьшаются в 1.5–2 раза).

Значительного эффекта удалось достичь при введении второй SiMe_3 -группы в мономерное звено поли(5-триметилсилилнорборнена) (табл. 4). Такое модифицирование дает 3–4-кратное увеличение коэффициентов газопроницаемости не только для полинорборненов, но и для их аналогов — политрициклононенов. При этом максимальный эффект от введения второй SiMe_3 -группы наблюдается в случае их *транс*-вицинального расположения, а минимальный — в случае геминального расположения (см. табл. 4). Это может быть связано с несколько иной структурой свободного объема, реализующейся в случае геминальных заместителей. Замена метильных групп в фрагментах SiMe_3 на группы OSiMe_3 приводит к существенному повышению проницаемости.³⁵ При этом увеличение степени замещения метильных

Таблица 2. Влияние типа катализатора метатезисной полимеризации норборнена и 5-триметилсилилнорборнена на газоразделительные характеристики получаемых полимеров.

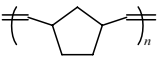
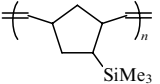
Полимер	Катализатор	T_g , °C	Соотношение <i>цис</i> : <i>транс</i>	P , Баррер						α_{AB}		Ссылки
				H ₂	He	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	
	$\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$	35	20 : 80	7.3	6.0	—	0.2	3.1	0.26	—	11.9	48
	$\text{WCl}_6 - \text{PhC}\equiv\text{CH}$	42	55 : 45	19.4	13.0	2.6	0.75	13.9	1.9	3.5	7.3	48
	$\text{Re}_2\text{O}_7 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{PbEt}_4$	43	70 : 30	17.7	12.9	3.2	0.8	14.4	1.4	4.0	10.3	48
	$\text{WCl}_6 - \text{TMSB}$	31	60 : 40	21	—	2.8	1.5	15.4	2.5	1.9	6.3	46
	$\text{ReCl}_5 - \text{EtAlCl}_2 - \text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Et}$	67	> 98 : 2	—	23.0	7.5	2.2	23.6	4.7	3.4	5.0	46
	$\text{IrCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O} / \text{EtAlCl}_2$	36	12 : 88	—	24.0	3.2	0.7	14.5	2.2	4.6	6.6	46
	Граббс I (1)	107	28 : 72	65	50.0	16.9	4.2	63.4	7.3	4.0	8.7	34
	$\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$	85	5 : 95	66.8	51.2	16.5	4.8	65.7	4.8	3.4	13.7	47
	$\text{WCl}_6 - \text{PhC}\equiv\text{CH}$	106	57 : 43	76.8	58.4	20.9	6.2	79.3	17.0	3.4	4.7	47
	$\text{Re}_2\text{O}_7 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{PbEt}_4$	59	75 : 25	—	56.0	18.0	4.4	72.0	9.2	4.1	7.8	47

Таблица 3. Газоразделительные характеристики метатезисных полинорборненов, полинорборнадиена и политрициклононена с одним кремнийсодержащим заместителем в мономерном звене.

Полимер	$T_g, ^\circ\text{C}$	P , Баррер					α_{AB}		Ссыл-ки
		H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	
	108 ^a	81.0	4.9	20.0	64.0	8.5	4.1	7.5	38
	24	73.0	3.7	16.0	67	8.5	4.3	7.9	29
	110	58.3	3.9	13.5	51.9	7.3	3.5	7.1	36
	57	16.5	0.45	2.0	9.1	0.8	4.4	11.4	36
	27	230	30	99	430	87	3.3	4.9	35
	101	430	93	290	910	260	3.1	3.5	35
	62	320	55	160	610	160	2.9	3.8	35
	48	34.9	1.8	7.7	29.4	4.2	4.3	7.0	37
	104	119	6.8	28	112	14.3	4.1	7.8	36
	73 ^b	39.1	2.4	9.8	43.9	5.9	4.1	7.4	34
	105 ^b	51.4	2.6	9.9	45.4	4.9	3.8	9.3	34

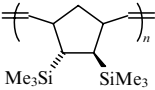
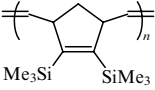
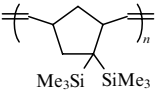
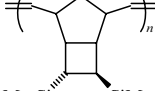
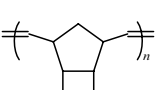
^a В данном случае использовали W-содержащий катализатор, в остальных — системы на основе Ru; ^b статистические сополимеры, $x \approx 0.7$.

групп на OSiMe₃ сопровождается повышением как температуры стеклования, так и коэффициентов газопроницаемости. Таким путем авторам работы³⁵ удалось получить поли(5-трис(триметилсилокси)норборнен), обладающий весьма высокой проницаемостью (см. табл. 3). Гидрирование этого полимера приводит к снижению температуры стеклования и параметров газоразделения, что объясняется повышением гибкости цепи за счет образования двух мостиковых метиленовых групп между цикlopentanовыми коль-

цами. Гибкие макромолекулы более плотно упаковываются, что снижает свободный объем и проницаемость полимера.

При определении газоразделительных характеристик имеет значение остаточное содержание катализатора в полимере. Как правило, 2–3-кратное переосаждение метатезисных полинорборненов позволяет снизить его до приемлемых значений. Так, остаточное содержание Ru в кремнийзамещенных полинорборненах, определенное методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, составляло ≤ 60 млн⁻¹.

Таблица 4. Газоразделительные характеристики полинорборненов, полинорборнадиенов и политрициклононенов с двумя кремний-содержащими заместителями в мономерном звене.

Полимер	$T_g, ^\circ\text{C}$	P , Баррер					α_{AB}		Ссыл-ки
		H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	
	167 ^a	375	25	95	445	45	3.8	9.9	38
	183	254	20	71	358	48	3.6	7.5	34
	203	218	14	54	277	27	3.9	10.2	34
	129	332	24	89	396	55	3.7	7.2	34
	188	209	12	50	258	28	4.2	9.2	36

^a В этом случае использовали Ru-содержащий катализатор, в остальных — W-содержащие системы.

2. Цианозамещенные полинорборнены

В табл. 5 приведены коэффициенты проницаемости для ряда цианопроизводных полинорборнена с различными заместителями в гемеинальном положении.²⁷ Видно, что указанный ряд полинорборненов характеризуется весьма низкими значениями P . Вероятно, это связано с сильными межцепными диполь-дипольными взаимодействиями групп CN, обуславливающими плотную упаковку полимерных цепей.

Введение алкильного заместителя в гемеинальное положение к группе CN приводит к снижению температуры стекло-

Таблица 5. Газоразделительные характеристики различных цианозамещенных полинорборненов, полученных на W-содержащем катализаторе.²⁷

R	$T_g, ^\circ\text{C}$	P , Баррер		α_{O_2/N_2}
		O ₂	N ₂	
H	140	0.53	0.084	6.3
Et	134	1.7	0.32	5.2
Pr ⁿ	108	2.0	0.40	5.0
Bu ⁿ	87	2.4	0.52	4.6
SiMe ₃	211	7.6	1.65	4.6
CH ₂ SiMe ₃	128	11.0	2.62	4.2
SiMe ₂ SiMe ₃	120	4.4	0.96	4.6
SiMe ₂ OSiMe ₃	88	15.3	3.48	4.4

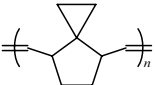
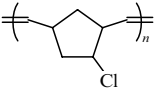
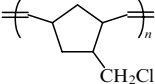
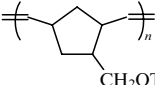
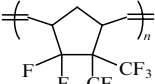
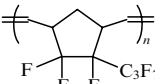
вания вследствие возникновения эффекта самопластификации полимеров с боковыми алкильными заместителями (см. табл. 5). При этом по мере удлинения алкильного заместителя проницаемость растет. Вероятно, введение гемеинальных алкильных заместителей приводит к некоторому увеличению межцепных расстояний, т.е. к снижению полярного эффекта цианогрупп, и, соответственно, увеличению свободного объема. Введение триметилсилильной группы в гемеинальное положение вызывает значительный рост температуры стеклования, а также увеличение проницаемости (см. табл. 5). По-видимому, объемная группа SiMe₃ не только увеличивает межцепные расстояния, но и повышает жесткость цепи, следовательно, увеличивает свободный объем полинорборнена. Наибольшего эффекта удалось достичь при введении группы SiMe₂OSiMe₃, причем в этом случае наряду с ростом газопроницаемости полинорборнена наблюдается снижение T_g .

3. Алкил-, тозил- и галогензамещенные полинорборнены

В ряде работ было изучено влияние введения хлор-, фтор-, а также алкилсодержащих групп на проницаемость метатезисных полинорборненов.^{49, 50, 61} Полученные данные представлены в табл. 6. Снижение показателей газопроницаемости в случае введения циклопропильной группы в полинорборнен, по мнению авторов работы⁴⁹, обусловлено заполнением свободного объема в полимере циклопропильными группами.

Введение хлорсодержащих заместителей приводит к снижению коэффициентов газопроницаемости для всех исследованных газов (см. табл. 6). При этом наиболее существенное уменьшение по сравнению с незамещенным полинорборненом наблюдается в случае хлорметильного заместителя.

Таблица 6. Газоразделительные характеристики галогенсодержащих и некоторых углеводородных производных полинорборненов.

Полимер	$T_g, ^\circ\text{C}$	P , Баррер						α_{AB}		Ссыл-ки
		H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	
	50	7.0	0.3	1.0	2.0	0.4	0.2	3.3	5.0	49
	—	17.5	0.89	2.3	8.3	1.3	—	2.6	6.4	49
	—	3.0	0.24	0.46	—	0.23	0.057	1.9	—	49
	95	—	0.06	0.39	—	—	—	6.5	—	61
	169	166	17	50	200	13	6.6	2.9	15.4	50
	77	130	17	55	200	18	14	3.2	11.1	50

Снижение проницаемости при введении атомов хлора в качестве боковых заместителей связывают с возникновением межцепных диполь-дипольных взаимодействий, способствующих более плотной упаковке макромолекул. Замена атома хлора в хлорметильном фрагменте на тозилатную группу снижает газопроницаемость, возможно, вследствие введения подвижного фрагмента C—O—C.

Хорошие газоразделительные характеристики продемонстрировали фторсодержащие полинорборнены (см. табл. 6).⁵⁰ Наличие двух полярных групп CF₃ в мономерном звене приводит к существенному повышению температуры стеклования (169°C) и увеличению коэффициентов проницаемости по сравнению с незамещенным полинорборненом ($T_g = 37^\circ\text{C}$). Введение объемных и полярных групп CF₃, вероятно, снижает подвижность цепи и препятствует плотной упаковке макромолекул, тем самым создается больший свободный объем. Другую возможную причину увеличения газопроницаемости авторы работы⁵⁰ видят в повышении коэффициентов растворимости газов в фторзамещенных полинорборненах. Замена одной группы CF₃ в полимере на OC₃F₇-n приводит к снижению T_g до 77°C, при этом коэффициенты проницаемости мало изменяются (см. табл. 6). Следует отметить, что фторзамещенные полинорборнены обладают важной особенностью — они нерастворимы в углеводородах, что привлекательно с точки зрения их практического применения.

4. Дикарбоксимидные производные полинорборненов

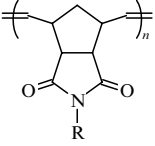
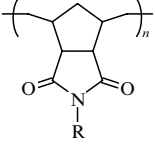
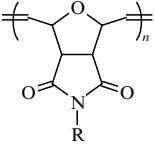
Полинорборнены, содержащие имидную группу, подробно исследуются группой мексиканских ученых^{51–58} как возможная альтернатива полиимидам — промышленным полимерам, обладающим низкой проницаемостью, но высокой

селективностью газоразделения.⁶⁷ В табл. 7 представлены данные, полученные для различных имидных производных полинорборнена и поли(7-оксанорборнена). Введение объемных циклических заместителей (cyclo-C₅H₉, cyclo-C₆H₁₁, Ad) к атому азота позволило увеличить жесткость основной цепи — температура стеклования полимеров возросла до 155–271°C. Тем не менее газопроницаемость полинорборненов оставалась невысокой, вероятно, по причине сильного межцепного взаимодействия полярных дикарбоксимидных групп. С введением фенильной группы происходит уменьшение коэффициентов проницаемости, что может быть объяснено способностью бензольных колец к более плотной упаковке.

Гидрирование полимера, например поли(*N*-фенил-экзо,эндо-норборнен-5,6-дикарбоксимида), снижает как температуру стеклования полимера, так и его коэффициенты проницаемости. Такой же эффект наблюдается при гидрировании кремнийзамещенных полинорборненов (см. выше). Появление двух мостиковых метиленовых групп между цикlopentanовыми кольцами вместо двойной связи повышает гибкость цепи и способствует более плотной упаковке макромолекул. Сульфирование восстановленного поли(*N*-фенил-экзо,эндо-норборнен-5,6-дикарбоксимида) повышает температуру стеклования ($T_g > T_d$, T_d — температура разложения) и уменьшает проницаемость. Во всех приведенных примерах наблюдается антибатная зависимость между коэффициентами газопроницаемости и селективностью газоразделения.

Введение фторсодержащих заместителей к атому N норборненимидного фрагмента приводит к наиболее значительному увеличению проницаемости полимеров при относительно высоких значениях факторов разделения. Эффект

Таблица 7. Газоразделительные характеристики метатезисных дикарбоксимидных производных полинорборнена и полиоксанорборнена.

Полимер	R	T_g , °C	P , Баррер					α_{AB}			Ссыл-ки
			H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /N ₂	
	cyclo-C ₅ H ₉	174	—	0.45	1.95	8.8	0.54	4.3	16.3	—	55
	cyclo-C ₆ H ₁₁	155	—	0.43	2.3	9.2	0.48	5.3	19.2	—	55
	cyclo-C ₆ H ₁₁ (см. ^a)	129	16.1	0.61	2.13	18.11	1.12	3.5	16.2	26.4	54
	Ad	271	12.8	0.50	1.59	8.39	0.58	3.2	14.5	25.6	54
	Ph	222 ^b	11.0	0.31	1.44	11.44	0.54	4.6	21.2	35.5	53, 54
	C ₆ F ₅	171	38.50	1.55	6.08	25.17	1.37	3.9	18.4	24.8	58
	4-CF ₃ C ₆ H ₄	155	—	3.69	15.5	77.5	4.09	4.2	18.9	—	51
	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	168	57.41	4.20	13.53	67.26	4.28	3.2	15.7	13.7	58
	Ph	197	7.22	0.12	0.66	4.51	0.15	5.5	30.1	60.2	53, 56
	HSO ₃ C ₆ H ₄	> T_d	4.25	0.0043	0.27	1.98	0.0048	62.8	412.5	988	53
	C ₆ F ₅	187	22.92	1.08	3.55	16.30	1.13	3.3	14.4	21.1	58
	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	182	—	11.3	39.4	164.6	10.7	3.5	15.4	—	51, 57

^a Полимер, полученный из 100%-ного *экзо*-изомера; ^b по данным работы ⁵³, 233°C по данным работы ⁵⁴.

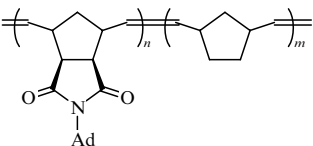
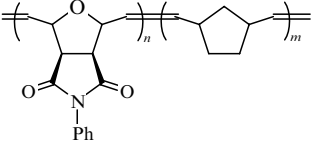
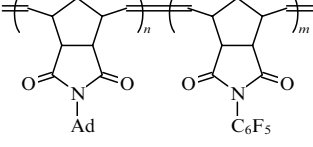
особенно заметен при введении CF₃-групп в бензольное кольцо.

При исследовании газоразделительных характеристик различных сополимеров норборнена с N-замещенным норборнен-5,6-дикарбоксимидом и 7-оксанорборнен-5,6-дикарбоксимидом наблюдалась характерная для сополимеров зависимость коэффициентов проницаемости от состава сополимера. Вместе с тем не было обнаружено корреляций между составом сополимера и селективностью газоразделения (табл. 8).^{52, 54}

Как показано авторами работ ^{51–58}, проницаемость большинства полимеров на основе N-замещенных норборнен-5,6-дикарбоксимидов контролируется в основном процессом диффузии газов, а не их растворимостью.

Для ряда полинорборненов, которые использовались в качестве материалов для оптических кислородных сенсоров, была изучена проницаемость по кислороду.⁶² Полинорборнены содержали в мономерном звене два заместителя со сложноэфирными либо кетогруппами, к которым были присоединены различные объемные группы (см. мономеры

Таблица 8. Газоразделительные характеристики метатезисных сополимеров норборнена с дикарбоксимидными производными норборнена и 7-оксанорборнена.

Полимер	$n:m$	T_g , °C	P , Баррер					α_{AB}			Ссыл-ки
			H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	
	7:3	202	18.5	0.60	1.92	8.13	0.96	30.8	3.2	19.3	54
	1:1	117	10.7	0.22	1.21	5.11	0.42	48.6	5.5	25.5	54
	3:7	80	12.2	0.43	1.40	—	0.60	28.4	3.2	20.3	54
	1:1	125	9.21	0.21	0.99	6.14	0.27	43.8	4.7	34.1	52
	1:1	205	19.55	0.59	2.66	16.51	0.64	33.1	4.5	30.5	58

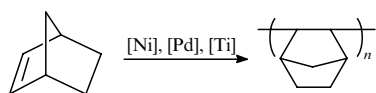
5a–h). Полученные авторами данные не позволяют сравнить газопроницаемость изученных ими полимеров с другими полинорборненами, так как оценка проводилась в других единицах по методике, принятой для оценки эффективности сенсоров. Можно лишь привести найденные закономерности в изученном ряду: большей проницаемостью обладали полинорборнены с заместителями, в которых объемная группа была присоединена непосредственно к кислородсодержащему фрагменту без алифатического спейсера. Лучшие свойства продемонстрировал полимер на основе мономера **5g**.

IV. Аддитивная полимеризация норборненов как метод синтеза мембранных материалов

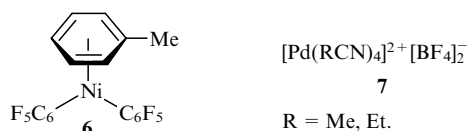
Как уже было сказано выше, метатезисные полинорборнены являются удобными объектами для систематического изучения газоразделительных характеристик. Некоторые SiMe₃-производные полинорборнена продемонстрировали высокую проницаемость и селективность по отношению к легким газам (см. табл. 3, 4). На их примерах однозначно показано, что увеличение числа групп SiMe₃ в мономерном звене от 0 до 3 ведет к систематическому росту проницаемости. Однако все метатезисные полимеры имеют общий недостаток — низкую термо- и хеостабильность из-за наличия двойных связей. При гидрировании непредельных полинорборненов проницаемость существенно снижается³⁵ из-за уменьшения жесткости полимерной цепи.

Проблема стабильности полинорборненов может быть принципиально решена с помощью реализации альтернативной — аддитивной — полимеризации норборненов, приводящей к полностью насыщенным жестким макромолекулярным структурам. Аддитивная полимеризация — энергетически менее выгодный процесс, чем МП с раскрытием цикла.¹ Она не имеет столь высокой термодинамической движущей силы, поэтому круг активных субстратов и катализаторов значительно уже, чем в случае МП.

Одним из наиболее активных в АП циклоолефинов является незамещенный норборнен. Его аддитивная полимеризация изучена в присутствии большого числа каталитических систем, содержащих Ni, Co, Pd, Ti, Cr, Fe.¹⁹

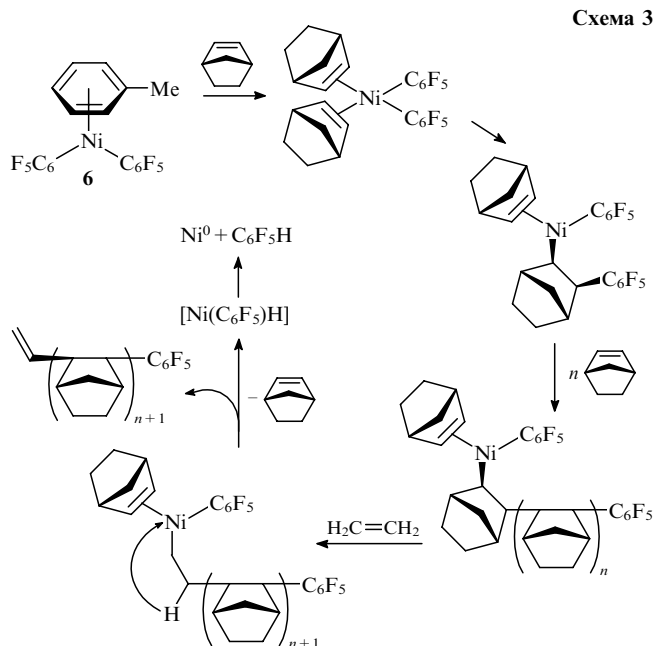


В качестве катализаторов, как правило, используют соли переходных металлов, а в качестве активаторов — соединения бора и алюминия, хотя известны некоторые никелевые и палладиевые комплексы (например, соединения **6**, **7**), ведущие АП норборнена без активатора.



По мнению авторов работ^{19, 68, 69}, такие катализаторы должны содержать один или два очень лабильных лиганда (например, PhMe или RCN), а также пентафторфенильную группу.

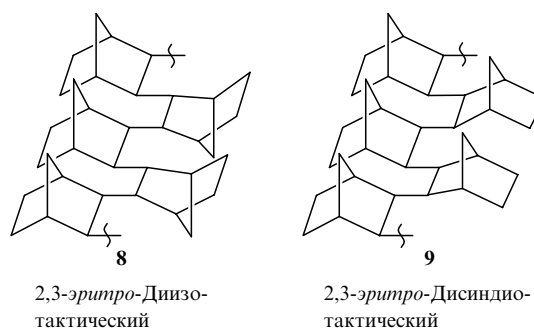
Для комплекса никеля **6** был предложен механизм полимеризации (схема 3).⁶⁸ Для его установления авторы использовали обрыв цепи с помощью этилена. По данным



спектроскопии ЯМР ¹H и ¹⁹F удалось определить концевые группы CH=CH₂ и C₆F₅. Процесс начинается с внедрения норборнена *экзо*-стороной по связи Ni–C₆F₅, далее происходит рост цепи. После внедрения этилена появляется возможность для β-элиминирования атома водорода, таким образом цепь обрывается.⁶⁸

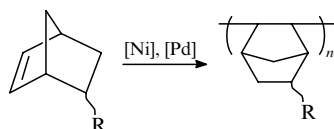
Среди комплексов, ведущих АП норборнена, наибольшую активность проявляют соединения никеля и палладия, причем максимальная активность выявлена¹⁹ для никелевых комплексов (> 10⁹ г полимера на 1 моль металла в час).

Для аддитивного полинорборнена характерны высокая термическая (до 450°C) и химическая стабильность, а также прозрачность.⁷⁰ Однако образцы данного полимера, полученные на разных каталитических системах, обладают разными физико-химическими свойствами, в том числе коэффициентами проницаемости. Это объясняется различной микроструктурой полинорборнена (например, структуры **8**, **9**), образующегося в присутствии разных катализаторов.^{19, 71}



1. Полинорборнены с алкильными заместителями

На многочисленных примерах было показано, что введение любого заместителя в молекулу норборнена приводит к снижению активности мономера в АП.¹⁹ В работах^{71–74} подробно изучены полимеризация 5-алкилнорборненов в присутствии различных Ni- и Pd-систем, а также свойства полимеров, полученных на этих катализаторах.

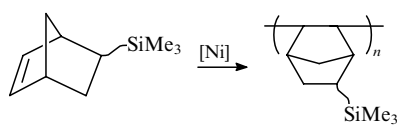


R	$T_g, ^\circ\text{C}$	R	$T_g, ^\circ\text{C}$
H	≥ 270	n-C ₆ H ₁₃	280
Me	> 380	n-C ₁₀ H ₂₁	150
Bu ⁿ	> 350		

Были обнаружены небольшие различия в плотности и величине свободного объема полимеров, полученных на Ni- и Pd-катализаторах, и существенные различия (в 2–3 раза) в коэффициентах газопроницаемости (см. раздел V).^{71, 74}

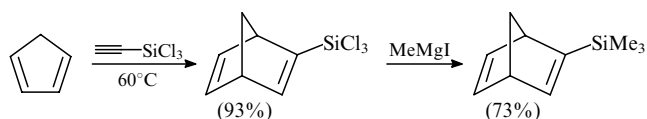
2. Кремнийзамещенные аддитивные полинорборнены

В АП был успешно вовлечен 5-триметилсилилнорборнен — мономер, содержащий объемный боковой заместитель (табл. 9).^{75, 76} Следует отметить, что данный мономер проявлял высокую активность только в присутствии Ni-содержащих систем, включающих алюминийорганические соединения, в то время как Pd-системы проявляли очень низкую активность. Гомополимер не демонстрировал температуры стеклования до начала разложения.



Как отмечалось выше (см. раздел II.1), синтез данного мономера, осуществленный по реакции Дильса–Альдера, приводит к эквимольной смеси *экзо/эндо*-изомеров. В ходе АП *экзо*-изомер расходовался существенно быстрее *эндо*-изомера, иными словами, последний проявлял значительно меньшую активность.⁷⁶

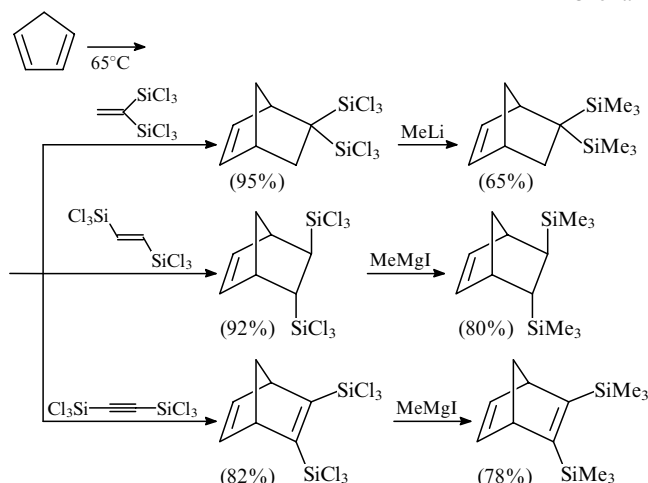
Следует отметить, что близкий аналог 5-триметилсилилнорборнена — 5-триметилсилилнорборнадие — вообще неактивен в АП как на никелевых системах, так и на палладиевых, что, по мнению авторов работы⁷⁷, может быть связано с более сильной координацией данного мономера с активным центром катализатора.



Аддитивный поли(5-триметилсилилнорборнен), благодаря наличию SiMe₃-заместителя, обладал высокой газопроницаемостью, которая на порядок и более превышала проницаемость незамещенного полинорборнена.⁷⁵

В работах^{35, 38} было показано, что введение двух или трех групп SiMe₃ в мономерное звено метатезисного полинорборнена ведет к существенному увеличению проницаемости при сохранении уровня селективности. В связи с этим авторами работ^{44, 76} были предприняты попытки синтеза аддитивного полинорборнена с двумя группами SiMe₃ в мономерном звене. Для этой цели были получены норборнены, в которых две группы SiMe₃ находятся в различных положениях, создавая разное стерическое давление на незамещенную двойную связь (схема 4).^{38, 39, 44}

Схема 4



Оказалось, что все приведенные на схеме 4 мономеры не способны к АП в присутствии как никелевых, так и палладиевых систем. Одной из возможных причин их пассивности представляются стерические затруднения, создаваемые объемными группами SiMe₃ в процессах иницирования и роста цепи на активном центре. При этом все упомянутые выше мономеры вступали в сополимеризацию с норборненом с образованием соответствующих сополимеров с невысокими выходами (20–40%) и молекулярными массами $((3-8) \cdot 10^4)$. Степень вхождения кремнийсодержащего мономера зависела от состава исходной смеси и варьировалась в диапазоне 15–35%.^{44, 76}

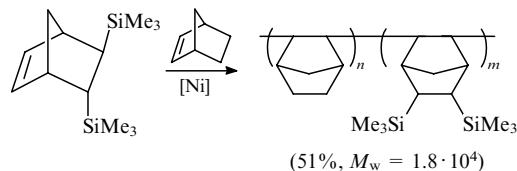
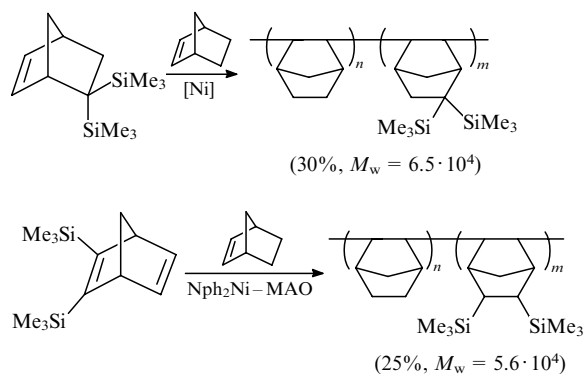


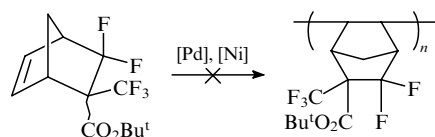
Таблица 9. Аддитивная полимеризация 5-триметилсилилнорборнена на никелевых катализаторах.^{75, 76}

Катализатор ^a	Отношение [M]:[cat]	Время, ч	Выход, %	Конверсия изомеров, %		$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
				экзо	эндо		
(π -PentNiCl) ₂ –Et ₃ Al ₂ Cl ₃ (Al: Ni = 3)	600	48	56	83	28	41	1.7
(π -PentNiCl) ₂ –MAO ^a (MAO: Ni = 100)	600	96	80	98	61	104	1.8
Nph ₂ Ni–MAO (MAO: Ni = 100)	1000	24	56	69	27	260	2.0
(PPh ₃) ₄ Ni–Et ₂ O·BF ₃ (B: Ni = 300)	600	27	12	—	—	20	1.7

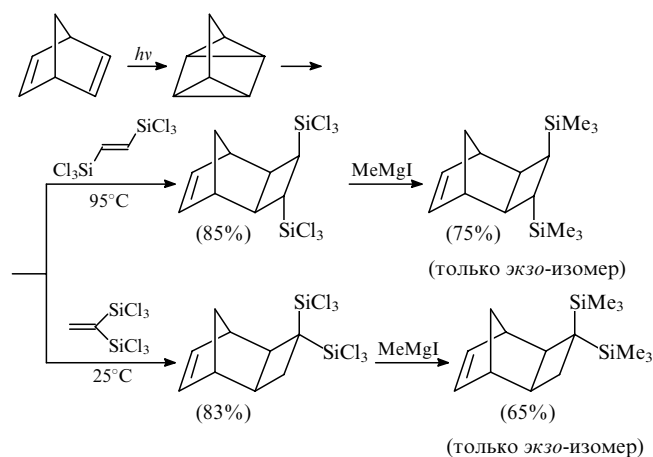
^a Pent — пентенил (C₅H₉), MAO — метилалюмоксан, Nph — нафтенат.



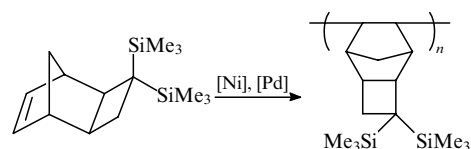
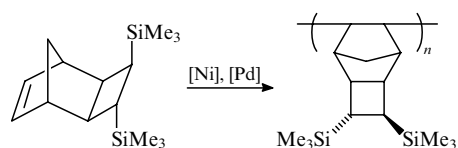
Со схожей проблемой неактивности в АП полизамещенных норборненов, в частности фторсодержащих, столкнулись Граббс и сотр.⁷⁸ Неактивность фторнорборненов, по-видимому, связана с влиянием электронных факторов, которое удалось уменьшить, удалив электроноакцепторные группы (F, CF₃) на одну связь C—C от двойной связи.



По этой причине в работе⁷⁹ был предпринят синтез мономера норборненового типа, в котором объемные группы SiMe₃ удалены от активной двойной связи и отсутствуют *эндо*-заместители. Важность выполнения второго требования связана с тем фактом, что *эндо*-производные норборнена существенно менее активны, чем их *экзо*-изомеры.^{69, 80} Синтез таких мономеров — *экзо*-трициклононенов — был осуществлен с использованием реакции [2 + 2]-циклоприсоединения квадрициклана к соответствующим олефинам.



Дизамещенные кремнийсодержащие трициклононены проявили высокую активность в условиях АП как на никелевых, так и на палладиевых системах.^{44, 79}

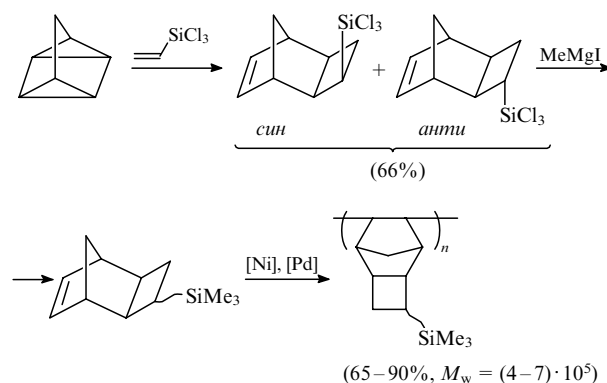


Гомополимеры кремнийзамещенных трициклононенов удалось получить с молекулярными массами до $7 \cdot 10^5$ и выходами до 98% на впервые предложенной для аддитивной полимеризации каталитической системе Pd(OAc)₂—B(C₆F₅)₃ (табл. 10). Полимеры при этом продемонстрировали высокую термическую стабильность (до 340°C) и отсутствие температуры стеклования до начала разложения,^{44, 79} остаточное содержание в полимере палладия и бора составляло 70 и 50 млн^{−1} соответственно.

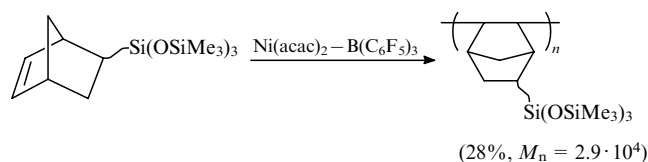
Таблица 10. Аддитивная полимеризация моно- и бис(триметилсилил)трициклононенов в присутствии Pd(OAc)₂—B(C₆F₅)₃.⁷⁹

Мономер (М)	Мольное соотношение М : Pd : В	Выход полимера, %	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
	1500 : 1 : 75	98	420	2.8
	3200 : 1 : 15	25	394	2.0
	3200 : 1 : 150	60	673	1.7
	6000 : 1 : 200	37	730	1.5
	4000 : 1 : 200	72	574	2.5
	6000 : 1 : 200	35	700	1.7

Был синтезирован аналог аддитивного поли(5-триметилсилилнорборнена) — аддитивный поли(3-триметилсилилтрициклонон-7-ен) — и проведено сравнение их газоразделительных характеристик.^{36, 79} Поли(3-триметилсилилтрициклонон-7-ен) с необходимыми пленкообразующими свойствами был успешно получен как на никелевом, так и на палладиевом катализаторе, что позволило оценить влияние типа каталитической системы на газопроницаемость (см. раздел V).

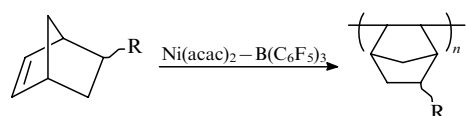


Как отмечалось в разделе II.1, японские авторы^{35, 81} продолжили увеличивать количество SiMe₃-групп в звеньях полинорборненов до трех с целью улучшения газоразделительных характеристик. Они осуществили АП соответствующего мономера и получили полимер с тремя заместителями OSiMe₃ в боковом фрагменте, однако он не обладал высокой молекулярной массой и приемлемыми для измерения проницаемости пленкообразующими свойствами.



acac — ацетилацетонат.

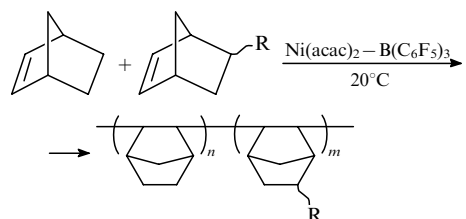
Наряду с 5-трис(триметилсилокси)силилнорборненом авторы работы⁸¹ изучили поведение в АП двух других потенциально интересных кремнийсодержащих мономеров.



R = cyclo-SiMeO(SiMe₂O)₃ (12%, $M_n = 2.7 \cdot 10^4$),
SiMePhOSiMe₃ (45%, $M_n = 4.2 \cdot 10^4$).

Однако соответствующие гомополимеры также получались с низкими молекулярными массами и невысокими выходами.

Одним из решений проблемы повышения механической прочности полимеров и придания им пленкообразующих свойств является синтез сополимеров, в которых второй компонент ответствен за хорошие механические характеристики. Для этой цели в работе⁸¹ были получены сополимеры норборнена и 5-олигосилоксанилнорборнена различных составов.

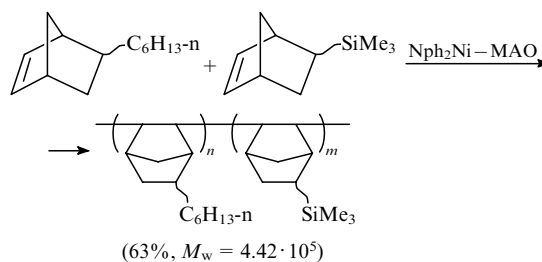


R	Выход, %	T_g , °C	$M_n \cdot 10^{-5}$
Si(OSiMe ₃) ₃	65	343	1.98
cyclo-SiMeO(SiMe ₂ O) ₃	26	293	1.4
SiMePhOSiMe ₃	43	327	1.61

В отличие от соответствующих аддитивных гомополимеров сополимеры обладали приемлемыми пленкообразующими свойствами (относительное удлинение при разрыве до 14%, предел прочности на разрыв 31–71 МПа). Их молекулярные массы были выше, чем у гомополимерных 5-олигосилоксанилнорборненов, а температуры стеклования ниже температур разложения. Если содержание силоксанового мономера превышало 20 мол.%, то сополимеры растворялись в гексане и декане, но не растворялись в дихлорметане. Наиболее высокие выходы были достигнуты в случае 5-трис(триметилсилокси)силилнорборнена, что говорит об определенном влиянии заместителя на протекание сополимеризации, хотя состав сополимера не зависел от природы заместителя.

Отсутствие швов или разрыва связей Si—O—Si в процессе гомополимеризации было доказано методом спектроскопии ЯМР ²⁹Si.

В работе⁷⁵ для улучшения пленкообразующих свойств аддитивного поли(5-триметилсилилнорборнена) был синтезирован его сополимер с 5-гексилнорборненом.



V. Газоразделительные свойства аддитивных полинорборненов

По коэффициентам проницаемости газов данная группа полимеров существенно превосходит метатезисные аналоги. В табл. 11 приведены результаты измерения газоразделительных характеристик различных аддитивных поли(5-алкилнорборненов) и полинорборнена.

Как видно из таблицы, на показатели проницаемости одного и того же полимера сильное влияние оказывает природа катализатора полимеризации. Например, использование разных солей одного металла приводит к изменению проницаемости на ~50% в случае незамещенного полинорборнена.^{75,82} Еще более существенный эффект наблюдается в случае аддитивного поли(5-метилнорборнена), для которого эти показатели различаются в два и более раза в зависимости от используемой соли.⁷¹ В работе⁷¹ данный эффект пытаются объяснить различной микроструктурой полимеров, образующихся на разных катализаторах. Так, аддитивному поли(5-метилнорборнену), полученному на Pd-содержащей каталитической системе, авторы приписывают исключительно 2,3-эритро-диизотактическую структуру сочленения звеньев (8), в то время как в присутствии Ni-системы предполагается образование смешанной структуры (25% 2,3-эритро-дисиндиотактической (9) и 75% 2,3-эритро-диизотактической (8)).

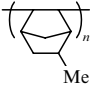
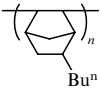
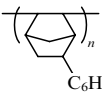
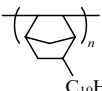
Введение в молекулу норборнена алкильного заместителя приводит к снижению температуры стеклования аддитивных поли(5-алкилнорборненов) по мере роста длины боковой цепи, что объясняется эффектом самопластификации, а также наблюдается снижение температуры разложения. Данные табл. 11 свидетельствуют о том, что газоразделительные характеристики аддитивных поли(5-алкилнорборненов) находятся на скромном уровне.

В работе⁸² проведено исследование проницаемости образцов незамещенного аддитивного полинорборнена с различными молекулярными массами по трем газам (O₂, CO₂, N₂) при разных давлениях (1, 2.5, 4 атм). Авторы отмечают, что существенного влияния молекулярной массы на проницаемость не обнаружено.

Вне зависимости от типа катализатора полимеризации введение метильной группы в норборненовое звено приводит к росту проницаемости по всем газам. Наличие алкильного заместителя с более длинной цепочкой вызывает снижение показателей проницаемости по сравнению с аддитивным поли(5-метилнорборненом).⁷⁴ Это может быть связано с эффектом пластификации, вызванной гибким боковым заместителем. Однако отмечено, что снижение показателей проницаемости прекращается при переходе от гексильного заместителя к децильному.

Наиболее существенный рост коэффициентов проницаемости газов в случае аддитивных полинорборненов наблюдается при введении в качестве бокового заместителя группы SiMe₃ — соответствующие параметры газопроницаемости увеличиваются на полтора порядка по сравнению с незаме-

Таблица 11. Газоразделительные характеристики аддитивных поли(5-алкилнорборненов) и полинорборнена.

Полимер	Катализатор	$T_g, ^\circ\text{C}$	P , Баррер					$\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$	Ссылки
			H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄		
	[Ni]	> 350	41.5	1.5	6.9	33.6	2.6	4.5	75
	[Ni]	> 300	—	2.7	10.8	49.1	—	4.0	82
	[Pd]	> 300	—	12.6	—	202.1	16.9	—	71
	[Ni]	> 300	—	4.3	—	81.1	5.6	—	71
	См. ^a	> 380	502.1	24.1	89.2	396.3	30.3	3.7	74
	См. ^a	> 350	110.7	11.2	33.3	141.9	28.4	3.0	74
	См. ^a	280	57.2	6.9	19.8	83.8	18.7	2.9	74
	См. ^a	150	62.4	8.7	25.3	111.1	28.1	2.9	74

^a В этой работе использовали готовые полимеры, полученные с применением металлоорганических катализаторов.

щенным полинорборненом (табл. 12). Такой резкий рост, по мнению авторов работы⁷⁵, обусловлен значительным увеличением свободного объема за счет введения объемного бокового заместителя. Отметим, что синтезированный аддитивный сополимер 5-триметилсилилнорборнена и 5-*n*-гексилнорборнена по уровню проницаемости находится между двумя соответствующими гомополимерами.

Не менее интересными объектами для мембранного газоразделения являются недавно описанные кремнийзамещенные политрициклононы. Монозамещенный аддитивный поли(3-триметилсилилтрициклонон-7-ен) был успешно синтезирован на двух каталитических системах: никелевой и палладиевой.^{36, 79} Проницаемость полимера, полученного на палладиевом катализаторе, заметно выше, что согласуется со свойствами аддитивных поли(5-метилнорборненов) и может быть вызвано различной микроструктурой полимеров, образующихся на разных каталитических системах. Стоит отметить, что коэффициенты проницаемости аддитивного поли(3-триметилсилилтрициклонон-7-ена), полученного на трехкомпонентной Ni-системе, ниже показателей проницаемости аддитивного поли(5-триметилсилилнорборнена), который синтезировали на двухкомпонентной Ni-системе,⁷⁵ а проницаемость аддитивного поли(3-триметилсилилтрициклонон-7-ена), полученного на Pd-системе, выше аналогичных показателей для указанного аддитивного поли(5-триметилсилилнорборнена).

Введение второй группы SiMe₃ в мономерное звено аддитивного поли(3-триметилсилилтрициклонон-7-ена) приводит к дальнейшему (2–3-кратному) увеличению коэффициентов проницаемости газов.⁷⁹ По этому показателю политрициклонон, имеющий две боковых группы SiMe₃ в каждом мономерном звене, оказался на одном уровне с наиболее проницаемыми полимерами — полиацетиленами.

Кроме гомополимеров, в табл. 12 представлены сополимеры. В работе⁸¹ было, в частности, показано, что увеличение содержания норборненовых звеньев в этих аддитивных

сополимерах приводит к снижению показателей проницаемости.

Из данных, представленных в табл. 12 по аддитивным сополимерам кремнийзамещенных норборненов и норборнена, видно, что только введение триметилсилильной группы увеличивает проницаемость. Замена заместителя при атоме кремния на фенильную группу или олигосилоксановый фрагмент вызывает резкое ухудшение мембранных свойств.

Интересные результаты получены при изучении проницаемости кремнийзамещенных полинорборненов по отношению к низшим *n*-алканам.^{75, 79, 86} Оказалось, что в ряду *n*-алканов наблюдаются более высокие коэффициенты проницаемости для более крупных молекул пенетрантов (табл. 13), т.е. проницаемость в данном случае определяется в большей степени термодинамикой сорбции, чем диффузией. Такое поведение типично для каучуков, а не для стеклообразных полимеров. До опубликования работ по синтезу и изучению свойств кремнийзамещенных аддитивных полинорборненов такое поведение наблюдалось только у некоторых высокопроницаемых полиацетиленов.¹²

Из результатов, представленных в табл. 13, видно, что кремнийзамещенные полинорборнены обладают показателями газопроницаемости по отношению к углеводородным газам, сопоставимыми с таковыми для наиболее проницаемых полимеров — 1,2-дизамещенных полиацетиленов. При этом селективность по отношению к паре *n*-C₄H₁₀/CH₄ равна или выше аналогичного параметра для полиацетиленов.

В работах^{75, 79} приведены данные по старению кремнийзамещенных аддитивных полинорборненов, демонстрирующие их высокую стабильность. Оказалось, что проницаемость этих полимеров по отношению к кислороду и азоту практически не изменилась после 20-дневного выдерживания при 20–80°С.

Рассмотренные выше аддитивные кремнийзамещенные полинорборнены обладают не только высокими газоразделительными характеристиками, высокой термической и

Таблица 12. Проницаемость аддитивных кремнийзамещенных полиинорборненов и некоторых высокопроницаемых полиацетиленов и полисилоксана.

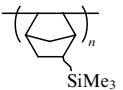
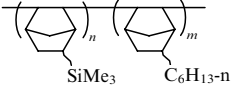
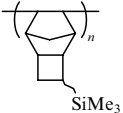
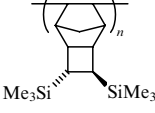
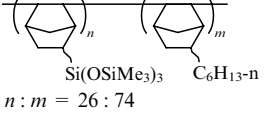
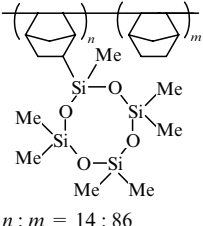
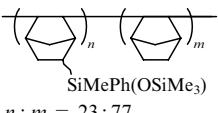
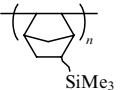
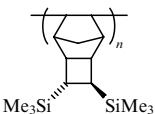
Полимер	Катализатор	$T_g, ^\circ\text{C}$	P , Баррер					Ссылки
			H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	
	[Ni]	> 300	1680	297	780	4350	800	75
 $n : m = 64 : 36$	[Ni]	> 300	164	19	60	330	48	75
	[Pd]	> 300	2100	400	1000	5300	1000	79
	[Ni]	142	1200	150	450	2200	400	36
	[Pd]	> 300	4100	1200	2400	11 300	3300	79
 $n : m = 26 : 74$	[Ni]	304	—	—	239	—	—	81
 $n : m = 14 : 86$	[Ni]	293	—	—	28	—	—	81
 $n : m = 23 : 77$	[Ni]	265	—	—	22	—	—	81
$(\text{CMe}=\text{CSiMe}_3)_n$		> 250	16700	6300	9700	34 200	15 400	83
$(\text{CMe}=\text{CPr}^i)_n$		> 250	5800	1330	2700	10 700	2900	84
$(\text{SiMe}_2\text{O})_n$		–123	—	466	933	4550	1350	85

Таблица 13. Коэффициенты проницаемости и селективность разделения углеводородных газов для кремнийзамещенных аддитивных полиинорборненов и некоторых высокопроницаемых стеклообразных полимеров.

Полимер	Катализатор	P , Баррер				$\alpha_{\text{n-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4}$	Ссылки
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀		
	[Ni]	800	1400	1700	17500	22.0	75
	[Pd]	1000	1400	1500	13000	13.0	79
	[Pd]	3300	6000	7500	26900	8.2	79
$(\text{CMe}=\text{CSiMe}_3)_n$		15400	26000	30300	78800	5.1	83
$(\text{CMe}=\text{CPr}^i)_n$		2900	3700	7300	40300	13.9	84

химической стабильностью, но и необходимыми пленкообразующими свойствами, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных мембранных материалов для разделения природных углеводородных газовых смесей состава C_1-C_4 . Их перспективность подкрепляется препаративно удобными методами синтеза, обусловленными спецификой химии кремнийорганических соединений.⁸⁷

VI. Заключение

Анализ литературных данных, представленный в настоящем обзоре, свидетельствует о том, что норборнены являются исключительно удобными исходными соединениями для макромолекулярного дизайна мембранных материалов. Это объясняется доступностью разнообразных норборненов, в том числе содержащих объемные заместители, а также уникальной возможностью получать из них полимеры с регулируемой жесткостью основной цепи и широким набором боковых групп.

Усилиями ряда исследователей в США, Японии, Мексике, России и других странах разработаны методы синтеза и полимеризации многочисленных норборненовых мономеров, которые направлены на получение представительных серий соответствующих полимеров, необходимых для выявления зависимости газоразделительных характеристик от химической структуры матрицы. Понимание этой зависимости позволило создать макромолекулярные структуры, имеющие высокие значения проницаемости и селективности по отношению как к легким газам (H_2 , He, N_2 , O_2 , CO_2), так и низшим углеводородам состава C_1-C_4 . К таким структурам, прежде всего, следует отнести аддитивные полинорборнены с триметилсилильными боковыми группами.

Синтез разнообразных (метатезисных и аддитивных) полимеров норборнена и его производных дает много информации для науки о мембранах и, в частности, для мембранного материаловедения. Большое количество изученных структур метатезисных полинорборненов позволило заметно уточнить существующие знания по соотношению структура-газоразделительные свойства. В базе данных «Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров», созданной и поддерживаемой в ИНХС РАН,⁸⁸ метатезисные полинорборнены по числу структур уступают лишь полиимидам и полиацетиленам. На основе полученных транспортных параметров этих полимеров сегодня возможно делать не только качественные оценки, но и количественные предсказания (с использованием метода групповых вкладов) коэффициентов проницаемости, диффузии и соответствующих энергий активации для широкого набора газов. Результаты исследования структур аддитивных полимеров норборнена позволяют утверждать, что кремнийзамещенные полимеры этого класса являются одними из наиболее интересных синтезированных за последние годы мембранных материалов. Особенно важно, что с их помощью, возможно, удастся решить одну из ключевых задач мембранной технологии — разделение по молекулярной массе углеводородов природного и попутного нефтяного газов.

Нам представляется, что дальнейшее улучшение газоразделительных и механических характеристик полинорборненов можно осуществить путем комбинирования уровня жесткости основной цепи и числа объемных боковых заместителей.

Литература

1. K.J.Ivin, J.C.Mol. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*. Academic Press, London, 1997
2. К.Л.Маковецкий. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **41**, 1525 (1999)
3. М.Мулдер. В кн. *Введение в мембранную технологию*. Мир, Москва, 1999. С. 513
4. L.M.Robeson. *J. Membr. Sci.*, **62**, 165 (1991)
5. N.A.Plate, S.G.Durgarjan, V.S.Khotimskii, V.V.Teplyakov, Yu.P.Yampol'skii. *J. Membr. Sci.*, **52**, 289 (1990)
6. Ю.П.Ямпольский. *Журн. общ. химии*, **52**, 123 (2009)
7. A.Yu.Aleatiev, Yu.P.Yampol'skii, V.R.Shantarovich, S.M.Nemser, N.A.Plate. *J. Membr. Sci.*, **126**, 123 (1997)
8. T.Aoki. *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 951 (1999)
9. Е.Ш.Финкельштейн, Н.В.Ушаков, Е.Г.Крашенинников, Ю.П.Ямпольский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2497 (2004)
10. T.C.Merkel, V.Bondar, K.Nagai, B.D.Freeman. *J. Polym. Sci., Part B*, **38**, 273 (2000)
11. T.Masuda, K.Nagai. In *Materials Science of Membrane for Gas and Vapor Separation*. (Eds Yu.P.Yampol'skii, I.Pinnau, B.D.Freeman). Wiley-VCH, Chichester, 2006. P. 231
12. K.Nagai, T.Masuda, T.Nakagawa, B.D.Freeman, I.Pinnau. *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 721 (2001)
13. R.W.Baker, K.Lokhandwala. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 2109 (2008)
14. R.W.Baker. *Membrane Technology and Applications*. Wiley, Chichester, 2004
15. T.Matsuura. *Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1994
16. R.W.Baker. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1393 (2002)
17. R.H.Grubbs. *Handbook of Metathesis. Vol. 1*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003
18. К.Л.Маковецкий. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **50**, 1322 (2008)
19. F.Blank, C.Janiak. *Coord. Chem. Rev.*, **253**, 827 (2009)
20. J.-L.Hérissou, Y.Chauvin. *Makromol. Chem.*, **141**, 161 (1971)
21. Б.А.Долгопосок, К.Л.Маковецкий, Е.И.Тинякова. *Докл. АН СССР*, **202**, 871 (1972)
22. R.H.Grubbs. *Tetrahedron*, **60**, 7117 (2004)
23. C.W.Bielawski, R.H.Grubbs. *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 1 (2007)
24. J.C.Mol. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **213**, 39, (2004)
25. R.R.Schrock. *Chem. Rev.*, **109**, 3211 (2009)
26. G.C.Vougioukalakis, R.H.Grubbs. *Chem. Rev.*, **110**, 1746 (2010)
27. Y.Kawakami, H.Toda, M.Higashimo, Y.Yamashita. *Polym. J.*, **20**, 285 (1988)
28. Е.Ш.Финкельштейн, К.Л.Маковецкий, Ю.П.Ямпольский, И.Я.Островская, Е.Б.Портных, Н.Э.Калужный, Н.А.Платэ. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **32**, 643 (1990)
29. Е.Ш.Финкельштейн, К.Л.Маковецкий, Ю.П.Ямпольский, Е.Б.Портных, И.Я.Островская, Н.Е.Калиужный, Н.А.Прута, А.И.Голберг, М.С.Яценко, Н.А.Платэ. *Makromol. Chem.*, **192**, 1 (1991)
30. А.С.Онищенко. В кн. *Диеновый синтез*. Изд-во АН СССР, Москва, 1963
31. R.F.Cunico. *J. Org. Chem.*, **36**, 929 (1971)
32. К.Л.Маковецкий, Е.Ш.Финкельштейн, И.Я.Островская, Е.Б.Портных, Л.И.Горбачева, А.И.Голберг, Н.В.Ушаков, Ю.П.Ямпольский. *J. Mol. Catal.*, **76**, 107 (1992)
33. M.L.Gringolts, N.V.Ushakov, Yu.V.Rogan, K.L.Makovetskii, Yu.P.Yampol'skii, E.Sh.Finkel'shtein. In *NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry: Metathesis Chemistry from Nanostructure Design to Synthesis of Advanced Materials. Vol. 243*. (Eds Y.Imamoglu, V.Dragutan). IOS Press, Amsterdam, 2007. P. 395

34. М.Л.Грингольц, М.В.Бермешев, Л.Э.Старанникова, Ю.В.Роган, Ю.П.Ямпольский, Е.Ш.Финкельштейн. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **51**, 1970 (2009)
35. T.Katsumata, M.Shiotsuki, F.Sanda, T.Masuda. *Polymer*, **50**, 1389 (2009)
36. М.Л.Грингольц, М.В.Бермешев, А.В.Сыромолотов, Л.Э.Старанникова, М.П.Филатова, К.Л.Маковецкий, Е.Ш.Финкельштейн. *Нефтехимия*, **50**, 363 (2010)
37. E.Sh.Finkelshtein, E.B.Portnykh, N.V.Ushakov, M.L.Gringolts, Yu.P.Yampolsky. *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 1085 (1997)
38. E.Sh.Finkelshtein, M.L.Gringolts, N.V.Ushakov, V.G.Lakhtin, S.A.Soloviev, Yu.P.Yampol'skii. *Polymer*, **44**, 2843 (2003)
39. М.В.Бермешев, М.Л.Грингольц, В.Г.Лахтин, Е.Ш.Финкельштейн. *Нефтехимия*, **48**, 300 (2008)
40. D.A.Stonish, W.P.Weber. *Polym. Bull.*, **26**, 493 (1991)
41. Е.Ш.Финкельштейн. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **37**, 185 (1995)
42. M.Stosur, T.Szymanska-Buzar. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **286**, 98 (2008)
43. J.Kennedoff, K.Polborn, G.Szeimies. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6117 (1990)
44. M.L.Gringolts, M.V.Bermeshev, K.L.Makovetsky, E.Sh.Finkelshtein. *Eur. Polym. J.*, **45**, 2142 (2009)
45. J.L.Brumaghim, G.S.Girolami. *J. Organomet. Chem.*, **586**, 258 (1999)
46. T.Steinhauser, W.J.Koros. *J. Polym. Sci., Part B*, **35**, 91 (1997)
47. Yu.P.Yampolskii, E.Sh.Finkelshtein, K.L.Makovetskii, V.I.Bondar, V.P.Shantarovich. *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 349 (1996)
48. Ю.П.Ямпольский, Е.Ш.Финкельштейн, К.Л.Маковецкий, И.Я.Островская, Е.Б.Портных, М.Л.Грингольц, Ю.Г.Ишунина, И.Б.Кевдина, В.П.Шанторович. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **38**, 1480 (1996)
49. Е.Ш.Финкельштейн, Н.Б.Беспалова, Е.Б.Портных. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **35**, 489 (1993)
50. Yu.P.Yampol'skii, N.B.Bespalova, E.Sh.Finkel'shtein, V.I.Bondar, A.V.Popov. *Macromolecules*, **27**, 2872 (1994)
51. J.Vargas, A.Martinez, A.A.Santiago, M.A.Tlenkopatchev, R.Gavico, M.Aguilar-Vega. *J. Fluorine Chem.*, **130**, 162 (2009)
52. M.A.Tlenkopatchev, J.Vargas, M.M.López-González, E.Riande. *Macromolecules*, **36**, 8483 (2003)
53. J.Vargas, A.A.Santiago, M.A.Tlenkopatchev. *Macromolecules*, **40**, 563 (2007)
54. A.P.Contreras, M.A.Tlenkopatchev, M.M.López-González, E.Riande. *Macromolecules*, **35**, 4677 (2002)
55. K.Daz, J.Vargas, L.F.Del Castillo, M.A.Tlenkopatchev, M.Aguilar-Vega. *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 2316 (2005)
56. J.Pozuelo, M.López-González, M.Tlenkopatchev, E.Saiz, E.Riande. *J. Membr. Sci.*, **310**, 474 (2008)
57. J.Vargas, A.Martinez, A.A.Santiago, M.A.Tlenkopatchev, M.Aguilar-Vega. *Polymer*, **48**, 6546 (2007)
58. J.Vargas, A.A.Santiago, M.A.Tlenkopatchev, M.López-González, E.Riande. *J. Membr. Sci.*, **361**, 78 (2010)
59. Е.Ш.Финкельштейн, Е.Б.Портных, К.Л.Маковецкий, И.Я.Островская, М.Л.Грингольц, У.М.Джемилев, А.И.Гольберг. *Изв. АН. Сер. хим.*, 138 (1993)
60. N.Seehof, W.Risse. *Macromolecules*, **26**, 5971 (1993)
61. A.P.Contreras, M.A.Tlenkopatchev, T.Ogawa, T.Nakagawa. *Polym. J.*, **34**, 49 (2002)
62. K.Stubenrauch, M.Sandholzer, F.Niedermair, K.Waich, T.Mayr, I.Klimant, G.Trimmel, C.Slugovc. *Eur. Polym. J.*, **44**, 2558 (2008)
63. J.Louie, Ch.W.Bielawski, R.H.Grubbs. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11312 (2001)
64. Y.Nishihara, S.Izawa, Y.Inoue, Y.Nakayama, T.Shiono, K.Takagi. *J. Polym. Sci., Part A*, **46**, 3314 (2008)
65. H.Odani, T.Masuda. In *Polymers for Gas Separations*. (Ed. N.Toshima). VCH, Weinheim, 1992. P. 246
66. Н.П.Евлампијева, М.Л.Грингольц, И.И.Зайцева, О.В.Окатова, Т.С.Дмитриева, П.П.Хлябич, Е.И.Рюмцев. *Журн. прикл. химии*, **81**, 1899 (2008)
67. S.I.Semenova. In *Polyimide Membranes*. (Eds H.Ohya, V.V.Kudryavtsev, S.I.Semenova). Gordon and Breach, New York, 1996. P. 83
68. D.A.Barnes, G.M.Benedikt, B.L.Goodall, S.S.Huang, H.A.Kalamarides, S.Lenhard, L.H.McIntosh, K.T.Selvy, R.A.Shick, L.F.Rhodes. *Macromolecules*, **36**, 2623 (2003)
69. J.P.Mathew, A.Reinmuth, J.Melia, N.Swords, W.Risse. *Macromolecules*, **29**, 2755 (1996)
70. F.A.T.Haselwander, W.Heitz, S.A.Krugel, J.H.Wendorff. *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3435 (1996)
71. B.R.Wilks, W.J.Chung, P.J.Ludovice, M.R.Rezac, P.Meakin, A.J.Hill. *J. Polym. Sci., Part B*, **41**, 2185 (2003)
72. K.Muller, S.Kreiling, K.Dehncke, J.Allgaier, D.Richter, L.J.Fetters, Y.Jung, D.Y.Yoon, A.Greiner. *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 193 (2006)
73. G.Myagmarsuren, K.-S.Lee, O.-Y.Jeong, S.-K.Ihm. *Polymer*, **46**, 3685 (2005)
74. K.D.Dorkenoo, P.H.Pfromm, M.E.Rezac. *J. Polym. Sci., Part B*, **36**, 797 (1998)
75. E.Sh.Finkelshtein, K.L.Makovetskii, M.L.Gringolts, Yu.V.Rogan, T.G.Golenko, L.E.Starannikova, Yu.P.Yampolskii, V.P.Shantarovich, T.Suzuki. *Macromolecules*, **39**, 7022 (2006)
76. E.Sh.Finkelshtein, K.L.Makovetsky, M.L.Gringolts, Yu.V.Rogan, T.G.Golenko, V.G.Lakhtin, M.P.Filatova. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **257**, 9 (2006)
77. М.Л.Грингольц, М.В.Бермешев, Ю.В.Нелюбина, Е.Ш.Финкельштейн. *Нефтехимия*, **49**, 389 (2009)
78. D.P.Sanders, E.F.Connor, R.H.Grubbs, R.J.Hung, B.P.Osborn, S.A.MacDonald, C.G.Willson, W.Conley. *Macromolecules*, **36**, 1534 (2003)
79. M.Gringolts, M.Bermeshev, Yu.Yampolskii, L.Starannikova, V.Shantarovich, E.Finkelshtein. *Macromolecules*, **43**, 7165 (2010)
80. J.K.Funk, C.E.Andes, A.Sen. *Organometallics*, **23**, 1680 (2004)
81. H.Tetsuka, K.Isobe, M.Hagiwara. *Polym. J.*, **41**, 643 (2009)
82. Ch.-t.Zhao, M.do Rosário Ribeiro, M.N.de Pinho, V.S.Subrahmanyam, C.L.Gil, A.P.de Lima. *Polymer*, **42**, 2455 (2001)
83. I.Pinnau, L.G.Toy. *J. Membr. Sci.*, **116**, 199 (1996)
84. A.Morisato, I.Pinnau. *J. Membr. Sci.*, **121**, 243 (1996)
85. S.A.Stern, V.M.Shah, B.J.Hardy. *J. Polym. Sci., Part B*, **25**, 1263 (1987)
86. Yu.P.Yampolskii, L.E.Starannikova, N.Belov, M.Gringolts, E.Finkelshtein, V.Shantarovich. In *Membrane Gas Separation*. (Eds Yu.P.Yampolskii, B.D.Freeman). Wiley-VCH, Chichester, 2010. P. 43
87. A.M.Muzafarov. *Silicon Polymers Series (Advances in Polymer Science)*. Vol. 235. Springer-Verlag, Berlin, 2011
88. Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров. (База данных). Информрегистр РФ, № 3585 (1998)

SUBSTITUTED POLYNORBORNENES AS PROMISING MATERIALS FOR GAS-SEPARATING MEMBRANES

E.Sh.Finkelshtein, M.V.Bermeshev, M.L.Gringolts, L.E.Starannikova, Yu.P.Yampolskii

A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

29, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)633-8520

Published results concerning the synthesis and the study of transport characteristics of polynorbornenes are considered and analyzed. Conclusions are drawn regarding the effect of the backbone rigidity and the nature of side groups on the gas permeability level and the prospects of using addition organosilicon polynorbornenes as gas separating membrane materials.

Bibliography — 88 references.

Received 20th December 2010