

На правах рукописи



Алентьев Дмитрий Александрович

**Синтез и полимеризация монозамещённых
кремнийсодержащих би- и трициклических
углеводородов**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) в лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений

Научный руководитель: **Бермешев Максим Владимирович**
доктор химических наук,
заведующий лабораторией кремнийорганических и углеводородных циклических соединений

Официальные оппоненты: **Заремский Михаил Юрьевич**
доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией полимеризационных процессов, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра высокомолекулярных соединений

Кузнецов Александр Алексеевич
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник,
лаборатория термостойких термопластов,
ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

Ведущая организация: ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

Защита диссертации состоится «16» мая 2019 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.234.01 в ИНХС РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29, конференц-зал.

С текстом диссертации и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ИНХС РАН и на сайте: <http://www.ips.ac.ru>

Отзывы на диссертацию и автореферат направлять по e-mail: dissovet@ips.ac.ru

Автореферат разослан «13» марта 2019 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Сорокина Е.Ю.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Введение различных кремнийорганических групп в состав мономеров и полимеров часто может быть реализовано существенно легче синтеза близких по структуре соединений, не содержащих кремний. Этим обусловлено широкое использование кремнийорганических соединений для получения на их основе новых полимерных материалов с ценными прикладными свойствами. К настоящему времени уже известно большое количество полимеров, содержащих кремний как в основной цепи (полиорганосилоксаны, полисилметилены и др.), так и в боковых заместителях (поливинилсиланы, кремнийсодержащие полистиролы, полиацетилены, полинорборнены и др.). Такие полимеры нашли применение в самых разнообразных областях – медицине, авиационной и космической отраслях, микроэлектронике, косметике, мембранных процессах. Однако технический прогресс выдвигает новые, всё возрастающие технологические требования к полимерным материалам, и поэтому ряд исследовательских групп большинства развитых стран по-прежнему продолжают активный поиск и синтез новых кремнийорганических мономеров и полимеров.

Одним из привлекательных классов мономеров для получения полимеров с заданными свойствами являются норборнен и его производные. Эти соединения обладают рядом существенных преимуществ для направленного синтеза полимеров с различным строением. В первую очередь, это возможность синтезировать широкий набор соединений с закономерно изменяющимся строением (различающихся числом, природой и относительным расположением заместителей) с использованием реакций $[4\pi+2\pi]$ - и $[2\sigma+2\sigma+2\pi]$ -циклоприсоединения. Напряжённая структура норборненового фрагмента обуславливает высокую реакционную способность эндоциклической двойной связи в различных реакциях присоединения и полимеризации. Ещё одно существенное и уникальное преимущество норборненов – возможность вступать в реакции полимеризации по разным механизмам: аддитивному, метатезисному, катионному, радикальному или анионному. При этом образуются полимеры с различными основными цепями и, соответственно, свойствами. Обрамление основных цепей, определяемое строением и количеством заместителей в исходных мономерах, также вносит свой вклад в свойства полимеров. Структурное разнообразие полинорборненов не только предоставляет уникальную возможность изучать фундаментальные зависимости «структура – свойства», но и позволяет использовать их для многочисленных целей, в том числе, в качестве перспективных мембранных или оптоэлектронных материалов. Сочетание потенциала кремнийорганической химии мономеров с возможностями синтеза различных полимерных структур на основе замещённых норборненов позволяет рассматривать кремнийорганические норборнены в качестве эффективных объектов для создания новых полимерных материалов.

Ранее было детально исследовано влияние количества и положения $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -групп, природы центрального атома X в $(\text{CH}_3)_3\text{X}$ -заместителях и строения основной цепи на свойства кремнийсодержащих полинорборненов и их аналогов. Однако систематические исследования влияния ориентации заместителей (*экзо-/эндо-*), их природы и размера бициклического фрагмента на свойства, в том числе газотранспортные, проведено не было. Решение данной задачи является актуальным и может позволить существенно расширить область применения полимеров этого класса.

Цели и задачи работы. Целью работы является синтез серии новых полимеров на основе монозамещённых кремнийсодержащих мономеров норборненового ряда и установление

новых взаимосвязей между структурой этих полимеров и их свойствами, в том числе газотранспортными, сорбционными и адгезионными.

Работа включает выполнение следующих задач:

- Синтез 5-триметилсилилбицикло[2.2.2]окт-2-ена и его метатезисная полимеризация. Изучение влияния размера бициклического фрагмента в мономерных звеньях полимеров на их газотранспортные свойства.
- Синтез 5-триметилсилилнорборнена, содержащего заместитель исключительно в экзоположении, его метатезисная и аддитивная полимеризация. Установление влияния ориентации Me_3Si -заместителя на газотранспортные свойства полимеров.
- Синтез ряда трициклононенов, содержащих три(*n*-алкокси)силильные группы различного размера, их метатезисная и аддитивная полимеризация. Установление влияния наличия и природы три(*n*-алкокси)силильных групп в боковой цепи полинорборненов на их газотранспортные и адгезионные свойства.
- Синтез трициклононена, содержащего силатрановую группу, и его полимеризация. Установление влияния силатранового фрагмента в боковой цепи полинорборненов на их газотранспортные свойства.
- Модификация аддитивного политрициклононена, содержащего в боковой цепи Me_3Si -группы, введением звеньев, содержащих триэтоксисилильные группы. Сшивание сополимера, изучение влияния наличия триэтоксисилильных групп и сшивок по ним на газотранспортные свойства.
- Модификация аддитивного политрициклононена, содержащего в боковой цепи Me_3Si -группы, введением звеньев бифункциональных производных норборнена. Изучение влияния бифункционального сомономера на молекулярно-массовые характеристики соответствующих сополимеров. Исследование свойств гомополимеров на основе бифункциональных норборненов.

Научная новизна. Впервые синтезирован метатезисный полимер, содержащий звенья 5-триметилсилилбицикло[2.2.2]окт-2-ена, исследованы его газотранспортные свойства. Изучены изменения указанных свойств, связанные с увеличением размера бициклического фрагмента.

Предложен простой и эффективный метод синтеза экзo-кремнийзамещённых норборненов путём реакции каталитического гидросилилирования норборнадиена-2,5. Впервые изучено влияние экзo-эндо-ориентации заместителя на газотранспортные свойства полинорборненов, содержащих в боковой цепи Me_3Si -группы. Установлен положительный эффект экзo-ориентации заместителя в полинорборнене на проницаемости газов.

Синтезирована серия трициклононеновых мономеров, содержащих три(*n*-алкокси)силильные группы. Предложен эффективный метод аддитивной полимеризации таких мономеров, с использованием Pd-N-гетероциклического карбенового комплекса в качестве прекатализатора. Впервые изучено влияние длины *n*-алкокси-группы на газотранспортные свойства метатезисных и аддитивных полинорборненов, содержащих в боковой цепи три(*n*-алкокси)силильные заместители. Обнаружен ряд важных газотранспортных свойств, присущих таким полимерам, например, высокая селективность разделения углеводородов, контролируемая растворимостью (до 50 по паре *n*-бутан/метан). Показано, что газоразделительные свойства синтезированных аддитивных полимеров не изменяются со временем, т.е. они не подвергаются старению. Впервые получены метатезисные полимеры, у которых газопроницаемость выше, чем у изомерных им

аддитивных полимеров. Аддитивный политрициклононен, содержащий $(\text{MeO})_3\text{Si}$ -группы, обладает проницаемостью по CO_2 и селективностью по паре газов CO_2/N_2 , находящимися выше верхней границы 2008 года на диаграмме Робсона, и является первым примером полинорборненов, продемонстрировавших такую комбинацию свойств.

Исследованы адгезионные свойства высокоэластических метатезисных политрициклононенов, содержащих три(*n*-алкокси)силильные группы. Показано, что такие полимеры являются чувствительными к давлению адгезивами (ЧДА).

Впервые получен полимер, содержащий силатрановые группы в каждом мономерном звене. Оказалось, что наличие этой группы снижает уровень газопроницаемости.

Предложен метод сшивания аддитивных полинорборненов, содержащих Me_3Si -группы в боковой цепи, заключающийся в гидролизе триэтоксисилильных групп, введённых в небольшом количестве в результате сополимеризации. Показано, что такая модификация не приводит к значительному снижению газопроницаемости.

Предложен метод увеличения молекулярной массы аддитивных полинорборненов, содержащих Me_3Si -группы в боковой цепи, путём введения небольшого количества бифункционального сомономера.

Синтезирована серия новых гомополимеров на основе бифункциональных норборненовых мономеров различного размера: норборнадиена-2,5 и его олигомеров. Обнаружено, что аддитивные полимеры на основе таких мономеров являются, в зависимости от условий полимеризации, микро- или мезопористыми материалами, обладающими большой удельной поверхностью (до $970 \text{ м}^2/\text{г}$), рекордно высокой для полинорборненов.

Практическая значимость результатов. Исследования, проведённые в данной работе, позволили выявить ряд закономерностей, с помощью которых возможен направленный синтез полимеров с заданными характеристиками. Полимеры, содержащие три(*n*-алкокси)силильные группы, обладают высокой селективностью разделения углеводородов, контролируемой растворимостью, и при этом не подвергаются старению, поэтому являются перспективными материалами для выделения «тяжёлых» компонентов из природного и попутного нефтяного газа. Продемонстрирована возможность создания адгезионных материалов на основе этих полимеров. Предложенный способ сшивания аддитивных кремнийсодержащих полинорборненов, а также их модификация путём введения небольшого количества бифункционального сомономера позволяют улучшать их эксплуатационные характеристики, такие как стабильность, устойчивость, механические свойства. Синтезированные гомополимеры на основе олигомеров норборнадиена-2,5 являются перспективными материалами для хранения газов и модификации газоразделительных мембран.

Результаты проведённых исследований можно рекомендовать к использованию в научно-исследовательских организациях и учебных заведениях, где проводятся работы, связанные с синтезом новых полимеров, изучением их свойств, созданием новых функциональных полимерных материалов, в том числе – мембранных материалов.

Достоверность полученных результатов подтверждена многократной воспроизводимостью экспериментов, широкой апробацией результатов и надёжностью физико-химических методов исследований, использованных в работе, таких как: газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, мультаядерная ЯМР-спектроскопия, в том числе ЯМР твёрдого тела, ИК-спектроскопия, гель-проникающая хроматография, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, позитронно-аннигиляционная

спектроскопия, динамомеханический анализ, сорбционные методы (низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, адсорбция CO₂).

Апробация результатов. Основное содержание работы изложено в 8 статьях в журналах, рекомендованных ВАК. Материалы диссертации были представлены на российских и зарубежных научных конференциях: Всероссийская научная конференция "Мембраны-2016" (Нижний Новгород, 2016 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов" (Москва, 2016, 2017 и 2018 гг.), VII Молодежная конференция ИОХ РАН (Москва, 2017 г.), VII Всероссийская Каргинская конференция "Полимеры-2017" (Москва, 2017 г.), 11th International workshop on silicon-based polymers (Снеккерстен, Дания, 2017 г.), XIV Андриановская конференция "Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение" (Москва, 2018 г.), Times of polymers & composites (Искья, Италия, 2018 г.), EuroMembrane 2018 (Валенсия, Испания, 2018 г.), XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2018 г.), Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров "ИНЭОС OPEN CUP" (Москва, 2018 г.).

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии на всех этапах работы: в постановке задачи, в планировании и выполнении экспериментов (синтез мономеров, метатезисная и аддитивная гомо- и сополимеризация, подготовка образцов и изготовление полимерных плёнок для исследования свойств), в обсуждении, анализе и оформлении полученных результатов, в том числе написании в соавторстве статей и подготовке докладов на научных конференциях.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, изложения результатов и их обсуждения, выводов, списка сокращений, списка литературы (194 наименования) и приложений. Работа изложена на 182 страницах, включая 42 рисунка, 19 схем, 50 таблиц, 6 приложений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 гг.», соглашение о предоставлении субсидии № 14.604.21.0181 от 26.09.2017 (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60417X0181).

Основное содержание работы

Во **введении** сформулированы актуальность работы, цели и задачи работы, а также обоснован выбор объектов исследования.

Обзор литературы представлен в виде двух разделов. Первый раздел обзора посвящён полимеризации кремнийсодержащих норборненов и состоит из трёх частей. В первой части описана метатезисная полимеризация, во второй части – аддитивная полимеризация. В этих частях рассмотрены примеры полимеризации норборненов, трициклононенов и диенов норборненового ряда, содержащих кремнийорганические заместители различной природы. В третьей части рассматриваются основные свойства метатезисных и аддитивных кремнийсодержащих полинорборненов. Во втором разделе обзора подробно рассмотрены газотранспортные свойства различных классов кремнийсодержащих полимеров. Раздел состоит из четырёх частей. В первой части описаны полимеры, содержащие атомы кремния в основной цепи – полисилоксаны и полисилметилены. В остальных частях – полимеры,

содержащие кремнийорганические заместители в боковой цепи: полиолефины и полистиролы, полиацетилены, полинорборнены.

В экспериментальной части представлены методики синтеза мономеров, проведения их метатезисной и аддитивной полимеризации, гидрирования и сшивания полимеров, приготовления полимерных плёнок. Приведены описания исследования свойств полимеров, в том числе газотранспортных.

Результаты и их обсуждение

Данный раздел состоит из семи подразделов. Первые четыре подраздела посвящены синтезу и полимеризации монозамещённых кремнийсодержащих би- и трициклических углеводородов, различающихся размером бициклического фрагмента, ориентацией и природой кремнийорганического заместителя. В каждом подразделе описаны: синтез мономеров, их полимеризация (метатезисная, аддитивная), свойства синтезированных полимеров (газотранспортные, сорбционные, адгезионные). Пятый и шестой подразделы посвящены двум различным способам модификации аддитивных кремнийсодержащих полинорборненов, а именно: введению в боковую цепь небольшого количества звеньев, содержащих триэтоксисилильные группы, с последующим сшиванием; введению бифункционального сомономера (димера норборнадиена). Седьмой подраздел посвящён синтезу и исследованию сорбционных свойств гомополимеров на основе бифункциональных мономеров норборненового ряда, исследованных в данной работе как (со)мономеры: норборнадиена-2,5 и его олигомеров.

Синтез мономеров. В рамках настоящей работы с целью установления новых взаимосвязей между строением полимера и его свойствами был успешно синтезирован ряд новых кремнийсодержащих мономеров норборненового ряда. Все синтезированные мономеры содержат в своей структуре один кремнийорганический заместитель, способный оказывать заметное влияние на физико-химические свойства полимеров, получаемых на основе таких мономеров. Структуру мономерного звена варьировали по трём основным направлениям: увеличение размера углеводородного циклического фрагмента мономера; введение заместителя в строго определённое положение (стереоселективный синтез одного изомера); варьирование природы кремнийорганического заместителя.

С целью изучения влияния размера бициклического фрагмента на свойства полимера был впервые синтезирован 5-триметилсилилбицикло[2.2.2]окт-2-ен (**BCOSi**), отличающийся от изученного ранее 5-триметилсилилнорборнена (**NBSi**) наличием дополнительной CH_2 -группы в мостиковом фрагменте. Синтез данного мономера осуществляли в две стадии. Первая – реакция Дильса-Альдера между циклогексадиеном-1,3 и винилтрихлорсиланом, вторая – исчерпывающее метилирование полученного аддукта метилмагниййодидом (Схема 1, А).

Для исследования влияния ориентации заместителя на свойства полимеров был предложен способ синтеза 5-триметилсилилнорборнена, содержащего заместитель исключительно в экзо-положении (**NBSi-exo**, Схема 1, Б). Ключевой стадией в синтезе этого мономера является реакция гидросилилирования норборнадиена-2,5 трихлорсиланом в присутствии катализатора на основе димера аллилпалладийхлорида и оптически активного лиганда R-MOP. Эта реакция приводит к образованию экзо-5-трихлорсилилнорборнена, в отличие от реакции Дильса-Альдера, в которой образуется смесь экзо- и эндо-изомеров.

Вторая стадия представляла собой исчерпывающее метилирование Cl_3Si -группы метилмагниийодидом (Схема 1, Б).

Третье направление в синтезе мономеров было посвящено изучению влияния заместителя в мономере на свойства получаемых полимеров. Ранее в ряде работ было показано, что наличие гибких и подвижных Si-O-Si - и Si-O-C -фрагментов в боковой цепи полинорборненов способствует высокой селективности разделения углеводородов, контролируемой растворимостью. Именно поэтому было предпринято более подробное изучение влияния природы кремнийорганического заместителя, содержащего Si-O-C -фрагменты, на газотранспортные свойства полимеров. Для решения этой задачи в настоящей работе был предложен эффективный двухстадийный метод синтеза 3-три(*n*-алкокси)силилтрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-енов (**TCNSiOAlk**), содержащих *n*-алкокси-группы различной длины (от метильной до *n*-децильной: **Alk** = **Me**, **Et**, **Pr**, **Bu**, **Dec**). Первая стадия синтеза представляет собой реакцию $[2\sigma+2\sigma+2\pi]$ -циклоприсоединения винилтрихлорсилана к квадрициклану, приводящую к образованию 3-трихлорсилилтрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ена, вторая стадия – нуклеофильное замещение атомов Cl при кремнии на *n*-алкокси-группу, реализуемое путём обработки полученного аддукта соответствующим спиртом в присутствии триэтиламина в качестве основания (Схема 1, В). Силатрановая группа так же, как и три(*n*-алкокси)силильные, содержит Si-O-C -фрагменты, но отличается от них тем, что в ней эти фрагменты жёстко зафиксированы. Поэтому интересным представилось изучить свойства полинорборненов, содержащих такие группы в боковой цепи. Для этого был синтезирован 3-силатранилтрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ен (**TCNSA**). Синтез осуществляли по реакции **TCNSiOMe** с триэтаноломином (Схема 1, В).

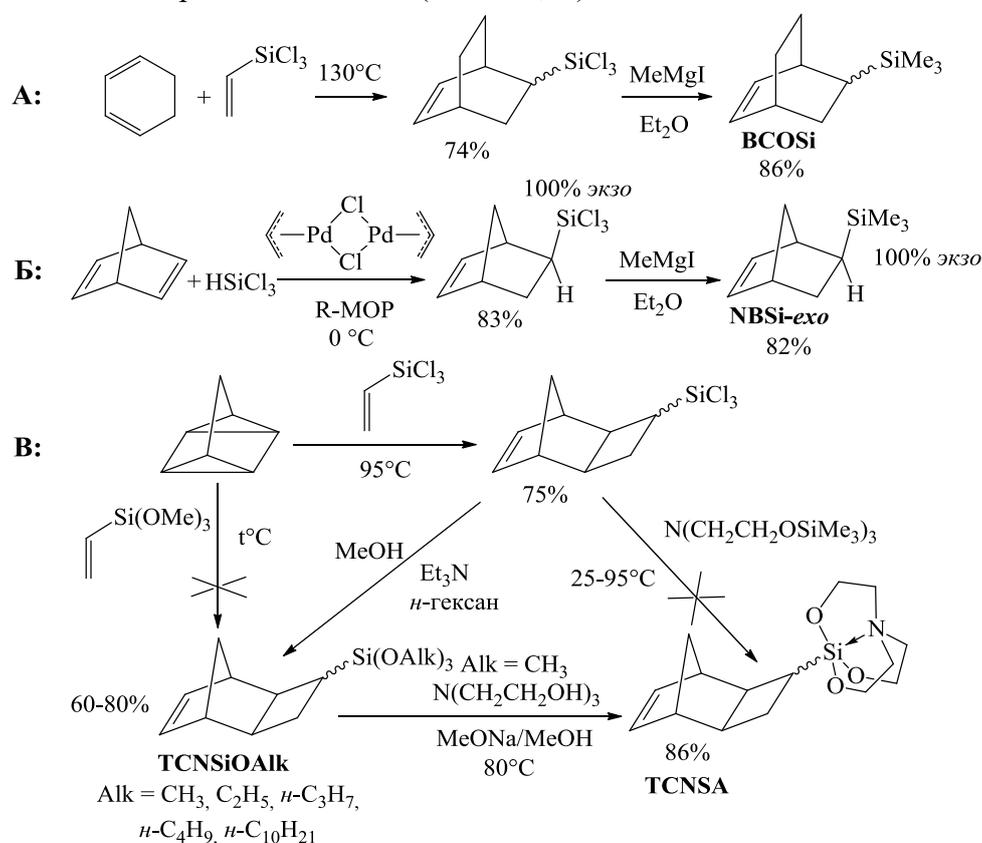


Схема 1. Синтез мономеров.

Синтезированные новые соединения были охарактеризованы методами ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, элементного анализа, масс-спектрометрии.*

Метатезисная полимеризация. Все синтезированные мономеры, за исключением **BCOSi**, оказались активны в реакции метатезисной гомополимеризации. **BCOSi** удалось вовлечь в метатезисную сополимеризацию с норборненом (**NB**) в присутствии катализатора Граббса-Ховейды. В присутствии катализатора Граббса первого поколения с высокими выходами была получена серия неописанных ранее высокомолекулярных растворимых метатезисных полимеров на основе **NBSi-exo** (**MPNBSi-exo**, Схема 2, Б), **TCNSiOalk** (**MPTCNSiOalk**, Схема 2, В) и **TCNSA** (**MPTCNSA**, Схема 2, Г).

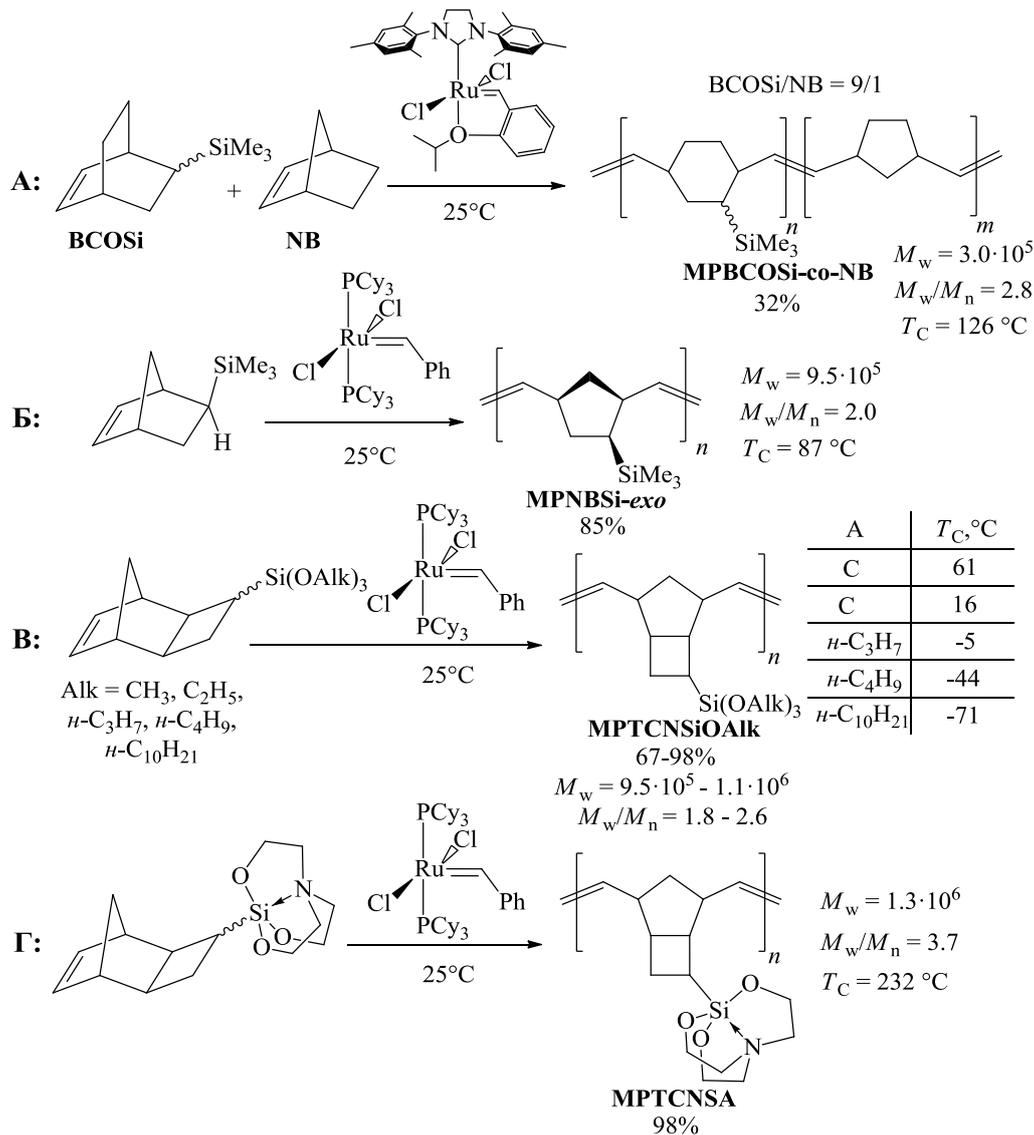


Схема 2. Метатезисная полимеризация.

Варьированием мольного соотношения мономер/катализатор, концентрации реагентов, природы растворителя найдены оптимальные условия полимеризации, при которых

* Автор выражает благодарность к.х.н. Филатовой М.П. (ИНХС РАН) и д.х.н. Перегудову А.С. (ИНЭОС РАН) за регистрацию спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{29}Si , Крутько Е.Б. и Коротинной Е.В. (ИНХС РАН) за проведение элементного анализа, к.х.н. Борисову Р.С. (ИНХС РАН) за выполнение анализа методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии.

образуются высокомолекулярные* полимеры (Таблица 1). Практически все синтезированные метатезисные полимеры оказались аморфными по данным РФА.† Метатезисные полимеры, содержащие в боковой цепи Me_3Si - и $(\text{MeO})_3\text{Si}$ -группы, а также полимер, содержащий силатрановый фрагмент, по данным ДСК,‡ являются стеклообразными. Для метатезисных поли(**TCNSiOAlk**) наблюдалась тенденция к уменьшению температуры стеклования с увеличением длины *n*-алкокси-группы (Схема 2): полимер, содержащий $(\text{EtO})_3\text{Si}$ -группы в боковой цепи, обладает температурой стеклования, близкой к комнатной, а полимеры, содержащие более длинные *n*-алкокси-группы в $(n\text{-AlkO})_3\text{Si}$ -заместителе, являются высокоэластическими. Полимеры, содержащие Si–O–C-фрагменты (в особенности, **MPTCNSiOMe** и **MPTCNSA**), проявили хорошую способность к сшиванию под действием влаги воздуха, причём с увеличением длины *n*-алкокси-группы эта способность уменьшалась.

Таблица 1. Условия метатезисной полимеризации **TCNSiOEt**.

М/кат. ^a	С (М) ^b , М	Выход, %	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$
3000	0.23	90	1500	510
4000	0.23	89	990	390
5000	0.23	89	1000	410
3000	0.14	90	770	320
5000	0.14	70	770	300

^a Мольное соотношение мономер/катализатор.

^b Концентрация мономера в реакционной смеси.

Таким образом, получен ряд новых метатезисных кремнийсодержащих полинорборненов, отличающихся от изученных ранее размером цикла в мономерном звене, ориентацией заместителя, природой кремнийорганической группы, содержащей Si–O–C-фрагменты.

Аддитивная полимеризация

Полимеризация экзо-5-триметилсилилнорборнена. В работе была изучена аддитивная полимеризация **NBSi-exo** в присутствии двух различных каталитических систем. Предложена простая и эффективная трёхкомпонентная каталитическая система на основе Pd: Pd(OAc)₂ – прекатализатор, тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат натрия (NaBARF) – сокатализатор, трициклогексилфосфин (PCy₃) (Схема 3). Под действием этой каталитической системы были с хорошими выходами (более 55%) получены высокомолекулярные ($M_w \leq 1.5 \cdot 10^6$) полимеры на основе **NBSi-exo** (**APNBSi-exo**) и **NBSi** (**APNBSi**), в большинстве случаев – с довольно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n < 3$). Указанные молекулярные массы значительно превосходят ранее достигнутые для **APNBSi**. Также успешно была проведена аддитивная полимеризация **NBSi-exo** под действием каталитической системы на основе этилгексаноата никеля, активированного NaBARF и метилалюмоксаном (MAO) (Схема 3). По каталитической активности эта система оказалась

* Автор выражает благодарность Корчагиной С.А. (ИНХС РАН) и д.х.н. Черниковой Е.В. (МГУ им. М.В. Ломоносова) за помощь в оценке молекулярной массы полимеров методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ).

† Автор выражает благодарность к.х.н. Шкляруку Б.Ф. (ИНХС РАН) за помощь в исследовании полимеров методом РФА.

‡ Автор выражает благодарность Шандрюку Г.А. (ИНХС РАН) за помощь в анализе полимеров методами ДСК, ТГА и ДМА.

близка к системе на основе палладия, но полимеры обладали меньшими молекулярными массами ($M_w \leq 4.4 \cdot 10^5$).

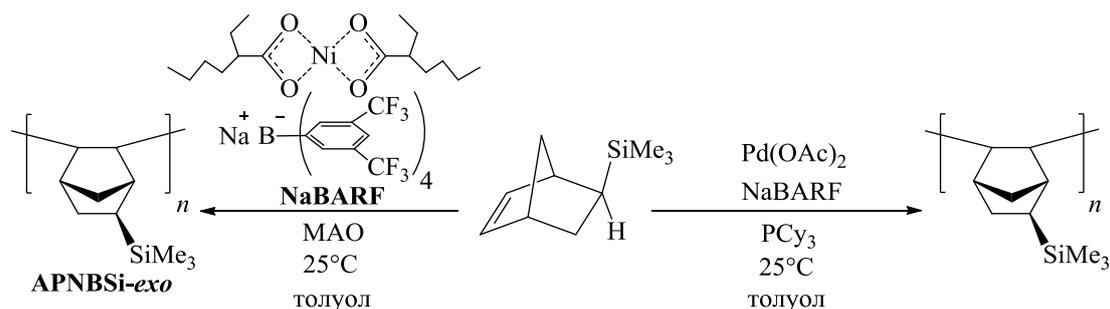


Схема 3. Аддитивная полимеризация **NBSi-*exo***.

Спектры ЯМР для **APNBSi-*exo***, полученных в присутствии различных катализаторов, отличаются, тогда как спектры **APNBSi** и **APNBSi-*exo***, синтезированных в присутствии каталитической системы на основе Pd, схожи, из чего можно сделать вывод, что на микроструктуру полимера более значительное влияние оказывает природа катализатора, а не ориентация заместителя в мономере.

Полученные **APNBSi-*exo*** относятся к стеклообразным, T_C близка к температуре разложения (300 °C) или превышает её и не наблюдается методом ДСК. Полимеры не являются кристаллическими (на их дифрактограммах присутствуют относительно широкие пики при малых углах 2θ). Методом аннигиляции позитронов* был определён свободный объём в полимерах. Показано, что в случае полимера, полученного на Ni-катализаторе, размер элементов свободного объёма больше, чем в случае полимера, синтезированного на Pd-содержащей каталитической системе. Эти результаты хорошо согласуются с полуэмпирическими данными расчёта доли свободного объёма из плотности полимеров по методу Бонди. Исходя из этого, можно сделать вывод, что природа катализатора полимеризации влияет на распределение свободного объёма в полимере.

Таким образом, подобрана эффективная каталитическая система для полимеризации Me_3Si -замещённых норборненов. Были найдены оптимальные условия синтеза аддитивных полимеров на основе чистого **NBSi-*exo*** и **NBSi** и исследованы свойства этих полимеров.

Полимеризация трициклононенов, содержащих три(*n*-алкокси)силильные группы.

Аддитивная полимеризация более чувствительна к наличию и природе заместителя в мономере, чем метатезисная. Поэтому присутствие реакционноспособных три(*n*-алкокси)силильных групп сделало аддитивную полимеризацию **TCNSiOAlk** трудной задачей. Использование для полимеризации **TCNSiOMe** каталитических систем на основе $Pd(OAc)_2$, активированных высоко реакционноспособными соединениями (например, $Ph_3C^+[B(C_6F_5)_4]^-$, MAO, $AgSbF_6$), приводило к быстрому образованию нерастворимого полимера. Использование менее активных сокатализаторов (например, NaBARF) приводило к образованию растворимого полимера, но с невысоким выходом (менее 40%). Каталитическая система на основе Pd-N-гетероциклического карбенового комплекса $(SIPrPd(cinn)Cl)^\dagger$, активированная NaBARF в присутствии двух эквивалентов PCy_3 , с использованием 1,2-дихлорэтана в качестве растворителя, оказалась и активной, и

* Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Шантаровичу В.П. (ИХФ РАН) за помощь в исследовании распределения свободного объёма в полимерах методом позитронно-аннигиляционной спектроскопии.

† Автор выражает благодарность к.х.н. Топчию М.А., к.х.н. Асаченко А.Ф., к.х.н. Грибанову П.С., д.х.н. Нечаеву М.С. (ИНХС РАН) за предоставление Pd-N-гетероциклического карбенового комплекса $(SIPrPd(cinn)Cl)$.

толерантной к три(*n*-алкокси)силильным группам, поэтому была использована в дальнейшем для аддитивной полимеризации **TCNSiOMe**, **TCNSiOEt**, **TCNSiOPr**, **TCNSiOBu** (Схема 4). Для всех этих мономеров было проведено детальное изучение влияния условий полимеризации с использованием этой каталитической системы на выходы и молекулярно-массовое распределение полимеров. **TCNSiODec**, содержащий менее реакционноспособные Si–O–C-связи, был успешно полимеризован с использованием ранее разработанной каталитической системы Pd(OAc)₂/NaBARF/PCy₃ при мольном соотношении 1/5/2 (Схема 4), в растворе хлороформа.

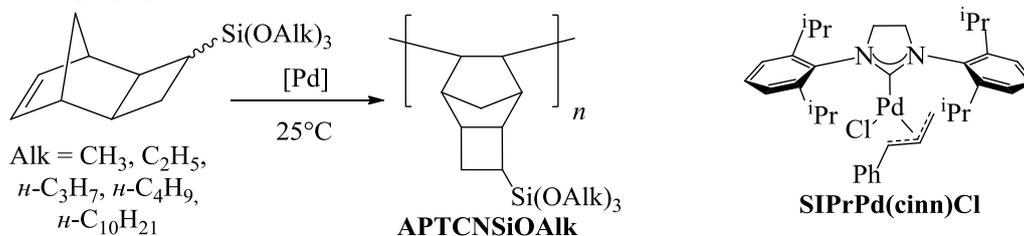


Схема 4. Аддитивная полимеризация **TCNSiOAlk**.

В результате полимеризации под действием каталитической системы на основе SIPrPd(cinn)Cl образуются насыщенные полимеры, что свидетельствует о протекании полимеризации по аддитивной схеме. Высокая каталитическая активность этой системы позволяет осуществлять полимеризацию при высоких соотношениях мономер/катализатор (вплоть до 10000/1). Однако активность каталитической системы зависела от соотношения сокатализатор/прекатализатор. С увеличением количества сокатализатора (NaBARF) скорость иницирования возрастала. При длительном проведении полимеризации (в течение нескольких часов), при прочих равных условиях, количество сокатализатора, если он берётся в соотношениях 5 и более эквивалентов по отношению к прекатализатору, уже не оказывает влияния ни на выход полимера (Рис. 1), ни на его молекулярную массу. Таким образом, оптимальное количество сокатализатора при полимеризации в 1,2-дихлорэтаноле – 5 эквивалентов. Для всех мономеров уменьшение концентрации катализатора в реакционной смеси приводит к уменьшению выхода полимера (Рис. 1), однако на молекулярной массе полимера соотношение мономер/катализатор практически не сказывается. Во всех случаях получаются высокомолекулярные полимеры (M_w более $4 \cdot 10^5$). Каталитическая система на основе SIPrPd(cinn)Cl оказалась устойчивой на воздухе, в отличие от большинства ранее использовавшихся каталитических систем на основе комплексов переходных металлов, которые, как правило, окислялись или гидролизировались, что приводило к понижению выходов и молекулярных масс. Более того, при проведении полимеризации на воздухе выходы оказывались выше, чем в аналогичных условиях в аргоне. Полимеризация без дополнительного разбавления (т.е. в массе) вследствие высокой концентрации мономера протекает легче, чем в растворе, однако выходы полимеров при этом меньше, а молекулярно-массовое распределение – больше, вследствие гель-эффекта.

Ещё одним фактором, оказывающим сильное влияние на активность катализатора, является природа растворителя. В толуоле активность каталитической системы SIPrPd(cinn)Cl/NaBARF/PCy₃ оказалась ниже, чем в 1,2-дихлорэтаноле. Для проведения полимеризации в толуоле требуются существенно большие количества сокатализатора, чем в 1,2-дихлорэтаноле (7-10 эквивалентов).

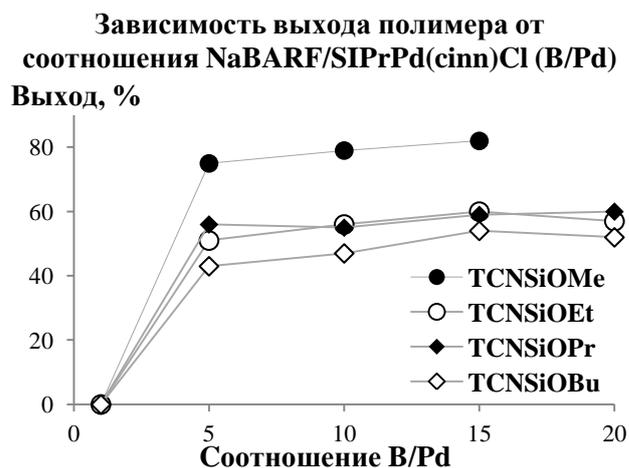
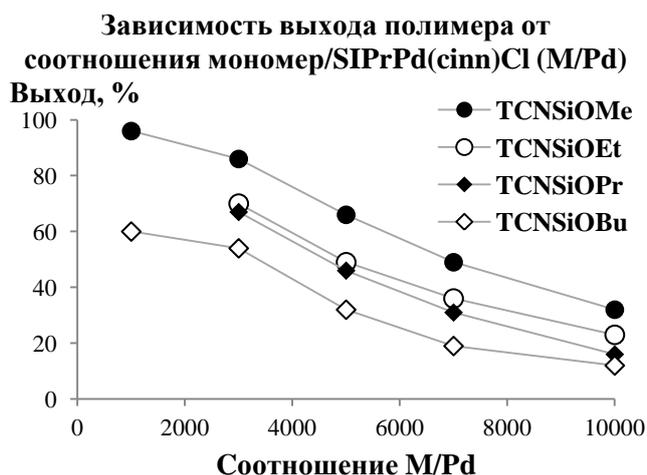


Рис. 1. Зависимость выхода полимеров от условий полимеризации.

Все синтезированные **APTCNSiOAlk** являются термически стабильными полимерами (температура разложения составляет 340-385 °С в аргоне). **APTCNSiOMe**, **APTCNSiOEt**, **APTCNSiOPr** и **APTCNSiOBu** являются аморфными и стеклообразными. Их температуры стеклования оказались близки к температурам разложения либо превышали их. Температура стеклования **APTCNSiOBu** по данным ДМА составила 345 °С. **APTCNSiODec** не является аморфным: на его дифрактограмме выражен узкий пик при малых углах 2θ , увеличивающийся после прогрева образца (Рис. 2), что свидетельствует о наличии кристалличности или мезофазы. Его температура стеклования составляет -63 °С (по данным ДМА).

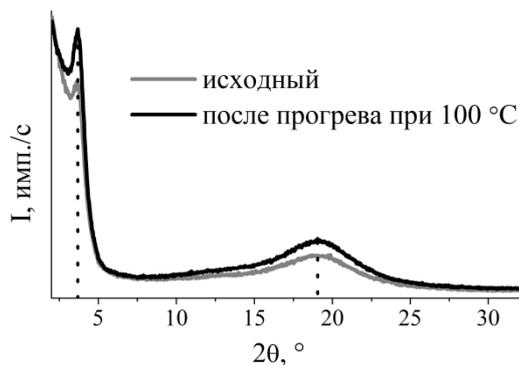


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы **APTCNSiODec** до и после прогрева.

Таким образом, синтезирована серия новых аддитивных политрициклононенов, содержащих в боковой цепи три(*n*-алкокси)силильные группы. Подобраны оптимальные условия синтеза этих полимеров, исследованы их физико-химические свойства.

Сополимеризация трициклононена, содержащего Me_3Si -группы, с трициклононеном, содержащим триэтоксисилильные группы. **APTCNSiOAlk** так же, как и их метатезисные изомеры, проявили способность к сшиванию. Введение небольшого количества звеньев сомономера, содержащего реакционноспособные триалкоксисилильные группы, в аддитивные полиноборнены, содержащие в боковой цепи Me_3Si -группы, могло бы позволить осуществить их контролируемое сшивание. Это должно способствовать устранению некоторых недостатков, таких как: подверженность пластификации «тяжёлыми» углеводородами и склонность растворяться в них, что делает эти полимеры непригодными для разделения смесей углеводородов, а также характерная для высокопроницаемых полимеров нестабильность свойств во времени, обусловленная старением из-за релаксационных процессов. Ранее не удавалось разработать эффективный способ сшивания

таких полимеров. В данной работе были синтезированы аддитивные сополимеры 3-триметилсилилтрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ена (**TCNSi**), содержащие небольшое количество звеньев **TCNSiOEt**. Аддитивная сополимеризация (Схема 5) была проведена аналогично аддитивной гомополимеризации **TCNSiOAlk**. В качестве каталитической системы использовали $\text{SIPrPd(cinn)Cl/NaBARF/PCy}_3$ с различными соотношениями сокатализатор/прекатализатор, в качестве растворителей – 1,2-дихлорэтан и толуол. При проведении сополимеризации в 1,2-дихлорэтаноле при высоких соотношениях $\text{NaBARF/SIPrPd(cinn)Cl}$ (15/1) образовывались высокомолекулярные сополимеры ($M_w = 6.4\text{--}7.2 \cdot 10^5$) с выходами, близкими к количественным. Использование толуола и низких соотношений $\text{NaBARF/SIPrPd(cinn)Cl}$ (3/1) приводило к образованию низкомолекулярных продуктов ($M_w = 1.5 \cdot 10^5$) со средними выходами.

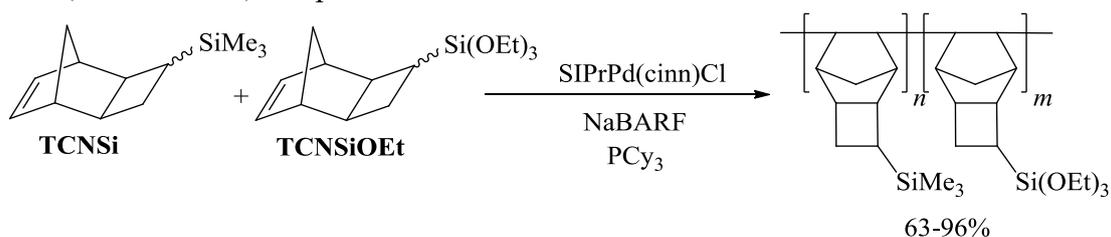


Схема 5. Аддитивная сополимеризация **TCNSi** и **TCNSiOEt**.

Анализ состава сополимеров был проведён методом ¹H ЯМР-спектроскопии. Было обнаружено, что содержание звеньев **TCNSiOEt** в сополимере близко к содержанию **TCNSiOEt** в исходной смеси мономеров. Синтезированные сополимеры так же, как и гомополимеры на основе составляющих их мономеров, оказались аморфными, стеклообразными (T_c близка к температуре разложения или выше неё) и термически стабильными (температура разложения 365 °С в аргоне).

Сшивание аддитивных сополимеров проводили под действием катализатора на основе Sn. В результате впервые реализовано сшивание аддитивных полинорборненов с объёмными и инертными Me_3Si -группами. Степень сшивки при этом зависит от количества Sn-катализатора, состава и молекулярной массы сополимеров. В случае высокой молекулярной массы исходного сополимера и большом содержании звеньев **TCNSiOEt** образуются сшитые нерастворимые полимеры. Сшивание более низкомолекулярных сополимеров и использование небольшого (0.1 масс.%) количества Sn-катализатора приводит к растворимым разветвлённым полимерам, причём их молекулярная масса больше, чем до сшивания. Для сополимеров с молекулярной массой более $6.0 \cdot 10^5$ при содержании 10 мол.% звеньев **TCNSiOEt** для формирования нерастворимого полимера достаточно 0.2 масс.% Sn-катализатора, а при содержании 3 мол.% звеньев **TCNSiOEt** требуется 0.5 масс.% катализатора, чтобы полимер был нерастворимым и значительно не набухал.

Таким образом, был разработан способ контролируемого сшивания инертных аддитивных полинорборненов с объёмными триметилсилильными группами с помощью введения в них небольшого количества (3-10 мол.%) звеньев с реакционноспособными триалкоксисилильными группами.

Полимеризация бифункциональных норборненов. Ещё одним способом модификации аддитивных полинорборненов, содержащих Me_3Si -группы, является введение в них звеньев бифункционального сомономера, наличие которого способствует образованию разветвлённых полимерных структур. В настоящей работе была изучена аддитивная сополимеризация **TCNSi** с димером норборнадиена (**DNBD**). Выбор его в качестве

сомономера обусловлен тем, что он содержит две способных к полимеризации двойных связи, являющихся химически эквивалентными (в отличие от 5-винилнорборнена и 5-этилиденнорборнена). Эти связи находятся на некотором удалении друг относительно друга, в отличие от норборнадиена, что способствует меньшему влиянию наличия полимерной цепи на другую двойную связь. Сополимеризацию осуществляли в присутствии каталитической системы Pd(OAc)₂/NaBARF/PCy₃ (Схема б), при мольном соотношении TCNSi/катализатор 3000/1 и различных соотношениях TCNSi/DNBD.

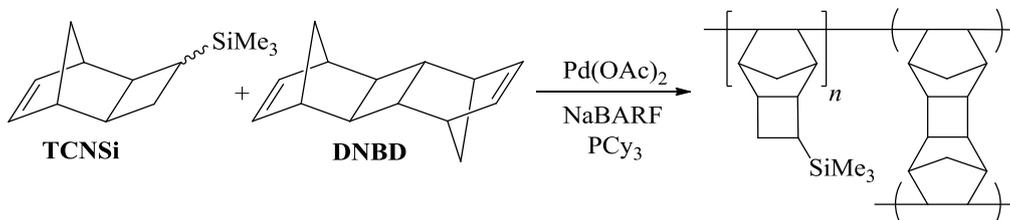


Схема 6. Аддитивная сополимеризация TCNSi с DNBD.

Показано, что введение DNBD в качестве сомономера даже в небольшом количестве (менее 0.1 мол.%) приводит к увеличению молекулярной массы полимера. При содержании DNBD 1 мол.% и более в реакционной смеси образуется гель, содержащий нерастворимый полимер. Оптимальным количеством DNBD является 0.3 мол.%. В этом случае молекулярная масса сополимера (M_w) достигает $1.1 \cdot 10^6$ (без добавки DNBD M_w полимера составляет $6.4 \cdot 10^5$). Стоит отметить, что ранее не удавалось достичь таких высоких молекулярных масс при аддитивной гомополимеризации TCNSi.

Для более полного понимания вклада DNBD как модификатора свойств кремнийсодержащих полинорборненов в настоящей работе были синтезированы и исследованы гомополимеры на основе DNBD, а также родственного норборнадиена-2,5 (NBD) и его тримера (TNBD). Поскольку норборнадиен-2,5 и его олигомеры являются бифункциональными мономерами, их полимеризация приводила к образованию сшитых нерастворимых полимеров (Схема 7). Полимеризацию DNBD проводили в присутствии каталитических систем на основе Pd и Ni. В качестве Pd-каталитической системы был применён Pd-N-гетероциклический карбеновый комплекс (SIPrPd(cinn)Cl) в сочетании с NaBARF и трициклогексилфосфином, поскольку он является одним из наиболее активных и стабильных катализаторов аддитивной полимеризации. Этилгексаноат никеля в сочетании с NaBARF и метилалюмоксаном (MAO) использовали в качестве легкодоступной системы на основе Ni для аддитивной полимеризации. Несмотря на, казалось бы, идентичную схему полимеризации DNBD на Pd- и Ni-катализаторах, процесс образования полимера для этих систем различался. В первом случае через несколько минут после инициирования образуется твёрдый осадок, состоящий из агрегатов частиц диаметром несколько мкм, во втором случае образуется гель, при высушивании которого образуется сплошная полимерная масса. Тем не менее, ЯМР-спектры* аддитивных полимеров, полученных из DNBD в присутствии различных катализаторов, оказались идентичны, что указывает на их близкую микроструктуру. Аддитивные гомополимеры на основе NBD и TNBD были синтезированы также с использованием катализатора на основе Pd.

Синтезированные гомополимеры содержали двойные связи, несмотря на то, что аддитивная полимеризация должна приводить к структурам с насыщенной природой основных цепей. Это означает, что не все двойные связи вовлекались в аддитивную

* Автор благодарит к.х.н. Колягина Ю.Г. (ИНХС РАН) за регистрацию спектров ЯМР твёрдого тела.

полимеризацию. Полностью насыщенный полимер на основе **DNBD** был получен гидрированием поли(**DNBD**) тозилгидразином (Схема 7).

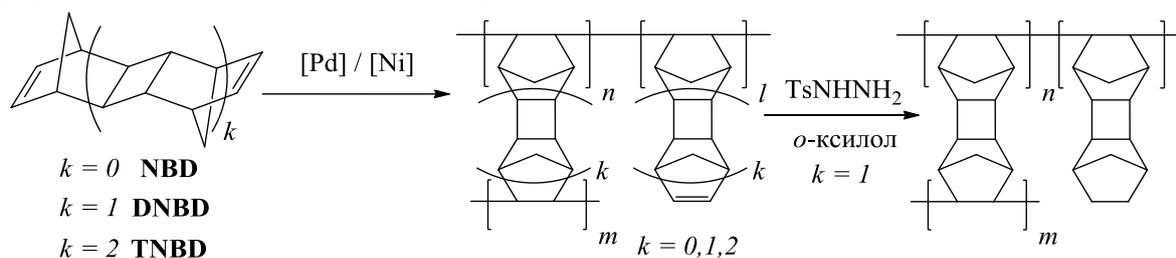


Схема 7. Аддитивная гомополимеризация **NBD** и его олигомеров.

Аддитивные гомополимеры на основе **NBD** и его олигомеров являются аморфными и обладают высокой термической стабильностью (температура разложения до 385 °С в аргоне). Исследование поли(**DNBD**) методом позитронно-аннигиляционной спектроскопии показало, что в этом полимере интенсивность элементов свободного объёма меньшего размера ($R_3 = 2.5 \text{ \AA}$, $I_3 = 35\%$) значительно выше, чем более крупных ($R_4 = 6.2 \text{ \AA}$, $I_4 = 4.8\%$), в отличие от ранее изученных микропористых кремнийсодержащих аддитивных полинорборненов. В то же время интенсивность более крупных элементов свободного объёма очень мала. По размеру элементов свободного объёма поли(**DNBD**) сопоставим с ранее изученными родственными микропористыми полинорборненами.

В результате, предложен способ увеличения молекулярной массы аддитивных полинорборненов за счёт введения небольшого количества бифункционального сомономера на основе норборнадиена-2,5. Изучение свойств гомополимеров на основе норборнадиена-2,5 и его олигомеров позволило продемонстрировать, что они обладают схожей пористой структурой с изученными Me_3Si -замещёнными аддитивными полинорборненами, и, таким образом, введение звеньев этих мономеров не должно приводить к существенному изменению свойств получаемых сополимеров. Кроме того, синтезирована серия гомополимеров на основе бифункциональных норборненовых мономеров – норборнадиена-2,5 и его олигомеров.

Свойства полимеров

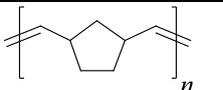
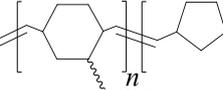
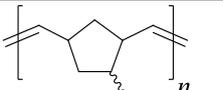
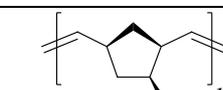
Газотранспортные свойства синтезированных полимеров. Для синтезированных новых метатезисных и аддитивных полимеров была исследована проницаемость* по широкому набору газов: He, H₂, N₂, O₂, CO₂, CH₄ (в отдельных случаях – дополнительно: C₂H₆, C₃H₇, n-C₄H₁₀). Изучение газотранспортных свойств синтезированных метатезисных полимеров, содержащих Me_3Si -группы, позволило выявить ряд закономерностей. Коэффициенты проницаемости по всем газам для сополимера **BCOSi** с норборненом (**MPBCOSi-co-NB**) близки к соответствующим значениям для гомополимера **NBSi** (**MPNBSi**) (Таблица 2). Учитывая то, что в **MPBCOSi-co-NB** присутствуют звенья норборнена, гомополимер которого является существенно менее проницаемым, можно полагать, что увеличение размера бициклического фрагмента мономера на одну мостиковую CH_2 -группу может оказывать положительное влияние на газопроницаемость полимера. Возможной причиной этого может быть увеличение жёсткости основной цепи, косвенно подтверждаемое более высокой температурой стеклования данного сополимера (126 °С). Однако низкая

* Исследования газопроницаемости синтезированных полимеров были проведены совместно с сотрудниками лаборатории мембранного газоразделения ИНХС РАН: к.х.н. Старанниковой Л.Э., к.х.н. Беловым Н.А., Никифоровым Р.Ю. и д.х.н. Ямпольским Ю.П.

полимеризационная активность **BCOSi** затрудняет более широкое развитие этих исследований.

Следующим структурным критерием, который может оказывать заметное влияние на свойства полимеров, является ориентация заместителя в мономерном звене. Ранее для полимеризации использовали смесь *экзо*- и *эндо*-изомеров, и оценить роль ориентации заместителя было трудно из-за отсутствия подходов к получению индивидуальных изомеров. В данной работе удалось получить полимеры на основе чистого *экзо*-изомера и изучить их свойства. Полимеры на основе чистого *экзо*-изомера **NBSi** являются значительно более проницаемыми, чем полимеры на основе смеси *экзо*- и *эндо*-изомеров. Проницаемость **MPNBSi-*exo*** в 1.6-2.3 раза выше, чем проницаемость **MPNBSi** (Таблица 2). Большее увеличение проницаемости наблюдалось в случае газов с большим размером молекулы (CO₂, CH₄), меньший эффект – для «лёгких» газов (H₂, He). Учитывая, что полимеры были получены в одинаковых условиях, с практически равным соотношением *цис*- и *транс*-двойных связей, а коэффициенты газопроницаемости измерены в одних и тех же условиях, можно сделать вывод, что различие газопроницаемости обусловлено различием микроструктуры полимерных цепей. Полимер, содержащий только *экзо*-звенья, по-видимому, обладает микроструктурой, где упаковка цепей происходит с образованием большего свободного объёма, что приводит к большим коэффициентам газопроницаемости.

Таблица 2. Газотранспортные свойства метатезисных полимеров, содержащих Me₃Si-группы в боковой цепи.

Полимер	<i>P</i> , Баррер ^a						Идеальная селективность газоразделения		
	H ₂	He	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	He/N ₂
 [1]	19.4	13.0	2.6	0.75	13.9	1.9	3.5	18	17
 MPBCOSi-co-NB	84	66	16.5	4.1	66	7.2	4.0	16	16
 [1] MPNBSi	65	50	17	4.2	63	7.3	4.0	15	12
 MPNBSi-<i>exo</i>	114	83	28	7.1	118	17	3.9	17	12

^a 1 Баррер = 10⁻¹⁰ см³(н. у.)·см·см⁻²·с⁻¹·см рт.ст.⁻¹

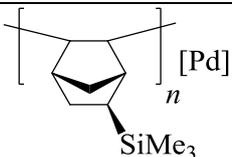
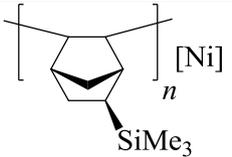
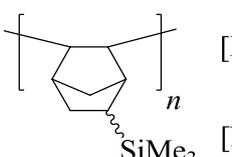
[1] Финкельштейн Е. Ш. и др. // Успехи химии. – 2011. – Т.80, №4. – С.362-383.

Коэффициенты газопроницаемости для **APNBSi-*exo*** оказались выше, чем для **APNBSi** (Таблица 3), однако, по сравнению со значениями для метатезисных полимеров, ближе. Это можно объяснить различием в содержании *экзо*- и *эндо*-звеньев в метатезисном и аддитивном полимерах, полученных из смеси *экзо*- и *эндо*-изомеров. *Экзо-эндо*-состав **MPNBSi** очень близок к составу исходной смеси мономеров, поскольку выход полимера являлся практически количественным, и весь мономер оказался вовлечён в полимеризацию.

В аддитивной полимеризации выходы далеки от количественных, поэтому вовлечение в полимерную цепь более активного изомера – *экзо*-изомера намного вероятнее, чем *эндо*-изомера. Аддитивные полинорборнены, полученные из смеси 44% *экзо*- и 56% *эндо*-изомера, существенно обогащены звеньями с *экзо*-ориентацией заместителя. В результате по *экзо-эндо*-составу аддитивный полимер, полученный из смеси изомеров, оказывается ближе к полимеру, полученному из чистого *экзо*-изомера, чем в случае метатезисных полимеров. Это приводит к меньшему различию в газопроницаемости **APNBSi-*exo*** и **APNBSi**. Селективности для **APNBSi-*exo*** близки к селективностям **APNBSi** (Таблица 3). Газопроницаемость **APNBSi**, синтезированного с использованием катализатора на основе Ni, превышала газопроницаемость полимера, полученного в присутствии Pd-катализатора. Этот результат согласуется с данными позитронно-аннигиляционной спектроскопии и сорбционными измерениями.

Таким образом, можно сделать принципиальный вывод о том, что ориентация заместителя оказывает существенное влияние не только на полимеризационную активность мономера и молекулярную массу образующегося полимера, но и на мембранные свойства получаемых полимеров. В частности, показано, что полимер на основе чистого *экзо*-изомера **NBSi** обладает более высокой проницаемостью, чем полимер, содержащий звенья *экзо*- и *эндо*-изомеров.

Таблица 3. Газотранспортные свойства аддитивных полимеров Me₃Si-замещённых полинорборненов.

Полимер	P, Баррер					Идеальная селективность газоразделения		
	H ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	C ₄ /C ₁ ⁶
 [Pd]	2000	790	3900	700	8900	2.8	14	12.5
	2300 ^a	890 ^a	4200 ^a	840 ^a	9200 ^a	2.6 ^a	12 ^a	11 ^a
 [Ni]	2800	1100	5500	1100	15200	2.5	13	14
	2800 ^a	1300 ^a	5900 ^a	1400 ^a	15100 ^a	2.4 ^a	11 ^a	11 ^a
 [Pd] [1]	–	–	–	679	7040	–	–	10
	1680	780	4350	790	17500	2.6	15	22

^a Измерения проводили после выдерживания плёнки в этаноле.

⁶ Селективность разделения *n*-C₄H₁₀/CH₄.

[1] Sundell B. J. *et al.* // RSC Adv. – 2016. – Vol.6(57). – P.51619-51628.

[2] Finkelshtein E. Sh. *et al.* // Macromolecules. – 2006. – Vol.39(20). – P.7022-7029.

Природа заместителя, как и строение основной цепи полинорборнена, вносит значительный вклад в газотранспортные свойства полимера. Продолжительное время Me₃Si-группа рассматривалась как оптимальная при дизайне полимерных мембранных материалов для газоразделения. Действительно, полимеры, содержащие такие заместители, обладали обычно более высокими коэффициентами газопроницаемости. Однако эти полимеры оказались, с одной стороны, более склонными к старению из-за наличия большого

свободного объёма и обладали не очень высокими селективностями газоразделения. Поэтому поиск новых типов групп, способных обеспечивать приемлемый уровень проницаемости газов через полимер и стабильность этих свойств во времени в комбинации с высокой селективностью газоразделения, представляется востребованным. В данной работе было детально изучено влияние природы $(\text{AlkO})_3\text{Si}$ -групп на газотранспортные свойства полимеров. Метатезисные и аддитивные политрициклононы, содержащие три(*n*-алкокси)силильные группы, показали средний уровень проницаемости по газам, не являющимся углеводородами (Таблицы 4, 5). При этом для синтезированных полимеров наблюдалась высокая проницаемость по углеводородам. Это объясняется наличием в полимере, с одной стороны, жёстких основных цепей и, с другой стороны, гибких и подвижных боковых цепей.

Для поли(**TCNSiOAlk**) был обнаружен ряд необычных и интересных газотранспортных свойств. Во-первых, газопроницаемость полимеров зависит от длины *n*-алкокси-группы, причём для метатезисных и аддитивных полимеров тенденции противоположные. В случае аддитивных полимеров уровень проницаемости «лёгких» газов, N_2 , O_2 и CO_2 уменьшается при увеличении длины *n*-алкокси-группы, тогда как для метатезисных – наоборот, имеет тенденцию к увеличению (Рис. 3, Таблицы 4, 5). Газопроницаемость метатезисных полимеров по углеводородам (от C_2H_6 до *n*- C_4H_{10}) увеличивается с увеличением длины *n*-алкокси-группы, в случае аддитивных полимеров проницаемость слабо зависит от длины *n*-алкокси-группы. Причиной противоположной закономерности в поведении газопроницаемости является различие состояний метатезисных и аддитивных полимеров. Метатезисные полимеры, кроме **MPTCNSiOMe** и **MPTCNSiOEt**, являются высокоэластическими, причём их температуры стеклования уменьшаются с увеличением длины *n*-алкокси-группы за счёт сильно выраженного эффекта самопластификации. Газопроницаемость высокоэластических полимеров, как известно, зависит от жёсткости основных цепей: чем цепи более гибкие (T_c , соответственно, ниже), тем проницаемость выше. Аддитивные полимеры, кроме **APTCNSiODec**, являются стеклообразными. Для стеклообразных полимеров свободный объём является основным параметром, влияющим на газопроницаемость. Увеличение длины *n*-алкокси-группы в боковом заместителе способствует уменьшению свободного объёма.

Метатезисный полимер с боковыми силатрановыми группами, так же, как и **MPTCNSiOAlk**, содержит Si–O–C-фрагменты. Однако эти фрагменты жёстко зафиксированы. В результате, несмотря на то, что силатрановые группы более объёмные и жёсткие, чем Me_3Si -заместители, данный полимер оказался низкопроницаемым. Одной из причин полученного результата мог быть остаточный растворитель, который очень хорошо удерживается в данном полимере. Полное удаление остаточного растворителя, к сожалению, не привело к значительному росту коэффициентов газопроницаемости (Таблица 4). Низкая проницаемость, по-видимому, объясняется тем, что в силатрановой группе, в отличие от три(*n*-алкокси)силильных групп, Si–O–C-фрагменты являются жёстко зафиксированными, и диполь-дипольными взаимодействиями полярных силатрановых групп, что приводит к более плотной упаковке цепей.

Вторым необычным свойством поли(**TCNSiOAlk**) является более высокая проницаемость некоторых метатезисных полимеров по сравнению с изомерными им аддитивными полимерами. Этот впервые обнаруженный в данной работе эффект наблюдается для полимеров, содержащих *n*-пропокси и более длинные (вплоть до *n*-

децилокси) алкильные группы (Рис. 3, Таблицы 4, 5). Все известные до настоящей работы метатезисные полинорборнены и политрициклононены являлись менее проницаемыми, чем изомерные им (синтезированные из того же мономера) аддитивные полимеры. Можно предположить, что более гибкие цепи метатезисных полимеров благоприятствуют созданию доменов, в которых транспорт газов происходит по механизму, характерному для высокоэластических полимеров.

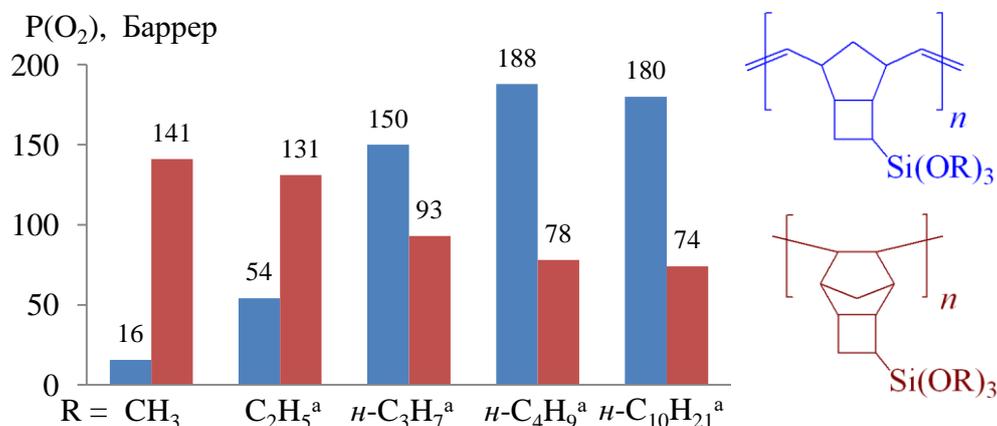


Рис. 3. Влияние размера (AlkO)₃Si-группы на проницаемость по O₂ для метатезисных и аддитивных поли(TCNSiOAlk) (^a – плёнку при приготовлении сшивали).

Таблица 4. Газотранспортные свойства метатезисных политрициклононенов, содержащих Si–O–C-фрагменты (MPTCNSiOAlk и MPTCNSA).

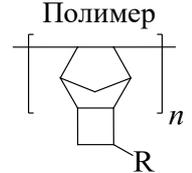
Полимер 	P, Баррер					Идеальная селективность газоразделения				
	H ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	He/N ₂	C ₄ /C ₁	
R = SiMe ₃ [1]	119	6.8	112	14.3	–	4.1	16.5	12	–	
R = Si(OMe) ₃	56	4.9	190	11	27	3.3	39	7.8	2.5	
R = Si(OEt) ₃	^a	130	18	400	50	1260	3.1	22	4.4	25
	^б	141	18	407 ^a	51	1100	3.0	23	4.8	22
R = Si(OPr) ₃	^б	320	50	960	170	4100	3.0	19	3.7	24
R = Si(OBu) ₃	^б	345	68	1100	250	8100	2.8	16	2.8	32
R = Si(ODec) ₃	^б	316	66	1060	255	11300	2.7	5.9	2.8	44
R =	^a	15.3	0.38	7.9	0.61	–	3.6	21	33	–
	^в	23.6	0.36	11.8	0.35	–	5.6	33	53	–

^a Плёнка была приготовлена без сшивания или других обработок. ^б Плёнку при приготовлении сшивали добавлением 0.1 масс.% Sn-катализатора. ^в Плёнку после отливания подвергали ступенчатой термообработке в инертной атмосфере для удаления остаточного растворителя.

[1] Грингольц М. Л. и др. // Нефтехимия. – 2010. – Т.50, №5. – С.363-371.

Ещё одной особенностью как метатезисных, так и аддитивных поли(TCNSiOAlk) является высокая селективность разделения углеводородов, контролируемая растворимостью (Таблицы 4, 5). Для метатезисных полимеров наблюдается тенденция к увеличению этого параметра с ростом длины *n*-алкокси-группы в боковых заместителях полимера. Необходимо подчеркнуть, что для метатезисных полимеров нехарактерно увеличение проницаемости углеводородов с увеличением их размера.

Таблица 5. Газотранспортные свойства аддитивных политрициклононенов, содержащих три(*n*-алкокси)силильные группы.

	<i>P</i> , Баррер					Идеальная селективность газоразделения			
	H ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	He/N ₂	C ₄ /C ₁
R = SiMe ₃	2820	430	5980	1130	14700	2.5	14	3.0	13
R = Si(OMe) ₃	390	56	2000	130	4050	2.5	36	3.6	31
R = Si(OEt) ₃	290	47	1000	153	5000	2.8	21	3.4	33
R = Si(OPr) ₃	220	35	470	84	4100	2.7	13	3.8	49
R = Si(OBu) ₃	150	29	440	100	3600	2.7	15	2.9	36
R = Si(ODec) ₃	120	30	415	110	5200	2.5	5.6	2.3	47

Селективность разделения углеводородов, контролируемая растворимостью, в метатезисных полимерах обусловлена именно (AlkO)₃Si-группами, поэтому с увеличением размера этих групп селективность увеличивается. Для аддитивных полимеров селективность разделения углеводородов, контролируемая растворимостью, хорошо известна. Особенностью **APTCNSiOAlk** на фоне других аддитивных полинонборненов являются высокие значения этой селективности (30-50). К примеру, ранее достигнутые величины для этого класса полимеров были 6-24, а для ПДМС значение этого параметра составляет 10-15. Это обстоятельство позволяет считать **APTCNSiOAlk** перспективными мембранными материалами для выделения углеводородов из природного и попутного нефтяного газа.

При переходе от поли(**TCNSi**) к поли(**TCNSiOMe**) как у метатезисных, так и у аддитивных полимеров наблюдается снижение уровня проницаемости (Таблицы 4, 5). Однако изменение проницаемости по CO₂ проявляется иначе: в случае аддитивных полимеров она уменьшается менее значительно, чем проницаемости по другим газам, а в случае метатезисных полимеров – увеличивается. Селективность CO₂/N₂ резко увеличивается при замене метильных групп в кремнийорганическом заместителе на метокси-группы (Таблицы 4, 5). Причиной этого могут быть специфические взаимодействия молекул CO₂ с Si–O–C-фрагментами в заместителях. При увеличении длины *n*-алкокси-группы в (AlkO)₃Si-заместителях боковой цепи полимеров этот эффект уменьшается, поскольку концентрация Si–O–C-фрагментов снижается. Из-за этого эффекта, среди политрициклононенов, содержащих Me₃Si- и (AlkO)₃Si-группы, самыми высокими идеальными селективностями CO₂/N₂ обладают метатезисный и аддитивный политрициклононены, содержащие (MeO)₃Si-группы (Таблицы 4, 5). **APTCNSiOMe** обладает как высокой селективностью, так и приемлемой проницаемостью, в результате чего значения для него оказались выше верхней границы 2008 года на диаграмме Робсона по паре газов CO₂/N₂.

Синтезированные поли(**TCNSiOAlk**) проявили хорошую стабильность газотранспортных характеристик во времени, что было показано на примере **APTCNSiOBu**. Его проницаемость по кислороду и азоту не изменялась в течение 5 месяцев. Это свидетельствует о том, что заметного старения полимера не происходит.

Таким образом, было показано, что введение три(*n*-алкокси)силильных групп в полинонборнен придаёт полимеру полезные газотранспортные свойства. Введение данных мономерных звеньев в состав родственных полимеров может позволить, с одной стороны, улучшить их газотранспортные свойства, с другой стороны, благодаря реакционной

способности Si–O–C-связей, осуществить контролируемое сшивание таких полимеров, тем самым улучшив стабильность и устойчивость создаваемых материалов. В качестве полимера для такого рода модификации был выбран аддитивный политрициклононен с объёмными триметилсилильными группами. Исследование газотранспортных свойств сополимеров **TCNSi** с **TCNSiOEt** позволяет сделать вывод о том, что присутствие в сополимере небольшого количества звеньев, содержащих (EtO)₃Si-группу, и последующее его сшивание приводят к незначительному уменьшению коэффициентов газопроницаемости (Рис. 4). Селективности разделения для сополимеров, в большинстве случаев, находятся в диапазоне между значениями, характерными для гомополимеров. При этом наблюдается небольшое увеличение селективности разделения углеводородов после сшивания полимера (Рис. 4). Таким образом, этот подход позволяет модифицировать (придавать устойчивость к компонентам разделяемых смесей) полинонборнены без значительных потерь в газотранспортных характеристиках.

Другой способ модификации **APTCNSi** – введение бифункциональных звеньев **DNBD**, приводящее к образованию высокомолекулярных разветвлённых структур. Показано, что введение 0.3 мол.% звеньев **DNBD** практически не сказывается на проницаемости по газам, не являющимся углеводородами, и способствует незначительному уменьшению коэффициентов проницаемости C₃H₈ и *n*-C₄H₁₀.

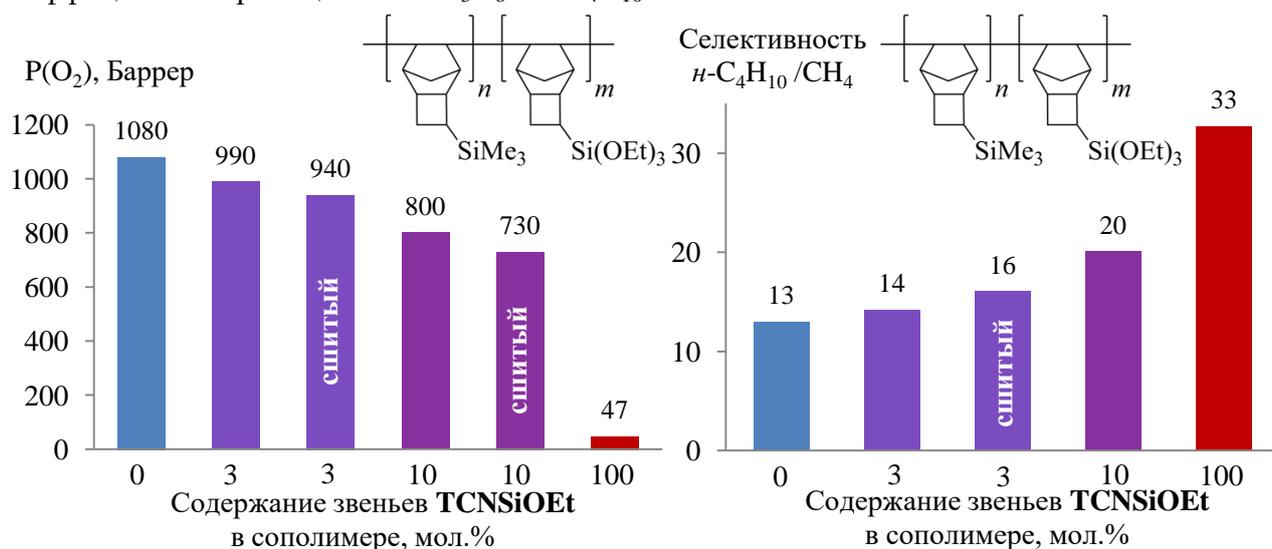


Рис. 4. Влияние содержания звеньев **TCNSiOEt** и сшивки на газотранспортные характеристики сополимера **TCNSi** с **TCNSiOEt**.

Таким образом, обнаружены новые закономерности, связывающие структуру кремнийсодержащих полинонборненов и их газотранспортные свойства. Получен ряд новых полимеров, перспективных для мембранного газоразделения.

Сорбционные свойства аддитивных полимеров. Пористая структура синтезированных полимеров была изучена методом сорбции азота и CO₂.^{*} Аддитивные полимеры на основе **NBSi-*exo***, норборнадиена-2,5 и его олигомеров обладают большой удельной поверхностью и являются пористыми материалами. **APNBSi-*exo*** оказались микропористыми: удельная поверхность полимера, полученного в присутствии Ni-катализатора, оказалась немного больше, чем в случае полимера, полученного на Pd-катализаторе (*S*_{БЭТ} = 544 и 520 м²/г соответственно), что коррелирует с газотранспортными характеристиками. В случае

* Исследования сорбционных свойств полимеров были выполнены совместно с к.ф.-м.н. Бекешевым В.Г. (ИХФ РАН) и к.х.н. Гавриловой Н.Н. (РХТУ им. Д.И. Менделеева).

аддитивных гомополимеров норборнадиена-2,5 и его олигомеров характер пористой структуры существенно зависел от природы используемого катализатора и размера мономера. По данным адсорбции азота, поли(DNBD), полученный на Ni-катализаторе являлся мезопористым ($S_{БЭТ} = 420 \text{ м}^2/\text{г}$) и обладал меньшей удельной поверхностью, чем полимер, синтезированный в присутствии Pd-катализатора ($S_{БЭТ} = 730\text{-}827 \text{ м}^2/\text{г}$, Рис. 5, А). Аддитивные полимеры на основе олигомеров норборнадиена-2,5, полученные на Pd-катализаторе, оказались микропористыми и, по данным БЭТ, обладали высокой удельной поверхностью (Рис. 5, А). Сорбционные характеристики различались в зависимости от размера бифункционального мономера и его концентрации в реакционной смеси. Наибольшей удельной поверхностью ($970 \text{ м}^2/\text{г}$) обладал поли(TNBD). Это значение оказалось рекордно высоким для полинорборненов.

Измерение адсорбции CO_2 (Рис. 5, Б) для этих полимеров показало, что они обладают удельной поверхностью в диапазоне $200\text{-}400 \text{ м}^2/\text{г}$. Аддитивные гомополимеры на основе олигомеров норборнадиена-2,5 показали поглощение CO_2 при 273 К в диапазоне $1.2\text{-}1.9 \text{ ммоль}/\text{г}$.

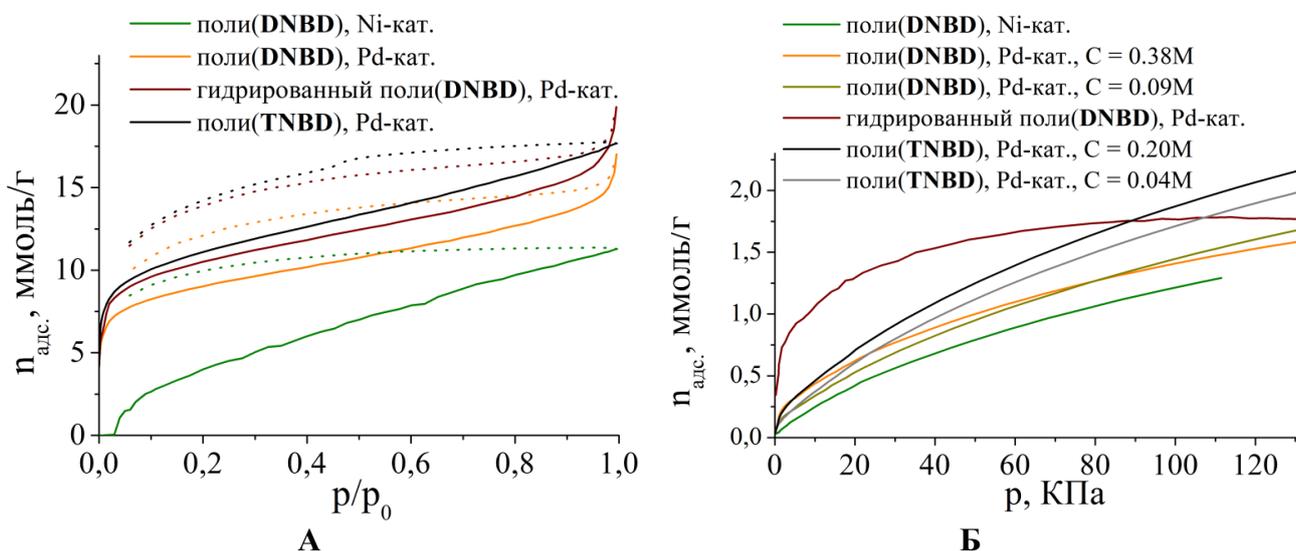


Рис. 7. Изотермы адсорбции-десорбции азота (А) и адсорбции CO_2 (Б) для полимеров на основе олигомеров норборнадиена-2,5 (DNBD и TNBD).

Таким образом, была продемонстрирована возможность создания микро- и мезопористых материалов из гомополимеров на основе **NBSi-*exo***, олигомеров норборнадиена-2,5, а также показана возможность управления сорбционными свойствами этих полимеров путём варьирования условий их синтеза и выбора бифункционального мономера.

Адгезионные свойства высокоэластических метатезисных полимеров. Помимо интересных газотранспортных свойств, высокоэластические метатезисные политрициклононы, содержащие в боковой цепи три(*n*-алкокси)силильные группы, проявили также адгезионные свойства. Впервые показано, что **MPTCNSiOPr** и **MPTCNSiOBu** являются чувствительными к давлению адгезивами (ЧДА), по значениям работы адгезии близкие к классическим ЧДА. Адгезионные свойства были изучены с помощью метода зондирования липкости.* Измерения липкости проводились в диапазоне температур от 6 до $90 \text{ }^\circ\text{C}$ (Рис. 6).

* Изучение адгезионных свойств полимеров было проведено совместно с к.х.н. Бермешевой Е.В. (ИНХС РАН) и к.ф.-м.н. Москальцом А.П. (ИНЭОС РАН).

При низких температурах полимеры ведут себя как жёсткие адгезивы, и механизм разрушения является адгезионным, а при повышении температуры происходит переход к пластической деформации, и полимеры ведут себя как мягкие адгезивы. В случае **MPTCNSiOBu** смена характера разрушения лежит в диапазоне более низких температур. Стоит отметить, что это первые примеры ЧДА, созданные на основе производных норборнена.

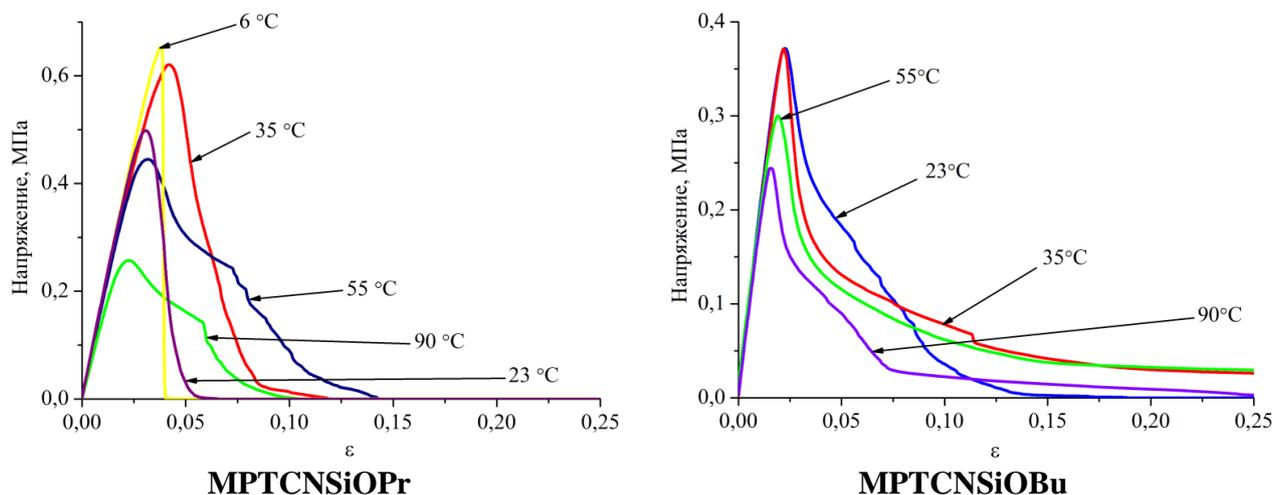


Рис. 6. Влияние температуры на кривые зондирования липкости для высокоэластических метатезисных **MPTCNSiOAlk**.

Выводы:

1. Синтезирован ряд новых монозамещённых кремнийсодержащих би- и трициклических углеводородов, различающихся размером бициклического фрагмента, ориентацией и природой заместителей. Предложен стереоселективный метод синтеза экзо-кремнийзамещённых норборненов.
2. Синтезированные мономеры норборненового ряда успешно вовлечены в метатезисную полимеризацию, протекающую с раскрытием цикла. Найдены оптимальные условия получения высокомолекулярных растворимых полимеров с хорошими плёнообразующими свойствами.
3. Синтезированы и исследованы аддитивные гомо- и сополимеры на основе кремнийзамещённых норборненов и трициклононенов. Найдены условия полимеризации, при которых с хорошими выходами образуются высокомолекулярные полимеры. Предложена эффективная каталитическая система для аддитивной полимеризации мономеров, содержащих реакционноспособные три(*n*-алкокси)силильные группы. Разработаны эффективные способы шивания аддитивных полинорборненов, содержащих в боковой цепи инертные триметилсилильные группы. Предложен метод увеличения молекулярной массы аддитивных полинорборненов путём введения бифункционального сомономера.
4. Систематически исследованы газотранспортные свойства синтезированных метатезисных и аддитивных полимеров. Установлен принципиально важный факт о влиянии пространственной ориентации заместителя, а также размера бициклического фрагмента на газопроницаемость полимеров. Синтезированные полинорборнены, содержащие три(*n*-алкокси)силильные группы, характеризовались высокой селективностью разделения углеводородов, контролируемой растворимостью (вплоть до

50 по паре газов *n*-бутан/метан) и не подвергались заметному старению. Впервые получены метатезисные полимеры, обладающие большей проницаемостью по сравнению с изомерными и аддитивными полимерами. Поли(3-триметоксисилилтрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ены) проявили высокую селективность разделения CO₂/N₂, а значения для аддитивного полимера, впервые для класса полинорборненов, расположились выше верхней границы 2008 года на диаграмме Робсона по этой паре газов.

5. Исследованы адгезионные свойства высокоэластических метатезисных поли(3-три(*n*-алкокси)силилтрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-енов): они являются первыми примерами чувствительных к давлению адгезивов на основе норборненов.
6. Получены новые пористые полимерные материалы на основе норборненов, содержащих Me₃Si-группы, и бифункциональных мономеров норборненового ряда – олигомеров норборнадиена-2,5. Аддитивные гомополимеры на основе олигомеров норборнадиена-2,5 обладают большой удельной поверхностью (вплоть до 970 м²/г – наибольшее значение для полинорборненов). Продемонстрирована возможность регулирования пористой структуры этих полимеров.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Alentiev D. A., Chapala P. P., Filatova M. P., Finkelshtein E. Sh., Bermeshev M. V. / Synthesis of novel tricyclononenes containing alkoxy-silyl groups // *Mendeleev Commun.* – 2016. – Vol.26(6). – P.530-531.
2. Алентьев Д. А., Бермешев М. В., Старанникова Л. Э., Солопченко А. В., Ямпольский Ю. П., Финкельштейн Е. Ш. Метатезисный полимер на основе 5-триметилсилилбицикло[2.2.2]окт-2-ена: синтез и газотранспортные свойства // *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б.* – 2016. – Т.58, №6. – С.450-456.
3. Алентьев Д. А., Корчагина С. А., Финкельштейн Е. Ш., Нечаев М. С., Асаченко А. Ф., Топчий М. А., Грибанов П. С., Бермешев М. В. / Аддитивная гомо- и сополимеризация 3-триэтоксисилилтрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ена // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2018. – №1. – С.121-126.
4. Alentiev D.A., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Bermesheva E.V., Shantarovich V.P., Bekeshev V.G., Yampolskii Yu.P., Finkelshtein E.Sh. / Stereoselective Synthesis and Polymerization of *Exo*-5-Trimethylsilylnorbornene // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2018. – Vol.56(12). – P.1234-1248.
5. Алентьев Д. А., Бермешев М. В., Старанникова Л. Э., Ямпольский Ю. П., Финкельштейн Е. Ш. Поли(триалкоксисилилтрициклононены): новый тип полимеров для мембранного газоразделения // *Докл. АН.* – 2018. – Т.482, №5. – С.534-537.
6. Alentiev D. A., Egorova E. S., Bermeshev M. V., Starannikova L. E., Topchiy M. A., Asachenko A. F., Griбанov P. S., Nechaev M. S., Yampolskii Yu. P., Finkelshtein E. Sh. / Janus tricyclononene polymers bearing tri(*n*-alkoxy)silyl side groups for membrane gas separation // *J. Mater. Chem. A.* – 2018. – Vol.6(40). – P.19393-19408.
7. Алентьев Д. А., Джапаридзе Д. М., Чапала П. П., Бермешев М. В., Белов Н. А., Никифоров Р. Ю., Старанникова Л. Э., Ямпольский Ю. П., Финкельштейн Е. Ш. / Синтез и свойства метатезисного полимера на основе 3-силатранилтрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ена // *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б.* – 2018. – Т.60, №5. – С.394-402.
8. Alentiev D. A., Dzhaparidze D. M., Gavrilova N. N., Shantarovich V. P., Kiseleva E. V., Topchiy M. A., Asachenko A. F., Griбанov P. S., Nechaev M. S., Legkov S. A., Bondarenko G. N., Bermeshev M. V. / Microporous Materials Based on Norbornadiene-Based Cross-Linked Polymers // *Polymers.* – 2018. – Vol.10(12). – P.1382.

9. Alentiev D. A., Bermeshev M. V., Starannikova L. E., Yampolskii Yu. P., Krut'ko E. B., Asachenko A. F., Griбанov P. S., Topchiy M. A., Nechaev M. S., Finkelshtein E. Sh. / Synthesis and properties of polynorbornenes containing trialkoxysilyl groups // AIP Conf. Proc. – 2018. – Vol.1981(1). – P.020168.
10. Alentiev D. A., Bermeshev M. V., Bermesheva E. V., Finkelshtein E. Sh. / Cross-linking of addition copolymers based on 3-trimethylsilyltricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-ene // AIP Conf. Proc. – 2018. – Vol.1981(1). – P.020177.
11. Алентьев Д. А., Бермешев М. В., Старанникова Л. Э., Финкельштейн Е. Ш. / 5-Триметилсилилбицикло[2.2.2]окт-2-ен и 3-силатранилтрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ен: синтез, метатезисная полимеризация и газотранспортные свойства // XIII Всероссийская научная конференция "Мембраны-2016". – Нижний Новгород, 10-14 октября 2016 г. – Сборник тезисов, С.213.
12. Алентьев Д. А., Бермешев М. В., Старанникова Л. Э., Бермешева Е. В., Филатова М. П., Крутько Е. Б., Ямпольский Ю. П., Финкельштейн Е. Ш. / Стереоселективный синтез и полимеризация экзо-5-триметилсилилнорборнена // VII Всероссийская Каргинская конференция "Полимеры-2017". – Москва, 13-17 июня 2017 г. – Сборник тезисов, С.27.
13. Alentev D. A., Bermeshev M. V., Chapala P. P., Shorunov S. V., Finkelshtein E. Sh. Addition polymerization of norbornenes bearing trialkoxysilyl groups // 11th International workshop on silicon-based polymers (ISPO 2017). – Snekkersten, Denmark, 2-6 July 2017. – Book of abstracts, P.39.
14. Alentiev D. A., Bermeshev M. V., Starannikova L. E., Asachenko A. F., Topchiy M. A., Griбанov P. S., Nechaev M. S., Yampolskii Yu. P., Finkelshtein E. Sh. / Synthesis and properties of polynorbornenes containing trialkoxysilyl groups // XIV Andrianov conference "Organosilicon Compounds. Synthesis, Properties, Applications". – Moscow, Russia, 3-6 June 2018. – Book of abstracts, P.57.
15. Alentiev D. A., Bermeshev M. V., Starannikova L. E., Filatova M. P., Yampolskii Yu. P., Finkelshtein E. Sh. / Metathesis and addition polynorbornenes bearing trialkoxysilyl groups: synthesis and gas permeation properties // Euromembrane 2018. – Valencia, Spain, 9-13 July 2018. – Book of abstracts, P.608.
16. Алентьев Д. А., Джапаридзе Д. М., Бермешев М. В., Шантарович В. П., Бекешев В. Г., Асаченко А. Ф., Топчий М. А., Грибанов П. С., Нечаев М. С. / Гомополимеры на основе норборнадиена, его димера и тримера: синтез и сорбционные свойства // XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии. Звенигород, 17-21 сентября 2018 г. – Сборник тезисов, С.340-341.
17. Алентьев Д. А., Бермешев М. В., Старанникова Л. Э., Топчий М. А., Асаченко А. Ф., Грибанов П. С., Нечаев М. С., Ямпольский Ю. П., Финкельштейн Е. Ш. / Полимеры на основе трициклононенов, содержащие триалкоксисилильные группы // Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров "ИНЭОС OPEN CUP". Москва, 19-21 ноября 2018 г. Сборник тезисов, С.155-156.