

Метатезисная полимеризация оптически-активного замещенного норборнена, как способ создания материала для энантио-селективных мембран

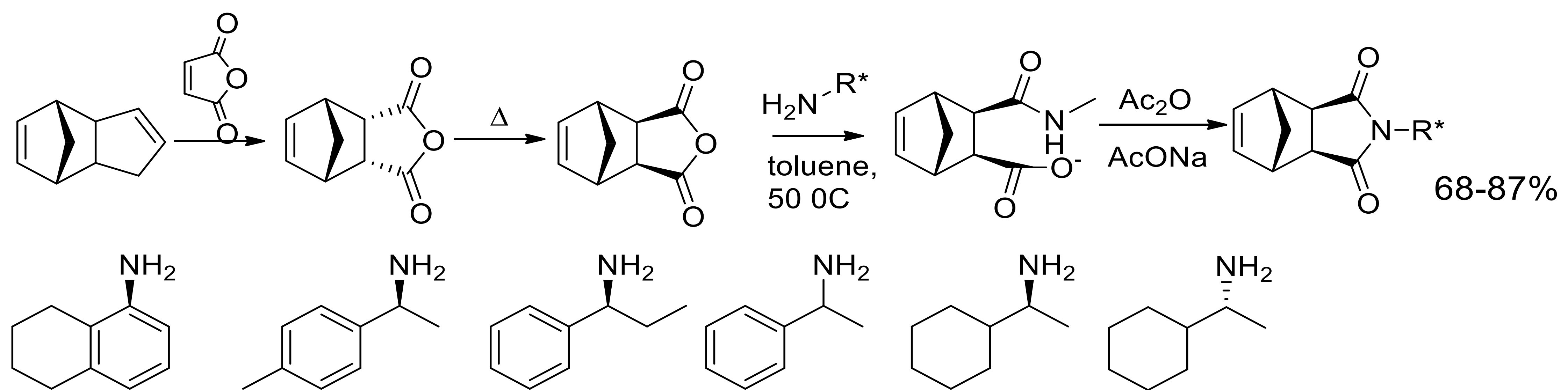
Назаров И.В.¹, Бермешев М.В.¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия
nazarov@ips.ac.ru

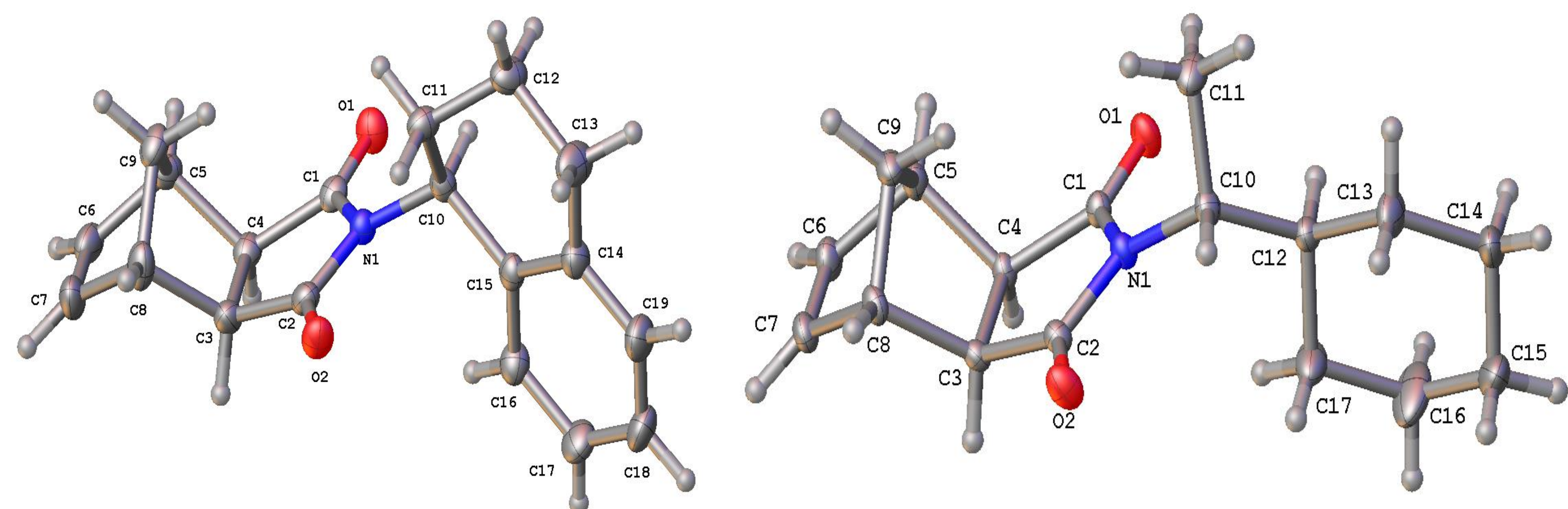
Введение

Норборнен и его производные являются привлекательными соединениями для тонкого органического синтеза, нефтехимии и получения новых полимерных материалов с заданными свойствами. Ранее нам удалось показать, что аддитивные и метатезисные полинорборнены обладают интересными газоразделительными свойствами и представляют интерес для разделения смесей углеводородов [1,2], выделения CO₂ из промышленных газовых потоков [1] и др. В данной работе мы предлагаем создание на основе мономеров данного типа новых полимеров - потенциальных мембранных материалов для разделения (выделения) оптически чистых энантиомеров из их рацемических смесей. Основной идеей, заложенной в направленный синтез таких материалов, является введение в симметричное производное норборнена оптически-активной группы и последующая полимеризация полученных мономеров, с сохранением стереохимии оптически-активного центра. В качестве основного исходного соединения для получения таких мономеров был выбран ангидрид - экзо-5-норборнен-2,3-дикарбоксиангидрид, получаемый из доступных промышленных соединений дициклопентадиена и малеинового ангидрида.

Схема синтеза мономеров



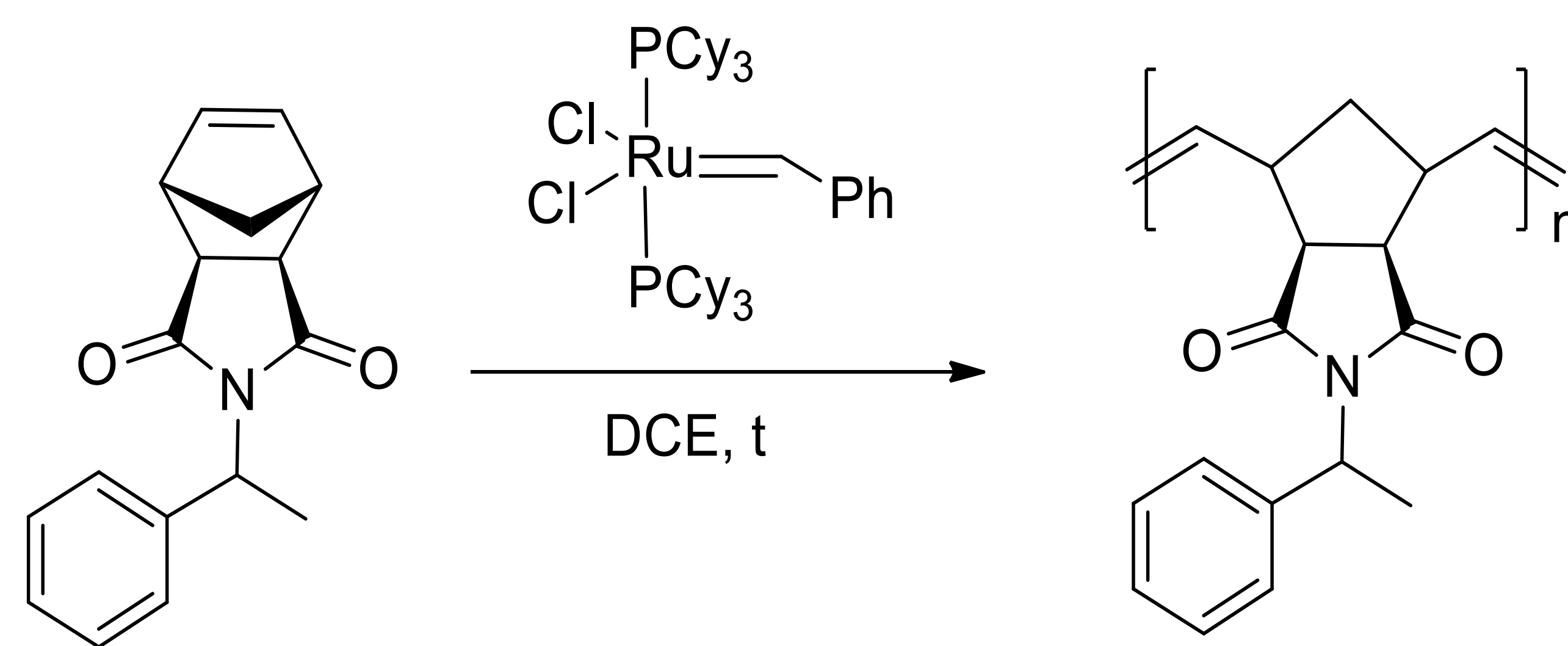
Строение некоторых полученных мономеров (РСА)



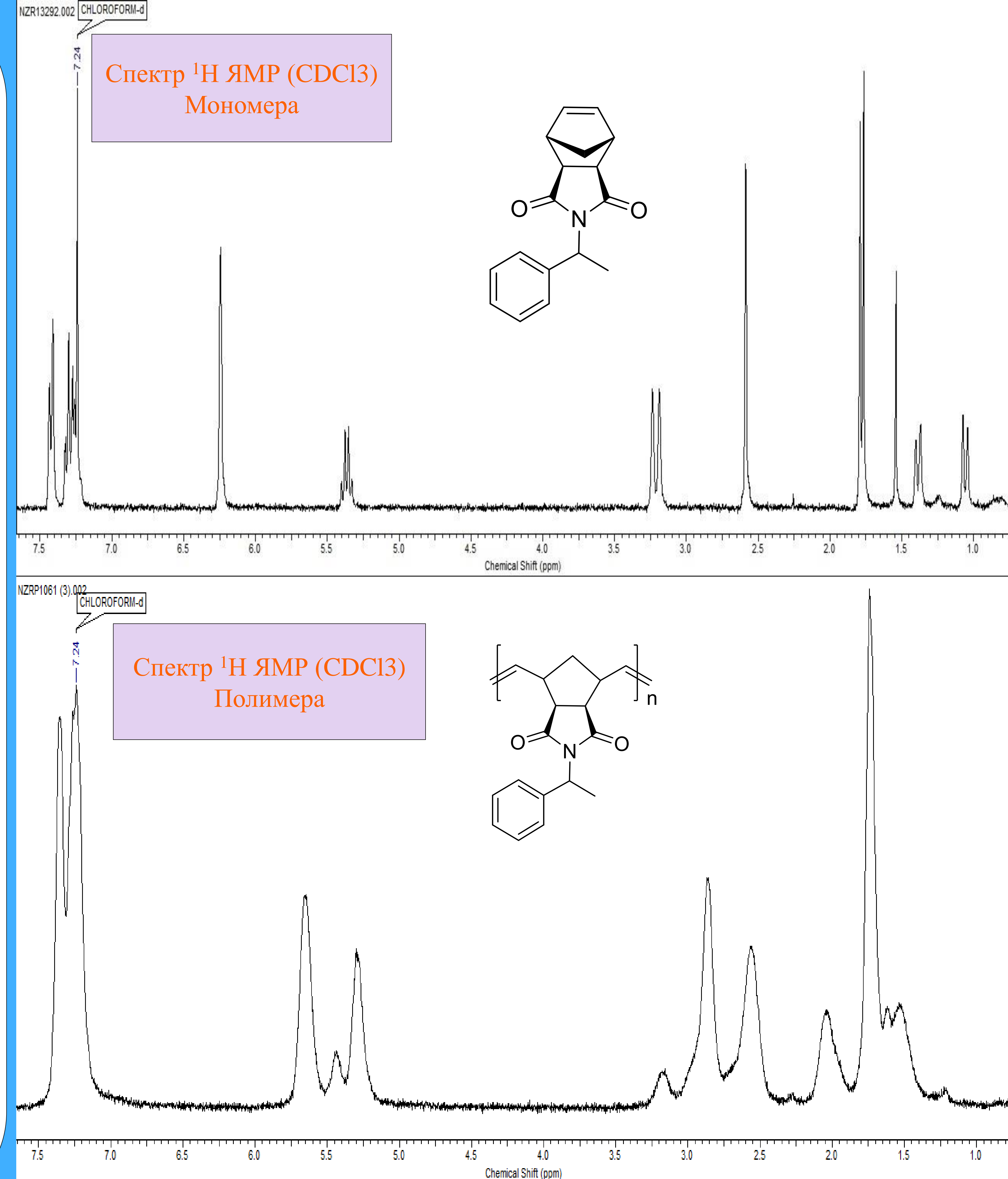
Мы предлагаем схему синтеза мономеров - замещенных 5,6-норборнендикарбоксиимидов с их последующей полимеризацией по механизму метатезиса с раскрытием цикла. На первой стадии к раствору малеинового ангидрида в трихлорбензоле добавляли дициклопентадиен (ДЦПД). На второй стадии проводили ретро-реакцию и реакцию Дильса-Альдера для изомеризации эндо-аддукта в экзо-изомер. На третьей стадии к экзо-ангидриду добавляется раствор амина в абсолютном толуоле, после чего получали амидокислоты, которые использовали для получения конечных мономеров. Исходные, коммерчески-доступные амины были выбраны нами исходя из схожести структуры для установления закономерностей при разделении растворов рацематов аминокислот и спиртов.

Метатезисную полимеризацию проводили при 45 °С в течение 1 ч.

Метатезисная полимеризация



Выходы реакции полимеризации: 90-98%
M_w=4·10⁵-1·10⁶
M_w/M_n=1,2-1,6
T_c=152-168 °С



1) Отработана методика получения оптически-активных мономеров на основе экзо-5-норборнен-2,3-дикарбоксиангидрида;
2) Получено, выделено и охарактеризовано 6 новых мономеров;
3) Синтезированы новые полимеры по метатезисной схеме на основе энантиомерно-чистых мономеров. Полученные полимеры обладают хорошими пленкообразующими свойствами, что открывает возможность для исследования их мембранных свойств. Для получения пленок на основе аддитивной полимеризации необходимо продолжить подбор условий.

Литература.
1. Е.Ш. Финкельштейн, М.В. Бермешев, и др. // Успехи химии, 2011, Т.80, №4, с.362-383.
2. D. A. Alentiev, E. S. Egorova, M. V. Bermeshev, L. E. Starannikova, M. A. Topchiy, A. F. Asachenko, P.S. Griбанov, M. S. Nechaev, Y. P. Yampolskii, E. S. Finkelshtein, Journal of Materials Chemistry A 2018, DOI: 10.1039/C8TA06034G

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 20-13-00428.