

ISSN 2308-1147

Том 65, Номер 2

Декабрь 2023



# *Высокомолекулярные* СОЕДИНЕНИЯ

Серия С

Элементоорганические полимеры:  
синтез, свойства и применение

[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)

Журнал теоретической и экспериментальной  
химии и физики высокомолекулярных соединений



# СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, номер 2, серия С, 2023

К 100-летию со дня рождения заслуженного деятеля науки РФ, лауреата Государственной премии СССР, доктора химических наук, профессора Александра Александровича Жданова (1923–2002)	155
Функциональные олигоарилоксициклотрифосфазены и негорючие связующие на их основе <i>Ю. В. Биличенко, Фам Ван Тхуан, Р. С. Борисов, А. А. Коленченко, В. В. Киреев</i>	158
Неизоцианатные полисилоксануретаны на основе олигодиметилсилоксанов, содержащих аминопропильные и этоксильные заместители <i>Е. С. Транкина, А. Ю. Казанцева, Д. А. Ханин, С. Е. Любимов, Е. Г. Кононова, У. С. Андропова, А. М. Музафаров</i>	164
О практическом применении некоторых функциональных кремнийорганических полимеров <i>В. И. Неделькин, А. В. Неделькин, Б. А. Измайлов, А. Б. Зачернюк, Е. Н. Соловьева, Б. А. Зачернюк</i>	174
Механохимическое взаимодействие фенолбороновой кислоты с полифенилсилесквioxаном и гидроксифенилсилоксановым олигомером <i>В. В. Либанов, А. А. Капустина, Н. П. Шапкин</i>	186
Современные подходы к получению органофункциональных силесквioxанов <i>Н. С. Бредов, В. В. Киреев, В. А. Поляков, И. Б. Сокольская, А. С. Есин</i>	193
Одностадийный синтез монокремнийзамещенных норборненов с силоксановыми и арильными фрагментами и их полимеризация <i>М. А. Гусева, П. П. Лежнин, Д. А. Алентьев, К. В. Зайцев, М. В. Бермешев</i>	210
Применение силиконовых смол для термостойких покрытий <i>Хань Ци Цянь, Бо Цзян</i>	220
Новый подход к синтезу битиофенсилановых дендримеров с эффективным внутримолекулярным переносом энергии <i>М. С. Скоротецкий, О. В. Борщев, Е. А. Клеймюк, Е. А. Свидченко, Н. М. Сурин, С. А. Пономаренко</i>	235
Эволюция металлоорганосилоксанов <i>А. А. Анисимов, Е. О. Миняйло, А. Р. Шакирова, О. И. Щеголихина</i>	245
Полиметаллоорганосилоксаны как отражение этапов развития высоких технологий в химии силиконов <i>О. А. Серенко</i>	276
Новые флуоресцентные материалы на основе полисилоксанов и бис-β-дикетонатов бора <i>Э. Е. Ким, Т. М. Ильина, Ю. Н. Кононович, Д. С. Ионов, Д. А. Ханин, Г. Г. Никифорова, А. М. Музафаров</i>	284



**К 100-летию со дня рождения заслуженного деятеля науки РФ,  
лауреата Государственной премии СССР, доктора химических наук,  
профессора АЛЕКСАНДРА АЛЕКСАНДРОВИЧА ЖДАНОВА (1923–2002)**

DOI: 10.31857/S2308114723700401, EDN: ABGJAQ

Александр Александрович Жданов – ученый мирового уровня, крупнейший специалист в области химии кремнийорганических соединений – активно участвовал в становлении и развитии кремнийорганической науки и промышленности, внес выдающийся вклад в создание химии металлосилоксанов и кремний-элементоорганических полимеров.

А.А. Жданов родился 26 января 1923 года в Москве и получил разностороннее образование в кругу своей семьи. Дедушка – московский архитектор Георгий Александрович Кайзер привил ему любовь к точным наукам, поэзии и немецкому языку, мама – врач Анна Георгиевна Жданова была прекрасной пианисткой, и именно ее подарок в виде набора реактивов открыл маленькому Саше волшебный мир химических превращений, а дядя Юрий Сергеевич Васильев, химик по профессии, объяснил явления, происходящие в простых химических опытах. По окончании гимназии в 1939 г. Александр Александрович поступил в Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева и окончил его в 1944 г. При выполнении дипломной работы под руководством профессора Анатолия Павловича Крешкова, посвященной получению искусственных смол на основе этилового эфира ортокремневой кислоты, А.А. Жданов познакомился с кремнийорганической химией и навсегда связал свою научную деятельность с созданием и исследованием новых элементоорганических соединений и полимеров, содержащих не только кремний и кислород, но и атомы различных металлов.

Становление его как ученого-химика произошло во Всесоюзном институте авиационных материалов (ВИАМ) под руководством и в тесном сотрудничестве с “отцом” химии силиконов академиком К.А. Андриановым. При активном участии А.А. Жданова созданы первые теплостойкие неметаллические покрытия на основе полифенилсилоксана, наполненного алюминиевой пудрой, способные выдерживать нагревание до 450°C. Работа была выполнена в кратчайшие сроки – начатое в 1947 г. изучение взаимодействия различных гидроксилсодержащих соединений кремния с алюминием позволило уже к 1950 г. начать промышленный выпуск готового продукта.

В ходе проведенных исследований им были сформулированы основные положения об особенностях лестничного (полициклического) строения нового класса элементоорганических полимерных соединений – металлосилоксанов, а также предложен простой и технологичный метод синтеза полиалюмоорганосилоксанов – согидролиз органотрихлорсиланов с галогенидом алюминия.

Полномасштабные фундаментальные исследования структуры полиметаллосилоксанов с применением различных физико-химических методов анализа осуществлены Александром Александровичем уже на базе созданного в 1954 г. академиком А.Н. Несмеяновым Института элементоорганических соединений (ИНЭОС) АН СССР. Полученные данные были обобщены в виде докторской диссертации “Исследования в области полиэлементоорганосилоксанов”, которую он блестяще защитил в 1967 году. С 1954 года на протяжении 48 лет А.А. Жданов работал в ИНЭОС. Так, в 1971 г. он возглавил лабораторию элементоорганических эластомеров, в 1978 г., после смерти академика К.А. Андрианова, занял должность заведующего лабораторией кремнийорганических соединений, а уже в 1989 г. под его руководством была создана группа по изучению металлосилоксанов.

Инструментальные и приборные возможности академической лаборатории позволили А.А. Жданову с сотрудниками провести интенсивные исследования и разработать эффективные методы синтеза как мономерных органометаллосилоксанов – триалкилсилоксановых производных алюминия, титана, олова, свинца, сурьмы, ванадия и прочих, так и полимерных органометаллосилоксанов, включающих алюминий, железо, кобальт, никель. Были синтезированы и иные поли(элементо)органосилоксаны, содержащие в цепи, помимо атомов Si и O, атомы других элементов (B, Al, Ti, Sn, Ge, P, Fe, Co, Ni и т.д.), а также полимеры с неорганическими цепями молекул, не содержащие в основной цепи атомы кремния. Дальнейшее изучение привело к разработке нового весьма технологичного метода синтеза металлосилоксанов реакцией обменного разложения силинолатов натрия и галогенидов металлов, что дало возможность легко создать опытное, а затем и

промышленное производство алюминий- и железосилоксанов, являющихся эффективными катализаторами различных химических процессов и термостабилизаторами (полижелезосилоксаны).

Роль и значение А.А. Жданова в развитии химии силиконов в ИНЭОС и в стране в целом трудно переоценить. Он стал тем связующим звеном или, как тогда говорили, “приводным ремнем” между полетом научной мысли К.А. Андрианова и сотрудниками лаборатории и института, а также при взаимодействии с комиссиями, Советами и другими различными инстанциями. Всю многотрудную рутину А.А. Жданов взвалил на себя, не считаясь со своими личными интересами, стараясь освободить К.А. Андрианова от научной бюрократии. Вместе они организовали Научный совет по синтетическим материалам при Президиуме АН СССР, превратившийся затем в отдельный Институт синтетических полимерных материалов – ИСПМ РАН, в котором А.А. Жданов, в период становления, был заместителем директора. Во многом благодаря его авторитету направление химии силиконовых полимеров стало одним из основных в ИСПМ.

Несмотря на совершенные качества и одаренность Александра Александровича, его собственная карьера сложилась только после ухода из жизни К.А. Андрианова, когда он в полной мере смог проявить себя как совершенно самостоятельный ученый и талантливый экспериментатор. А.А. Жданов блестяще завершил многолетнюю металлосилоксановую эпопею синтезом монокристаллического полифенил(кобальт)силоксана, установление структуры которого задавало вектор целому направлению металлосилоксановых полиэдров. Наряду с карборанами и ферроценовыми производными, полиэдрические металлосилоксаны послужили своеобразной визитной карточкой ИНЭОС. Исследования А.А. Жданова положили начало не только огромному многообразию соединений такого типа, но и стереорегулярным органоциклоксанам, по сию пору не имеющих аналогов в химии силиконов. Пожалуй, данные открытия стали своеобразным подарком судьбы за ту колоссальную научно-административную работу, которую он выполнял на различных постах.

А.А. Жданов был плоть от плоти Андриановской школы – вначале учеником, потом сподвижником и, наконец, продолжателем дела академика К.А. Андрианова. Он активно участвовал в становлении и развитии кремнийорганической науки и промышленности в стране, внес выдающийся вклад в создание химии металлосилоксанов и кремний-элементоорганических полимеров. Результаты его полувековых исследований отражены в более 500 научных статей, ему принадлежит около 200 авторских свидетельств и патентов. За научные достижения А.А. Жданов был

награжден правительственными наградами: орденом “Дружбы народов” и медалями “За доблестный труд во ознаменование 100-летия со дня рождения В.И. Ленина”, “За трудовую доблесть” и “За трудовое отличие”.

А.А. Жданов уделял много времени подготовке новых научных кадров. Под его руководством выросло более 40 кандидатов наук и несколько докторов наук. Трудом А.А. Жданова и его учеников созданы основы промышленной технологии получения многих элементоорганических материалов (покрытий, пластмасс, синтетических масел и смол) для современной техники. В то же время, он был прост и доступен в общении, ярко представлял Андриановскую школу за рубежом, пользовался огромным авторитетом у коллег. Превосходно эрудированный, остроумный, с хорошим чувством юмора, Александр Александрович навсегда останется для нас образцом истинного ученого того времени, времени больших перемен, огромных надежд, оптимизма и востребованности науки.

В настоящем спецвыпуске удалось собрать статьи как учеников А.А. Жданова, так и последователей его дела, работающих в области элементоорганических олигомеров и полимеров в России и за рубежом.

В статье В.В. Киреева с соавторами из РХТУ им. Д.И. Менделеева и ИНХС РАН “Функциональные олигоарилоксициклотрифосфазены и негорючие связующие на их основе” карбоксилсодержащий арилоксициклотрифосфазен использован для отверждения эпоксидной смолы марки “ЭД-20” или фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера и описаны свойства полученных самозатухающих или негорючих композиций.

Е.С. Транкина с соавторами из ИНЭОС РАН и ИСПМ РАН в статье “Неизоцианатные полисилоксануретаны на основе олигодиметилсилоксанов, содержащих аминопропиловые и этоксилиновые заместители” представили экологичный способ получения сшитых полисилоксануретанов без использования токсичных изоцианатов.

Б.А. Зачернюк с соавторами из МАДИ, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИНЭОС РАН и Российского биотехнологического университета в обзоре “О практическом применении некоторых функциональных кремнийорганических полимеров” обобщили сведения о получении и свойствах модифицирующих силоксановых покрытий на поверхности волокнистых материалов, а также ряда функциональных кремнийорганических полимеров, используемых для гидрофобизации волокон, текстиля, кожи, строительных материалов, создания клеевых композиций и других практически ценных кремнийорганических продуктов.

Тема механохимического получения элементоорганических полимеров затронута в работе В.В. Либанова с соавторами из Института науко-

емких технологий и передовых материалов ДВФУ “Механохимическое взаимодействие фенилбороновой кислоты с полифенилсилесквиоксаном и гидрокси(фенил)силоксановым олигомером”. Впервые было показано, что фенилбороновая кислота может успешно использоваться в качестве исходного материала для получения полиборфенилсилоксанов в условиях механохимической активации.

Н.С. Бредов с соавторами из РХТУ им. Д.И. Менделеева и ГНИИХТЭОС предложили обзорную статью “Современные подходы к получению органофункциональных силесквиоксанов”, в которой на конкретных примерах продемонстрирована взаимосвязь между составом и строением олигомерных органосилесквиоксанов в зависимости от условий их образования при гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации органотриалкоксисиланов, содержащих различные функциональные группы в органических радикалах, соединенных с атомами кремния.

Одностадийный синтез монокремнийзамещенных норборненов с силоксановыми и арильными фрагментами и их полимеризация описан в статье Д.А. Алентьева с соавторами из ИНХС РАН. Данный метод одностадийной реакции гидросилилирования норборнадиена-2,5 позволил получить мономеры с более высоким содержанием активного в полимеризации экзо-изомера в продуктах по сравнению с аналогичными аддуктами, образуемыми по реакции Дильса–Альдера. Синтезированные мономеры оказались высокоактивны как в метатезисной полимеризации, так и в более чувствительной к объему заместителя аддитивной полимеризации.

Обзор Хань Ци Цянь и Бо Цзян из Харбинского технологического института (КНР) посвящен применению силиконовых смол для термостойких покрытий. В работе исследованы актуальные проблемы и будущие возможности термостойких покрытий на основе силиконовых смол, рассмотрено влияние модификации основной и боковых цепей силиконовой смолы на ее термостойкость, обобщаются физические и химические свойства неорганического наполнителя в сочетании с силиконовой смолой с целью керамизации и дальнейшего повышения степени термостойкости материала.

Новый подход к синтезу битиофенсилановых дендримеров с эффективным внутримолекулярным переносом энергии, основанный на использовании хлорсиланов с гидридной группой и реакции Стилле, описан в статье М.С. Скоротецкого с соавторами из ИСПМ РАН и Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Полученные дендримеры, содержащие 16 и 18 битиофенсилановых донорных звеньев и один акцепторный фрагмент в центре молекулы, обладают большим молярным коэффициентом экстинкции и

высоким квантовым выходом люминесценции с коротким временем высвечивания.

М.Н. Темников с соавторами из ТГПУ им. Л.Н. Толстого и ИНЭОС РАН предложили обзор “Силиконы в косметике” (будет опубликован в Серии Б, № 5), в котором рассмотрены основные кремнийорганические производные, используемые в косметической промышленности, их свойства и механизмы действия. Силиконы сравниваются с соединениями на основе природных соединений, обсуждается их безопасность и перспективы применения в косметике.

Эволюция металлоорганосилоксанов представлена в обзоре О.И. Щеголихиной с соавторами из ИНЭОС РАН, ТГПУ им. Л.Н. Толстого и МФТИ. В обзоре показано развитие химии металлоорганосилоксанов от первых полимерных систем до индивидуальных металлоорганосилоксанов и функциональных олигомерных соединений, дана критическая оценка современного состояния химии металлоорганосилоксанов и их дальнейшей эволюции.

Обзор О.А. Серенко из ИНЭОС РАН “Полиметаллоорганосилоксаны как отражение этапов развития высоких технологий в химии силиконов” посвящен анализу областей использования олигомерных и полимерных металлоорганосилоксанов в качестве покрытий пониженной горючести, антифрикционных и термостойких покрытий, материалов с высоким показателем преломления, защитных покрытий для космической техники.

Новые флуоресцентные материалы на основе полисилоксанов и бис- $\beta$ -дикетонатов бора описаны в статье Ю.Н. Кононович с соавторами из ИНЭОС РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Центра фотохимии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” и ИСПМ РАН. Показано, что исследуемые полимеры проявляют эластичные свойства, демонстрируют высокую термическую и термоокислительную стабильность, а также обладают интенсивной флуоресценцией в широком диапазоне длины волн, типичной для эксимеров борных комплексов, образующихся из агрегатов в возбужденном состоянии.

Конечно, статьи, собранные в настоящий спецвыпуск, не охватывают, да и не могли бы охватить всего спектра различных кремний- и элементорганических полимеров, методов их синтеза, разнообразных свойств и применения, в становление и развитие которых неопределимый вклад внес А.А. Жданов. Вместе с тем, они показывают основные тенденции развития данной области на современном этапе и перспективы ее развития.

*Приглашенные редакторы  
академик РАН А.М. Музафаров  
и член-корреспондент РАН С.А. Пономаренко*

УДК 541.64:547.241

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОЛИГОАРИЛОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНЫ И НЕГОРЮЧИЕ СВЯЗУЮЩИЕ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2023 г. Ю. В. Биличенко<sup>а</sup>, Фам Ван Тхуан<sup>а</sup>, Р. С. Борисов<sup>а,б</sup>, А. А. Коленченко<sup>а</sup>, В. В. Киреев<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

<sup>б</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

\*e-mail: kireev.v.v@muctr.ru

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.

После доработки 06.06.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2023 г.

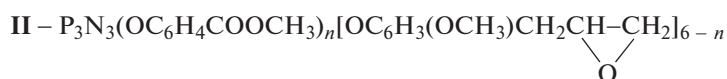
Для отверждения эпоксидной смолы марки “ЭД-20” или фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера использован карбоксилсодержащий арилоксициклотрифосфазен (I). В случае ЭД-20 отверждение происходит в интервале 125–220°C и сопровождается экзотермическим эффектом, возрастающим от 26 до 50 Дж/г при увеличении количества арилоксициклотрифосфазена (I) от 25 до 50%. Отверждение фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера возникает в температурном интервале 140–240°C и сопровождается эндотермическим эффектом ( $-\Delta H = 6.5-6.8$  Дж/г). Отвержденные композиции на основе ЭД-20 + I являются самозатухающими (класс горючести V-1 по UL-94), а композиции фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера + I – негорючими (класс V-0 по UL-94) независимо от соотношения исходных компонентов.

DOI: 10.31857/S2308114723700346, EDN: HYBZXK

В последние годы разработаны эффективные методы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО), представляющих интерес для получения и модификации полимерных композиционных материалов [1–5]. Особенно перспективными для этих целей выглядят функциональные арилоксициклотрифосфазены с

карбоксильными [6, 7] или эпоксидными группами [8–10].

В работе [11] описан синтез смешанных арилоксициклотрифосфазенов, содержащих в связанных с атомами фосфора ароматических радикалах карбоксильные или эпоксидные группы:



В настоящей работе приведены данные о применении олигомера I для отверждения органических эпоксидов и ФЭО, а также олигомера II. В последних двух случаях содержание фосфора в исходной смеси и в образующемся композите составляет 7–8%, что гарантированно должно обеспечить негорючесть последнего.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эпоксидную смолу марки “ЭД-20” производства завода им. Свердлова (Россия; ГОСТ 10587-84) использовали без очистки, эпоксидное число 19–21.

Трис-(4-карбоксифенокси)-трис-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотри-фосфазен (I) получали по методике [11]. Продукт представлял собой вязкую жидкость коричневого цвета, содержащую, по данным лазерной масс-спектрометрии, соединения I с  $n = 3$  (24%) и 2 (76%). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$   $\delta_p = 9.8$  м.д.

Трис-(4-карбонилметоксифенокси)-трис-(4-эпокси-2-метоксифенокси)-циклотрифосфазен (II) синтезировали также по методике [11]. По данным лазерной масс-спектрометрии продукт содержит соединения с  $n = 3$  (38%) и 2 (48%).

**Таблица 1.** Основные соединения в продуктах реакций (1) и (2) по данным масс-спектрометрии МАЛДИ-ТОФ

Исходные вещества	<i>m/z</i>	Формулы соединений	Относительное содержание соединений в продуктах, мас. %
$P_3N_3(OPar)_6$	1064	$P_3N_3(OPar)_6Na^+$	68
	1080	$P_3N_3(OPar)_6K^+$	20
	1090	$P_3N_3(OPar)_6Na^+Na^+$	12
$P_3N_3(OPar)_6 + EvgONa$ (мольное соотношение 1 : 3.5)	1064	$P_3N_3(OPar)_6Na^+$	28
	1076	$P_3N_3(OPar)_3(OEvg)_3$	36
	1100	$P_3N_3(OPar)_3(OEvg)_3Na^+$	19
	1136	$P_3N_3(OEvg)_6Na^+$	17
$P_3N_3(OEvg)_6$	1113	$P_3N_3(OEvg)_6$	35
	1136	$P_3N_3(OEvg)_6Na^+$	57
	1152	$P_3N_3(OEvg)_6K^+$	8
$P_3N_3(OEvg)_6 + ParONa$ (мольное соотношение 1 : 3.3)	1100	$P_3N_3(OPar)_3(OEvg)_3Na^+$	4
	1113	$P_3N_3(OEvg)_6$	13
	1123	$P_3N_3(OPar)_3(OEvg)_3Na^+Na^+$	3
	1136	$P_3N_3(OEvg)_6Na^+$	69
	1152	$P_3N_3(OEvg)_6K^+$	11

Спектр ЯМР  $^{31}P \delta_p = 9.8$  м.д., эпоксидное число 11–13%.

Приготовление смесей выполняли смешением исходных компонентов при 25–30°C в течение 4 ч с помощью верхнеприводной мешалки для равномерного распределения компонентов и дегазировали в вакууме в течение 5 ч.

Отверждение композиций осуществляли нагреванием на воздухе при 200–250°C в течение 4–10 ч. Полноту отверждения оценивали по содержанию гель-фракции, определяемой в аппарате Сокслета, растворителем служил ацетон.

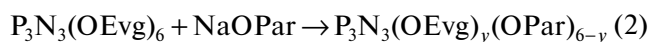
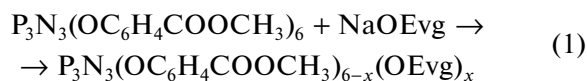
Кривые ТГА и ДСК снимали на высокотемпературном приборе синхронного термического анализа модели “NETZSCH STA 449 F3 Jupiter + QMS 403 Aeolos Quadro” при скорости нагревания на воздухе 10 град/мин, навеска – 10 мг.

Масс-спектры МАЛДИ-ТОФ регистрировали на приборе “Brukers AutoFlex II”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

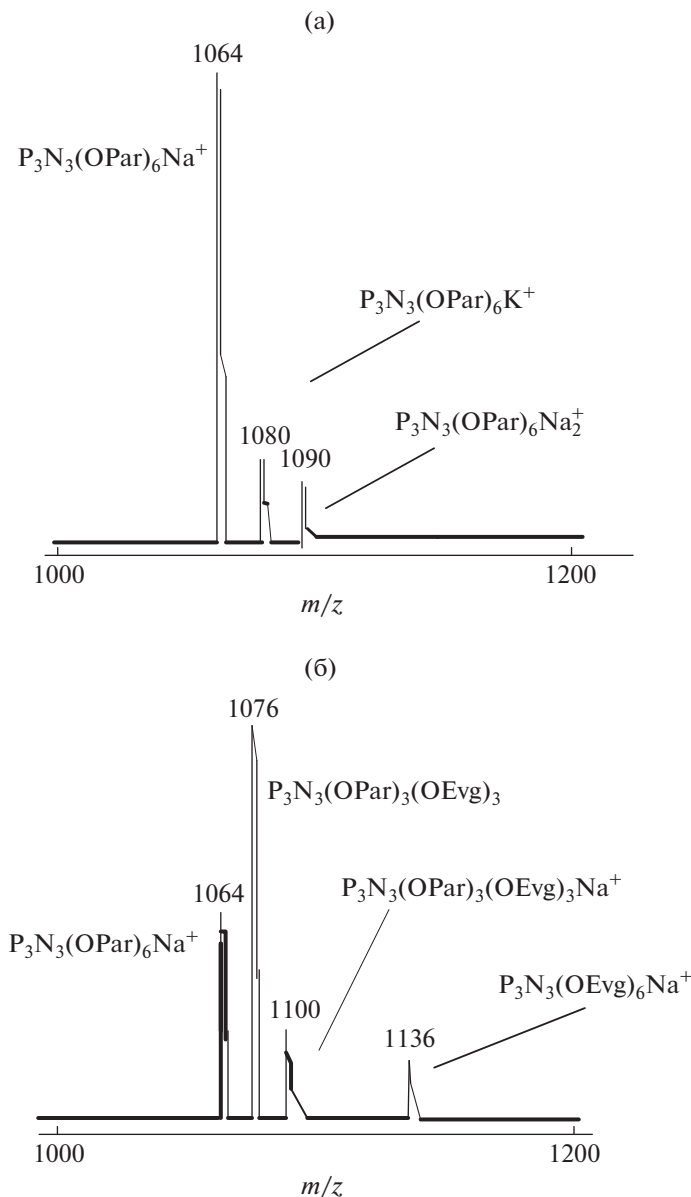
При синтезе соединений I и II последовательным замещением атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене соответствующими фенолятами ранее было отмечено несоответствие состава образующихся продуктов содержанию исходных компонентов в реакционной смеси [11]. Высказано предположение о возможной переэтерификации уже связанных с атомами фосфора арилокси групп на остатки другого фенола.

Поскольку такие реакции возможны и в процессе отверждения, то это может изменять состав исходных арилоксициклотрифосфазенов и параметры образующегося композита. С целью подтверждения указанного предположения были осуществлены модельные реакции:



Здесь Evg – остаток эвгенола, Par – парабена.





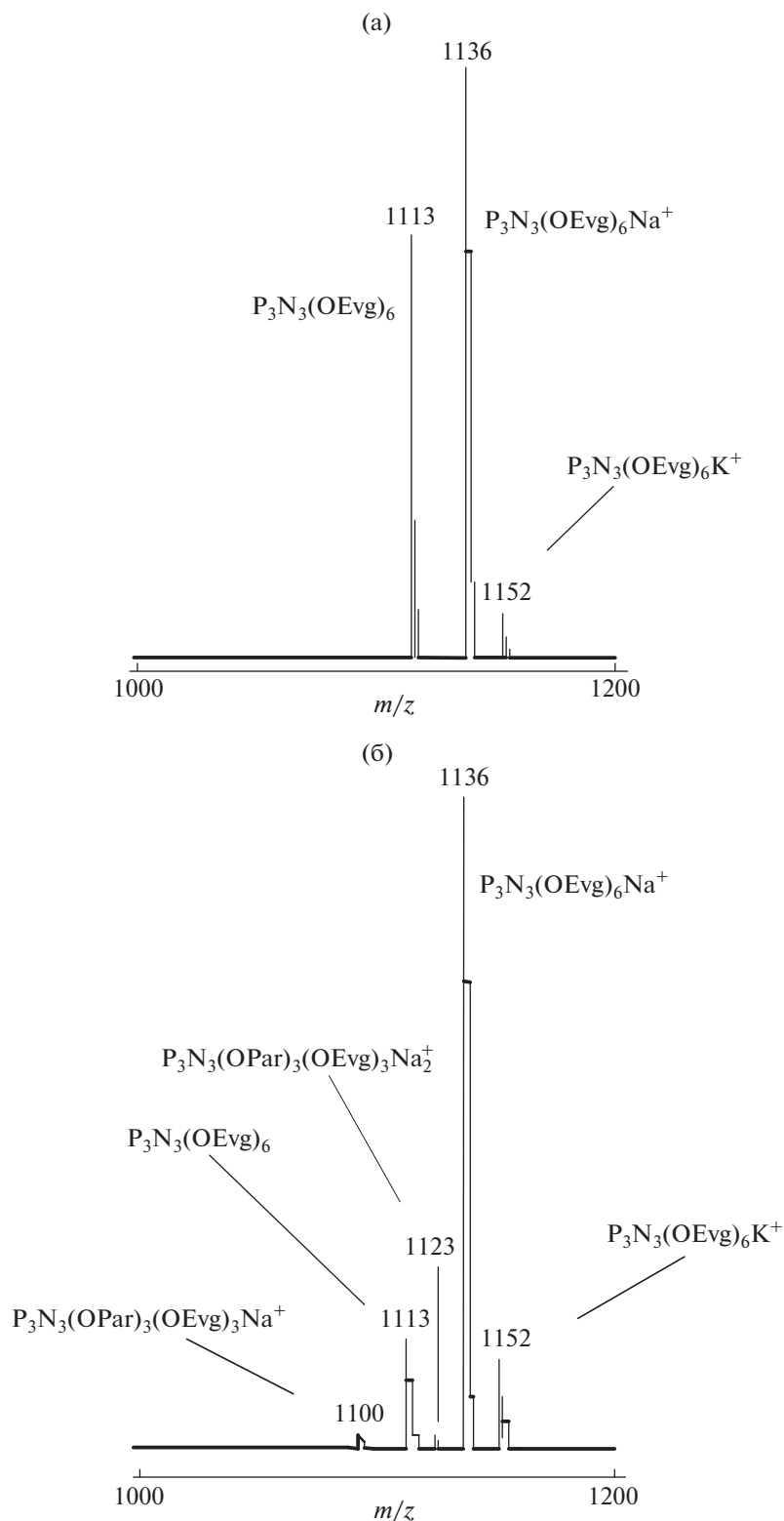
**Рис. 1.** Масс-спектры МАЛДИ-ТОФ исходного  $P_3N_3(OPar)_6$  (а) и продукта его взаимодействия с эвгенолом при мольном соотношении 1 : 3.5 (б). Синтез в среде диоксана при  $102^\circ C$  в течении 8 ч.

Анализ продуктов реакции (1) методом МАЛДИ-ТОФ (рис. 1) показывает существенное уменьшение доли парабиновых радикалов и увеличение количества смешанных производных (табл. 1). Удивительно то, что в продукте реакции (1) обнаружено до 17% гекса-эвгенольного производного, свидетельствующего о полной замене парабинового радикала на эвгенольный.

Противоположная картина наблюдается при осуществлении реакции (2). Лазерный масс-спектр образующегося продукта этой реакции (рис. 2) содержит лишь два незначительных по интенсивности пика, соответствующих соединениям с равным количеством остатка обоих фено-

лов (по три на каждый). Доля этих соединений не превышает 7%, причем в них отсутствуют соединения с одним и двумя парабиновыми радикалами, что может означать более высокую реакционную способность. Данное обстоятельство косвенно подтверждается низким содержанием соединений с близким к трем содержанием разных арилокси-радикалов в продуктах обеих реакций (табл. 1).

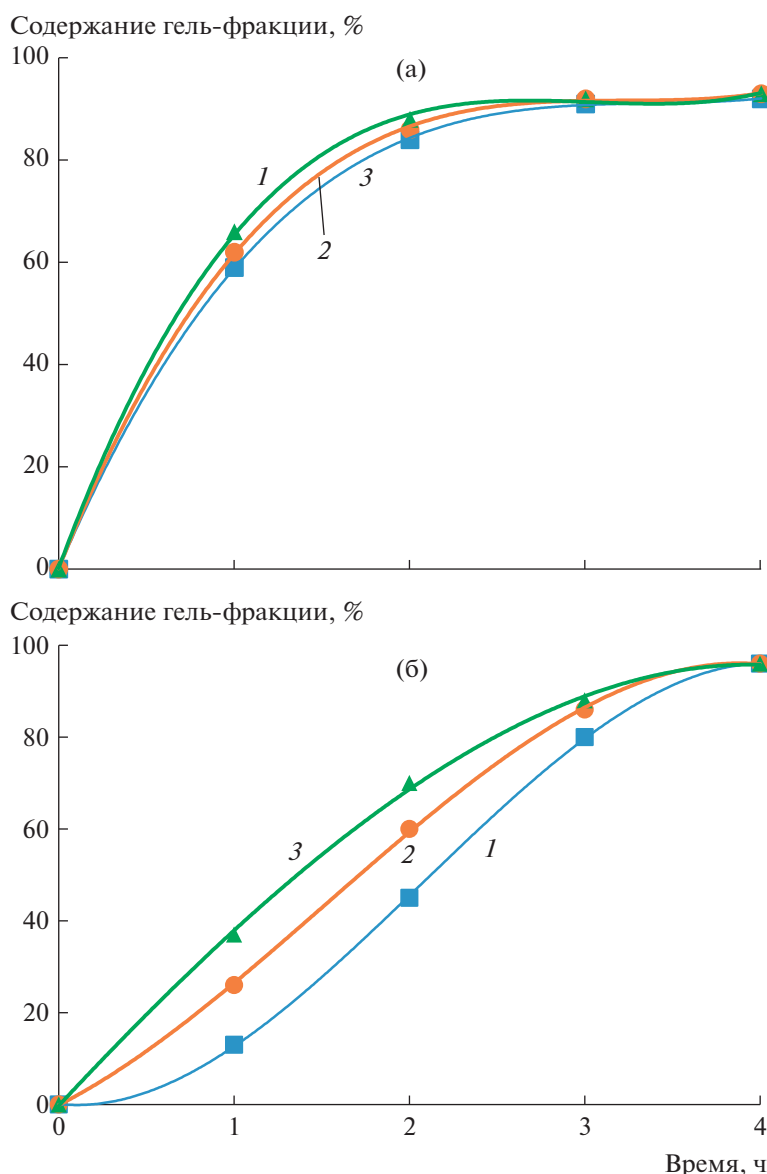
Отверждение композиций ЭД-20 + I и II + I с различным содержанием исходных компонентов осуществлялось при  $200^\circ C$  в течение 4–6 ч, т.е. того времени, которое необходимо для количественного образования гель-фракции (рис. 3).



**Рис. 2.** Масс-спектры МАЛДИ-ТОФ  $P_3N_3(OEv g)_6$  (а) и продукта его взаимодействия с Na-производным метилпарабена при мольном соотношении 1 : 3.3 (б). Синтез в среде ацетона при 64°С в течение 8 ч.

Отверждение здесь происходит за счет взаимодействия карбоксильных групп олигомера I и эпоксидных групп смолы ЭД-20 или олигомера II

[12]. Нарастание количества гель-фракции возникает быстрее в системе II + I, нежели в смеси ЭД-20 + I. Это обусловлено, по нашему мнению,



**Рис. 3.** Изменение содержания гель-фракции в процессе отверждения смесей II + I (а) и ЭД-20 + I (б). Массовая доля компонента I в смеси с эпоксидами: а – 75 (1), 50 (2) и 25% (3); б – 15 (1), 20 (2) и 35% (3).

более сильным межмолекулярным взаимодействием одинаковых по природе фосфазеновых компонентов.

Двойные алильные связи в олигомере I не участвуют в реакции отверждения, а являются объектом окисления надкислотами при образовании олигомера II. Их содержание легко определить по лазерным масс-спектрам, приведенным в работе [11], а при необходимости – рассчитать по эпоксидному числу олигомера II.

Указанный факт подтверждает и независимость степени отверждения системы II + I с отличающимся количеством указанных компонентов в исходной смеси в пределах их относительного содержания 25–75 мас. %.

Отверждение также контролировалось методами ТГА и ДСК, результаты представлены в табл. 2 и 3. Отверждение системы ЭД-20 + I сопровождается экзотермическими эффектами со значением  $\Delta H$  не более 50 Дж/г. В соответствии с данными этой системы находится в пределах от 125–140 до 210–220°C. При этом потеря массы в указанном интервале незначительная, что свидетельствует о минимальных побочных превращениях, в частности об отсутствии декарбоксилирования.

В противоположность системе ЭД-20 + I смесь двух фосфазеновых компонентов (II + I) отверждается эндотермически с тепловыми эффектами

**Таблица 2.** Температурные интервалы пиков на кривых ДСК систем ЭД-20 + I

Содержание компонента I в смеси, мас. %	Температура, °С			$\Delta H$ , Дж/г
	начало пика	максимальное значение	окончание пика	
15	пики отсутствуют			–
20	–	190*	–	–
25	140	190	225	28
30	125	190	220	40
35	125	180	210	52
50	125	180	210	50

\*Перегиб на кривой ДСК.

**Таблица 3.** Параметры кривых ТГА и ДСК систем II + I

Содержание компонента I в смеси, мас. %	Потеря массы, %		Температура, °С			$-\Delta H$ , Дж/г
	при 200°С	при 250°С	начала пика	максимального значения	окончания пика	
0*	8	16**	–	–	–	–
25	–	–	–	–	–	6.5
50	6	12	140	150	230	6.7
75	5	10	150	160	245	6.8
100	5	8	–	–	–	–

\*Эпоксид II.

\*\*Потеря массы при 540°С составляет 71%.

–  $\Delta H \sim 6$  Дж/г. Причина столь необычного факта пока не ясна и требует специального исследования.

Отвержденные композиции на основе ЭД-20 + I с содержанием I более 30% являются самозатухающими, композиции II + I с содержанием карбоксилсодержащего компонента I от 30 до 75% – полностью негорючими (класс негорючести V-0 по UL-94), т.е. наблюдается самозатухание вертикально и горизонтально закрепленных образцов после их вынесения из пламени горелки.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Medici A., Fantin G., Pedrini P., Gleria M., Minto F.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 10. P. 2569.
2. *Andrianov A.K.* *Polyphosphazenes for Biomedical Applications*. New Jersey: Wiley, 2009.
3. *Liu J., Tang J., Wang X., Wu D.* // *RSC Advances*. 2012. V. 2. № 13. P. 5789.
4. *Jaeger R.De., Gleria M.* *Phosphazenes: a Worldwide Insight*. New York: Nova Science Publ., 2011.
5. *Kireev V.V., Bilichenko Y.V., Sirotnin I.S., Filatov S.N.* // *Polymer Science B*. 2022. V. 64. № 2. P. 89.
6. *Inoue K., Inoue Y.* // *Polym. Bull.* 2001. V. 47. P. 239.
7. *Chistyakov E.M., Kolpinskaya N.A., Posokhova V.F., Chuev V.P.* // *Polymers*. 2020. V. 12. № 5. P. 1176.
8. *Liu R., Wang X.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2009. V. 94. P. 617.
9. *Sirotnin I.S., Bilichenko Yu.V., Solodukhin A.N., Kireev V.V., Buzin M.I., Borisov R.S.* // *Polymer Science B*. 2013. V. 55. № 5–6. P. 241.
10. *Sarychev I.A., Sirotnin I.S., Borisov R.S., Mu Jianxin, Sokolskaya I.B., Bilichenko J.V., Filatov S.N., Kireev V.V.* // *Polymers*. 2019. V. 11. № 4. P. 614.
11. *Bilichenko Y.V., Pham Van Thuan, Borisov R.S., Kireev V.V.* // *Polymer Science B*. 2022. V. 64. № 6. P. 855.
12. *Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю.* *Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе*. СПб.: Профессия, 2020.

УДК 541.64:547.128'1

## НЕИЗОЦИАНАТНЫЕ ПОЛИСИЛОКСАНУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ АМИНОПРОПИЛЬНЫЕ И ЭТОКСИЛЬНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

© 2023 г. Е. С. Транкина<sup>а,\*</sup>, А. Ю. Казанцева<sup>а</sup>, Д. А. Ханин<sup>а</sup>, С. Е. Любимов<sup>а</sup>,  
Е. Г. Кононова<sup>а</sup>, У. С. Андропова<sup>б</sup>, А. М. Музафаров<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова 28, Россия

<sup>б</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70, Россия

\*e-mail: [trankina@ineos.ac.ru](mailto:trankina@ineos.ac.ru)

Поступила в редакцию 02.03.2023 г.

После доработки 02.08.2023 г.

Принята к публикации 16.08.2023 г.

Представлен экологичный способ получения сшитых полисилоксануретанов без использования токсичных изоцианатов. Синтез осуществлен в две стадии: на первой, методом аминолиза циклокарбонатов (различного строения и функциональности) олигомерными диметилсилоксанами, содержащими аминопропильные и этоксильные заместители, синтезированы неизоцианатные полисилоксануретаны; на второй, в результате гидролиза влагой воздуха этоксильных групп получены сшитые неизоцианатные полисилоксануретаны. По данным ТГА процессы термоокислительной деструкции неизоцианатных полисилоксануретанов начинаются при температуре 240–260°C в зависимости от строения органического блока. Методами ДСК и ТМА изучена структурная организация пленок и определена температура стеклования двух блоков – гибкого силоксанового и жесткого уретанового. Методом сканирующей электронной микроскопии оценена поверхность пленочных образцов неизоцианатных полисилоксануретанов.

DOI: 10.31857/S2308114723700437, EDN: GCQLIT

### ВВЕДЕНИЕ

Полиуретаны относятся к гетероцепным высокомолекулярным соединениям, в структуре которых присутствует уретановая группировка  $\text{HN}-\text{C}(\text{O})-\text{O}$ . Основным методом синтеза ПУ является процесс полиприсоединения олигомерных ди- или полиолов к ди- или полиизоцианатами. Высокая доступность, структурное разнообразие и сравнительно низкая стоимость этих реагентов открыли целый спектр уникальных материалов, свойства которых могут изменяться от жидкостей и эластомеров до жестких пластмасс [1]. Однако помимо низкой гидролитической стабильности, изоцианаты относятся к классу высокотоксичных соединений, поскольку демонстрируют высокую реакционную способность по отношению к соединениям, содержащим подвижные атомы водорода [2–4]. В связи с этим, в 2009 году European Commission (решение № 552/2009 от 22.06.2009), а вслед за ней позже и U.S. Environmental Protection Agency (RIN 2070-ZA15 от 20.04.2011) [5, 6] разработали регламент, согласно которому введены ограничения на при-

менение изоцианатов, в частности в отношении наиболее распространенного метилендифенилендиизоцианата (МДИ) и его производных.

В литературе описан ряд химических процессов, приводящих к формированию уретановой группировки без участия изоцианатов – поликонденсация бис-алкилкарбаматов, катионная полимеризация циклокарбаматов, сополимеризация замещенных азиридинов с диоксидом углерода, полиприсоединение бициклокарбонатов и полиаминов [7, 8]. Последний процесс (аминолиз циклокарбонатов) считается наиболее перспективным для получения неизоцианатных полиуретанов (НИПУ), в связи с тем что реакция не чувствительна к влаге, а исходные компоненты не обладают такой токсичностью, как изоцианаты и фосген, который используют при их синтезе. Основным ограничением для внедрения в промышленность процесса аминолиза для синтеза НИПУ является невысокая доступность полициклокарбонатов. Но и в данном направлении в настоящее время проводятся масштабные исследования [9, 10], так как это напрямую связано с фиксацией

диоксида углерода, относящегося к парниковым газам [11]. Физико-механические свойства полученных таким способом полиуретанов также зависят от строения исходных компонентов; поэтому на их основе могут быть созданы эластомеры, гидрогели, пены, адгезивы и покрытия [12–16]. Причем по многим характеристикам НИПУ пре-

восходят традиционные ПУ, что связано с особенностями их структуры.

В результате процесса аминолита циклокарбонатов, в соответствии с механизмом раскрытия карбонатного цикла формируются гидроксиуретаны с первичными или вторичными гидроксильными группами:

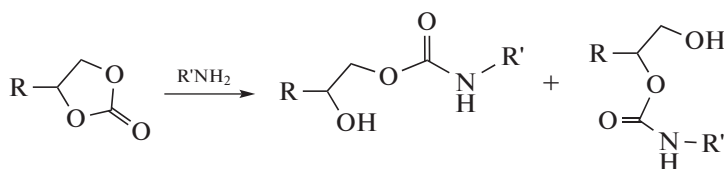


Схема 1.

Образование биуретовых и аллофонатных группировок, оказывающих существенное влияние на свойства полиуретанов, в данном случае исключено. Наличие гидроксильных групп в структуре НИПУ способствует улучшению адгезионных, механических и термических характеристик по сравнению с аналогичными материалами на основе традиционных полиуретанов. Это связано с формированием более плотной сети водородных связей с уретановыми сегментами [17, 18].

Многочисленные исследования показали, что на скорость реакции аминолита и строение образующихся гидроксиуретанов оказывает влияние ряд факторов: температура, структура исходных реагентов, растворитель, катализатор [19]. Поскольку скорость реакции и конверсия понижаются при использовании олигомерных аминов и замещенных карбонатов особое внимание придается катализаторам реакции аминолита. Наиболее перспективными выглядят разнообразные третичные амины – замещенные производные мочевины, соединения амидинового (1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ен – ДБУ) или гуанидинового (1,5,7-триазабисцикло[4.4.0]децен-5 – ТБД) типа, которые применяют для реакций ионной полимеризации с раскрытием цикла эпоксидов, лактонов, лактидов, карбонатов, лактамов и других мономеров [20, 21]. Эти соединения способствуют быстрому переносу протона в переходном состоянии, причем ТБД проявляет “избыточную активность”, что позволяет применять его в процессах аминолита олигомерных и малоактивных карбонатов на основе растительных масел [22].

Для получения гибридных и(или) сшитых НИПУ используют реагенты, которые могут вступать в реакцию с гидроксильными группами, образующимися при аминолите циклокарбонатов, или гидролизаться под действием влаги воздуха.

Эти процессы способствуют формированию сетчатых сшитых структур, что благоприятно отражается на физико-механических свойствах полимеров [23]. Такими реагентами успешно выступают функционализированные алкоксисиланы [24–26]. Присутствие гидролизующихся алкокси-групп обеспечивает хорошее сцепление покрытий с различными неорганическими поверхностями [27], позволяя тем самым создавать на их основе клеи и защитные покрытия.

Исследования, направленные на изучение особенностей синтеза неизоцианатных полисилоксануретанов немногочисленны, несмотря на то что эти полимеры, получаемые по традиционной технологии, обладают рядом полезных эксплуатационных свойств. Они обусловлены тем, что в структуре полимера соединены два термодинамически несовместимых блока – неполярный силоксановый и полярный уретановый. Введение силоксанового блока придает гидрофобность (происходит снижение поверхностной энергии) и атмосферостойкость, газопроницаемость и повышенную термостойкость (так как энергия диссоциации связи Si–O составляет ~460.5 кДж/моль), а также устойчивость к динамическим механическим нагрузкам полимерным материалам на их основе. При этом сохраняются хорошие механические характеристики, присутствующие полиуретанам, и расширяется температурный диапазон эксплуатации до температуры порядка –100°C [28–30].

Для создания неизоцианатных полисилоксануретанов (НИПСУ), имеющих в своей структуре мягкие силоксановые блоки, применяют полидиметилсилоксаны с концевыми органическими заместителями, содержащими либо циклокарбонатную, либо аминогруппу [31, 32]. Стоимость таких олигомеров обычно высока из-за их многоступенчатого синтеза.

Недавно [33] был описан одностадийный синтез органосилоксановых олигомеров, содержа-

щих в своей структуре как органические заместители с аминогруппой, так и алкоксигруппы:

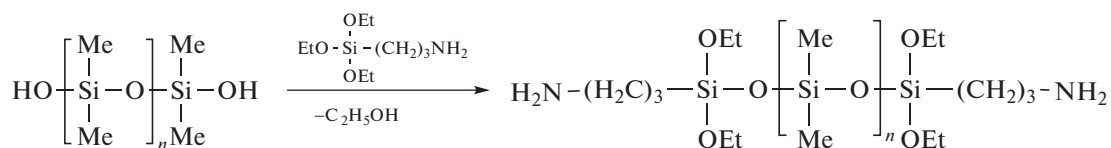


Схема 2.

Приведенный процесс позволяет существенно снизить затраты на синтез аминопропилсилоксанов, что делает их привлекательными для создания на их основе НИПСУ методом аминотриэтоксисиланов.

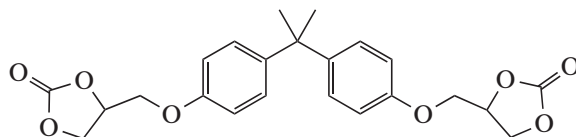
Цель настоящей работы – синтез и анализ термических свойств шитых НИПСУ на основе олигомерных диметилсилоксанов, содержащих концевые аминопропилные и этоксильные заместители, и циклокарбонатов различного строения (линейного, разветвленного) и функциональности (2–3). С помощью сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности пленок на основе неизоцианатных полисилоксануретанов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

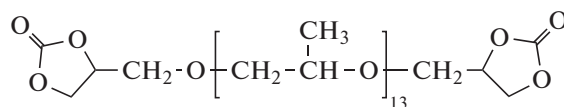
### Исходные реагенты

В настоящей работе использовали  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан ( $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) и  $\gamma$ -амино-

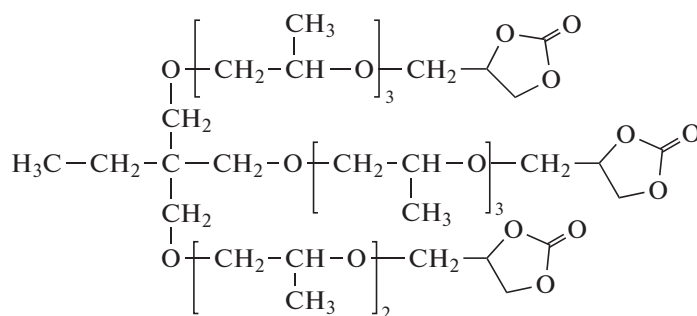
пропилметилдиэтоксисилан ( $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ), которые очищали перегонкой 115 град/15 мм и 90 град/15 мм соответственно, диметилдиэтоксисилан ( $\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  применяли без дополнительной очистки – все реагенты фирмы “ABCR”; 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ен фирмы “Aldrich”, “Лапролат 802” – линейный дициклокарбонат на основе окиси полипропилена и “Лапролат 803” – разветвленный трициклокарбонат на основе триметилпропана и окиси пропиленов предоставлены Обществом с ограниченной ответственностью “Научно-производственное предприятие “Макромер” им. В.С. Лебедева”; ароматический циклокарбонат на основе бисфенола-А (БФ-ЦК) синтезировали по методике [34] (структуры циклокарбонатов приведены ниже); ледяная уксусная кислота, сульфат натрия безводный, толуол, ацетонитрил квалификации х.ч. – все производства “Компонент-Реактив”:



Ароматический (А-ЦК-2)



Лапролат 802 (Л-ЦК-2)



Лапролат 803 (Р-ЦК-3)

*Общая методика синтеза олигомерных диметилсилоксанов, содержащих концевые аминопропильные и этоксильные заместители*

Олигомерные  $\alpha$ - $\omega$ - $\gamma$ -аминопропил-диэтоксидиметилсилоксан ( $\text{NH}_2\text{Si}$ ) и  $\alpha$ - $\omega$ - $\gamma$ -аминопропил-метил-этокси-диметилсилоксан ( $\text{NH}_2\text{SiMe}$ ) синтезировали поликонденсацией диметилди-

этоксисилана в безводной уксусной кислоте (контроль содержания циклических олигомеров осуществляли с помощью ГПХ) с последующим взаимодействием полученного олигосилоксандиола с 3-аминопропилтриэтоксисиланом или 3-аминопропилметилдиэтоксисиланом при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 6 ч [30]:

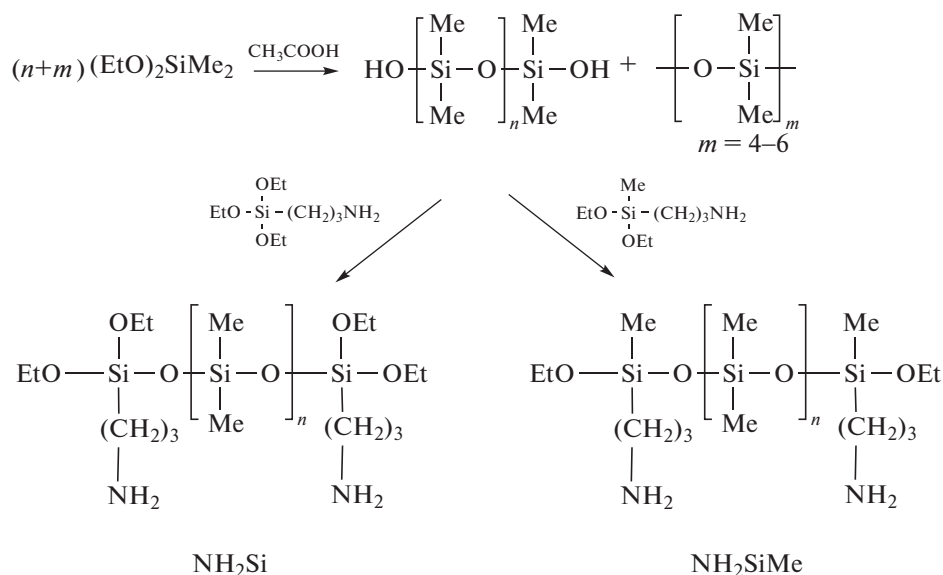


Схема 3.

Состав и структуру олигомеров характеризовали методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{29}\text{Si}$ . Среднечисловую молекулярную массу определяли по данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . Для синтеза НИПСУ использовали олигомеры  $\text{NH}_2\text{Si}$  и  $\text{NH}_2\text{SiMe}$  с молекулярными массами 1850 и 1790 г/моль ( $n = 20$ ) соответственно.

**Олигомер  $\text{NH}_2\text{Si}$ .** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц;  $\delta_{\text{H}}$ ): 0.07 (с, 120H), 0.59 (т, 4H), 1.21 (т, 12H), 1.54 (м, 4H), 2.66 (т, 4H), 3.80 (к, 8H). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (79 МГц;  $\delta_{\text{Si}}$ ):  $-22.0$  ( $\text{OSiMe}_2$ ),  $-52.63$  ( $\text{OSi}(\text{OEt})_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ).

**Олигомер  $\text{NH}_2\text{SiMe}$ .** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц;  $\delta_{\text{H}}$ ): 0.10 (с, 126H), 0.56 (т, 4H), 1.22 (т, 6H), 1.48 (м, 4H), 2.66 (т, 4H), 3.74 (к, 4H). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (79 МГц;  $\delta_{\text{Si}}$ ):  $-22.0$  ( $\text{OSiMe}_2$ ),  $-41.5$  ( $\text{OSiMe}(\text{OEt})(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ).

**Олигомеры  $\text{NH}_2\text{SiMe}$  и  $\text{NH}_2\text{Si}$ .** ИК-спектр ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{max}}$ : 3050 сл. (NH), 2964 с. (CH), 1444 и 1261 с. (SiC), 1089 и 1021 с. (SiO).

*Общая методика получения растворов НИПСУ*

В колбе, снабженной магнитной мешалкой, обратным холодильником и отводом для аргона, смешали в толуоле ацетонитрил (соотношение толуол : ацетонитрил = 5 : 1), циклокарбонат и  $\alpha$ - $\omega$ - $\gamma$ -аминопропил-этоксидиметилсилоксан, затем добавили катализатор реакции ДБУ. Мольное соотношение компонентов определяли как  $n$  (аминогрупп) =  $n$  (циклокарбонатных групп). Реакционную смесь перемешивали при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение 10–14 ч.

*Общая методика получения шитых пленочных образцов на основе НИПСУ*

Пленочные шитые образцы получали из толуольных растворов НИПСУ поливом на полиэтилентерефталатную подложку. После полного удаления растворителя образцы выдерживали в сушильном шкафу при температуре  $75^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, затем 6 ч в вакууме. Ниже показано уретанообразование и отверждение НИПСУ на основе олигомера  $\text{NH}_2\text{Si}$ :



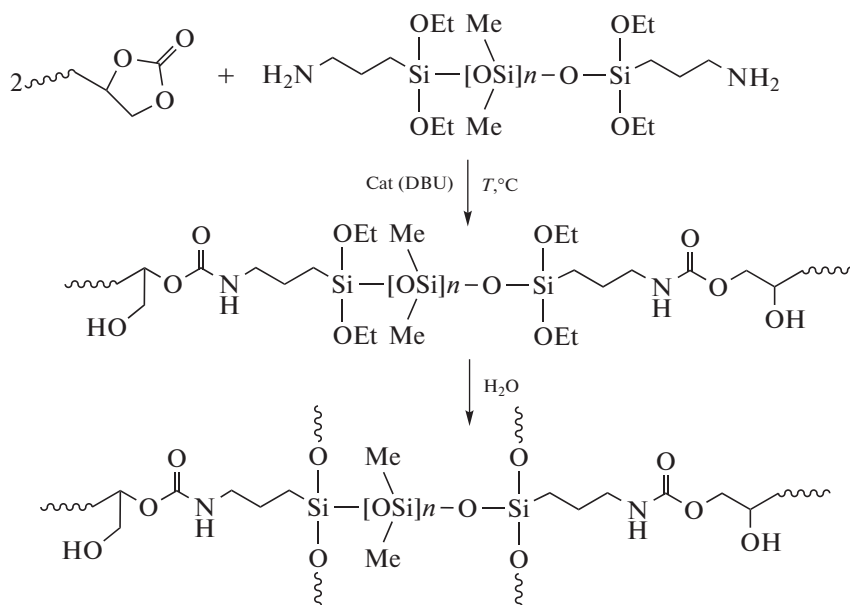


Схема 4.

#### Методы исследования силоксановых олигомеров и шитых пленочных образцов НИПСУ

Гель-фракцию определяли в приборе Соклета экстракцией толуолом навесок полимера.

ГПХ проводили на приборе “Shimadzu” (Япония, Германия), состоящего из насоса высокого давления НРР 5001 (Чехия), рефрактометрического детектора “RID-20А”. Температура термостатирования 40.0°C, элюент толуол, скорость потока 1.0 мл/мин. Колонка 300 × 7.8 мм, заполненная сорбентом “Phenogel 1000А”, время анализа 15–20 мин.

ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре “Bruker Tensor37”. Образцами служили таблетки с КВг и тонкие слои между окон КВг. Спектры НПВО полимерных пленок снимали на ИК-спектрометре “Bruker Vertex 70v” с использованием алмазной кюветы.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{29}\text{Si}$  регистрировали на спектрометре “BrukerAvance 400 МГц” с рабочими частотами 400.13 и 79.49 МГц соответственно. Для количественного измерения интенсивностей сигналов спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  снимали с импульсным подавлением, исключаяющим ядерный эффект Оверхаузера, с длительными задержками 25 с. Использовали растворы в  $\text{CDCl}_3$ , хим. сдвиги измеряли относительно ТМС при  $T = 298 \text{ K}$ .

ТГА осуществляли на синхронном термоанализаторе “DTG-60Н” (“Shimadzu”, Япония) при скорости нагревания 10 град/мин в аргоне и на воздухе.

ДСК проводили на приборе “DSC-3” (“Mettler-Toledo”, Швейцария) при скорости нагревания 10 град/мин в аргоне.

ТМА выполняли на приборе “ТМА Q400” (“TAInstruments”, США) методом пенетрации. Диаметр зонда 2.5 мм, усилие 1Н, скорость нагревания и охлаждения 5 град/мин.

Анализ поверхности пленок осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью растрового электронного микроскопа “JCM-6000PLUS” (“JEOL”, Япония) с предварительным напылением на поверхность электропроводящего покрытия.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Неизоцианатные полисилоксануретаны на основе  $\alpha$ - $\omega$ - $\gamma$ -аминопропил-диэтоксидиметилсилоксана ( $\text{NH}_2\text{Si}$ ) или  $\alpha$ - $\omega$ - $\gamma$ -аминопропил-этоксидиметилсилоксана ( $\text{NH}_2\text{SiMe}$ ) и циклокарбонатов различной функциональности: линейного дициклокарбоната Л-ЦК-2 (на основе окиси пропилена), разветвленного трициклокарбоната Р-ЦК-3 (на основе триметилпропана и окиси пропилена) и ароматического дициклокарбоната А-ЦК-2 (на основе бисфенола-А) были получены в смеси толуол–ацетонитрил методом аминолита с добавлением катализатора ДБУ. В табл. 1 приведены значения гель-фракций и термические характеристики шитых НИПСУ.

Необходимость осуществления процесса в растворе связана, в первую очередь, с несовместимостью исходных реагентов, особенно при ис-

**Таблица 1.** НИПСУ на основе  $\alpha$ - $\omega$ - $\gamma$ -аминопропил-диэтокси-олигодиметилсилоксанов ( $\text{NH}_2\text{Si}$ ) и  $\alpha$ - $\omega$ - $\gamma$ -аминопропил-метил-этоксиолигодиметилсилоксанов ( $\text{NH}_2\text{SiMe}$ )

Шифр	ЦК	$W_{[\text{Si}(\text{Me})_2\text{O}]}$ , мас. %	$W_{\text{Si}}$ , мас. %	Гель-фракция, %	$T$ 5%-ной потери массы на воздухе, °С	$T_c$ , °С	
						ДСК	ТМА
Диамин $\text{NH}_2\text{Si}$							
$\text{NH}_2\text{Si-A-ЦК-2}$	А	70.7	29.4	97.4	265	-110 +30	-123 +56
$\text{NH}_2\text{Si-P-ЦК-3}$	Р	57.7	24.0	96.4	247	-110 -39	-126 -17
$\text{NH}_2\text{Si-L-ЦК-2}$	Л	57.2	23.8	98.1	242	-120 -61	-119 -68
Диамин $\text{NH}_2\text{SiMe}$							
$\text{NH}_2\text{SiMe-A-ЦК-2}$	А	69.6	29.0	97.5	245	-117 +6	-124 +3
$\text{NH}_2\text{SiMe-P-ЦК-3}$	Р	57.0	23.7	98.4	240	-120 -45	-123 -46
$\text{NH}_2\text{SiMe-L-ЦК-2}$	Л	56.5	23.5	98.3	235	-120 -68	-116 -63

пользовании твердого А-ЦК-2. Как отмечалось ранее [19–21], в соответствии с механизмом реакции аминолитиз легче протекает в полярных растворителях, так как он участвует в стабилизации и переносе протона в переходном состоянии, поэтому в качестве соразтворителя был введен ацетонитрил, а для ускорения реакции добавлен катализатор ДБУ, который облегчает перенос протона.

Процесс проводился в инертной атмосфере для предотвращения преждевременного гидролиза этокси-групп кремнийорганического олигомера и НИПСУ, приводящего к желированию реакционной массы. Оптимизация времени процесса была выполнена с использованием ИК-спектроскопии (рис. 1) на основании изменения интенсивностей полос валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  в исходных циклокарбонатах (максимум валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  в циклическом карбонате лежит в области  $1783 \text{ см}^{-1}$ ) и конечных гидроксиуретанах (максимум валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  в уретановом фрагменте находится в области  $1703 \text{ см}^{-1}$ ) [35]. При получении НИПСУ на основе труднорастворимого А-ЦК-2 время реакции составило 14 ч.

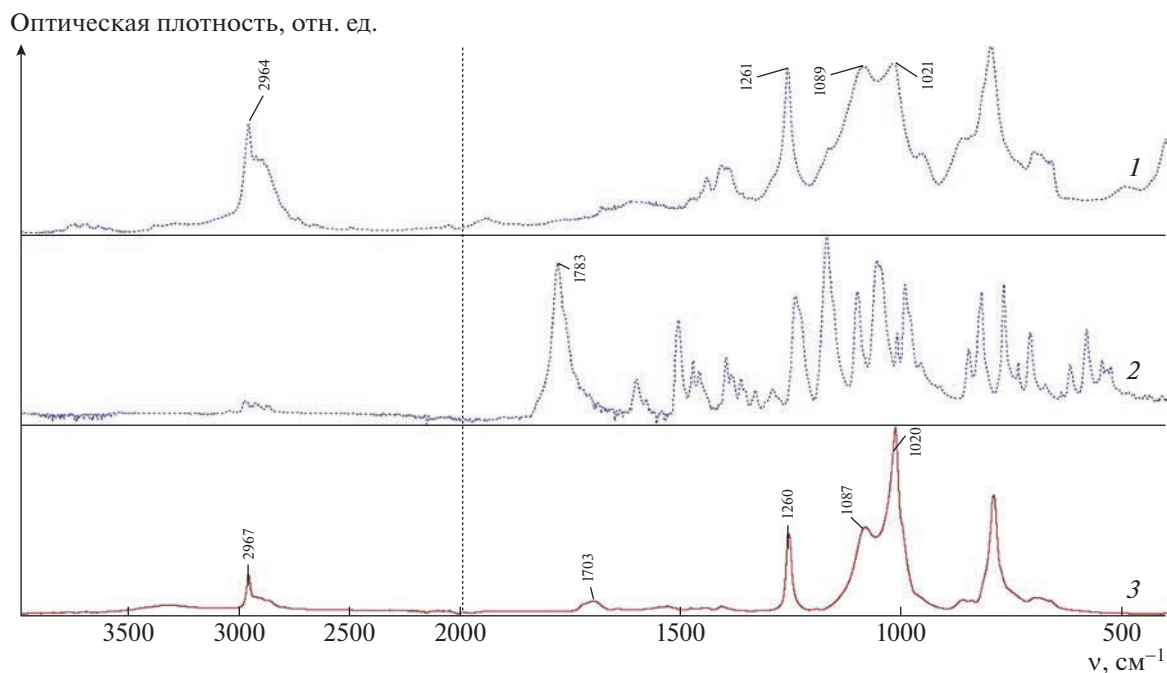
В ИК-спектре (НПВО) НИПСУ интенсивность амидной ( $\text{N-H}$ ) полосы очень мала, что связано со сравнительно низкой долей уретанового фрагмента в молекуле. На рис. 2 видно, что в ИК-спектре пленочного образца значительной толщины, зарегистрированном в режиме пропускания, характеристические полосы этого фрагмента становятся хорошо различимы:  $3333 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания связи  $\text{N-H}$ ) и  $1648 \text{ см}^{-1}$

(деформационные колебание связи  $\text{N-H}$  уретанового фрагмента).

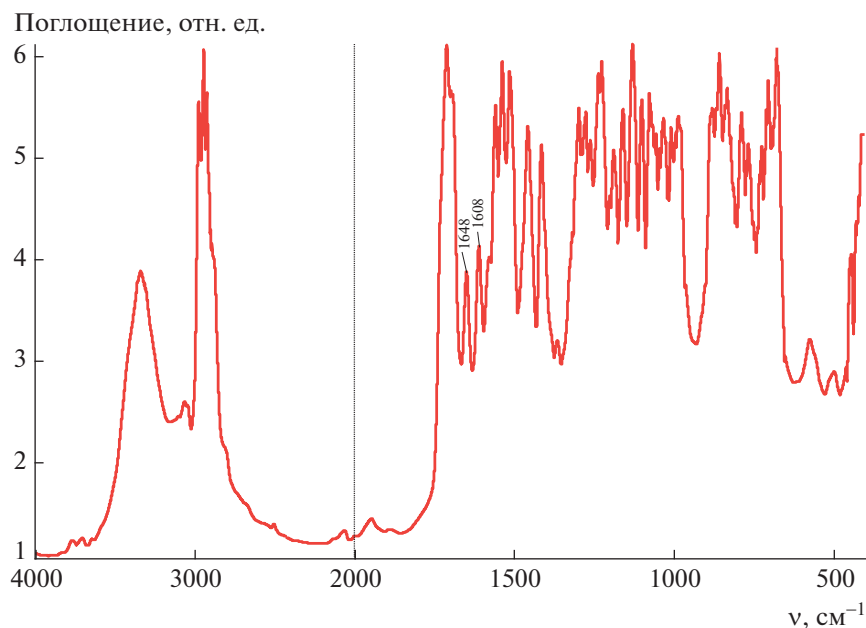
Толуольные растворы НИПСУ были использованы для получения сшитых пленочных образцов (схема 4). В присутствии влаги воздуха концевые этоксильные группы подвергаются гидролізу с образованием силоксановых связей. При использовании в синтезе  $\alpha$ - $\omega$ - $\gamma$ -аминопропил-метил-этокси-олигодиметилсилоксана ( $\text{NH}_2\text{SiMe}$ ) образуется менее плотная силоксановая сетка, так как содержание этоксильных групп в олигомере в 2 раза ниже. Высокие значения гель-фракции подтверждают сшитую структуру НИПСУ (табл. 1).

Термогравиметрический анализ НИПСУ показал, что термоокислительная деструкция на воздухе начинается в интервале  $240\text{--}260^\circ\text{C}$  в зависимости от строения исходного циклокарбоната; наибольшие значения наблюдаются для образцов  $\text{NH}_2\text{Si-A-ЦК-2}$  и  $\text{NH}_2\text{SiMe-A-ЦК-2}$  на основе ароматического дициклокарбоната А-ЦК-2 (рис. 3; таб. 1). Плотность силоксановой сетки практически не оказывает существенного влияния на значения начала термоокислительной деструкции – для образцов на основе  $\alpha$ - $\omega$ - $\gamma$ -аминопропил-метил-этокси-олигодиметилсилоксана ( $\text{NH}_2\text{SiMe}$ ) прослеживается понижение температуры 5%-ной потери массы на воздухе приблизительно на  $10^\circ\text{C}$ . Масса коксового остатка (в виде  $\text{SiO}_2$ ) после ТГА соответствует содержанию кремния в полимерах.

Данные ДСК сшитых НИПСУ в интервале температуры от  $-140$  до  $+100^\circ\text{C}$  представлены в табл. 1 и на рис. 4. Видно, что все кривые имеют по два ярко выраженных перегиба, обусловлен-



**Рис. 1.** ИК-спектры (отражение) исходного олигомерного  $\alpha$ - $\omega$ - $\gamma$ -аминопропил-диэтоксисилоксана ( $\text{NH}_2\text{Si}$ ) (1), ароматического дициклокарбоната (А-ЦК-2) (2) и НИПСУ на их основе ( $\text{NH}_2\text{Si}$ -А-ЦК-2) (3).



**Рис. 2.** ИК-спектр (пропускание) НИПСУ  $\text{NH}_2\text{Si}$ -А-ЦК-2.

ные ступенчатым изменением теплоемкости вещества с повышением температуры; это свидетельствует об аморфной структуре данных соединений в твердом состоянии. Предварительный отжиг и медленное охлаждение образцов не повлияли на ход кривых ДСК. В табл. 1 даны значе-

ния температуры стеклования  $T_c$ , соответствующие середине перегибов на кривых ДСК. Так, значения температуры первого перехода  $T_c^1$ , находящегося в низкотемпературной области (от  $-110$  до  $-120^\circ\text{C}$ ), соответствуют размягчению гибкого силоксанового блока, а второго — размягчению

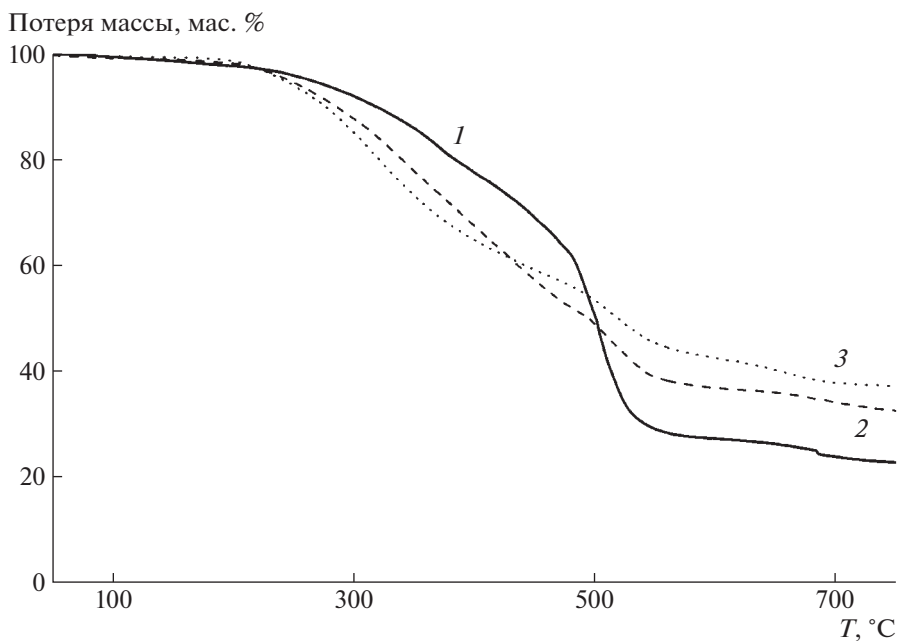


Рис. 3. ТГА (воздух) сшитых НИПСУ: 1 –  $\text{NH}_2\text{Si-A-ЦК-3}$ , 2 –  $\text{NH}_2\text{Si-P-ЦК-2}$ , 3 –  $\text{NH}_2\text{Si-L-ЦК-2}$ .

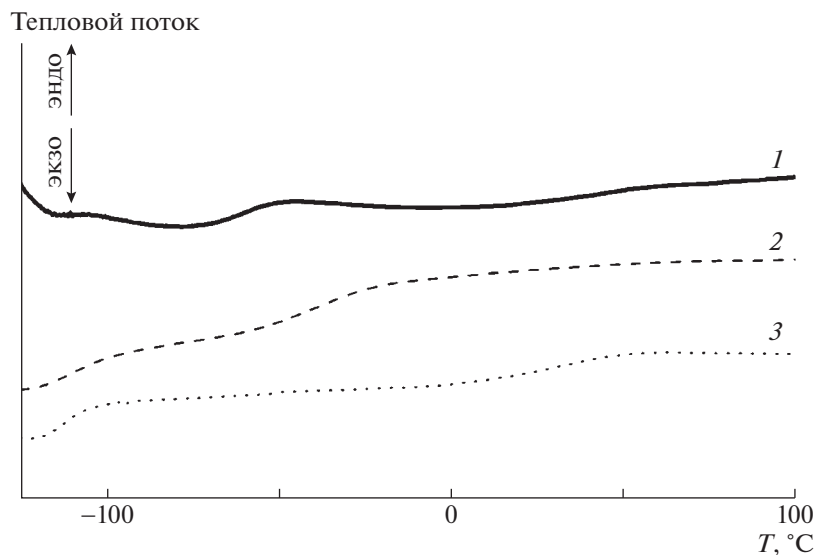


Рис. 4. ДСК сшитых НИПСУ: 1 –  $\text{NH}_2\text{Si-L-ЦК-2}$ , 2 –  $\text{NH}_2\text{Si-P-ЦК-3}$ , 3 –  $\text{NH}_2\text{Si-A-ЦК-2}$ .

жесткого уретанового блока, образованного водородными связями между уретановыми фрагментами. На температуру второго физического перехода  $T_c^2$  влияет строение циклокарбоната. Для НИПСУ на основе олигомера  $\text{NH}_2\text{Si}$  при переходе от жесткого ароматического к разветвленному, а затем, к гибкому пропиленоксидному блоку наблюдается снижение  $T_c^2$  от  $+30$  до  $-39$  и  $-61^\circ\text{C}$  соответственно. Эти значения лежат в тем-

пературных областях, характерных для стеклования органических полиэфиров [36].

При исследовании сшитых НИПСУ на основе олигомера  $\text{NH}_2\text{SiMe}$ , в котором содержится меньше этоксильных групп по сравнению с олигомером  $\text{NH}_2\text{Si}$ , т.е. при отверждении образуется менее плотная силоксановая сетка, можно видеть понижение  $T_c^2$ . Известно, что появление любого фактора, уменьшающего подвижность молекулы при повышении температуры, приводит к повы-

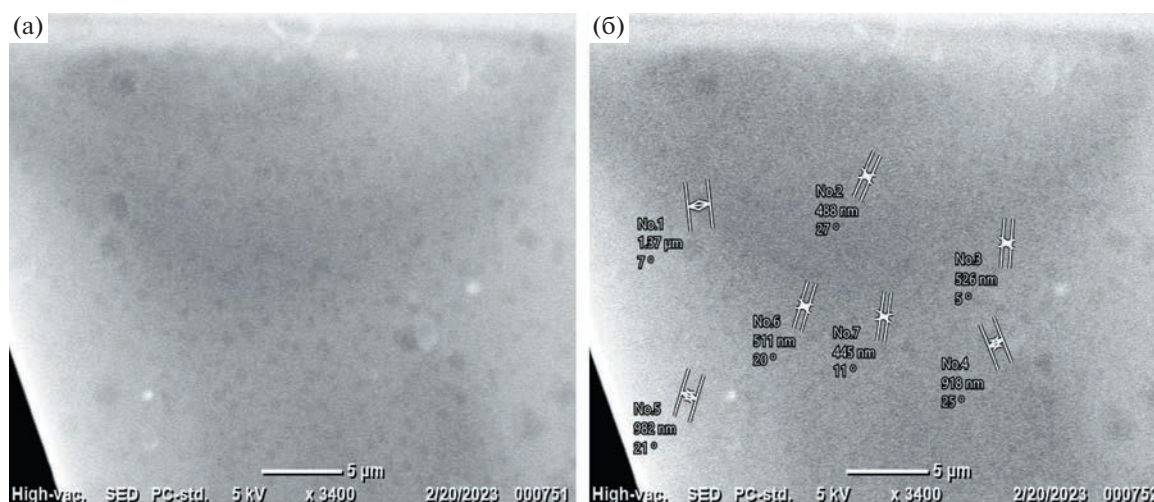


Рис. 5. Изображение СЭМ образца  $\text{NH}_2\text{SiMe-A-CQ-2}$ : а – поверхность пленки, б – показаны средние размеры областей.

шению  $T_c$  (увеличение молекулярной массы, силы межмолекулярных связей (водородных, ван-дер-ваальсовых), введение объемных заместителей и ковалентных связей затормаживающих вращение понижает мобильность молекул). В нашем случае понижение плотности силоксановой сетки приводит к большей подвижности жестких блоков.

Проведенный термомеханический анализ сшитых НИПСУ также выявил два перехода в тех же температурных интервалах, что подтверждает сегментированное микрофазовое строение неизоцианатных полисилоксануретанов (табл. 1). Незначительное отклонение прослеживается в значениях  $T_c^2$  для образцов на основе диамина  $\text{NH}_2\text{Si}$ , установленных разными методами. Это связано с тем, что при проведении ТМА,  $T_c$  определяют по моменту понижения модуля упругости при повышении температуры. При отверждении же НИПСУ на основе диамина  $\text{NH}_2\text{Si}$  образуется более плотная силоксановая сетка, чем в случае образцов на основе диамина  $\text{NH}_2\text{SiMe}$ , понижая тем самым подвижность полимерных цепей (схема 4) и увеличивая значения температуры стеклования.

Микрофотография надмолекулярной структуры поверхности пленки сшитого НИПСУ  $\text{NH}_2\text{SiMe-A-CQ-2}$ , полученная при помощи СЭМ, представлена на рис. 5. На поверхности образца, находящейся в контакте с воздухом, наблюдается формирование микрофазового разделения вследствие термодинамической несовместимости полярных уретановых и неполярных (или малополярных) мягких силоксановых сегментов. В процессе отверждения силоксановые сегменты вытесняются на границу раздела раствор–воздух.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность использования в процессе аминолита циклокарбонатов различного строения и функциональности олигомерных диметилсилоксанов, содержащих как  $\gamma$ -аминопропильные, так и этоксильные заместители при концевых атомах кремния, при сохранении реакционноспособных этоксильных групп, гидролиз которых в дальнейшем обеспечивает формирование силоксановой сетчатой структуры в полимере. Также синтезированы сшитые НИПСУ и изучены их термические свойства. Наличие двух переходов  $T_c$  как на кривых ДСК, так и ТМА свидетельствует о микрофазовом разделении в составе сополимера, которое обусловлено термодинамической несовместимостью мягкого силоксанового и жесткого уретанового сегментов в структуре полимера. Полученные данные открывают новые возможности для дальнейшей оптимизации процесса аминолита широкого круга циклокарбонатов олигомерными диорганосилоксанами, содержащими как  $\gamma$ -аминопропильные, так и этоксильные заместители при концевых атомах кремния.

Работа выполнена в рамках госзадания № 075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН и Центра исследования полимеров Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ FFSM-2021-0004) 2021–2023 гг.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sonnenschein M.F.* // Polyurethanes. Science, Technology, Markets and Trends. New York: Wiley, 2014.
2. *Lesage J., DeGraff I., Danchik R.* // Isocyanates: Sampling, Analysis and Health Effects. American Society for Testing and Materials. 2002, 138.
3. *Redlich Carrie A.* // Int. Immunopharm. 2002. V. 2. № 2–3. P. 213.
4. *Meredith S.K.* // Occup. Environmental Med. 2000. V. 57. № 12. P. 830.
5. Commission Regulation (EC). Off. J. Eur. Union 2009, P. 552.
6. Methylene Diphenyl Isocyanate (MDI) and Related Compounds Action Plan, Toluene Diisocyanate (TDI) Action Plan; U.S Environmental Protection Agency, 2011.
7. *Kreye O., Mutlu H., Meier M.A.R.* // Green Chem. 2013. V. 15. № 6. P. 1431.
8. *Maisonneuve L., Lamarzelle O., Rix E., Grau E., Cra-mail H.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 22. P. 12407.
9. *Kember M.R., Buchard A., Williams C.K.* // Rev. Chem. Commun. (Camb). 2011. V. 47. № 1. P. 141.
10. *Guo L., Lamb K.J., North M.* // Green Chem. 2021. V. 23. P. 77.
11. *Quere C.Le., Jackson R.B., Jones M.W., Smith A.J.P., Abernethy S., Andrew R.M., De-Gol A.J., Willis D.R., Shan Y., Canadell J.G., Friedlingstein P., Creutzig F., Peters G.P.* // Nat. Clim. Change. 2020. № 10. P. 647.
12. *Poussard L., Mariage J., Grignard B., Detrembleur C., Jérôme C., Calberg C., Heinrichs B., De Winter J., Gerbaux P., Raquez J.-M., Bonnaud L., Dubois Ph.* // Macromolecules. 2016. V. 49. P. 2162.
13. *Beniah G., Liu K., Heath W.H., Miller M.D., Scheidt K.A., Torkelson J.M.* // Eur. Polym. J. 2016. V. 84. P. 770.
14. *Gennen S., Grignard B., Thomassin J.-M., Gilbert B., Vertruyen B., Jerome C., Detrembleur C.* // Eur. Polym. J. 2016. V. 84. P. 849.
15. *Cornille A., Dworakowska S., Bogdal D., Boutevin B., Caillol S.A.* // Eur. Polym. J. 2015. V. 66. P. 129.
16. *Dolci E., Michaud G., Simon F., Boutevin B., Fouquay S., Caillol S.* // Polym. Chem. 2015. № 6. P. 7851.
17. *Cornille A., Michaud G., Simon F., Fouquay S., Auvergne R., Boutevin B., Caillol S.* // Eur. Polym. J. 2016. V. 84. P. 404.
18. *Ochiai B., Inoue S., Endo T.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. P. 6615.
19. *Cornille A., Auvergne R., Figovsky O., Boutevin B., Caillol S.* // Eur. Polym. J. 2017. V. 87. P. 535.
20. *Blain M., Jean-Gérard L., Auvergne R., Benazet D., Caillol S., Andrioletti B.* // Green Chem. 2014. V. 16. P. 4286.
21. *Lambeth R.H., Henderson T.J.* // Polymer. 2013. V. 54. P. 5568.
22. *Dove A.P.* // ACS Macro Lett. 2012. V. 1. P. 1409.
23. *Haniffa Mhd. Abd. Cader Mhd., Munawar K., Ching Y.Ch., Ilias H.A., Chuah Ch.H.* // Chem Asian J. 2021. V. 16. P. 1281.
24. *Decostanzi M., Ecochard Y., Caillol S.* // Eur. Polym. J. 2018. V. 109. P. 1.
25. *Figovsky O., Shapovalov L., Buslov F.* // Surf. Coat. Int. B. 2005. V. 88. B1. P. 1.
26. *Rossi de Aguiar K.M.F., Ferreira-Neto E.P., Blunk S., Schneider J.F., Picon C.A., Lepiensi C.M., Rischkae K., Rodrigues-Filho U.P.* // RSC Adv. 2016. № 6. P. 19160.
27. *Weijie B.C., Zhou W., Wang T.-H.* // Lab. Chip. 2012. V. 12. P. 4120.
28. *Askari F., Barikani M., Barmar M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 130. № 3. P. 1743.
29. *Lu Ch.-An., Xu M., Tan Zh., Qu Zh., Wu K., Shi J.* // Coll. Polym. Sci. 2020. V. 298. P. 1215.
30. *Riehle N., Athanasopulu K., Kutuzova L., Götz T., Kandelbauer A., Tovar G.E.M., Lorenz G.* // Polymers. 2021. V. 13. P. 212.
31. *Hanada K., Kimura K., Takahashi K., Uruno M.* Pat. US 2014/0024274 A 1.
32. *Aguiar K.R., Santos V.G., Eberlin M.N., Rischka K., Noeske M., Tremiliosi-Filho G., Rodrigues-Filho U.P.* // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 24334.
33. *Meshkov I.B., Kalinina A.A., Gorodov V.V., Bakirov A.V., Krashennnikov S.V., Chvalun S.N., Muzafarov A.M.* // Polymers. 2021. V. 13. № 17. P. 2848.
34. *Lyubimov S.E., Zvinchuk A.A., Davankov V.A., Chowdhury B., Arzumanyan A.V., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2020. V. 69. № 6. P. 1076.
35. *Levina M.A., Zabalov M.V., Krashennnikov V.G., Tiger R.P.* // Polymer Science B. 2018. V. 6. № 5. P. 563.
36. *Виноградова С.В., Васнев В.А.* Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000.

УДК 541.64:547.128<sup>1</sup>

## О ПРАКТИЧЕСКОМ ПРИМЕНЕНИИ НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

© 2023 г. В. И. Неделькин<sup>а</sup>, А. В. Неделькин<sup>б</sup>, Б. А. Измайлов<sup>с</sup>, А. Б. Зачернюк<sup>с</sup>,  
Е. Н. Соловьева<sup>д</sup>, Б. А. Зачернюк<sup>д,\*</sup>

<sup>а</sup>Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет  
125319 Москва, Ленинградский пр., 64, Россия

<sup>б</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

<sup>с</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

<sup>д</sup>Российский биотехнологический университет  
125080 Москва, Волоколамское ш., 11, Россия

\*e-mail: zachern@mgpp.ru

Поступила в редакцию 01.03.2023 г.

После доработки 15.08.2023 г.

Принята к публикации 06.09.2023 г.

Обобщены сведения, касающиеся получения и свойств модифицирующих силоксановых покрытий на поверхности волокнистых материалов, а также ряда иных функциональных кремнийорганических полимеров для гидрофобизации волокон, текстиля, кожи, строительных материалов, создания клеевых композиций и других практически ценных кремнийорганических продуктов.

DOI: 10.31857/S2308114723700395, EDN: GZOOGH

Химия элементоорганических олигомеров и полимеров — одна из наиболее развивающихся областей полимерной химии. По мнению А.Н. Несмеянова, использование в макромолекулярном синтезе достижений элементоорганической химии, находящейся на стыке наук — неорганической и органической химии, позволяет получать полимеры, сочетающие положительные качества обеих областей [1]. К таким полимерам, безусловно, относятся кремнийорганические полимеры. Основные методы синтеза, уникальность их свойств, и, как следствие, разнообразные пути практического использования показаны в трудах основателя этого направления К.А. Андрианова [2–4], М.Г. Воронкова [5, 6] и других отечественных и зарубежных ученых. Большая роль в развитии химии и технологии кремнийорганических соединений и полимеров принадлежит А.А. Жданову — ученику и продолжателю дела академика К.А. Андрианова [7, 8]. В данном обзоре будут обобщены сведения, касающиеся получения и свойств модифицирующих силоксановых покрытий на поверхности волокнистых материалов, а также ряда иных функциональных кремнийорганических полимеров для гидрофобизации, создания клеевых композиций и т.д. и рассмотрены возможности их применения.

Кремнийорганические соединения и олигомеры, получаемые поликонденсацией галоген- или алкоксипроизводных силанов, — весьма удобные соединения для химической модификации поверхности ряда материалов благодаря высокой реакционной способности функциональных групп. В первую очередь это относится к алкоксипроизводным органосиланов, которые, несмотря на высокую реакционную способность, являются довольно устойчивыми соединениями при хранении на воздухе. Они нашли широкое применение в ряде отраслей промышленности. К таким соединениям относятся тетраэтоксисилан и олигоэтоксисилоксаны невысокой молекулярной массы (этилсиликаты), аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9) и другие соединения [9]. Использование такого рода соединений для модификации волокнистых материалов с последующей прививкой на закрепленный на волокне слой конкретной группировки, придающей поверхности то или иное полезное свойство, в последнее время интенсивно исследуется в ряде стран. Например, канадскими учеными ведутся работы по гидрофобной модификации поверхности, содержащей гидроксильные группы, октадецилдиметилхлорсиланом формулы  $C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2Cl$  [10]. Модифицирование поверхности такими длинно-

цепочечными алкильными радикалами необходимо для получения качественно новых сорбентов для жидкостной хроматографии. В России также проводятся работы по исследованию мономолекулярных пленок Ленгмюра на основе силоксановых полимеров с алкильными радикалами различной длины [11].

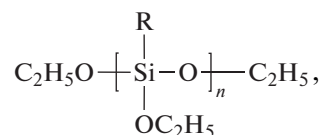
Недавно Б.А. Измайловым с сотрудниками [12] разработан метод нанесения бактерицидных покрытий на волокнистые материалы посредством молекулярной сборки непосредственно на волокне. С этой целью на первой стадии на поверхности волокон ковалентно закрепляли хлорметильные группы, обрабатывая волокна хлорметилтриэтоксисиланом, хлорметил(метил)диэтоксисиланом, хлорпропилтриэтоксисиланом, хлорпропил(метил)диэтоксисиланом, хлорбутилтриэтоксисиланом или хлорбутил(метил)диэтоксисиланом. Взаимодействие этоксигрупп модификаторов с гидроксигруппами поверхности сопровождается выделением соответствующего спирта и прививкой хлоралкильного заместителя на поверхность через образовавшуюся силоксановую связь.

На второй стадии проводили конденсацию привитых хлоралкильных групп с натриевыми производными биологически активных соединений: 3,5-диметилпиразола, 4-метил-1-фенилпиразолидона-3, 1,2,4-триазола, 2-метилендола или бензимидазола, взятых в 1.2–1.5 кратном стехиометрическом избытке. В результате данные соединения были химически закреплены на поверхности волокон. Степень замещения хлорметильных групп на указанные гетероциклы составила 90%. Таким образом, были получены волокна с привитыми биологически активными соединениями, обладающие бактерицидными свойствами.

Подобно хлорметильным замещенным силоксанам, в качестве удобных прекурсоров для модификации поверхностей материалов используются недавно синтезированные полисилоксаны с хлорбензильными группами в цепи  $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ ,

в которых атом хлора также подвижен в реакциях нуклеофильного замещения и легко может быть замещен на другую модифицирующую группу [13].

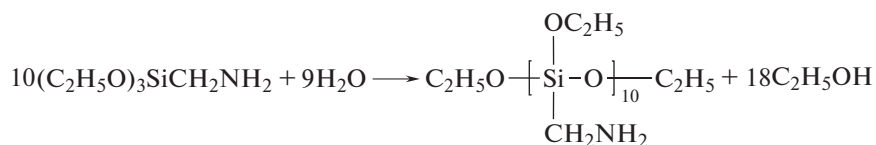
Весьма доступными соединениями для получения модифицирующих покрытий для волокон являются олиготриэтоксисиланы с винильными или аминогруппами [14–18]:



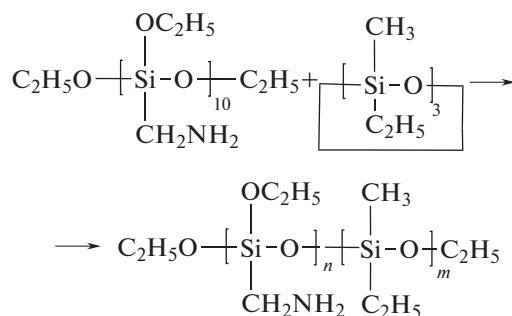
где  $n = 5-15$ ;  $\text{R} = -\text{CH}_2\text{NH}_2, -\text{CH}=\text{CH}_2$ .

Такие жидкие олигомеры удобны в применении, могут быть синтезированы в одну стадию из доступных исходных соединений. Они сочетают в структуре функциональные группы, позволяющие проводить независимые химические реакции как по органическому радикалу, так и по неорганической составляющей их структуры. Эти олигомеры были использованы авторами в качестве гибридных прекурсоров для формирования на поверхности волокнистых материалов органических покрытий строго определенной архитектуры. Они представляют интерес для создания различных функциональных текстильных материалов: волокон, тканей, нетканых материалов, обладающих высокими прочностными характеристиками, гидрофобностью, паро- и газопроницаемостью, антимикробными и репеллентными свойствами [19–29].

Гидрофобные покрытия ацетатцеллюлозных волокнистых материалов, описанные в работе [30], формировали на волокнистом материале органическими соединениями с аминотриэтоксисиланом и этоксигруппами у атома кремния. На первой стадии гидролитической поликонденсацией аминотриэтоксисилана получали олигоорганосилоксаны, содержащие аминотриэтоксисилановые заместители у атомов кремния:

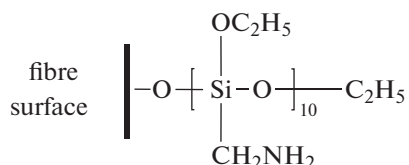


Авторы установили, что при точном соблюдении соотношения аминотриэтоксисилан : вода = 1.0 : 0.9 образуются реакционноспособные олигомеры со средней степенью полимеризации, равной 10. После этого проводили соолигомеризацию полученного олиго(аминотриэтоксисилоксана) с 1,3,5-триметил-1,3,5-триэтилциклотрисилоксаном и получали сополимер, содержащий метильные, этильные, оксиэтильные и аминогруппы по схеме





Данные сополимеры при гидролизе части этоксигрупп в присутствии уксусной кислоты подвергались омылению с образованием силанольных и солевых ацетатных аминотетильных групп. Эти группы гидрофильны, в результате чего сополимеры самодиспергируются в воде, и полученные водные дисперсии могут быть легко нанесены на ацетатцеллюлозные волокна. После термофиксации на поверхности волокна формируется покрытие из сшитого по силанольным группам полисилоксана, устойчивое к действию воды и органических растворителей. Описанные выше олиго(аминометил)этоксисилоксаны были использованы в качестве основы для создания ионообменных сорбционно-активных покрытий волокнистых материалов различной природы [31]. Прививкой олиго(аминометил)этоксисиланов на волокно за счет конденсации этоксигрупп олигомера с гидроксильными группами целлюлозы, получали поверхностное покрытие, содержащее аминотетильные активные группы:



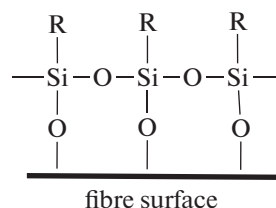
Далее по аминотетильной группе ковалентно связанного покрытия проводили прививку сорбционно-активных звеньев производных тиомочевин, гуанидина и других группировок. Содержание комплексообразующих лигандов на волокне варьировалось от 5 до 30 мол. %. Полученные таким образом волокнистые сорбенты способны эффективно извлекать из кислых растворов ионы ртути, висмута, кадмия, мышьяка, сурьмы, свинца; сорбционная емкость по этим металлам – от 40 до 400 мг/г. Наибольшая сорбционная емкость наблюдалась для катионов ртути(II).

Выбор алкоксипроизводных силоксанов для получения модифицирующих или защитных покрытий на текстильных материалах весьма эффективен, так как алкоксигруппы являются достаточно реакционноспособными и легко химически взаимодействуют с функциональными группами на поверхности с образованием ковалентных связей [32]. В то же время наличие в составе силоксанового покрытия функциональных аминотетильных групп открывает широкие возможности для дальнейшей химической модификации поверхности и позволяет получать полимерные покрытия со специальными свойствами. В связи с этим получение силоксановых олигомеров с реакционноспособными аминотетильными группами интенсивно исследуется [33].

Известно, что кремнийорганические соединения способны не только придавать отличные водоотталкивающие свойства обрабатываемым текстильным, нетканым материалам, кожевенным

полуфабрикатам, но и повышать их водостойкость, прочность, несминаемость, стойкость к истиранию и другие показатели [34–42]. Как следствие, кремнийорганические мономеры и полимеры широко используются для получения гидрофобных покрытий. Обычно с целью гидрофобизации текстильные материалы и кожевенные полуфабрикаты обрабатывают полиорганосилоксанами различного строения [38, 43].

Гидрофобизация поверхности подразумевает ориентированную химическую адсорбцию кремнийорганического вещества на поверхности волокнистого материала с образованием гидрофобных моно- или полислоев модификатора. При этом гидрофобная часть молекул (углеводородные радикалы) направлены в окружающую среду, а полярные функциональные группы направлены к модифицируемой поверхности. Такая ориентация молекул гидрофобизатора обусловлена адсорбционными силами, а в процессе формирования защитного гидрофобного покрытия происходит химическая прививка кремнийорганического соединения к поверхности с образованием химических ковалентных связей. Образование защитного силоксанового покрытия основано на взаимодействии функциональных групп кремнийорганического соединения с гидроксильными, карбоксильными, аминотетильными группами поверхности текстильного материала, а также с адсорбированной там водой с образованием полисилоксанового покрытия:



Гидрофобное действие силоксанового покрытия обусловлено в первую очередь чрезвычайно низкой склонностью силоксановых соединений к комплексообразованию и ассоциации с водой. На первых этапах при нанесении гидрофобного покрытия наблюдается быстрое увеличение краевого угла смачивания материала водой при низкой концентрации гидрофобизатора на волокне, и дальнейшее увеличение его концентрации приводит к относительно незначительному повышению гидрофобности покрытия [39, 44].

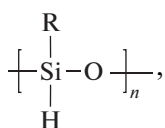
Определяющее влияние на гидрофобные свойства образующегося кремнийорганического покрытия на текстильном материале имеет размер углеводородных заместителей у атома кремния. С увеличением длины углеводородного заместителя улучшаются гидрофобные свойства покрытий и растет краевой угол смачивания. Установлено, что максимальный эффект гидрофобности достигается при наличии в заместителе

16–18 углеродных атомов [41]. Углеводородные фрагменты большого размера могут конформационно складываться и защищать большие участки поверхности, а короткие алкильные фрагменты в таком качестве не способны к подобным перестройкам, поэтому их влияние на водоотталкивающие свойства существенно меньше. Однако, если углеводородный заместитель у атома кремния слишком большого размера будет находиться в низкомолекулярном мономерном силане или олигосилоксане, которые содержат наибольшую концентрацию активных реакционноспособных групп, то данный структурный фрагмент может стерически препятствовать как процессу приближения гидрофобизатора к поверхности, так и дальнейшей поликонденсации гидрофобизатора и образованию защитной пленки. Возможно, по этой причине для получения защитных гидрофобных покрытий на пористых сорбентах для хроматографии недавно стали использовать поли(метилоктил)силоксаны со среднеразмерными октильными углеводородными радикалами [45, 46]. Вероятно, что сочетание у одного атома кремния в указанных полимерах длинноцепочечного октильного заместителя и короткоцепочечного метильного способствует удобной ориентации октильных фрагментов на модифицируемой поверхности, что и придает этим полимерам высокую эффективность при гидрофобизации.

Нанесение гидрофобного силиконового покрытия на ткань проводят обычно из растворов органического растворителя или из водной эмульсии. Последний способ технологически и экологически более доступен и чаще используется в промышленности. После нанесения эмульсии на ткань для формирования устойчивого покрытия необходима сушка и термофиксация силоксана или силана для химического закрепления гидрофобизатора на ткани и образования защитной пленки [47].

Спектр кремнийорганических соединений, применяемых для гидрофобизации поверхности тканей, нетканых материалов, кожевенных полуфабрикатов широк – от функциональных силанов и силоксанов, под действием воды подвергающихся дальнейшей поликонденсации с образованием полисилоксановых покрытий, негидролизующихся гидридсилоксанов до водорастворимых гидрофобизаторов – алкилсиликонатов [34, 47–51].

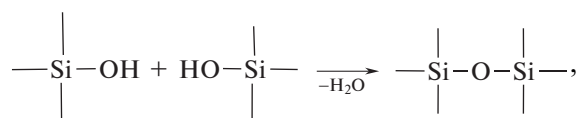
Для гидрофобных покрытий по текстильным материалам наибольшее распространение получили гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости (ГКЖ) на основе олигогидридалкилсилоксанов формулы [34]



в которой R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (ГКЖ 136-41) и CH<sub>3</sub> (ГКЖ 157-М).

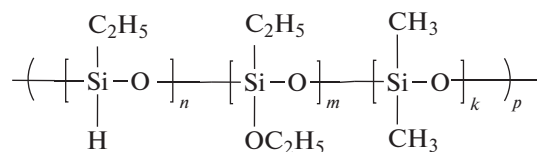
Эти составы нерастворимы в воде и обычно используются для нанесения гидрофобных покрытий из водной эмульсии, а в качестве эмульгатора берут поливиниловый спирт с 10–15% оставшихся негидролизированных ацетильных групп. Для закрепления покрытия на волокне проводят кратковременную термофиксацию при 140–170°C.

Гидридная связь у атома кремния, по всей вероятности, играет двоякую роль. Во первых, наличие объемного алкильного и компактного водородного заместителей у атомов кремния, по-видимому, способствует ориентации молекул гидрофобизатора полярными и компактными гидридными группами в сторону поверхности волокна, а алкильными радикалами – во внешнюю среду, что усиливает эффект гидрофобизации. Подтверждением этому служит тот факт, что при снижении содержания гидридного водорода в олигоэтилсилоксане ГКЖ 136-41 с 0.8 до 0.6% ухудшает гидрофобные свойства покрытий. Кроме того, гидридсилановые связи весьма реакционноспособны и возможно их химическое взаимодействие с волокном по его активным группам. Вероятно, из-за высокой реакционной способности гидридных связей в препаратах ГКЖ 136-41 гидрофобные свойства покрытий на их основе сильно снижаются после стирки в щелочной среде – после мыльно-содовых обработок. Но последующая термообработка образцов после стирки приводит к полному восстановлению гидрофобных свойств покрытия. По-видимому, в щелочной среде гидридные связи у атома кремния частично гидролизуются с образованием гидрофильных силанольных звеньев Si–OH. При последующей термообработке происходит конденсация силанольных групп с образованием новой силоксановой связи



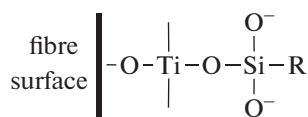
и гидрофобные свойства покрытия восстанавливаются.

Наряду с препаратами ГКЖ для получения гидрофобных покрытий из полисилоксанов с гидридными связями используется тройной сополимер с диметилсилоксановыми, этоксиэтильными и этильными и гидридными заместителями у атомов кремния следующей формулы [18]:



Сополимер содержит 0.6% гидридного водорода, 20% этокси групп и выпускается промышленно под маркой ПЕНТЕМ.

Важной проблемой при разработке гидрофобных кремнийорганических покрытий является усиление прочности сцепления покрытия с обрабатываемой поверхностью. Обычно это достигается за счет образования новых химических связей покрытия с поверхностью, и для более прочного сцепления силиконового покрытия с поверхностью текстильного материала используют его предварительную обработку солями титана, циркония, свинца, меди, олова. При этом происходит образование химических соединений металла с поверхностью волокна и с силиконовым покрытием, следовательно, металл выступает связующим звеном между покрытием и подложкой [52]:



Использование солей металлов позволяет существенно снизить температуру фиксации покрытия на волокне. В то же время связи металла с гидроксильными группами целлюлозных волокон имеют, вероятнее всего, ионный характер и не обеспечивают устойчивости гидрофобных свойств покрытия после стирок без последующей термообработки.

Кроме солей металлов для усиления фиксации кремнийорганического покрытия с волокном используются аminosиланы с активными функциональными группами, в частности, аминопропилтриэтоксисилан формулы  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ , который выпускается промышленно (АГМ-9) [34, 53]. При обработке ткани таким препаратом перед нанесением кремнийорганического покрытия между волокном и амино- или этокси-группами АГМ-9 возникают химические связи, а хорошее взаимодействие и совместимость этого препарата с силиксанами обеспечивает прочную фиксацию покрытия на волокне. Иногда АГМ-9 вводят непосредственно в состав композиции для нанесения покрытия.

Часто в состав композиций для гидрофобизации вводят активные компоненты, способные к полимеризации, например, под действием УФ-облучения [54]. Описаны гидрофобизирующие композиции на основе олиго- и полисилоксанов, содержащих винильные группы [55]. В приведенной работе показано, что при нанесении винилтриэтоксисилана на волокно его молекулы проникают в надмолекулярную структуру полимера волокна. Это сопровождается ослаблением межмолекулярного взаимодействия, улучшением гибкости макромолекул и снижением вязкости полимера, за счет чего обеспечивается более высокая деформация образца при одновременном снижении температур переходов полимера. Нанесение спиртового раствора модификатора способствует повышению его адгезионной способ-

ности и увеличению прочности и жесткости материала. Нанесение водной эмульсии позволяет сохранить высокую воздухопроницаемость, нестигаемость и деформационные свойства, однако эффект повышения прочности и упругости материала оказывается не столь значительным.

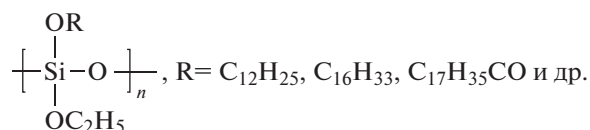
Для улучшения адгезии покрытия к капроновой ткани в состав на основе поли(метилэтилбутоксид)силоксана вводят акриловые сополимеры [56, 57]. Однако одновременно с повышением гидрофобности таких покрытий снижается их воздухопроницаемость.

Высокую адгезию к волокнистым материалам имеет композиция на основе олигосилоксана с винильными группами и формальдегидного олигомера [58–60]. Использование этой композиции придает материалу не только высокую гидрофобность и малосминаемость, но и улучшает его физико-механические свойства — прочность на разрыв и устойчивость к истиранию.

Для улучшения гидрофобности кож к композициям на основе олиго- и полиорганосилоксанов добавляют фосфорорганические соединения [61, 62]. Так, введение эфиров фосфористой кислоты в композицию на основе полиэтилгидридсилоксана в количестве от 1.7 до 10% от массы гидрофобизатора снижает водопоглощаемость в динамических условиях в 5 раз [61]. Улучшенные гидрофобные свойства кож, обработанных  $\alpha$ -триметилсилоксидбензилфосфонатом, отмечают в работе [62].

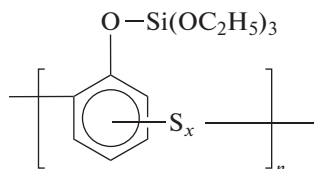
Хорошую гидрофобность покрытиям на волокнистых материалах придает использование водных эмульсий, содержащих одновременно олигоорганосилоксаны с концевыми этоксигруппами и силанольными группировками и этилсилилаты [63]. Этилсилилаты являются высокореакционноспособными и доступными соединениями, но органические этильные радикалы в их структуре связаны с атомами кремния через кислородный мостик, что отрицательно сказывается на гидрофобных свойствах покрытий на их основе. В то же время сочетание этилсиликата с олигоорганосилоксаном, содержащем алкильные заместители и этоксигруппы у атома кремния, приводит к химической конденсации и образованию нового сополимера в процессе термофиксации покрытия.

Перспективными, на наш взгляд, являются работы по химической прививке к этилсиликату-40 длинноцепочечных алкильных радикалов с целью улучшения гидрофобных свойств покрытий на его основе [64–68]. Реакцией переэтерификации этоксигрупп этилсиликата высшими жирными спиртами, кислотами или их производными синтезированы олигомеры следующего строения:



Несмотря на то, что данные олигомеры формально не являются кремнийорганическими, поскольку не имеют в структуре связей Si—C, гидрофобные свойства покрытий на их основе весьма высоки. Например, покрытия по хлопкополиэфирной ткани не уступают по водоупорности покрытиям на основе промышленных гидрофобизаторов с использованием полиэтилгидридсилоксана (ГКЖ 136-41).

Переэтерификацией тетраэтоксисилана и этилсиликата-40 с олигофенолсульфидами синтезированы новые фенолсульфидилоксановые олигомеры [69, 70]



Исследованы терморезактивные свойства и механизм термического отверждения этих олигомеров, а также механизм их структурирования на холоде под действием влаги воздуха. Показано, что структурированные фенолсульфидилоксановые олигомеры перспективны для использования в кожевенной промышленности.

Недавно были синтезированы гексил- и нил(оксиметил)-триэтоксисиланы, поликонденсацией которых получены новые олигосилоксаны с длинноцепочечными алкильными радикалами, соединенными с атомами кремния через оксиметиленовый мостик. При нагревании олигомеры подвергаются внутримолекулярной циклоконденсации с образованием олигосилесквioxановых структур [71]. Затем на основе гексил(оксиметил)триэтоксисилана и метил-, а также фенилхлорсиланов получены неизвестные ранее сополимеры, необходимое сочетание пленкообразующих и гидрофобных свойств которых регулируется соотношением длинно- и короткоцепочечных радикалов у атомов кремния [72, 73].

В продолжение исследований по разработке эффективных гидрофобизаторов предложен новый метод химической модификации поверхности волокон и тканей послойной сборкой гидрофобного покрытия, заключающийся в ковалентном закреплении на волокне поли(хлорметил)силоксанового слоя с последующей прививкой на него мономолекулярного слоя высших алкильных радикалов [74]. Исследование гидрофобных свойств полученных материалов показало, что ткани, модифицированные химической прививкой мономолекулярного слоя длинноцепочечных углеводородных радикалов на силоксановую пленку, ковалентно закрепленную непосредственно на ткань, имеют значительно более высокую гидрофобность по сравнению с обработанными промышленным кремнийорганическим гидрофобизатором ГКЖ 136-41. Краевой угол

смачивания модифицированных тканей составляет 128°, что на 33° больше по сравнению с контрольным образцом с использованием ГКЖ 136-41. Важно, что такие высокие значения краевого угла смачивания достигаются при концентрации гидрофобизатора на ткани менее 1 мас. % или 0.001–0.006 моль привитых групп на 1 г ткани. Возможно, что это обусловлено наличием гибких простых эфирных мостиков между силоксановой пленкой на ткани и мономолекулярным слоем гексильных групп, что способствует ориентации гидрофобных радикалов на поверхности волокна.

На основе синтезированных олигомеров разработаны гидрофобизирующие композиции в виде растворов или водных эмульсий, обладающие повышенной гидрофобизирующей способностью по сравнению с промышленным кремнийорганическим гидрофобизатором ГКЖ 136-41. Композиции перспективны в качестве отделочных препаратов в текстильной промышленности [75].

В последнее время возрос интерес к использованию в качестве гидрофобизаторов фторкремнийорганических соединений [76]. Применение фторуглеводородных заместителей в составе силоксановых олигомеров и подбор соотношения между длиной фторуглеводородного заместителя и кремнийорганической составляющей — определяющий момент для достижения эффекта супергидрофобности [77]. В работе [78] исследовали гидрофобный эффект фторсодержащих силанов с разной длиной цепи и природой функциональных групп. Было найдено, что устойчивые гидрофобные свойства сохраняются после нескольких стирок при нанесении на ткань фторсодержащего силана N-[3-(триэтоксисилил)пропил]-перфторгептанамид



При сравнении эффективности гидрофобной отделки фторсодержащими функциональными силанами и силоксанами кожевенно-мехового полуфабриката было установлено, что использование N-[3-(триэтоксисилил)пропил]перфторгептанамид не только придает ему гидрофобные свойства, но и усиливает физико-механические свойства [79]. Обработка кожевенных материалов для верха обуви данным модификатором также придает им гидрофобные свойства и защищает от негативного воздействия противогололедных препаратов [80]. В качестве модели противогололедного препарата использовались растворы  $\text{CaCl}_2$ .

N-[3-(триэтоксисилил)пропил]перфторгептанамид брали для получения фторсодержащих кремнийорганических сополимеров и гидрофобных покрытий на основе эпоксидных олигомеров [81]. Идеология синтеза таких сополимеров, представленная в данной работе, такова: силоксановая составляющая способствует повышению

растворимости в органических растворителях и совместимости с полимерной матрицей, а фторированная, аккумулируясь на поверхности, снижает поверхностное натяжение и уменьшает смачиваемость покрытия. Конденсацией N-[3-(триэтоксисилил)пропил]перфторгептанамида с фенилэтоксисиланами различного строения в избытке уксусной кислоты синтезированы фторсодержащие кремнийорганические сополимеры. Полученные статистические олигофторорганосилоксаны разного состава благодаря наличию фторированных углеводородных фрагментов, с одной стороны, и метилфенилсилоксановых звеньев, с другой, хорошо совместимы с эпоксидными олигомерами и являются эффективными гидрофобизаторами. Запатентованы покрытия, полученные путем нанесения на подложку раствора в среде хлороформа смеси, содержащей эпоксидное связующее и в качестве модификатора — фторсодержащий кремнийорганический сополимер, с последующим удалением растворителя. В частности, содержание фторсодержащего кремнийорганического сополимера в покрытии составляет от 0.1 до 5 мас. %. Концентрация смеси с эпоксидным связующим и фторсодержащим кремнийорганическим сополимером в растворе, составляет от 1 до 10 мас. %. Растворитель удаляется при 20–150°C [82].

Одним из перспективных направлений в области гидрофобной отделки тканей, кожи и меха и других материалов кремний- и фторкремнийорганическими соединениями является использование в качестве среды сверхкритического диоксида углерода [83–88]. При их растворении в сверхкритическом CO<sub>2</sub> для модификации поверхности какой-либо ткани достигается ряд определенных преимуществ, например отсутствие сил поверхностного натяжения при высыхании, которые могут нарушить однородность покрытия, отсутствие органических растворителей, который после модификации должен быть удален, и т.д. [83]. Перспективность этих исследований показана в работах [84–86]. В рамках проведенных исследований для придания материалам водоотталкивающих свойств фторсодержащим силаном в среде сверхкритического диоксида углерода были обработаны несколько видов тканей [84], кожевенно-меховые полуфабрикаты [85], войлок [86]. Например, в работе [84] было показано, что модифицирующий агент хорошо растворяется в сверхкритическом диоксиде углерода при температуре 35°C и давлении выше 230 атм — фазовая граница между фторсодержащим силаном и сверхкритическим CO<sub>2</sub> исчезала и образовывался однородный прозрачный раствор фторсодержащего силана в сверхкритическом CO<sub>2</sub>. Также было обнаружено, что при последующей термической обработке ткани с нанесенным на нее покрытием из фторсодержащего силана из растворов в сверхкритическом CO<sub>2</sub> появляется эффект свободного скольжения капли по поверхности ткани. Изме-

ренные значения краевых углов капли воды с модифицированными поверхностями различных тканей доказывают, что нанесение покрытия из фторсодержащего силана из растворов в сверхкритическом CO<sub>2</sub> обеспечивает хорошие водоотталкивающие свойства таких тканей.

Обработывая хлопковую ткань полидиметилсилоксаном, растворенном в сверхкритическом CO<sub>2</sub> при температуре 50°C и давлении 400 атм в присутствии сшивающих агентов, авторы работы [87] установили, что в этих условиях полидиметилсилоксан проникает в ткань на глубину 1–2 мкм, в то время как при обработке ткани при помощи водных растворов полидиметилсилоксана последний остается в основном на поверхности ткани. Кроме того, обработка ткани полидиметилсилоксаном в сверхкритическом CO<sub>2</sub> улучшает эксплуатационные характеристики тканей [87]. Методы синтеза кремнийорганических соединений и полимеров, получение на их основе материалов с использованием сверхкритического диоксида углерода, систематизированы и обобщены в обзоре [88].

В работах [89, 90] для гидрофобизации полиэфирной ткани использовали теломеры тетрафторэтилена с силановыми концевыми группами, полученные ранее радиационно-иницированной теломеризацией тетрафторэтилена в триметилхлорсилане. Установлено, что при одно- и двукратном нанесении теломеров тетрафторэтилена краевой угол смачивания достигает 126°, водопоглощение снижается с 38.0% для необработанной ткани до 1.2%, при трех- и четырехкратном нанесении — максимальный краевой угол смачивания составляет 115°, водопоглощение — 4.0%. По мнению авторов [89], слишком большое количество теломеров, образующих покрытие, способствует некоторому снижению краевого угла смачивания и образованию дефектов покрытия.

Для получения защитных гидрофобных покрытий для текстильных материалов и кожевенных полуфабрикатов весьма эффективно используются олиго- и полисилазаны, содержащие в своей структуре связи Si—NH [37, 43, 47].

Однако полисилазаны неустойчивы и при хранении на воздухе желеют, поэтому их хранят и используют в виде растворов в бензине, уайт-спирите и других растворителях. Кроме того, получение линейных полиорганосилазанов сопряжено с рядом трудностей в связи с повышенной склонностью органосилазанов к циклизации [7].

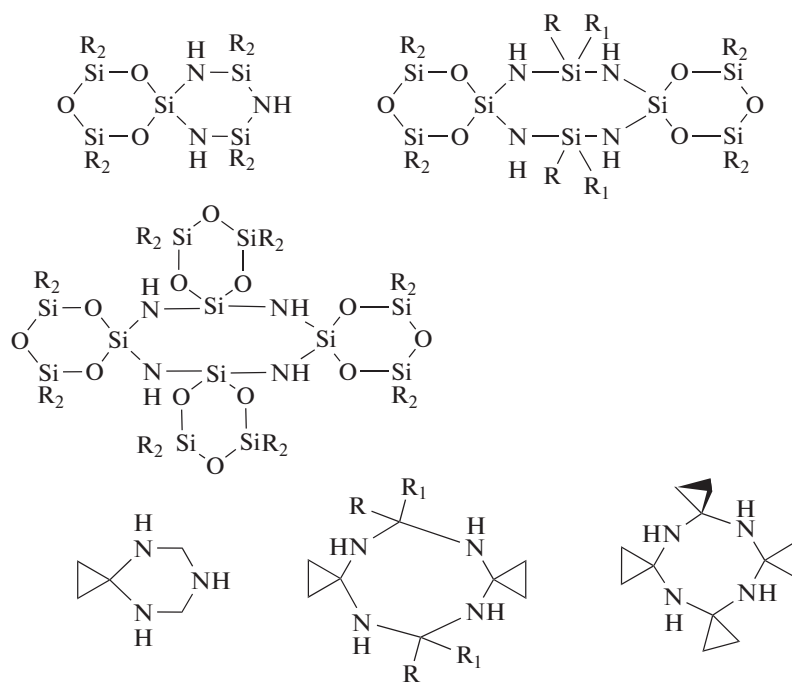
В работе [37] изучены гидрофобные свойства полиорганосилазанов циклоцепного строения — полиалкилсилсесквиазанов с разной длиной углеводородного радикала у атома кремния. Были исследованы полимеры с изобутильными, изогексилными и изонильными заместителями у атома кремния. Полисилазановое покрытие на ткань наносили из 3%-ного раствора в толуоле. Гидрофобный эффект определяли по величине водо-

упорности и по устойчивости этого показателя к мыльно-содовым обработкам. Было найдено, что хлопчатобумажные и полшерстяные ткани с покрытием из полиалкилсилсесквиазанов и высушенные при комнатной температуре имеют высокую водоупорность. Интересно, что размер углеводородного радикала практически не оказывал влияния на водоупорность ткани. Полисилазановые покрытия по хлопчатобумажной ткани теряют водоупорность в процессе стирки, в то время как полшерстяные ткани сохраняют хорошую гидрофобность и после стирок. Если проводить термофиксацию полисилазанового покрытия при температуре 150°C в течение 10 мин, то устойчивость покрытий по хлопчатобумажным тканям возрастает и практически не изменяется после трех–четырех стирок.

В отличие от кислородных мостиков в олиго- и полисилоксанах, вторичные аминогруппы в качестве мостиков в полисилазанах более полярны и реакционноспособны, что позволяет легко закреплять кремнийорганическое покрытие не только на целлюлозных, но и на менее полярных синтетических волокнах [34, 37, 91]. Олиго- и полиорганосилазаны являются продуктами аммонолиза органилхлорсиланов аммиаком. Некоторые из них выпускаются промышленно. Гидрофобные покрытия на основе полисилазанов по полиамидным тканям не только улучшают их гидрофобность, но и повышают физико-механические свойства ткани. Хорошие гидрофобные свойства имеют покрытия на основе полисилазанов с объемными изопропильными, изобутильными и гексильными углеводородными замести-

телями у атомов кремния. Лучшие результаты дают эти покрытия на капроновых и шерстяных тканях, которые содержат амидные связи CO–NH, вероятно, в первую очередь взаимодействующие с группами NH силазана. Покрытия на основе полисилазанов по хлопчатобумажным и льняным тканям оказались менее устойчивы к стиркам, так как силазановая связь более полярна по сравнению с силоксановой и может легче подвергаться гидролизу. По этой причине силазановые покрытия наносят на ткани не из водной эмульсии, а, как правило, из раствора в органических растворителях – бензине или уайт-спирите. После нанесения на ткань полиорганосилазановое покрытие не требует термообработки, и его фиксация происходит при комнатной температуре. Следует отметить возросший интерес к полиорганосилазанам в последнее время. В работах [92–95] обобщаются достижения в химии полиорганосилазанов, их использование в составе антивандалных покрытий, в строительстве и реставрационных работах.

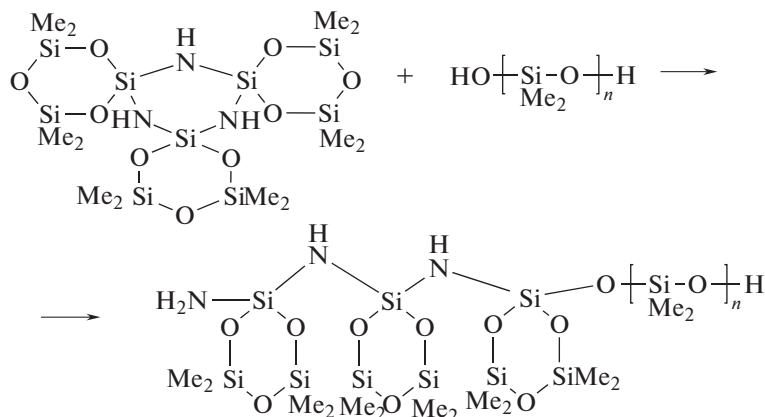
Другое перспективное направление – использование для практических целей полиорганосилазаоксанов, сочетающих в своей структуре связи Si–O и Si–N [7]. Одним из способов получения полисилазаоксанов является реакция полимеризационной конденсации. Работы в этом направлении были начаты К.А. Андриановым [96] и продолжены А.А. Ждановым с сотрудниками [97–99]. В рамках данных исследований были получены и охарактеризованы спиро- и кардоцик-лосилазаоксаны [99–102].



(R = Me, Vi).

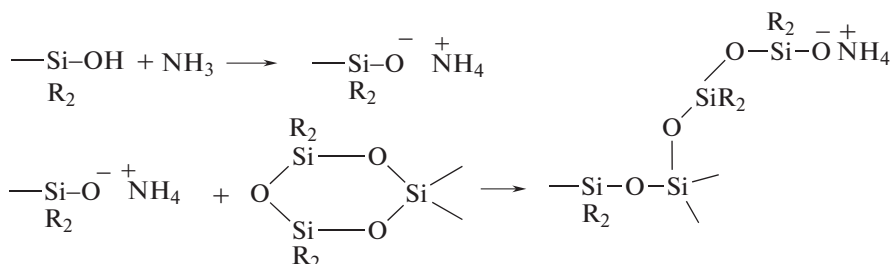
Конденсацией кардоциклических силзаоксанов с органосилоксандиолами синтезированы олигомеры, способные к термической вулканизации в отсутствие катализаторов за счет полимеризационно-обменных процессов с участием нуклеофильных группировок, образующихся на концах полимерных цепей [102].

Процесс протекает при 130–140°C и приводит к образованию олигомеров, содержащих циклосилоксановые структурные фрагменты и незначительное число концевых групп. Полученные олигомеры являются вязкими жидкостями, стабильными при комнатной температуре.



При температуре 180–190°C образуются нуклеофильные частицы – силосанолят-анионы [103], в

результате чего олигомеры структурируются за счет расщепления циклосилоксановых фрагментов:



При этом содержание гель-фракции в полимере может варьироваться от 80 до 96%.

Полисилазоксиановые олигомеры такого типа могут быть использованы для гидрофобной пропитки текстильных материалов, в качестве основы для клеев, способных отверждаться в отсутствие катализатора за счет только термического воздействия. Они могут представлять практический интерес в ряде областей, поскольку выделяющийся аммиак не оказывает разрушительного действия на текстильные и другие материалы [104].

В целом анализ приведенных литературных данных показывает, что разработка новых доступных полисилоксановых, полисилазоксиановых олигомеров и полимеров для гидрофобных покрытий волокон, текстиля, кожи и других материалов является перспективным развивающимся направлением в химии кремнийорганических соединений. К сожалению,

приходится констатировать, что во многом чисто умозрительные представления о формировании гидрофобных покрытий на поверхности тех или иных материалов сформулированные 30–50 лет назад до сих пор служат основой для объяснения наблюдаемых эффектов. Такие представления в этой области сдерживают появление новых гидрофобизирующих агентов и использование новых методов активации поверхности перед ее обработкой. Возникновение новых инструментальных методов исследования поверхности, возможности моделирования отдельных стадий гетерогенных процессов, которые происходят при ее обработке, уже в самом ближайшем будущем должны вывести процессы гидрофобизации поверхности текстильных, кожевенных и других материалов различной природы на современный уровень.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Несмеянов А.Н. // Успехи химии. 1959. Т. 28. № 10. С. 1164.
2. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968.
3. Андрианов К.А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М.: АН СССР, 1962.
4. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. Л.: Химия, 1973.
5. Воронков М.Г., Милешкевич В.П. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976.
6. Борисов С.Н., Воронков М.Г., Лукевиц Э.Я. Кремнийэлементоорганические соединения. Л.: Химия, 1966.
7. Жданов А.А., Левицкий М.М. // Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. М.: Наука, 1988.
8. Коршак В.В., Жданов А.А. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 3. С. 468.
9. Олигосилоксаны. Свойства, получение, применение / Под ред. М.В. Соболевского. М.: Химия, 1985.
10. Kazakevich Y., Fadeev A. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 3117.
11. Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.И., Pechhold W. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1532.
12. Измайлов Б.А., Бочкарев Н.Е., Будкин Н.А. // Хим. волокна. 2001. № 6. С. 27.
13. Kazmierski K., Hurdac N., Chojnowski J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 7. P. 1682.
14. Измайлов Б.А. // Вестн. Московского гос. текстильного ун-та. 2002. С. 97.
15. Измайлов Б.А., Бочкарев Н.Е., Сюбаева В.Т. // Тез. докл. II Междунар. науч.-техн. конф. "Достижения текстильной химии – в производство" ("Текстильная химия-2004"). Иваново, 2004. С. 54.
16. Измайлов Б.А., Кобраков К.И., Журавлева Н.В., Скрипникова В.С. // Тез. докл. II Междунар. науч.-техн. конф. "Достижения текстильной химии – в производство" ("Текстильная химия-2004"). Иваново, 2004. С. 55.
17. Савинкин А.В., Измайлов Б.А., Горчакова В.М. // Тез. докл. II Междунар. науч.-техн. конф. "Достижения текстильной химии – в производство" ("Текстильная химия-2004"). Иваново, 2004. С. 66.
18. Измайлов Б.А., Горчакова В.М., Курочкина Т.А., Баталенкова В.А., Савинкин А.В. // Тез. докл. X Всерос. конф. "Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение". Москва, 2005. С. 4.
19. Горчакова В.М., Кузнецова Т.И., Курочкина Т.А., Измайлов Б.А., Силкина Т.А. Пат. 2100499 Россия, 1997.
20. Измайлов Б.А., Горчакова В.М., Савинкин А.В. Пат. 2258778 Россия. 2005.
21. Измайлов Б.А., Горчакова В.М., Курочкина Т.А., Баталенкова В.А., Савинкин А.В., Сюбаева В.Т., Бочкарев Н.Е. Пат. 2263115 Россия. 2005.
22. Горчакова В.М., Измайлов Б.А., Курочкина Т.А., Баталенкова В.А., Савинкин А.В. Пат. 2270892 Россия. 2006.
23. Измайлов Б.А., Журавлева Н.В., Скрипникова В.С. // Научный альманах. Спецвыпуск журн. "Текстильная промышленность". 2005. № 7–8. С. 70.
24. Копачевская Н.В., Горчакова В.М., Измайлов Б.А., Баталенкова В.А. // Хим. волокна. 2006. № 2. С. 21.
25. Горчакова В.М., Измайлов Б.А., Савинкин А.В., Осокина О.А. // Хим. волокна. 2006. №2. С. 24.
26. Кузнецова Т.И. Дис. ... канд. техн. наук. М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 1966.
27. Баталенкова В.А. Дис. ...канд. техн. наук. М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2004.
28. Измайлов Б.А., Сюбаева В.Т., Бочкарев Н.Е. Тез. докл. II Междунар. науч.-техн. конф. "Достижения текстильной химии – в производство" ("Текстильная химия-2004"). Иваново, 2004. С. 54.
29. Горчакова В.М., Баталенкова В.А., Измайлов Б.А. Пат. 21852614 Россия. 2002.
30. Измайлов Б.А. // Вестн. Московского гос. текстильного ун-та, 2007. С. 84.
31. Gorchakova V.M., Izmailov B.A. // Textile Industry Technology. 2009. № 3С (317). P. 64.
32. Егорова Е.В., Василенко Н.Г., Демченко Н.В., Тамиринова Е.А., Музафаров А.М. // Докл. РАН. 2009. Т. 424. № 2. С. 200.
33. Луценко А.А., Ковязин В.А., Копылов В.М., Кочнова З.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. № 2. С. 107.
34. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975.
35. Нессонова Г.Д., Гриневиц К.П. Применение кремнийорганических препаратов в текстильной промышленности. М.: Легкая индустрия, 1972.
36. Гриневиц К.П., Нессонова Г.Д., Гончарова И.П., Калимова Т.А. Применение силиконов в текстильной и легкой промышленности. М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1970. С. 99.
37. Андрианов К.А., Измайлов Б.А., Нессонова Г.Д., Хрисоскули Н.А. // Применение силиконов в текстильной и легкой промышленности. М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1970. С. 35.
38. Волкова Л.М. // Применение силиконов в текстильной и легкой промышленности. М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1970. С. 47.
39. Пащенко А.А., Воронков М.Г., Михайленко Л.А., Круглицкая В.Я., Лаская Е.А. Гидрофобизация. Киев: Наукова думка, 1973.
40. Воронков М.Г., Макарская В.М. Аппретирование текстильных материалов кремнийорганическими мономерами и олигомерами. Новосибирск: Наука, 1978.
41. Садова С.Ф., Журавлева Н.В. Современные методы заключительной отделки тканей. Уч. пособие. М.: МТИ, 1982.
42. Мельников Б.Н., Захарова Т.Д. Современные способы заключительной отделки тканей из целлюлозных волокон. М.: Легкая индустрия, 1975.



43. Справочник кожевника / Под ред. К.М. Зурабяна. М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1984.
44. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 619.
45. *Collins K.E., Bottoli C.B.G., Vigna C.R.M., Bachmann S., Albert K., Collins C.H.* // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1029. № 1–2. P. 43.
46. *Bottoli C.B.G., Silva C.R., Collins K.E.* // J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 2004. V. 27. № 3. P. 407.
47. *Лутфуллина Г.Г., Махоткина Л.Ю., Халилова А.А.* // Костюмология. 2019. Т. 4. № 1. С. 7.
48. *Николаенко Г.Р., Минлбаева М.Н.* // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2015. Т. 18. № 17. С. 165.
49. *Орлов Н.Ф., Андросова М.В., Введенский Н.В.* Кремнийорганические соединения в текстильной и легкой промышленности. М.: Легкая индустрия, 1966.
50. *Воронков М.Г., Шорохов Н.В.* Водоотталкивающие покрытия в строительстве. Л.: АН СССР, 1963.
51. *Лаская Е.А., Воронков М.Г.* Кремнийорганические водоотталкивающие покрытия в строительстве. Киев: Будивельник, 1968.
52. *Пащенко А.А.* Кремнийорганические покрытия холодного отверждения. Киев: Вища школа, 1972.
53. *Нессонова Г.Д., Гриневич К.П., Журавлева Н.В., Белякова З.В.* Применение силиконов в текстильной и легкой промышленности. М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1970. С. 104.
54. *Семянников В.А., Голиков И.В., Индейкин Е.А.* // Текстильная химия. 1993. № 2. С. 109.
55. *Бондарчук М.М., Аниськова В.А., Федорова Н.Е.* // Изв. вузов. Технология текстильной пром-сти. 2021. № 5. С. 122.
56. *Низяева Л.А., Эфрос Р.Д.* // Новое в переработке химических волокон. М.: ВНИИПХВ, 1978. С. 112.
57. *Низяева Л.А., Головченко Л.Д.* Текстильная пром-сть. 1980. № 10. С. 52.
58. *Журавлева Н.В., Балашева Т.Д., Калимова Т.А.* // Тез. докл. Всерос. науч.-техн. конф. “Современные технологии текстильной промышленности” (Текстиль-95). М.: МГТА, 1995. С. 130.
59. *Зуйкова Е.С., Балашева Т.Д., Журавлева Н.В., Калимова Т.А., Булушев Б.В.* // Тез. докл. Всерос. науч.-техн. конф. “Повышение эффективности технологических процессов и оборудования в текстильной промышленности”. М.: МГТА, 1993. С. 55.
60. *Журавлева Н.В., Калимова Т.А., Балашова Т.Д., Копылов В.М., Школьник О.В.* // Изв. вузов. Технология текстильной пром-сти. 1994. № 2. С. 51.
61. *Вахрамеева Н.В., Максакова М.А.* // Сб. науч. тр. Междунар. симп. “Химия и применение фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений”. СПб., 1998. С. 249.
62. *Захарова С.В., Слободских Л.В.* // Сб. науч. тр. Междунар. симп. “Химия и применение фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений”. СПб., 1998. С. 281.
63. *Chruściel J.* // React. Funct. Polymers. 2020. V. 1.
64. *Кольцова Ю.А.* Дис. ... канд. техн. наук. М.: МГТУ, 2001.
65. *Журавлева Н.В., Кольцова Ю.А., Измайлов Б.А.* // Тез. докл. Всерос. науч.-техн. конф. “Современные технологии и оборудование текстильной промышленности” (Текстиль-98). М.: МГТА, 1998. С. 192.
66. *Кольцова Ю.А., Булушева Н.Е., Журавлева Н.В., Измайлов Б.А.* // Тез. докл. Всерос. науч.-техн. конф. “Современные технологии и оборудование текстильной промышленности” (Текстиль-99). М.: МГТА, 2000. С. 98.
67. *Кольцова Ю.А., Журавлева Н.В., Булушева Н.Е.* // Тез. докл. науч.-технической конф. МГТУ. М.: МГТУ, 2001. С. 82.
68. *Булушева Н.Е., Журавлева Н.В., Измайлов Б.А., Кольцова Ю.А.* // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. “Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности” (Прогресс-2001). Иваново, 2001. С. 122.
69. *Неделькин В.И., Волков А.Н., Измайлов Б.А., Комиссаров С.А.* // Пласт. массы. 1999. № 1. С. 10.
70. *Неделькин В.И., Силкина Т.А., Измайлов Б.А., Савин Е.Д., Зачернюк Б.А., Родловская Е.Н.* // Тез. докл. Всерос. конф. “Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение”. Москва, 2000. С. 74.
71. *Измайлов Б.А., Неделькин А.В., Астапов Б.А., Родловская Е.Н.* // Изв. вузов. Технология текстильной пром-сти. 2006. № 6. С. 71.
72. *Измайлов Б.А., Неделькин А.В., Астапов Б.А., Ямбулатова О.В.* // Изв. вузов. Технология текстильной пром-сти. 2009. № 2. С. 43.
73. *Измайлов Б.А., Неделькин А.В., Ямбулатова О.В.* // Изв. вузов. Технология текстильной пром-сти. 2009. № 6. С. 48.
74. *Izmailov B.A., Nedel'kin A.V., Rodlovskaya E.N., Zachernyuk B.A., Nedel'kin V.I.* // Fibre Chem. 2012. V. 43. № 3. P. 433.
75. *Неделькин А.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГТУ, 2009.
76. *De Givenchy E., Amigoni S., Martin C., Andrada G., Caillier L., Geribaldi S., Guittard F.* // Langmuir. 2009. V. 25. P. 6448.
77. *Owen M.J.* // Polym. Prepr. 2006. V. 47. № 2. P. 1125.
78. *Евсюкова Н.В., Полухина Л.М., Мышковский А.М., Серенко О.А., Музафаров А.М.* // Швейная пром-сть. 2008. № 3. С. 33.
79. *Евсюкова Н.В., Воробьева И.В., Полухина Л.М., Есина Г.Ф., Мышковский А.М., Серенко О.А., Музафаров А.М.* // Дизайн и технологии. 2009. № 11 (53). С. 68.
80. *Низамова З.К., Островский Ю.К., Полухина Л.М., Серенко О.А.* // Дизайн и технологии. 2012. № 29 (71). С. 62.
81. *Солдатов М.А., Шереметьева Н.А., Калинина А.А., Демченко Н.В., Серенко О.А., Музафаров А.М.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2014. № 1. С. 267.
82. *Музафаров А.М., Солдатов М.А., Калинина А.А., Шереметьева Н.А., Демченко Н.В., Серенко О.А.* Пат. 2565671 Россия. 2015.
83. *Gallyatov M.O., Nikitin L.N., Nikolaev A.Yu., Obraztsov A.N., Bouzniek V.M., Khokhlov A.R.* // Colloid J. 2007. V. 69. № 4. P. 411.

84. *Evsyukova N.V., Myshkovskii A.M., Polukhina L.M., Serenko O.A., Nikitin L.N., Muzafarov A.M.* // *Fibre Chem.* 2009. V. 41. № 1. P. 46.
85. *Евсюкова Н.В., Мышковский А.М., Оболонкова Е.С., Серенко О.А., Полухина Л.М., Никитин Л.Н., Музафаров А.М.* // *Дизайн и технологии.* 2010. № 17 (55). С. 82.
86. *Леденева И.Н., Евсюкова Н.В., Полухина Л.М., Серенко О.А., Мышковский А.М., Музафаров А.М., Никитин Л.Н.* // *Дизайн и технологии.* 2011. № 21 (63). С. 41.
87. *Mohamed A.L., Er-Rafik M., Moller M.* // *Carbohydr. Polym.* 2013. V. 98. P. 1095.
88. *Pigaleva M.A., Elmanovich I.V., Temnikov M.N., Galuyatov M.O., Muzafarov A.M.* // *Polymer Science B.* 2016. V. 58. № 3. P. 235.
89. *Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Ерзунов К.А., Холодков И.В.* // *Вестн. Санкт-Петербургского гос. ун-та технологии и дизайна. Сер. 1: Естественные и технические науки.* 2019. № 3. С. 34.
90. *Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю.* // *Химия высоких энергий.* 2020. Т. 54. № 2. С. 135.
91. Новое в области физической модификации химических волокон, создание перспективного ассортимента тканей. Сб. науч. тр. ВНИИПХВ / Под ред. И.А. Дмитриевой. М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1979. С. 86.
92. *Конторов А.М.* // *Бутлеровские сообщения.* 2020. Т. 62. № 5. С. 78.
93. *Конторов А.М., Глуценко А.Ю.* // *Бутлеровские сообщения,* 2021. Т. 68. № 12. С. 32.
94. *Конторов А.М., Глуценко А.Ю.* // *Бутлеровские сообщения,* 2021. Т. 68. № 12. С. 43.
95. *Конторов А.М., Глуценко А.Ю.* // *Бутлеровские сообщения.* 2022. Т. 71. № 9. С. 134.
96. *Андреанов К.А., Емельянов В.Н.* // *Успехи химии.* 1977. Т. 46. № 11. С. 2066.
97. *Жданов А.А., Измайлов Б.А., Мякушев В.Д., Соболевский М.В., Соболевская Л.В., Добровинская Е.Л.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1981. № 8. С. 1861.
98. *Котрелев Г.В., Жданова Е.А.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1981. Т. 23. № 4. С. 289.
99. *Зачернюк А.Б., Жданов А.А., Шкловер В.Е.* // *Журн. общ. химии.* 1987. Т. 57. № 3. С. 562.
100. *Зачернюк А.Б., Овчинников Ю.Э., Стручков Ю.Т., Шкловер В.Е., Исаев В.Б.* // *Металлоорг. химия.* 1989. Т. 1. № 5. С. 121.
101. *Igonin V.A., Scklover V.E., Struchkov Yu.T., Zachernyuk A.B., Isaev V.B.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1989. № 574. С. 119.
102. *Зачернюк А.Б., Исаев В.Б., Лаврухин Б.Д., Жданов А.А.* // *Журн. общ. химии.* 1990. Т. 60. № 9. С. 2107.
103. *Копылов В.М.* // *Тез. докл. X Всерос. конф. "Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение"* / Москва, 2005, П9.
104. *Зачернюк А.Б., Зачернюк Б.А., Соловьева Е.Н., Неделькин В.И., Корнеева Л.А., Безрядин С.Г.* // *Бутлеровские сообщения.* 2020. Т. 62. № 4. С. 19.

УДК 541.64:547(128'1+244)

## МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕНИЛБОРОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОМ И ГИДРОКСИ(ФЕНИЛ)СИЛОКСАНОВЫМ ОЛИГОМЕРОМ

© 2023 г. В. В. Либанов<sup>а,\*</sup>, А. А. Капустина<sup>а</sup>, Н. П. Шапкин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Дальневосточный федеральный университет Институт наукоемких технологий и передовых материалов 690950 Владивосток, о-в Русский, пос. Аякс, 10, кампус ДВФУ, Россия

\*e-mail: libanov.vv@dvfu.ru

Поступила в редакцию 13.03.2023 г.

После доработки 05.07.2023 г.

Принята к публикации 19.07.2023 г.

Исследовано взаимодействие фенилбороновой кислоты с полифенилсилоксаном и гидрокси(фенил)силоксановым олигомером. Впервые фенилбороновая кислота использована в качестве исходного материала для получения полиборфенилсилоксанов в условиях механохимической активации. Установлено, что в результате активации основными побочными процессами являются отрыв фенильного заместителя от атома бора, образование дифенила и тримеризация фенилборной кислоты. Поскольку соединения бора (в том числе фенилбороновая кислота) обладают биологической активностью, их введение в полимерную цепь позволит получать материалы с полезными свойствами. Например, борсодержащие полимеры можно использовать в качестве покрытий для защиты от насекомых-переносчиков различных заболеваний. Работа носит фундаментальный характер и способствует пониманию и осмыслению механизмов механохимической модификации кремнийорганических полимеров.

DOI: 10.31857/S2308114723700383, EDN: GCBWRO

### ВВЕДЕНИЕ

Кремнийорганические высокомолекулярные соединения, а также органосилоксаны, содержащие в своем составе гетероатомы, обладают рядом важнейших свойств. Большинство из них являются инертными по отношению к различным материалам и сохраняют работоспособность в широком диапазоне температуры.

Интерес и практическую значимость представляют борорганические силиоксаны, повышающие огнестойкость и улучшающие механические и гидрофобные качества материалов, которые используют в виде теплопроводного композита [1–3]. Включение же органических производных бора в полимерную цепь придает им антибактериальные свойства. Модификация материалов фенилбороновой кислотой и ее производными находит применение при разработке препаратов против раковых опухолей, иммуносенсоров, синтезе материалов, обладающих бактерицидными свойствами [4–6]. На основе арилбороновых кислот создаются эффективные иммуногели, сенсоры глюкозы и самовосстанавливающиеся гидрогели с антибактериальными свойствами [7–10].

Фенилбороновую кислоту используют не только в медицине и микробиологии, но и при

получении высокоэффективных нанокомпозитов с улучшенными пожаробезопасными и механическими свойствами, высокоэффективных термореактивных полимеров, устройств тканевых суперконденсаторов [11–13].

Основные методы “растворных” синтезов элементоорганосилоксанов широко изучены с середины XX века и описаны в работах К.А. Андрианова, А.А. Жданова, М.Г. Воронкова, М.М. Левицкого, В.В. Коршака. Твердофазные же методы синтеза элементоорганосилоксанов появились значительно позже.

Так как энергии механических воздействий на полимерные материалы достаточно для разрыва химических связей в макромолекулах, то возможно образование различных процессов: разрыва внутри- и межмолекулярных связей, разупорядочения структуры, конформационных переходов, свободных радикалов и их рекомбинация, реакции окисления и гидролиза и других (см., например, работы 14–17). Механохимическая активация применяется, в том числе, для направленного изменения свойств полимеров, получения новых полимерных материалов, для восстановления пространственных структур и т.д. Ранее в условиях механохимической активации нами были по-

лучены различные полиэлементоорганосилоксаны, содержащие в цепи атомы магния, алюминия, бора, олова, молибдена и вольфрама.

В настоящей работе впервые изучено взаимодействие фенилбороновой кислоты с полифенилсилсесквиоксаном (ПФССО) и гидроксифенил(фенил)силоксановым олигомером (ГФС) в условиях механохимической активации.

Цель данной работы – введение фрагментов фенилбороновой кислоты в полимерную силсесквиоксановую цепь.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Исходные вещества*

Фенилтрихлорсилан перегоняли при температуре 201–202°C. Коммерческие реактивы и растворители (диэтиловый эфир, толуол, бромбензол, эфират трехфтористого бора) очищали по стандартной методике, физические константы совпадали с литературными данными [18].

### *Синтез фенилбороновой кислоты*

К эфирному раствору свежеприготовленного фенилмагнийбромида (0.5 моля из 79 г бромбензола и 12 г магния в 200 мл диэтилового эфира) прибавляли при перемешивании по каплям 50.74 мл свежеперегнанного эфирата трехфтористого бора. Эфир упаривали, осадок кипятили с 20 мл воды в течение 1 ч на водяной бане при 100°C, затем охлаждали до комнатной температуры и снова добавляли эфир, после чего реакционную смесь гидролизвали 30%-ным раствором соляной кислоты. Органический слой отделяли и сушили над хлоридом кальция. Через 24 ч отделяли осушитель и отгоняли эфир. Сухой остаток перекристаллизовывали из воды. Выход фенилбороновой кислоты составил 42%;  $T_{пл} = 214–216^\circ\text{C}$  (216°C по лит. данным [19]):

Для соединения $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$	C	B	[OH <sup>-</sup> ]
найдено, %:	58.3	8.7	28.1
вычислено, %:	59.1	8.9	27.9

### *Синтез полифенилсилсесквиоксана*

ПФССО синтезировали по описанной ранее методике [20]. В результате получили смешанный продукт с преимущественно лестничной структурой с выходом 87.3%;  $M_n = 10958$ ,  $D = 1.8$ :

Для соединения $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5} \cdot 0.12\text{H}_2\text{O}]_n$	Si	C	[OH <sup>-</sup> ]
найдено, %:	21.3	54.9	1.6
вычислено, %:	21.3	54.9	1.6

### *Синтез гидроксифенил(фенил)силоксанового олигомера*

В колбу, снабженную водяной рубашкой, сливным клапаном, мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещали 60 мл воды и 10 мл толуола. Из капельной воронки при интенсивном перемешивании добавляли раствор 15 мл фенилтрихлорсилана в 40 мл толуола в течение 20–40 мин, поддерживая температуру реакционной смеси в пределах 15–30°C. Реакционную смесь дополнительно перемешивали в течение 20 мин и давали отстояться до ее расслоения. Нижний слой сливали, а верхний промывали водой (порциями по 50–70 мл) при интенсивном перемешивании. Из раствора отгоняли толуол и сушили в вакуумной печи при 75°C. Полученный олигомер гидроксифенил(фенил)силоксана представлял собой белое аморфное порошкообразное вещество, размягчающееся при температуре выше 200–250°C;  $M = 690$ :

Для соединения $\{(\text{PhSiO}_{1.5})[\text{PhSiO}(\text{OH})]_3[\text{PhSiO}_{0.5}(\text{OH})_2]\}$	Si	C	[OH <sup>-</sup> ]
найдено, %:	20.2	52.1	12.3
вычислено, %:	20.3	52.1	12.3

### *Взаимодействие ПФССО и ГФС с фенилбороновой кислотой в условиях механохимической активации (синтез 1 и 2)*

Синтез 1 и 2 осуществляли в планетарной шаровой мельнице “Pulverisette 6” (“FRITTSCH”). В качестве активирующей насадки использовали шары из нержавеющей стали диаметром 0.8 см и массой 4.05 г каждый. Соотношение массы насадки к массе полезной загрузки составляло 1.8. Механохимическую активацию выполняли при частоте 600 оборотов в минуту (10 Гц) в течение 3 мин. Исходное соотношение Si : B = 1 : 1. Методы разделения на фракции и элементный состав фракций приведены в разделе “Результаты и их обсуждение”.

Кремний определяли весовым методом [21], а бор титриметрически в фильтрате, оставшемся после анализа на кремний [22]. Элементный анализ на углерод осуществляли на анализаторе углерода, водорода и азота “Flash EA 1112CHN/MAS200” (“ThermoFinnigan MAT GmbH”, США). Гидроксильные группы устанавливали титрованием по методу Фишера (использовали реактивы Фишера № 1 и 2 квалификации ч.д.а. производства ООО “Уральский завод промышленной химии”, Россия).

Гельпроникающую хроматографию проводили на колонке длиной 980 мм и диаметром 12 мм, заполненной сополимером полистирола и 4% дивинилбензола. Диаметр зерен 0.08–1.0 мм. Элюентом служил толуол, скорость потока составляла 1 мл/мин. Величина навески ~0.2 г. Детектирование вели весовым методом по содержанию сухого остатка во фракциях. Навеску вещества растворяли в 2 мл толуола и пропускали через колонку.

Фракции раствора собирали по 3 мл, растворитель удаляли в сушильном шкафу. Колонку предварительно калибровали веществами с различной молекулярной массой: полидиметилсилоксан  $\text{H}[\text{Me}_2\text{SiO}]_{30}\text{OH}$  ( $M = 2238$ ), октафенилциклотетрасилоксан  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_4$  ( $M = 792$ ), гексафенилциклотрисилоксан  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_3$  ( $M = 594$ ), бензойная кислота ( $M = 122$ ).

ИК-спектры записывали на ИК-фурье-спектрометре “Spectrum BX 400” (“Perkin Elmer”, США) в бромиде калия. Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре “Bruker AXS D8 Advance” (“Bruker”, Германия). Геометрия обзора Брега–Брентано, монохроматор,  $\text{FeK}_\alpha$ -излучение, длина волны 0.19373. Спектры ЯМР снимали на спектрометре высокого разрешения “Avance II 400 МГц” (“Bruker”, Германия) на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  и  $^{29}\text{Si}$  при разных рабочих частотах. В качестве растворителя использовали дейтерированный хлороформ. Газовую хроматографию проводили на приборе “Agilent 6890” (“Agilent Technologies”, США) с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором 5975В.

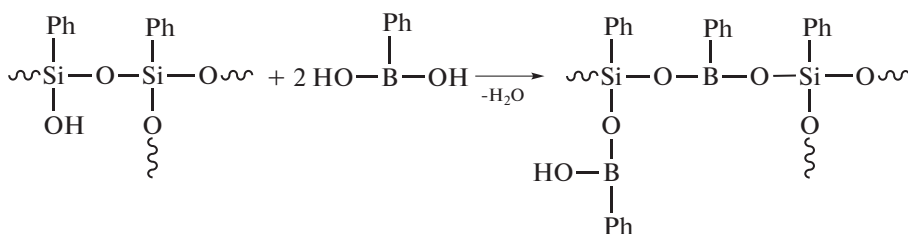


Схема 1.

По завершении активации реакционная смесь растворялась в толуоле без нагревания. Нерастворимая фракция, которая представляла собой кристаллический порошок светло-коричневого цвета, дополнительно обрабатывалась этиловым спиртом для выделения непрореагировавшей фенолбороновой кислоты. После отгонки толуола из растворимой фракции было выделено вещество светло-коричневого цвета (фракция **1**,  $m = 4.30$  г). Перекристаллизацией из воды нерастворимой фракции получена фракция **3**, которая по данным элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа представляла собой борную кислоту ( $m = 0.35$  г; найдено/вычислено, %: В 13.3/13.5).

Рентгенофазовым анализом установлено, что фракция **2** – это смесь, состоящая из трифенилбороксина и непрореагировавшей фенолбороновой кислоты. Кроме того, хромато-масс-спектрометрическим анализом выявлено наличие в составе нерастворимой фракции дифенила ( $[\text{M}+\text{H}]^+ = 155.085$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в работе [20] на примере механохимического взаимодействия ПФССО с борной кислотой было показано, что оптимальное время активации составляет 3 мин. Также установлено, что в условиях механохимической активации полиборфенилсилоксаны с заданным соотношением Si : В образуются при исходном соотношении ПФССО и борной кислоты 2 : 1. В данной работе была уменьшена функциональность борсодержащего соединения при использовании двухфункциональной фенолбороновой кислоты.

Предполагалось, что взаимодействие ПФССО с фенолбороновой кислотой классически протекает с разрывом силоксановой связи и возможными конденсационными процессами, связанными с взаимодействием свободных силанольных групп кремнийорганического полимера и кислотными группами борорганического производного:

Фракция **1** синтеза **1** по данным элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии (рис. 1 и 2) представляет собой высокомолекулярный продукт ( $M \sim 2.3 \times 10^3$ ) с соотношением Si : В, отличным от заданного и равным 1.7 : 1 (табл. 1).

Спектр ЯМР  $^{11}\text{B}$  содержит сигнал при 28.4 м.д., характеризующий химический сдвиг атома бора во фрагменте  $\text{PhB}(\text{O}^-)_2$ , и сигнал при 19.7 м.д., характеризующий химический сдвиг атома бора во фрагменте  $\text{B}(\text{O}^-)_3$ . Оба сигнала присущи трехординатному бору, поскольку проявляются в “положительной” области спектра. Близкие по величине сигналы в спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$  при  $-70$  (менее интенсивный сигнал) и  $-79$  м.д. (более интенсивный сигнал) свидетельствуют о наличии в соединении как двухфункциональных атомов кремния  $\text{PhSi}(\text{OH})(\text{O}^-)_2$ , так и трехфункциональных  $\text{PhSi}(\text{O}^-)_3$ .

Согласно данным элементного анализа, ИК-, ЯМР-спектроскопии и ГПХ можно сделать вы-

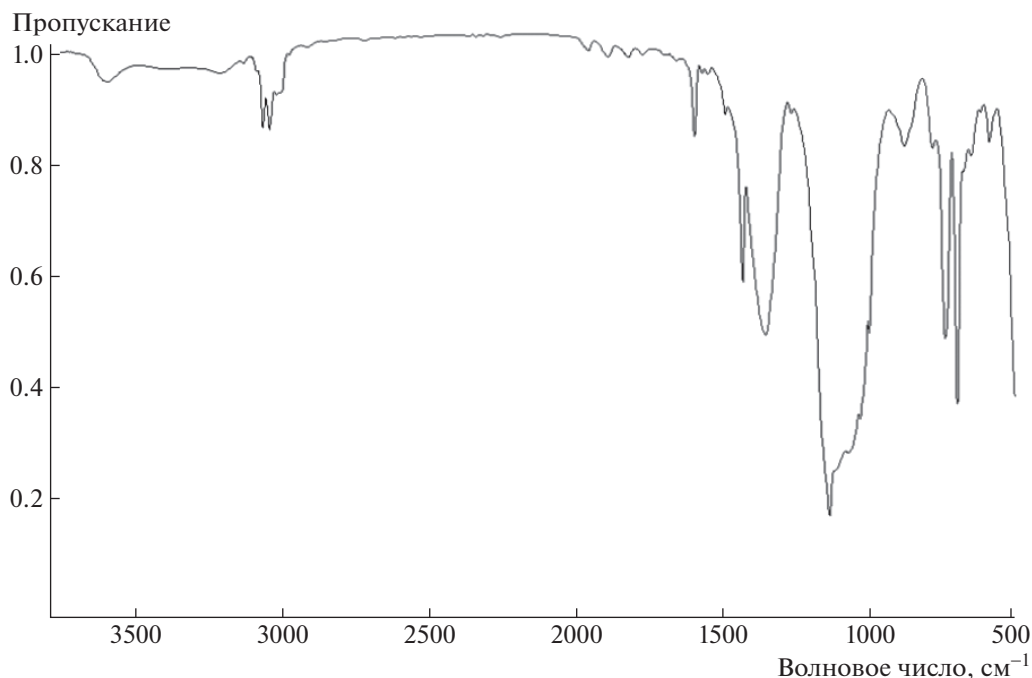


Рис. 1. ИК-спектр фракции 1 синтеза I.

вод, что фракция 1 – высокомолекулярное соединение, содержащее силоксановые (I, II), борсилоксановые (III, V) и бороксановые (IV) связи:

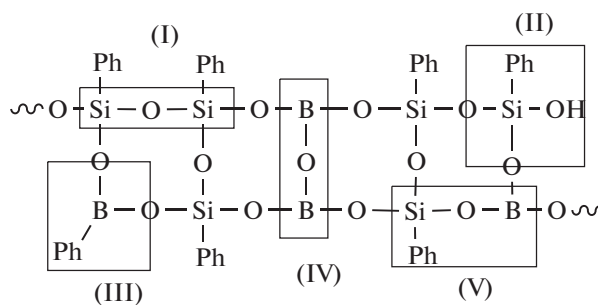


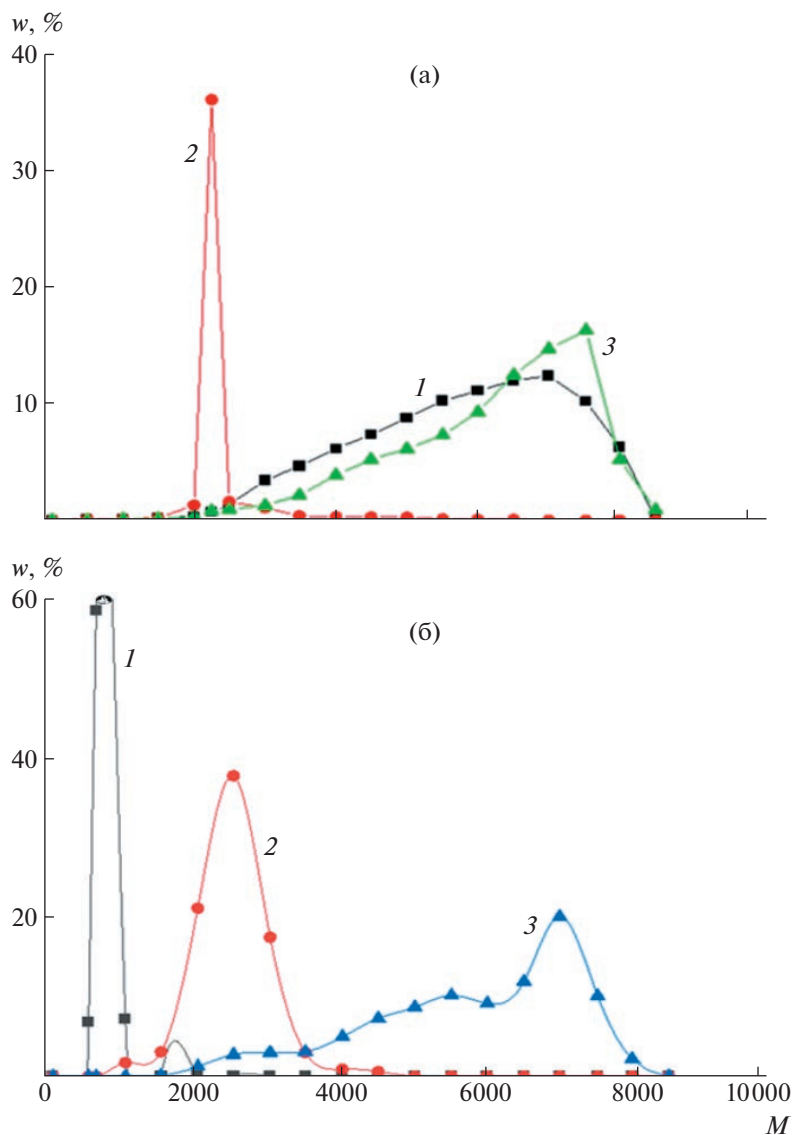
Схема 2.

Поскольку в структуре полученного соединения имелись активные силанольные группы, а относительная молекулярная масса составляла  $2.3 \times 10^3$  (рис. 2а, кривая 2), то соединение I было нагрето до  $140^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха. По данным ГПХ (кривая 3) соединение имело относительную молекулярную массу более  $7.0 \times 10^3$  (предел делимости колонки). Содержание терминальных силанольных групп уменьшилось с 1 до 0.15%, что также свидетельствует о протекании процессов конденсации при нагревании. Кроме того, молекулярно-массовое распределение образующегося полимера указывает на увеличение степени полидисперсности и образование неоднородных по молекулярной массе продуктов.

Таблица 1. Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии фракции 1 синтеза I

Найдено/вычислено*, %					ИК-спектроскопия, $\text{cm}^{-1}$
B	Si	C	OH <sup>-</sup>	Si/B	
3.5/3.5	15.4/15.4	56.1/55.3	1.0/1.1	1.7/1.7	3600, 3200 и 879 (колебания связей связанных и свободных силанольных групп [23]); 1028–1070 (антисимметричные колебания силоксановой связи); 490 (деформационные колебания связи Si–O); 3074, 3051, 3010, 1597, 1490, 1431, 1134, 738, 696 (колебания связей во фрагментах B–Ph и Si–Ph (Si–C, B–C, C=C, C–H) [24, 25]); 1352 (колебания борсилоксановой связи [26]); 1380 (колебания бороксановой связи [26])

\*Для соединения  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{1.5}(\text{PhSi}(\text{OH})\text{O})_{0.2}(\text{BO}_{1.5})_{0.8}(\text{PhBO})_{0.2} \cdot 0.4\text{PhMe}]_n$ .



**Рис. 2.** Молекулярно-массовые распределения: а – ПФССО (1) и б – ГФС (1) фракции 1 до (2) и после нагревания (конденсации) (3).

В синтезе 2 в качестве исходного кремнийорганического соединения использован гидрокси(фенил)силоксановый олигомер. Ожидалось, что выбор фенилсилоксанового преполимера с высоким содержанием гидроксильных групп приведет только к реакции поликонденсации силанольных групп с гидроксо-группами фенилбороновой кислоты. Кроме того, предполагалось, что выделяющаяся в результате конденсации вода создаст “мягкие” условия для протекания механохимической реакции и предотвратит отрыв фенильного заместителя от атома бора.

Как и в предыдущем синтезе, полученная после активации реакционная смесь растворялась в толуоле без нагревания. Нерастворимая фракция

дополнительно обрабатывалась этиловым спиртом. Наличие борной кислоты в нерастворимой фракции установлено по результатам элементного и рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопии. Следует отметить, что полученная борная кислота имеет слоистую структуру в виде сассолина ( $a = 7.03900$ ,  $b = 7.05300$ ,  $c = 6.57800$ ,  $\alpha = 92.58$ ,  $\beta = 101.17$ ,  $\gamma = 119.83$ ,  $z = 4$ ). Помимо борной кислоты хромато-масс-спектрометрическим анализом в нерастворимой фракции определено содержание дифенила.

По данным элементного анализа (табл. 2) соотношение Si : В в растворимой фракции отличается от заданного и составляет 2 : 1. Кроме того, полученный полимер содержит удвоенное коли-

**Таблица 2.** Данные элементного анализа, ИК-спектроскопии и продуктов синтеза 2 фракции 1

Масса, г	Найдено / вычислено*, %					ИК-спектроскопия, см <sup>-1</sup>
	B	Si	C	OH <sup>-</sup>	Si/B	
1.74	3.0/2.9	15.9/15.9	57.9/57.1	3.2/3.2	2.0/2.0	3600 и 877 (колебания связей связанных и свободных силанольных групп [23]); 3400 и 1602 (колебания связей в молекуле воды); 1026–1087 (антисимметричные колебания силоксановой связи); 491 (деформационные колебания связи Si–O); 3076, 3051, 3026, 1597, 1494, 1442, 1134, 738, 696 (колебания связей во фрагментах B–Ph и Si–Ph (Si–C, B–C, C=C, C–H) [24, 25]); 1348, 1309 (очень интенсивные колебания, относящиеся к колебаниям борсилоксановой связи [26])

Примечание. Выход продукта составил для B – 48.24%, для Si – 98.75%.

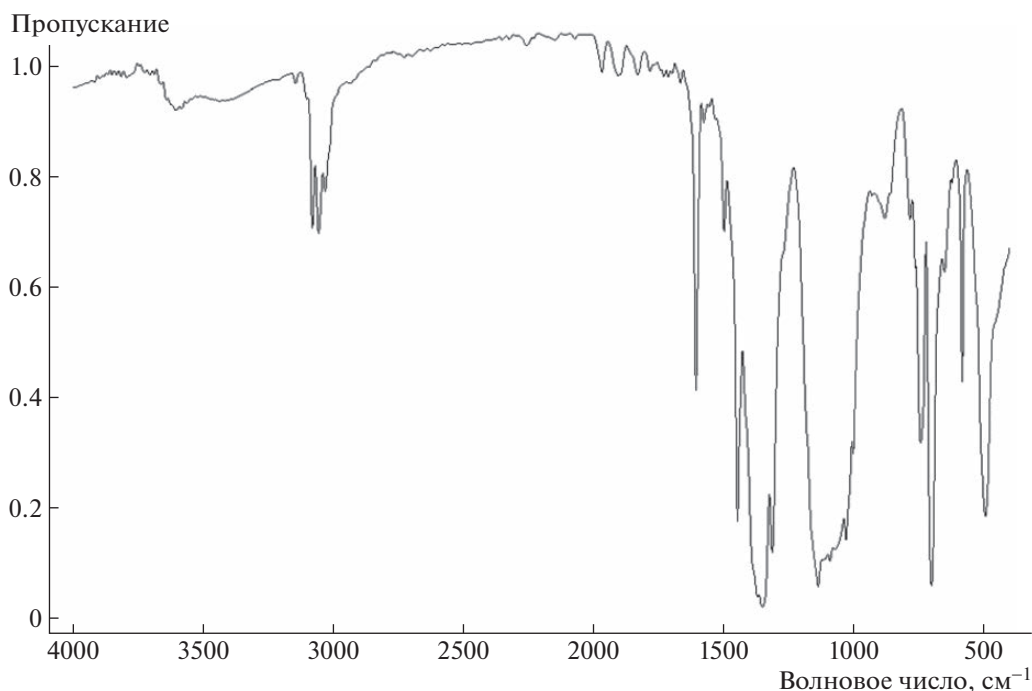
\*Для соединения (PhSiO<sub>1.5</sub>)<sub>9</sub>(PhSi(OH)O)<sub>6</sub>(PhBO)<sub>6</sub>(BO<sub>1.5</sub>).

чество гидроксильных групп по сравнению с исходным ГФС. По данным ГПХ (рис. 2б, кривая 2) относительная молекулярная масса составляет приблизительно  $2.5 \times 10^3$ .

Спектр ЯМР <sup>11</sup>B содержит интенсивный сигнал при 29.63 м.д., что соответствует химическому сдвигу атома бора во фрагменте PhB(O<sup>-</sup>)<sub>2</sub>. Сигнал в области 19 м.д., характерный для химического сдвига атома бора во фрагменте B(O<sup>-</sup>)<sub>3</sub>, практически не проявляется. Близкие по величине

сигналы в спектроскопии ЯМР <sup>29</sup>Si при –70 (менее интенсивный сигнал) и –79 м.д. (более интенсивный сигнал) свидетельствуют о наличии как фрагментов PhSi(OH)(O<sup>-</sup>)<sub>2</sub>, так и PhSi(O<sup>-</sup>)<sub>3</sub>.

Таким образом, в отличие от синтеза 1, взаимодействие ГФС с фенилбороновой кислотой привело к получению полимера с сохраненными фенильными группами при атоме бора. На ИК-спектре (рис. 3) отсутствуют полосы поглощения, характерные для колебаний бороксановых свя-

**Рис. 3.** ИК-спектр фракции 1 синтеза 2.



зей. На основании данных элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии можно сделать вывод, что высокомолекулярная фракция синтеза 2 содержит следующие структурные единицы:

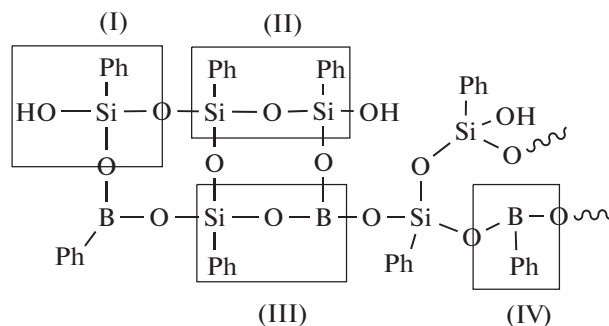


Схема 3.

Поскольку в соединении имеется достаточно большое количество конденсирующихся силанольных групп, то нагревалось оно до 140°C в течение 1 ч. В результате было получено желтоватое стеклообразное аморфное соединение со средней относительной молекулярной массой более  $7.0 \times 10^3$  (предел делимости колонки) и широкой кривой молекулярно-массового распределения (рис. 26, кривая 3). Содержание концевых силанольных групп уменьшилось с 3.2 до 0.7%, что также свидетельствует о протекании процессов конденсации при нагревании.

В результате проведенной работы установлено, что взаимодействие фенолбороновой кислоты с фенилсилоксанами, имеющими силанольные группы разной активности, протекает как с сохранением фенильного заместителя у атома бора, так и с его отрывом. Увеличение содержания силанольных групп приводит к их конденсации с фенолбороновой кислотой, вследствие чего происходит выделение воды, обеспечивающей более мягкие условия активации. Наличие образующейся воды в синтезе 2 подтверждается также появлением полос поглощения в области 3400 и 1602  $\text{см}^{-1}$ . Данный вывод согласуется с работами Е.Г. Аввакумова, которые он проводил для неорганических систем (“мягкий механохимический синтез”) [27]. Кроме того, выделяющаяся в процессе нейтрализации вода может быть дополнительным источником ускорения реакции с возможным созданием условий для протекания гидротермальных процессов [28]. Мягкие условия синтеза приводят к тому, что в процессе активации гидроксид(фенил)силоксанового олигомера с фенолбороновой кислотой происходит образование высокомолекулярных соединений с практически сохраненными фенильными заместителями у атомов бора.

Установлено, что при механохимической активации исходных реагентов средняя молекулярная масса образующихся продуктов колеблется в

пределах  $(2.0-2.5) \times 10^3$ , что свидетельствует об описанных ранее деструктивных эффектах механоактивации полимеров. В результате образуются так называемые “преполимеры”, способные к дальнейшей термической поликонденсации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Santiago A., Gonzalez J., Irwin J., Fernandez-Berridi M.J., Munoz M.E., Irusta L. // *Macromol. Symp. (Conf. Paper)*. 2012. V. 321–322. P. 150.
2. Im H., Kim J. // *J. Mater. Sci.* 2011. V. 46. P. 6571.
3. Kujawa J., Kujawski W., Koter S., Rozicka A., Cerneaux S., Persin M., Larbot A. // *Coll. Surf. A*. 2013. V. 420. P. 64.
4. Hao Y., Gao Y., Fan Y., Zhang C., Zhan M., Cao X., Shi X., Guo R. // *J. Nanobiotechnol.* 2022. V. 20. P. 43.
5. Hu J., Ding L., Chen J., Fu J., Zhu K., Guo Q., Huang X., Xiong Y. // *J. Nanobiotechnol.* 2022. V. 20. P. 21.
6. Liu B., Li J., Zhang Z., Roland J.D., Lee B.P. // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 441. № 135808.
7. Kim S., Lee J., Im S., Kim W. // *J. Controll. Release*. 2022. V. 345. P. 138.
8. Liu N., Xiang X., Sun M., Li P., Qin H., Liu H., Zhou Y., Wang L., Wu L., Zhu J. // *Biosens. Bioelectron. X*. 2022. V. 10. № 100110.
9. Zhang P., Zhu J., Zhao B., Xu S., Wang L., Luo X. // *Chin. J. Anal. Chem.* 2022. V. 50. № 100054.
10. Zeng Y., Li Y., Liu G., Wei Y., Wu Y., Tao L. // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020. V. 2. P. 404.
11. Zhou Y., Chu F., Yang W., Qiu S., Hu Y. // *Composites. B*. 2022. V. 238. № 109886.
12. Hsu C., Hwang P. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2022. V. 139. № 52135.
13. Bugday N., Altin S., Bulut F., Altin E., Yaşar S. // *Int. J. Energy Res.* 2022. V. 46. P. 7732.
14. Стрелецкий А.Н., Дубинская А.М. // *Высокомолек. соед. А*. 1988. Т. 30. № 7. С. 1442.
15. Дубинская А.М., Стрелецкий А.Н. // *Высокомолек. соед. А*. 1982. Т. 24. № 9. С. 1924.
16. Варенцов Е.А., Хрусталева Ю.А. // *Успехи химии*. 1995. Т. 64. № 8. С. 834.
17. Дубинская А.М. // *Успехи химии*. 1999. Т. 68. № 8. С. 708.
18. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений / Под общ. ред. Н.А. Скворцова. СПб.: Мир и семья, 2002.
19. Lappert M.F. // *Chem. Rev.* 1956. V. 56. P. 959.
20. Libanov V.V., Kapustina A.A., Shapkin N.P. // *Polymer Science B*. 2022. V. 64. № 2. P. 117.
21. Крешков А.П. Руководство по анализу кремнийорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1962.
22. Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора (Сер. “Аналитическая химия элементов”). М.: Наука, 1964.
23. Chukin G.D., Ignat'eva L.A. // *J. Appl. Spectrosc.* 1968. V. 8. P. 527.
24. Smith A.L. // *Spectrochim. Acta*. 1960. V. 16. P. 87.
25. Smith A.L. *Analysis of Silicones*. New York: Wiley, 1974.
26. Вилюков В.В., Киреев В.В., Эрян М.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1995. Т. 37. № 4. С. 576.
27. Косова Н.В., Девяткина Е.Г., Аввакумов Е.Г. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1998. Т. 6. С. 125.
28. Boldyrev V.V. // *Powder Technol.* 2002. V. 122. P. 247.

УДК 541.64:547.128<sup>1</sup>

## СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ОРГАНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИЛЕСЕСКВИОКСАНОВ

© 2023 г. Н. С. Бредов<sup>а,\*</sup>, В. В. Киреев<sup>а</sup>, В. А. Поляков<sup>а</sup>, И. Б. Сокольская<sup>б</sup>, А. С. Есин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

<sup>б</sup>Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений  
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38, Россия

\*e-mail: koljabs@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.03.2023 г.

После доработки 26.07.2023 г.

Принята к публикации 09.08.2023 г.

Рассмотрены современные исследования в области синтеза органофункциональных олигосилсесквиоксанов. Показаны взаимосвязи состава и строения олигомерных органофункциональных оксидов кремния с условиями их образования при гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации органофункциональных оксидов кремния, содержащих в соединенных с атомами кремния органических радикалах различные функциональные группы – метакриловые, аминопропильные, карбоксильные, циклофосфазеновые и другие. Проведен сравнительный анализ подходов к синтезу органофункциональных не полностью конденсированных олигосилсесквиоксанов.

DOI: 10.31857/S2308114723700358, EDN: YEFWCF

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования олигосилсесквиоксанов (ОССО) в значительной степени направлены на синтез полностью конденсированных ОССО, в частности со структурами  $[\text{RSiO}_{1.5}]_8$ ,  $[\text{RSiO}_{1.5}]_{10}$  и другими, где R – органический радикал [1–6]. Олигосилсесквиоксаны весьма привлекательны с точки зрения их применения в качестве наноуполннителей, так как обладают высокой оптической прозрачностью, термической стабильностью, огнестойкостью и прочими ценными свойствами [7]. Последние определяются в большей степени химической структурой неорганического ядра, а также возможностью варьирования природы и числа функциональных групп в связанных с атомами кремния органических радикалах [8].

Полностью конденсированные ОССО посредством химического связывания с участием функциональных групп могут быть с успехом использованы для модификации ненасыщенных полиэфиров, полиамидов, полиуретанов, полиметакрилатов, полиакрилатов натрия, бутадienstирольных сополимеров, эпоксидных смол и углеродных волокон [9–19]. В молекулах ОССО функциональными группами в связанных с атомами кремния органических радикалах наиболее часто выступают метакриловые [20], аминопропильные [9, 14], *n*-аминофенильные [11], мономалеамидные [18], меркаптопропильные [21],

эпоксидные [17], а нефункциональными заместителями служат метильные [12], фенильные [22, 23], изобутильные [10, 12] и циклопентильные группы [22]. Ряд исследователей отмечает высокую степень кристалличности полностью конденсированных ОССО за счет симметричности их структуры, которая способствует их агрегированию в полимерной матрице и хрупкости конечного материала [24].

В связи с этим, вызывают интерес не полностью конденсированные ОССО с остаточными силанольными группами. Такие ОССО могут быть использованы как компоненты эмульсий для придания гидрофобности, как добавки при переработке полиэфирэфиркетон и полифениленсульфидов [20, 23], а также при получении оптически прозрачных композитных пленок [25]. Не полностью конденсированные ОССО целесообразно применять для модификации отверждаемых композиций, наполненных силикатными частицами или стекловолокном. При взаимодействии силанольных групп в не полностью конденсированных ОССО с силанольными группами на поверхности частиц наполнителя происходит химическое связывание полимерной матрицы и наполнителя с образованием силоксановых связей, приводящих к значительному повышению физико-механических характеристик композита.

Широко изучают влияние ОССО на свойства стоматологических материалов, интерес к которым сохраняется на стабильно высоком уровне [26–30]. Так, авторы работы [30] для получения стоматологического композита с пониженными показателями полимеризационной усадки использовали монофункциональный метакрилат-содержащий ОССО, однако механические свойства оказались неудовлетворительными. В работах [26, 31] было показано, что механическую прочность композита можно существенно улучшить введением полифункциональных метакрилатсодержащих ОССО в состав пломбирочной композиции для отверждения. Добавки полифункциональных ОССО в связующее перед отверждением оказывают значительное влияние на степень сшивки образующихся трехмерных полимеров, в которых силсесквиоксанные фрагменты являются упрочняющими элементами полимерной матрицы.

Примечательным является факт улучшения физико-химических свойств при введении функциональных ОССО в полиэфирэфиркетоны, полифениленсульфид, полистирол и полиметилметакрилат без химического связывания с матрицей полимера [21–23]. В этих случаях ОССО играет роль нанонаполнителя, улучшающего совместимость композиции и термостойкость композита [12, 21, 22], или действующего как нуклеирующий агент, снижающий вязкость расплава при переработке полимеров [23].

Применение клеткоподобных силсесквиоксанных структур в качестве “строительных блоков” для получения пористых гибридных органико-неорганических материалов, катализаторов, функциональных поверхностей, поверхностно-активных веществ рассмотрено в обзорной статье [32].

В работах [33, 34] описано использование ОССО в биомедицине для доставки лекарств. Функциональными группами у атомов кремния в данном случае наиболее часто выступают хлоридаммонийпропильные, аминопропильные, азидопропильные, малеимидные и винильные [35–41], которые модифицируют до меркаптоэтильных и других. Также были получены гибридные гидрогели на основе сшитого метакрилированного желатина и метакрилатсодержащего ОССО с высокими механическими свойствами, хорошими показателями скорости биодеградации и остеокондуктивности [42]. Амфифильные сополимеры на основе (метакрилоксипропил)гептаэтил-силсесквиоксана и метакрилоилфосфорил-холина используют для быстрорастворимой твердотельной дисперсии паклитаксела — эффективного гидрофобного цитостатического противоракового препарата [43]. Здесь на скорость растворения оказывает влияние образование гидрофобных мицеллообразных доменов между паклитакселем

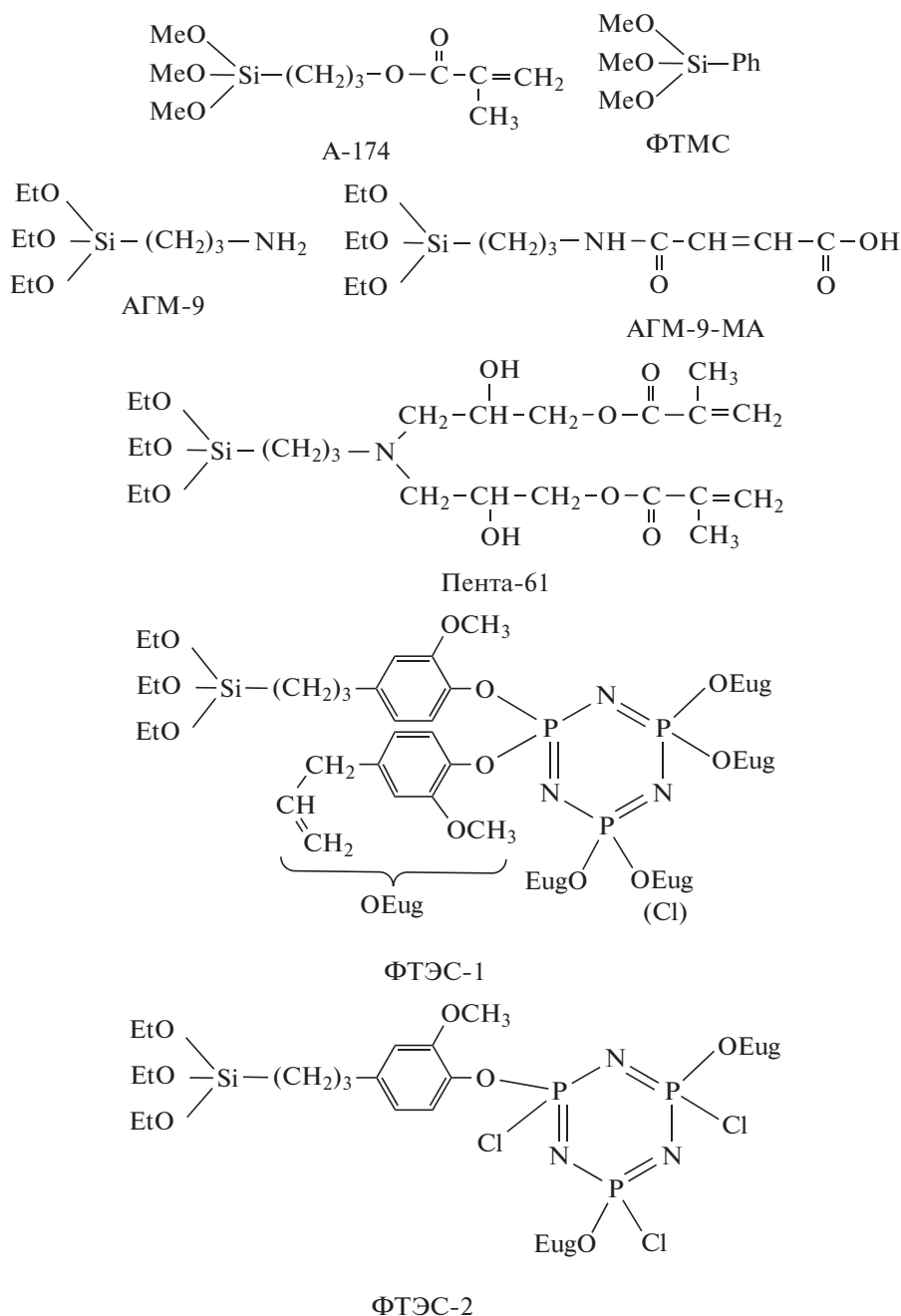
и гептаэтилсилсесквиоксанными фрагментами боковых заместителей амфифильного сополимера.

Таким образом, функциональные ОССО значительно улучшают физико-механические характеристики полимерных композиционных материалов, применяемых, главным образом, в области медицины и стоматологии, являясь ключевыми компонентами композиции, способствующими образованию полимерной матрицы с необычными свойствами. Ниже рассмотрены разработанные в последние два десятилетия подходы к синтезу функциональных олигосилсесквиоксанов. Известно, что основным методом синтеза ОССО является гидролитическая поликонденсация (ГПК) функциональных триалкоксисиланов. Однако интерес представляют и иные процессы — ацидогидролитическая поликонденсация (АГПК) алкоксисиланов [44–46] или гидролитическая поликонденсация в активной среде [47–53].

Основное внимание уделено обнаружению зависимостей состава и строения функциональных ОССО от условий проведения процессов поликонденсации, природы функциональных групп в органических радикалах у атома кремния (метакриловых, карбоксильных с мономалеамидными фрагментами, циклотрифосфазеновых, аминоксильных) и других факторов. Целостное понимание влияния указанных параметров на процессы ГПК, АГПК и ГПК в активной среде, а также совместной конденсации алкоксисиланов с различными функциональными группами в связанных с атомами кремния органических радикалах представляется чрезвычайно важным для совершенствования методов синтеза кремнийорганических олигомеров и полимеров.

#### ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ

Для получения модификаторов связующих полимерных композиций исходными алкоксисиланами служили 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (**A-174**) [45, 54–60], фенилтриметоксисилан (**ФТМС**) [45, 56, 61], *N,N*-бис-(3-метакрилокси-2-гидроксипропил)-3-аминопропилтриэтоксисилан (**Пента-61**) [62], 3-аминопропилтриэтоксисилан (**АГМ-9**) [59–61], 3-мономалеамидопропилтриэтоксисилан (**АГМ-9-МА**) [60], а также фосфазенсодержащие триэтоксисиланы (**ФТЭС-1** и **ФТЭС-2**) [54]. **ФТЭС-1** представлял собой продукт реакции гидросилилирования [63, 64] триэтоксисиланом смеси 78 мас. % пента- и 22 мас. % *гексаксисилан*-(4-аллил-2-метокси-фенокси)циклотрифосфазенов [54]; **ФТЭС-2** — гидросилилированный тем же гидридсиланом *трис*-(4-аллил-2-метокси-фенокси)трихлорциклотрифосфазен [54]:



Состав и структура ОССО на основе указанных алкоксисиланов, определена с помощью современных методов физико-химического анализа спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ , ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , ЯМР  $^{31}\text{P}$  в различных режимах съемки, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии MALDI-TOF, ГПХ и других. Ниже приведены только наиболее важные, по мнению авторов, данные анализа состава и строения представленных ОССО.

Гидролитической поликонденсацией наиболее изученного в литературе функционального А 174 в присутствии щелочных ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NMe}_4\text{OH}$  и  $\text{NBu}_4\text{F}$  [65–68]) или кислотных ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,

$\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ ) катализаторов, а также добавок некоторых солей ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{KF}$  и  $\text{NH}_4\text{F}$ ) с количественным выходом [58] можно получить соответствующие функциональные олигосилсесквиоксаны с  $M_n = (1.4-2.7) \times 10^3$ ,  $M_w = (1.5-3.5) \times 10^3$  с помощью метода ГПХ (схема 1). Гомогенность реакционных смесей достигалась с использованием в качестве растворителей ацетона, тетрагидрофурана, диоксана или низших спиртов. Однако выход сесквиоксанов в случае применения щелочных катализаторов, как правило, снижен (58–72%) по сравнению с кислотными (76–98%) [62]. Необходимо

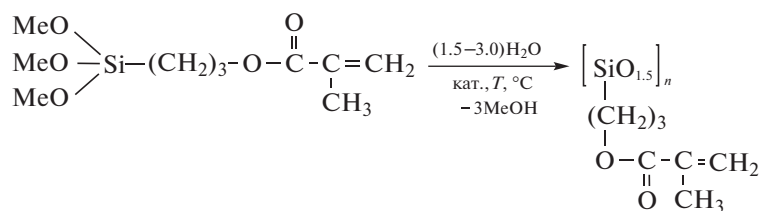


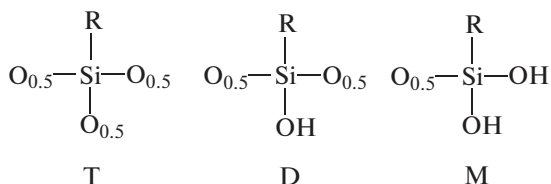
Схема 1.

также отметить протекание побочной реакции гидролиза сложноэфирной группы в случае щелочного катализа [65] (схема 1).

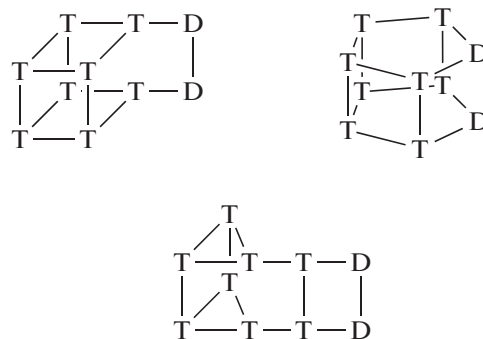
Здесь и далее при написании формул образующихся продуктов в уравнениях реакций для упрощения понимания показаны только основные полностью конденсированные звенья. Детальный анализ продуктов представлен в тексте, следующим за уравнением реакции.

Получить с помощью метода ГПК А-174 индивидуальные соединения клеткоподобных силсесквиоксанов  $T_8$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{12}$  не удается. Для их синтеза необходимы реакции нуклеофильного замещения предварительно полученных хлорпропил- $T_8$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{12}$  силсесквиоксанов под действием метакрилата натрия [69, 70]. *Октакис*-(3-метакрилоксипропил)октасилсесквиоксан – это бесцветные кристаллы с температурой плавления 66.7–67.2°C, в то время как  $T_{10}$  и  $T_{12}$  являются бесцветными вязкими жидкостями при комнатной температуре [70].

Строение и состав олигомерных ОССО в достаточной степени легко анализировать по данным спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$ . Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  олигомеров, синтезированных в присутствии КОН, практически аналогичны полученным в присутствии HCl и  $\text{ZnCl}_2$ . Для упрощения написания формул использованы условные обозначения кремнийсодержащих звеньев:



Комплексный анализ данных спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , масс-спектрометрии MALDI-TOF и остаточного содержания групп Si–OH (в звеньях D и M) в олигосилсесквиоксанах показал образование клеткоподобных структур следующего строения [62, 65]:



В спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  сигналы T-звеньев присутствуют в двух областях  $\delta_{\text{Si}}$ : от –54 до –58 м.д. (напряженные циклические  $T_3$ -звенья в клеткоподобных структурах,  $T_{\text{напр}}$ ) и от –64 до –68 м.д. (ненапряженные  $T_3\text{D}$ -,  $T_4$ -,  $T_4\text{D}$ -циклы и т.д.,  $T_{\text{ненапр}}$ ). Как правило, мольное содержание T-звеньев в напряженных структурах олигомеров составляет до 30%. Обращает на себя внимание некоторое несоответствие в отнесении сигналов в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  для  $T_{\text{ненапр}}$ -,  $T_{\text{напр}}$ - и D-звеньев, вызванное частичным перекрыванием сигналов  $T_{\text{напр}}$ - и D-звеньев в области от –54 до –61 м.д. для атомов кремния с алифатическими заместителями. Присутствующий в данной области уширенный сигнал в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  силсесквиоксановых олигомеров часто относят к D-звеньям [71–75], что может быть ошибочно из-за наличия сигналов  $T_{\text{напр}}$ -звеньев в той же области.

Выделенные в чистом виде силсесквиоксаны  $T_6$ , содержащие напряженные  $T_3$ -звенья, имеют химический сдвиг в области от –54 до –56 м.д.: –54.16 м.д. ( $\text{CDCl}_3$ ) *гексакис*-(изопропил)гексасилсесквиоксан [76] (в этой же работе для *октакис*-(изопропил)октасилсесквиоксана  $T_8$  –66.26 м.д. ( $\text{CDCl}_3$ )); –55.0 м.д. (ТГФ- $d_8$ ) [77], –54.3 м.д. ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) *гексакис*-(*трет*-бутил)гексасилсесквиоксан [78]; –55.1 м.д. ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) *гексакис*-(1,1,2-триметилпропил)гексасилсесквиоксан [78]; –56.3 м.д. ( $\text{DMCO-d}_6$ ) *гекса*-(циклопентил)гексасилсесквиоксан [79].

Структуры олигосилсесквиоксанов  $T_6$  в указанных выше работах подтверждены также данными рентгеноструктурного анализа.

Таким образом, продукты ГПК А-174, полученные в присутствии КОН или кислотных ката-

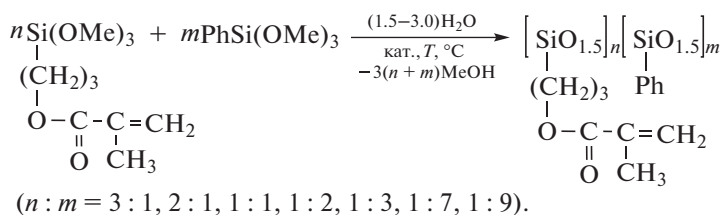
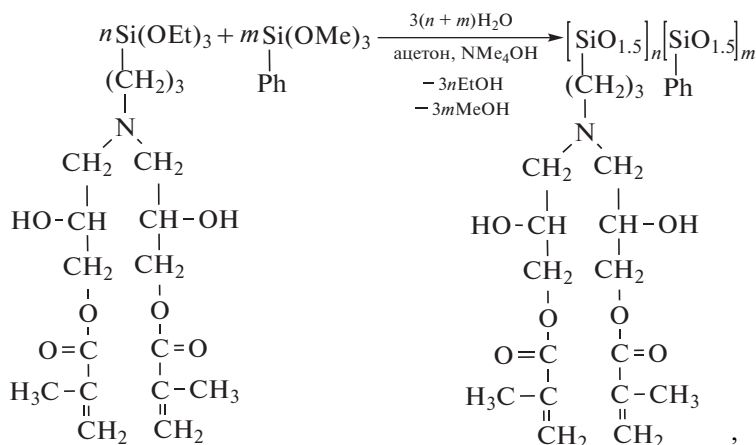


Схема 2.



где  $n : m = 1 : 0, 1 : 1, 1 : 4, 1 : 9$ .

Схема 3.

лизаторов ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ), представляют собой смеси олигомеров общей формулы  $\text{T}_n\text{D}_m$ , в которых полностью конденсированные  $\text{T}_6$ ,  $\text{T}_8$ ,  $\text{T}_{10}$ ,  $\text{T}_{12}$ -структуры присутствуют в незначительном количестве [62, 65]. Звенья D и T могут входить в состав молекул олигомера в различных сочетаниях. Присутствие молекул с остаточными группами Si-OH было определено по результатам сравнения масс-спектров MALDI-TOF образцов олигомеров и их триметилсилильных производных [65]. Смещение соответствующих пиков в масс-спектре MALDI-TOF на значения, кратные 72, соответственно указывает на образование моно- ( $\Delta m/z = 72$ ), ди- ( $\Delta m/z = 144$ ) и других триметилсилильных производных.

ГПК ФТМС приводит к образованию олигосилескквиоксановых смол с различным содержанием звеньев T и D в зависимости от условий проведения процесса. В работе [80] показана возможность контроля проведения процесса с образованием промежуточного тетрагидроксидифенилдисилоксана, превращениями которого в зависимости от его концентрации в растворителе были представлены лестничные и клеткоподобные  $\text{T}_{12}$ -силескквиоксановые структуры. В присутствии  $\text{NBu}_4\text{OH}$  в смеси толуола и диэтилового эфира может быть получен кубический Ph- $\text{T}_8$  с

выходом 70 мас. % [81]. В патенте [82] описан метод получения олигосилескквиоксанов с различными функциональными группами гидролитической поликонденсацией соответствующих алкоксилианов в среде тетрагидрофурана, особенностью которого является проведение процесса при температуре  $5^\circ\text{C}$  и ниже. При осуществлении совместной ГПК А-174 и ФТМС показано (схема 2), что природа растворителя (диоксан, ТГФ или ацетон) мало влияет на молекулярные массы образующихся олигомеров ( $m/z = 950-2000$  (MALDI-TOF)) [62].

ГПК разветвленного силана Пента-61, а также его совместная ГПК с ФТМС (схема 3) приводили к образованию лишь частично растворимых олигосилескквиоксанов, что, вероятно, связано с протеканием побочного процесса полимеризации метакриловых групп в присутствии триалкиламиносодержащего фрагмента [62]. Анализ спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$  растворимой фракции показал ожидаемую картину с высоким содержанием T-фрагментов (более 90 мол. %).

Интересным объектом изучения являются гибридные системы на основе фосфазеновых и кремнийорганических полимеров [83]. Фосфазеновые соединения, применяемые в медицине, в зависимости от природы органических замести-

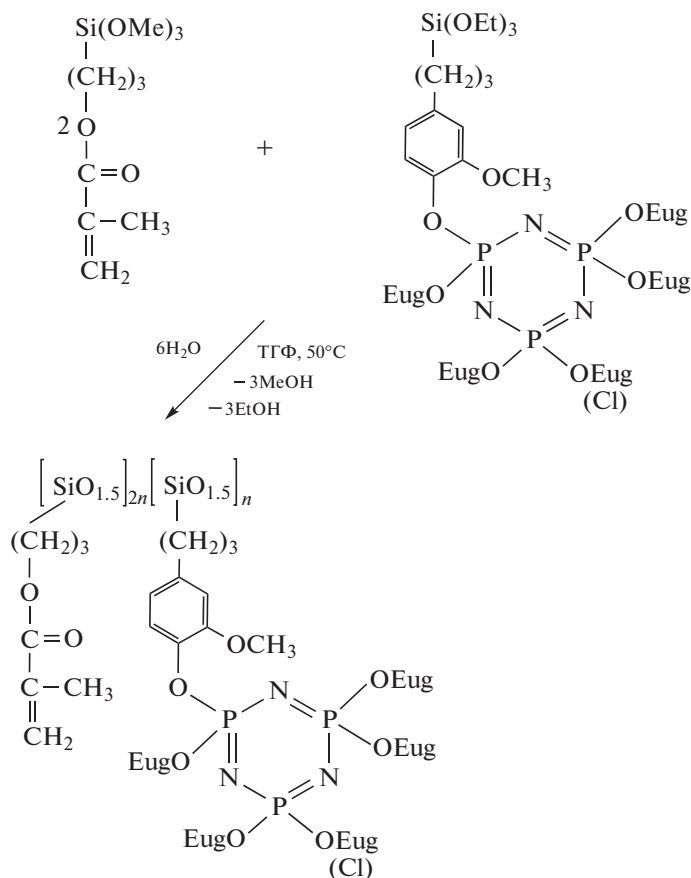


Схема 4.

телей у атомов фосфора могут быть использованы в тканевой инженерии для восстановления костей [84], связок, сухожилий [83] и носителей для доставки лекарств [85]. В настоящее время проводятся исследования гибридных систем: олиго- и полифосфазенов с олигоорганосилоксановыми и олигосилсесквиоксановыми боковыми группами, фосфазен-силоксановых блок-сополимеров и других [64, 86–88]. Например, метакрилатсодержащие ОССО с фрагментами органоциклотрифосфазенов в заместителях у атомов кремния [54]. Для этого предварительно были получены фосфазенсодержащие алкоксисиланы по реакции гидросилилирования триэтоксисилана  $\text{HSi(OEt)}_3$  с циклотрифосфазенами с различным количеством 4-аллил-2-метоксифеноксигрупп.

В совместной ГПК А-174 с алкоксисиланами, содержащими объемистые циклотрифосфазеновые заместители (ФТЭС-1 и ФТЭС-2) (схемы 4, 5), несмотря на количественное отщепление алкоксигрупп, конденсация закономерно протекала не полностью.

В результате, продукты сополиконденсации имели до 30% звеньев М и D. Наименьшее их ко-

личество наблюдалось в случае менее объемистого ФТЭС-2 (5% М-звеньев и 20% D-звеньев).

Более сложная картина вырисовывается при ГПК АГМ-9, особенно в случае совместной ГПК с другими функциональными алкоксисиланами. Она связана с затруднениями в выборе подходящего растворителя, который бы обеспечивал гомогенность всей системы и препятствовал образованию отдельных гомополимеров при гидролизе. Несмотря на то что исходный АГМ-9 растворим как в полярных, так и неполярных растворителях, олигоаминопропилсесквиоксан, являющийся продуктом его гидролиза, растворим только в воде и не растворим в органических растворителях. При недостаточной растворимости промежуточных продуктов конденсации происходит их выпадение в отдельную фазу, в которой высока вероятность формирования трехмерных нерастворимых полимеров.

Несмотря на то что в литературе было представлено описание синтеза клеткоподобного октаминопропиллоктасилсесквиоксана реакцией ГПК АГМ-9 в среде этанол–вода = 14 : 1 по объему [89, 90], впервые он был получен ГПК АГМ-9 в среде метанола в присутствии концентрирован-

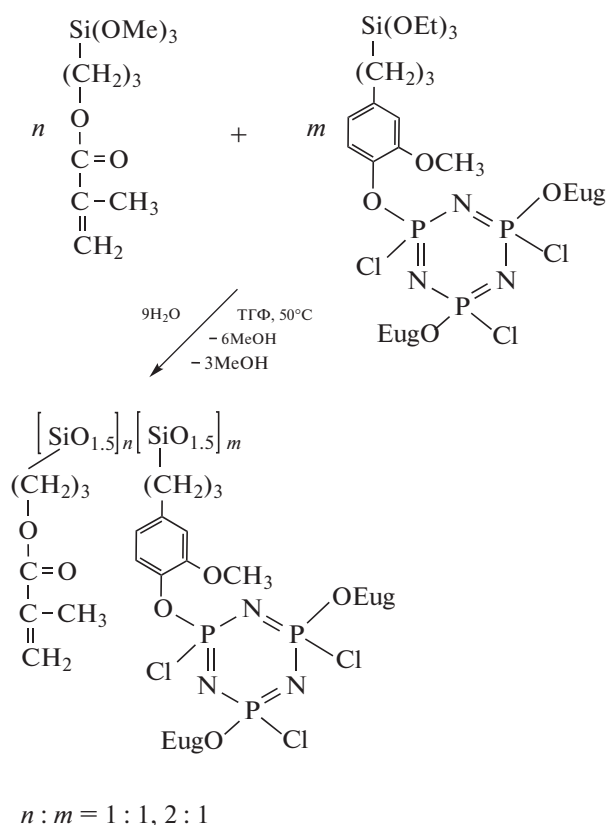
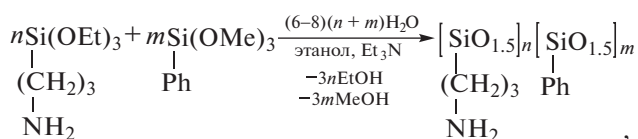


Схема 5.

ной HCl при проведении процесса в течение шести недель при 25°C с выходом до 30% [91, 92].

Полученный T<sub>8</sub>-продукт нестабилен и должен храниться в растворе метанола при -35°C, либо должен быть получен непосредственно перед использованием. Тем не менее имеется значительное число публикаций, где используют стабильный октааминопропилактасилсесквиоксан или его солевые формы [18, 19, 93–95]. Было найдено [61], что для стабильных не полностью конденсированных аминопропильных ОССО оптимальными условиями для ГПК АГМ-9 может считаться проведение процесса в среде этанола в присутствии триэтиламина при 85°C в течение 50 ч ( $n : m = 1 : 0$ ; схема 6). В указанных условиях в процессе ГПК происходило выпадение олигомера из раствора в виде белого растворимого в воде порошка.

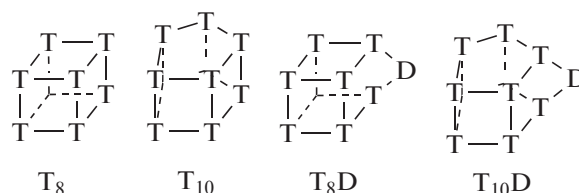
В случае совместной ГПК АГМ-9 и ФТМС наличие или отсутствие гетерофазы зависело от мольного соотношения исходных алкоксисиланов. При мольных соотношениях АГМ-9 и ФТМС от 1 : 0 до 1 : 3 (высокое содержание аминогрупп) реакционная смесь оставалась гомогенной, в то время как при соотношениях 1 : 5–1 : 10 из реакционной смеси выпадал белый осадок. В работе [96] выпадение осадка ОССО из раство-



где  $n : m = 1 : 0, 1 : 1, 1 : 3, 1 : 5, 1 : 7, 1 : 10, 0 : 1$ .

Схема 6.

ра этанола в синтезе по схожей методике происходило при ГПК для мольного соотношения АГМ-9 : ФТМС = 1 : 4. Отметим также, что найденное содержание аминогрупп (данные анализа спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и аминного числа) в продуктах совместной ГПК АГМ-9 и ФТМС после очистки было несколько ниже рассчитанного, что согласуется с данными работы [97]. По совокупным оценкам ЯМР <sup>1</sup>H, ЯМР <sup>29</sup>Si, ИК-спектроскопии и масс-спектров MALDI-TOF в продуктах совместной ГПК АГМ-9 и ФТМС преобладают полностью конденсированные олигосилсесквиоксанные структуры T<sub>8</sub>–T<sub>10</sub>, а также соединения с низким содержанием D-звеньев (T<sub>8</sub>D, T<sub>10</sub>D, T<sub>12</sub>D и т.д.):

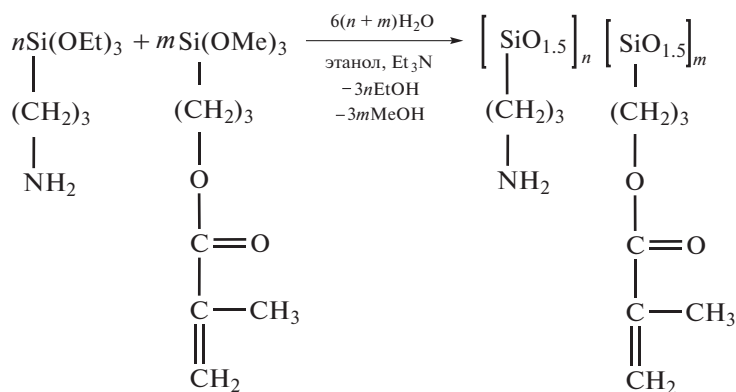


Для модификации полимерных акриловых композиций представляет интерес использование продуктов совместной ГПК АГМ-9 и А-174, аминогруппы в которых могут быть задействованы для дальнейших химических превращений. Однако в работах [98, 99] было установлено, что при наличии в системе аминных и метакриловых групп между ними может протекать реакция аза-присоединения по Михаэлю. Также известны публикации, в которых этого взаимодействия не происходило вследствие высокоселективных конкурентных реакций аминогрупп с акриловыми в случае amino-акрилат-метакрилатных смесей и с эпоксидными при смешении аминоорганиотриалкоксисилана с глицидилметакрилатом [100–103].

При проведении совместной ГПК АГМ-9 и А-174 (схема 7) было обнаружено участие аминопропильных и метакриловых групп в реакциях аза-присоединения по Михаэлю в условиях поликонденсационного процесса [59] (схема 8).

Анализ спектров ЯМР <sup>1</sup>H продуктов совместной ГПК АГМ-9 и А-174 также указывал на протекание побочных процессов гидролиза (схема 9) и алкоголиза этанолом (схема 10) сложноэфирных групп.





( $n : m = 5 : 1, 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 7$ )

Схема 7.

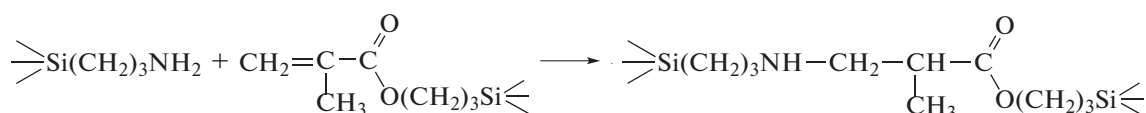


Схема 8.

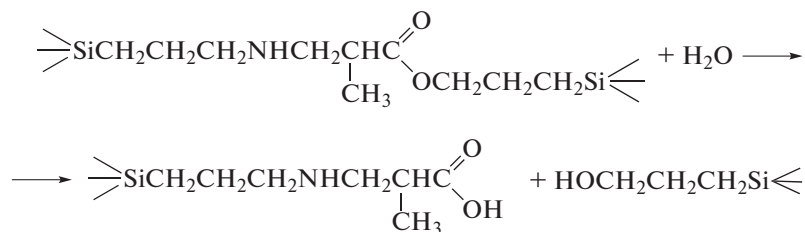


Схема 9.

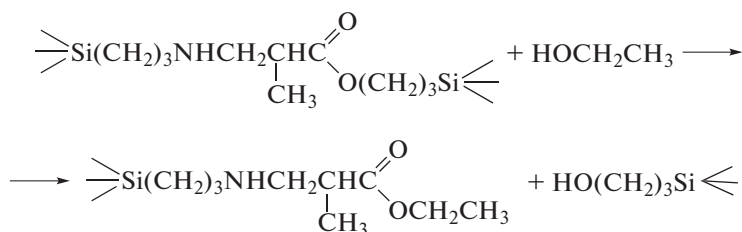


Схема 10.

Растворимость и стабильность продуктов совместной ГПК АГМ-9 и А-174 зависела от мольного соотношения исходных алкоксисиланов. Продукты, полученные при мольных соотношениях АГМ-9 : А-174 = 5 : 1 и 3 : 1, водорастворимы и не склонны к гелеобразованию в массе, в водных растворах и растворах ДМФА и ДМСО.

Синтезированный при мольном соотношении АГМ-9 : А-174 = 3 : 1 олигомер представлял собой смесь ~2 мол. % органосилантриола и силоксанового олигомера формулы  $\text{M}_{0.07}\text{D}_{0.25}\text{T}_{0.66}$ , в которой заместителями у атомов кремния выступают одно-, двух- и трехвалентные фрагменты:



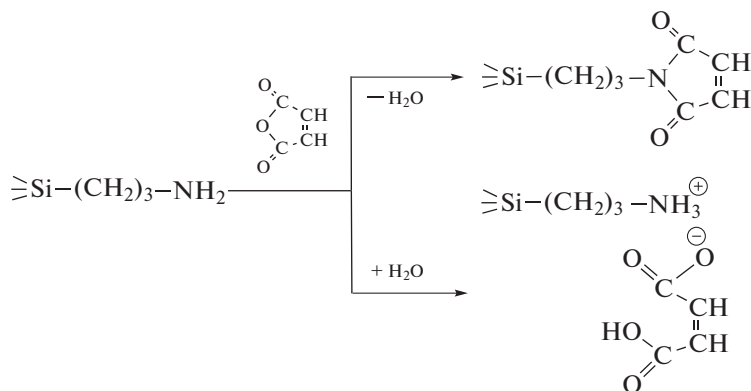


Схема 12.

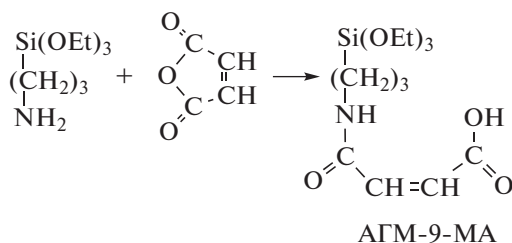


Схема 13.

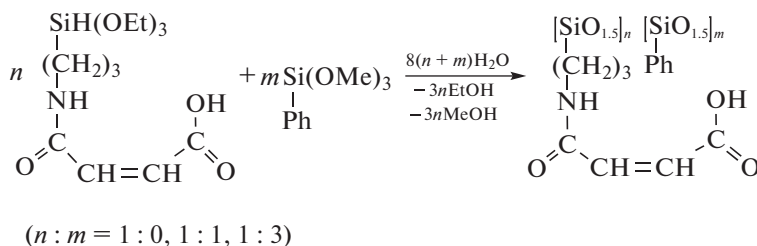
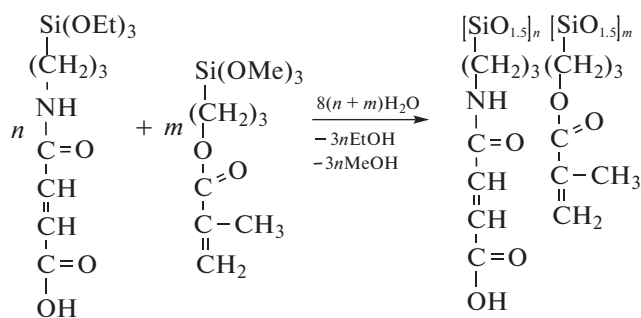


Схема 14.



где  $n : m = 1 : 1, 1 : 3$ .

Схема 15.

Поэтому целесообразным для синтеза мономалеамидсодержащих силесквиоксанов является предварительное проведение реакции малеинового ангидрида (МА) с АГМ-9 и дальнейшее осуществление ГПК уже с полученным производ-

ным АГМ-9-МА. Взаимодействие МА и АГМ-9 проводилось при постепенном смешении реагентов в массе или растворе хлороформа при комнатной температуре в течение 1 ч по методике [110, 111] в соответствии со схемой (схема 13).

Выход целевого АГМ-9-МА составлял не менее 97%. Целевые мономалеамидсодержащие силесквиоксаны получали ГПК АГМ-9-МА или его смесей с ФТМС (схема 14), или А-174 (схема 15) в среде ацетона при 25°C в течение 7 суток.

Реакции аза-присоединения по Михаэлю в случае согидролиза с А-174 при указанных условиях ГПК не наблюдалось. Полученные олигомеры были растворимы только в диметилсульфоксиде. Вместе с тем выдержка при температуре 100°C и использовании воды в качестве реакционной среды или 78°C в случае этанола приводила к образованию побочных продуктов с малеимидными (вода) и этилмалеатными (этанол) группами.

**АЦИДОГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ АЛКОКСИСИЛАНОВ  
ИЛИ ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ В АКТИВНОЙ СРЕДЕ**

Гидролитическую поликонденсацию алкоксисиланов в активной среде, в частности в избытке уксусной кислоты, выполняющей функции реагента и растворителя, позиционируют как универсальный бесхлорный метод получения полиорганосилоксанов, позволяющий контролировать гомогенность процесса, в свою очередь обусловленную особенностями кинетики отдельных фаз каскадного поликонденсационного процесса [47, 112–114]. Данный метод не требует дополнительного введения воды, растворителей или катализаторов, в то время как вода, необходимая для гидролиза ацетоксисилановых производных, образуется в результате этерификации выделяющегося спирта с уксусной кислотой и расходуется в течение всего процесса. Преимущества этого метода синтеза разветвленных, циклолинейных или полициклических структур очевидны, хотя селективное получение циклических или линейных полиорганосилоксанов описано в основном для диметил- [47, 51] и метилфенилдиалкоксисиланов [48]. Концепция ГПК в активной среде активно разрабатывается в последние годы А.М. Музафаровым с сотрудниками [115]. Несмотря на то что ГПК в активной среде представлена как универсальный метод, в работах в качестве исходных реагентов использованы, главным образом, диалкоксисиланы с метильными или фенильными заместителями [47, 51, 112] и ограниченное число триалкокси- [52, 53, 116] и тетраалкоксисиланов [49, 117], очевидно являющихся более сложными объектами. Использование более разветвленных заместителей у атома кремния, например метакрилоксипропильных или других, не упоминается; это, очевидно, вызвано жесткими условиями процесса в активной среде, когда реакционную смесь высококипящих в течение 1–3 суток при достаточно высокой температуре (117°C). В таких условиях происходят про-

цессы полимеризации метакриловых групп, а также иные побочные реакции.

В работах [44, 46] изучен ацидолиз или ГПК в активной среде без избытка уксусной кислоты. ГПК в активной среде можно рассматривать как частный случай процесса ацидогидролитической поликонденсации или наоборот. Формально механизмы процессов, которые представляют авторы работ по ГПК в активной среде и АГПК, практически идентичны. Однако в случае АГПК, время процесса сокращено до 5–10 ч, а температура реакционной смеси не превышает 95°C (достигается только в конце синтеза). Это позволяет успешно работать в процессе АГПК с разветвленными, в частности метакрилоксипропильными [45], группами у атома кремния. АГПК можно проводить и в среде мономеров [55, 56], получая таким образом модифицированную ОССО композицию с улучшенными физико-химическими характеристиками отвержденного материала на ее основе.

Состав выделяемых при АГПК побочных продуктов меняется в зависимости от мольного соотношения силана и карбоновой (в данном случае уксусной) кислоты (схема 16).

Видно, что в случае недостатка уксусной кислоты ( $\text{RSi}(\text{OMe})_3 : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 1$ ) при АГПК могут быть получены только силоксаны с остаточными метоксигруппами. При мольном соотношении ( $\text{RSi}(\text{OMe})_3 : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : (1.5–3.0)$ ) или в избытке уксусной кислоты (ГПК в активной среде) образуются целевые силесквиоксаны. При ГПК в активной среде побочными продуктами являются соответственно метилацетат и вода аналогично АГПК  $\text{RSi}(\text{OMe})_3 : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 3$ .

При гидролизе дифункциональных силанов состав образующихся побочных продуктов также варьируется в зависимости от мольного соотношения исходных реагентов (схема 17).

При попытке синтеза силесквиоксана реакцией А-174 в условиях активной среды (т.е. в избытке  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 95°C, 10 ч) конверсия групп  $\text{Si}-\text{OH}$  не превышала 26%, в то время как содер-

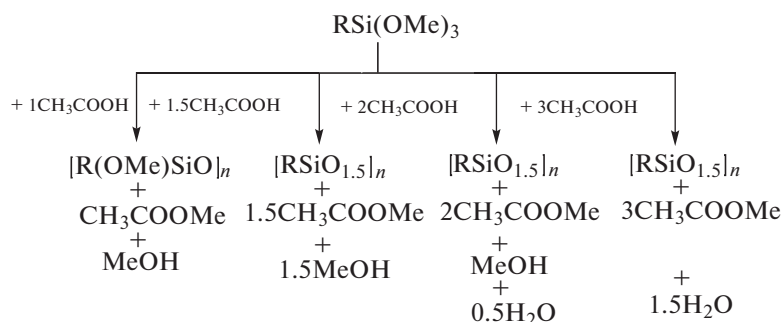


Схема 16.

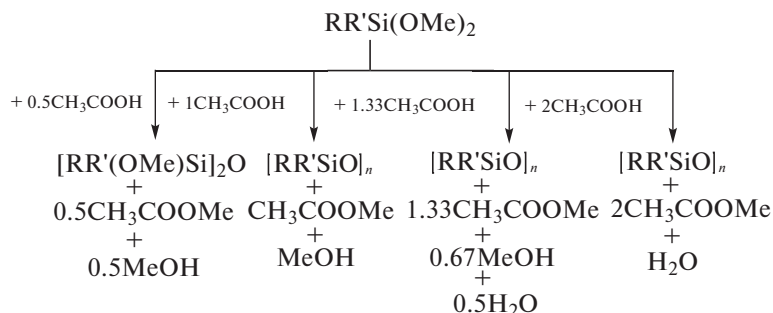


Схема 17.

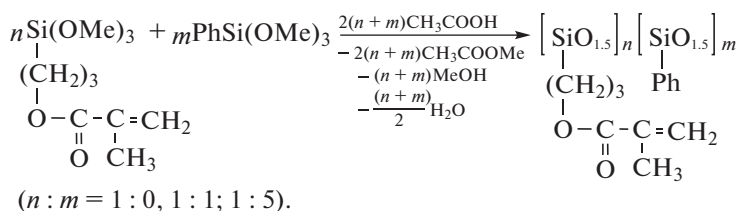


Схема 18.

жание метакриловых групп было существенно ниже расчетного вследствие их возможной полимеризации даже в присутствии гидрохинона [118].

В работе [45] метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны были получены АГПК А-174 и его смесей с ФТМС в присутствии каталитического количества HCl и температуре 95°C (схема 18).

Структуры синтезированных продуктов близки к структурам продуктов совместной ГПК А-174 и ФТМС с мольным содержанием Т-звеньев выше 90%. Таким образом, получение метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов методом АГПК при сравнении с ГПК и ГПК в активной среде является предпочтительным, так как позволяет избежать использования растворителей и сократить время реакции.

Отметим также возможность проведения АГПК метакрилатсодержащих силанов в среде метакриловых мономеров (метилметакрилат, смеси бисфенолдиглицидилметакрилата с диметакрилатом триэтиленгликоля и т.д.) по той же схеме [55]. В этих условиях молекулярные массы образующихся олигомеров составляли  $(0.7-4.0) \times 10^3$  (MALDI-TOF), т.е. в целом соответствовали продуктам АГПК в присутствии уксусной кислоты. Отличием является более высокое содержание молекулярной фракции с  $m/z = 700-1200$  и преобладание продуктов с высоким содержанием D-звеньев: D<sub>4</sub>, T<sub>2</sub>D<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>D<sub>3</sub>, T<sub>6</sub>D<sub>5</sub>, T<sub>8</sub>D<sub>5</sub>, T<sub>6</sub>D<sub>8</sub> и другие. Несмотря на это, в смеси присутствовали и полностью конденсированные силсесквиоксаны T<sub>6</sub>, T<sub>8</sub>, T<sub>10</sub>, T<sub>12</sub> [55, 56]. Также по схеме 18 были полу-

чены метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны в присутствии смеси 2,2-бис-[n-(3-метакрилокси-2-гидроксипропокси)фенил]пропана (бис-ГМА) и триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3) (60 : 40 мас.%). Содержание олигосилсесквиоксанов в смеси бис-ГМА и ТГМ-3 после проведения реакции и отделения побочных продуктов составило 70–72%.

В работе [119] АГПК А-174 в среде 2,2-бис-[4-(2-метакрилоксиэтокси)фенил]пропана и 1,6-бис-(метакрилокси-2-этокси-карбониламино)-2,4,4-триметилгексана под действием муравьиной кислоты приводила к образованию не полностью конденсированных ОССО с молекулярными массами до  $2.5 \times 10^3$  (MALDI-TOF).

Ограничением метода АГПК считается возрастание вязкости реакционной системы до критических значений, при которых будет практически отсутствовать диффузия функциональных групп в зону реакции. Если синтезируемый олиго- или полисилсесквиоксан представляет собой продукт, близкий по агрегатному состоянию к твердому, то получение его методом АГПК соответствующего алкоксисилана нецелесообразно вследствие очевидной низкой конверсии функциональных групп. Еще одним фактором является высокая вероятность образования нерастворимого трехмерного геля при АГПК алкоксисиланов с небольшими по объему заместителями у атома кремния, например метильными. Кроме того, необходимо учитывать возможность протекания побочных химических превращений по

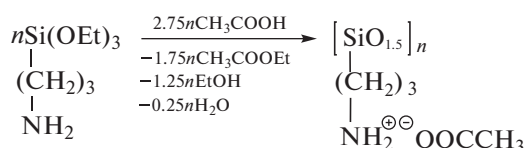


Схема 19.

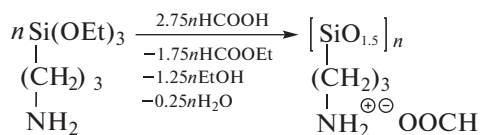


Схема 20.

функциональным группам под действием уксусной кислоты.

Ацидогидролитическая поликонденсация АГМ-9 в присутствии уксусной или муравьиной кислот теоретически должна была приводить к образованию силсесквиоксанов с ацетатно-аммонийными и формиатно-аммонийными группами соответственно (схемы 19, 20).

Однако в случае уксусной кислоты даже гидролиз этоксигрупп протекал незначительно, в то время как в реакциях аминогрупп с уксусной и муравьиной кислотами происходила конденсация с образованием ацетамидных или формиамидных фрагментов (схема 21).

Образование амидных группировок очевидно связано с недостаточной полярностью реакционной смеси для формирования аммонийных со-

лей. В случае полярных реакционных смесей при избытке воды по отношению к аминопропилтриэтоксисилану в присутствии даже сильных кислот (трифторуксусной, трифторметансульфокислоты) образования амидных групп не происходит [120, 121].

Метод АГПК с успехом может быть использован для синтеза силсесквиоксан-силоксановых олигомеров. В работе [57] метакрилатсодержащие силсесквиоксан-силоксаны были получены совместной АГПК А-174 с диметилдиэтоксисиланом (ДМДЭС), диметилдиметоксисиланом (ДМДМС) или метилфенилдиметоксисиланом (МФДМС) под действием уксусной кислоты с выходом 80–85% (схема 22, 23).

Кривые ГПХ олигомеров имели унимодальный характер, при этом  $M_n = (1.7-4.6) \times 10^3$ ,  $M_w = (4.4-20.5) \times 10^3$ . Анализ спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$  продуктов согидролиза позволяет оценить возможность чередования силсесквиоксановых Т-звеньев и диорганосилоксановых D'-звеньев по отношению интегральных интенсивностей химических сдвигов соответствующих триад D'D'T и D'D'D'. Сигналы атомов кремния в центральном диметилсилоксановом звене D' в D'D'T-триаде присутствуют в области -18 м.д., в то время как для D'D'D'-триады сигналы сдвинуты в область сильного поля  $\delta_{\text{Si}} = -22$  м.д. Для метилфенилсилоксановых звеньев характерна схожая картина:  $\delta_{\text{Si}} = -32$  м.д. (D'D'T-триада),  $\delta_{\text{Si}} = -34$  м.д. (D'D'D'-триада). Анализ области химических сдвигов, отвечающих силсесквиоксановым Т-звеньям, позволяет выявить снижение содержания напряженных T<sub>3</sub>-циклов ( $\delta_{\text{Si}} =$  от -55 до

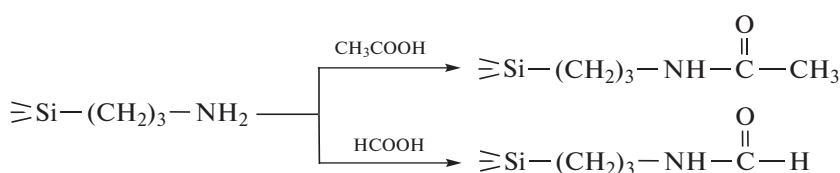
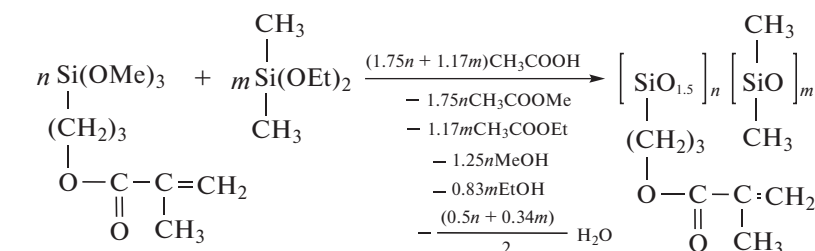


Схема 21.



(n : m = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3).

Схема 22.



аминопропильными, циклотрифосфазеновыми и карбоксильными группами в органических заместителях у атомов кремния.

Показана возможность получения олигосилсесквиоксанов, растворимых только в воде или только в органических растворителях, путем изменения соотношения исходных органофункциональных триалкоксисиланов в составе реакционной смеси.

Установлено, что образование ОССО методом ацидогидролитической поликонденсации алкоксисиланов протекает с более высокой скоростью по сравнению с методом гидролитической поликонденсации триалкоксисиланов. В процессе синтеза органофункциональных ОССО необходимо избегать протекания побочных реакций, обнаруженных некоторыми авторами при неоптимальных условиях синтеза, при которых происходит присоединение по Михаэлю, гидролиз и алкоголиз сложноэфирных групп в органических заместителях у атомов кремния.

Приведенные в обзоре данные демонстрируют возможность регулирования состава и строения функциональных олигосилсесквиоксанов и, как следствие, свойств целевых олигомеров, что, в свою очередь, открывает новые перспективы их практического использования при создании полимерных композиционных материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dudzic B., Zak P., Marciniak B. // *Polymers*. 2019. V. 11. P. 504.
2. Bassindale A.R., Pourny M., Taylor P.G., Hursthouse M.B., Light M.E. // *Angew. Chem.* 2003. V. 115. № 30. P. 3612.
3. Fina A., Tabuani D., Carniato F., Frache A., Boccaleri E., Camino G. // *Thermochim. Acta*. 2006. V. 440. № 1. P. 36.
4. Hurkes N., Bruhn C., Belaj F., Pietschnig R. // *Organometallics*. 2014. V. 33. № 24. P. 7299.
5. Chimjarn S., Kunthom R., Chancharone P., Sodkhamkhum R., Sangritrutnugul P., Ervithayasuporn V. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 3. V. 916.
6. Unno M., Suto A., Matsumoto T. // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. № 4. P. 289.
7. Zhang W., Camino G., Yang R. // *Prog. Polym. Sci.* 2017. V. 67. P. 77.
8. Mori H. // *Int. J. Polym. Sci.* 2012. V. 2012. Art. ID 173624.
9. Oleksy M., Galina H. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. № 20. P. 6713.
10. Bandyopadhyay P., Banerjee S. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 47. P. 18273.
11. Liu H., Zheng S. // *Macromol. Rapid Commun.* 2005. V. 26. № 3. P. 196.
12. Han Z., Xi Y., Kwon Y. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. V. 16. № 2. P. 1928.
13. Abbasi M.R., Karimi M., Atai M. // *Dent. Mater.* 2021. V. 37. № 8. P. 1283.
14. Lian X., Shi D., Ma J., Cai X., Gu Z. // *Chin. Chem. Lett.* 2018. V. 29. № 3. P. 501.
15. Acar S.B., Tasdelen M.A., Karaagac B. // *Iran. Polym. J.* 2021. V. 30. № 7. P. 697.
16. Liu L., Zhang W., Yang R. // *Polym. Adv. Technol.* 2020. V. 31. № 9. P. 2058.
17. Zhao F., Huang Y. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. № 11. P. 3695.
18. Zhang C., Wu G., Jiang H. // *Compos. A*. 2018. V. 109. P. 555.
19. Wu G., Chen L., Liu L. // *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. № 2. P. 1057.
20. Xu W., Hao L., An Q., Wang X. // *J. Polym. Res.* 2015. V. 22. № 2. P. 20.
21. Li L., Feng S., Liu H. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 74. P. 39132.
22. Blanco I., Abate L., Bottino F.A. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. V. 112. № 1. P. 421.
23. Knauer K.M., Brust G., Carr M., Cardona R.J., Lichtenhan J.D., Morgan S.E. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. № 7. P. 44462.
24. Yuasa S., Sato Y., Imoto H., Naka K. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 135. № 12. P. 46033.
25. Igarashi A., Ueda Y., Katoh R., Imoto H., Naka K. // *J. Polym. Sci.* 2021. V. 59. № 2. P. 131.
26. Wu X., Sun Y., Xie W., Liu Y., Song X. // *Dent. Mater.* 2010. V. 26. № 5. P. 456.
27. Burujeny S.B., Yeganeh H., Atai M., Gholami H., Sorayya M. // *Dent. Mater.* 2017. V. 33. № 1. P. 119.
28. Zelmer C., Wang D.K., Keen I., Hill D.J.T., Symons A.L., Walsh L.J., Rasoul F. // *Dent. Mater.* 2016. V. 32. № 4. P. e82.
29. *Emerging Nanotechnologies in Dentistry (sec. ed.)* / Eds by S. Karthikeyan, A. Waqar. Amsterdam: Elsevier, 2018.
30. Canellas T.A.T., de Almeida Neves A., dos Santos I.K.B., de Rezende A.R.P., Fellows C.E., da Silva E.M. // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2019. V. 90. P. 566.
31. Pramudya I., Rico C.G., Lee C., Chung H. // *Biomacromolecules*. 2016. V. 17. № 12. P. 3853.
32. Du Y., Liu H. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 17. P. 5396.
33. Loman-Cortes P., Binte Huq T., Vivero-Escoto J.L. // *Molecules*. 2021. V. 26. № 21. P. 6453.
34. Ghanbari H., Cousins B.G., Seifalian A.M. // *Macromol. Rapid Commun.* 2011. V. 32. № 14. P. 1032.
35. Naderi N., Madani S.Y., Mosahebi A., Seifalian A.M. // *Nano Reviews*. 2015. V. 6. № 1. P. 28297.
36. Feher J.F., Wyndham D.K., Soulivong D., Nguyen F. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999. № 9. P. 1491.
37. Fabritz S., Heyl D., Bagutski V., Empting M., Rikowski E., Frauendorf H., Balog I., Fessner W.-D., Schneider J.J., Jorg J., Avrutina O., Kolmar H. *Towards* // *Org. Biomol. Chem.* 2010. V. 8. № 9. P. 2212.
38. Heyl D., Rikowski E., Hoffmann R.C., Schneider J.J., Fessner W.-D. // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. № 19. P. 5544.



39. Kim Y.-J., Lee H.-I., Kim J.-K., Kim C.-H., Kim Y.-J. // *Colloids Surf. B*. 2020. V. 189. P. 110829.
40. Wang K., Peng H., Thurecht K.J., Whittaker A.K. // *Macromol. Chem. Phys.* 2016. V. 217. P. 2262.
41. Strauch H., Engelmann J., Scheffler K., Mayer H.A. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 38. P. 15104.
42. Chen M., Zhang Y., Xie Q., Zhang W., Pan X., Gu P., Zhou H., Gao Y., Walther A., Fan X. // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2019. V. 5. № 9. P. 4612.
43. Chatterjee S., Ooya T. // *Materials*. 2019. V. 12. № 7. P. 1058.
44. Ivanov A.G., Kopylov V.M., Ivanova V.L., Kovyazin V.A., Sokol'skaya I.B., Khazanov I.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2012. V. 82. № 1. P. 66.
45. Bredov N.S., Shporta E.Yu., Liu Y., Kireev V.V., Borisov R.S., Gorlov M.V., Posokhova V.F., Chuev V.P. // *Polymer Science B*. 2013. V. 55. № 7–8. P. 472.
46. Ivanov A.G., Kopylov V.M., Kireev V.V., Borisov R.S., Gerasimov K.L., Bilichenko Yu.V. // *Polymer Science B*. 2015. V. 57. № 1. P. 9.
47. Kalinina A., Strizhivier N., Vasilenko N., Perov N., Demchenko N., Muzafarov A. // *Silicon*. 2015. V. 7. № 2. P. 95.
48. Bychkova A.A., Soskov F.V., Demchenko A.I., Storozhenko P.A., Muzafarov A.M. // *Russ. Chem. Bull.* 2011. V. 60. № 11. P. 2384.
49. Tatarinova E., Vasilenko N., Muzafarov A. // *Molecules*. 2017. V. 22. P. 1768.
50. Drozdov F.V., Krapivko A.L., Cherkaev G.V., Gervits L.L., Yashutulov N.A., Kalinina A.A., Muzafarov A.M. // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 921. P. 121398.
51. Kalinina A.A., Talalaeva E.V., Demchenko A.I., Vasilenko N.G., Molodtsova Yu.A., Demchenko N.V., Muzafarov A.M. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. № 4. P. 1013.
52. Soldatov M.A., Sheremetyeva N.A., Serenko O.A., Muzafarov A.M. // *Silicon* 2015. V. 7. № 2. P. 211.
53. Shkinev P., Evdokimova A., Drozdov F.V., Gervits L.L., Muzafarov A.M. // *J. Organomet. Chem.* 2021. V. 948. P. 121910.
54. Bredov N.S., Shporta E.Yu., Gorlov M.V., Kireev V.V., Filatov S.N., Posokhova V.F., Chuev V.P. // *Polymer Science B*. 2015. V. 57. № 5. P. 444.
55. Bredov N.S., Soan L.P., Kireev V.V., Bykovskaya A.A., Sokol'skaya I.B., Gorlov M.V., Esin A.S., Bekmukhamedova S.R., Polyakov V.A. // *Polymer Science B*. 2017. V. 59. № 3. P. 240.
56. Bredov N.S., Soan L.P., Kireev V.V., Bykovskaya A.A., Sokol'skaya I.B., Posokhova V.F., Klyukin B.V., Chuev V.P. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. № 4. P. 595.
57. Bredov N.S., Bykovskaya A.A., Van Tuan N., Kireev V.V., Tupikov A.S., Sokol'skaya I.B., Posokhova V.F., Chuev V.P. // *Polymer Science B*. 2020. V. 62. № 3. P. 182.
58. Kireev V.V., Posokhova V.F., Sokol'skaya I.B., Chuev V.P., Dyatlov V.A., Filatov S.N. // *Polymer Science B*. 2008. V. 50. № 3–4. P. 101.
59. Bredov N.S., Nguyen V.T., Zaitseva D.S., Kireev V.V., Gorlov M.V., Sokol'skaya I.B., Polyakov V.A. // *Polymer Science B*. 2021. V. 63. № 4. P. 341.
60. Нгуен В.Т. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021.
61. Bredov N.S., Nguyen V.T., Zaitseva D.S., Kireev V.V., Gorlov M.V., Sokol'skaya I.B., Polyakov V.A. // *Polymer Science B*. 2021. V. 63. № 4. P. 350.
62. Бредов Н.С. Дис. ...канд. хим. наук. М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011.
63. van De Grampel J.C., Jekel A.P., Puyenbroek R., Arling T.J., Faber M.C., Franssen W., Meetsma A., Wübbels J.H. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1993. V. 76. № 1–4. P. 215.
64. Kireev V.V., Bredov N.S., Prudskov B.M., Mu J., Borisov R.S., Sokol'skaya I.B., Chuev V.P. // *Polymer Science B*. 2011. V. 53. № 1–2. P. 64.
65. Zaikin V.G., Borisov R.S., Polovkov N.Yu., Filatov S.N., Kireev V.V. // *Eur. J. Mass. Spectrom.* 2009. V. 15. № 2. P. 231.
66. Cai H., Zhang X., Xu K., Liu H., Su J., Liu X., Fu Y., Chen M. // *Polym. Adv. Technol.* 2012. V. 23. № 4. P. 765.
67. Peng J., Xu K., Cai H., Wu J., Lin W., Yu Z., Chen M. // *RSC Adv*. 2014. V. 4. № 14. P. 7124.
68. Oben D.T. PhD Thesis. Milton Keynes (UK): The Open University, 2016.
69. Dutkiewicz M., Maciejewski H., Marciniak B. // *Synthesis*. 2009. V. 2009. № 12. P. 2019.
70. Ervithayasuporn V., Chimjarn S. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 22. P. 13108.
71. Nishiyama N., Horie K., Asakura T. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1987. V. 34. № 4. P. 1619.
72. Smith K.A. // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 10. P. 2514.
73. Abe Y., Gunji T. // *Prog. Polym. Sci.* 2004. P. 29. № 3. P. 149.
74. Brochier Salon M.-C., Bardet M., Belgacem M.N. // *Silicon Chem.* 2008. V. 3. № 6. P. 335.
75. Hoebbel D., Engelhardt G., Samoson A., Ujszaszy K., Smolin Yu.I. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1987. V. 552. № 9. P. 236.
76. Unno M., Suto A., Takada K., Matsumoto H. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2000. V. 73. № 1. P. 215.
77. Spirk S., Nieger M., Belaj F., Pietschnig R. // *Dalton Trans.* 2009. № 1. P. 163.
78. Unno M., Alias S.B., Saito H., Matsumoto H. // *Organometallics*. 1996. V. 15. № 9. P. 2413.
79. Kahr J., Belaj F., Pietschnig R. // *Inorganics*. 2017. V. 5. № 4. P. 66.
80. Choi S.-S., Lee A.S., Hwang S.S., Baek K.-Y. // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 17. P. 6063.
81. Abe Y., Gunji A., Arimitsu K. Pat. 2007015991AJP. 2007.
82. Song Y.L., Choi J.Y., Lee M.H. Pat. 10501583B2 USA, 2019.
83. Allcock H.R. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 5. P. 1856.
84. Allcock H.R., Morozowich N.L. // *Polym. Chem.* 2012. V. 3. № 3. P. 578.
85. Khan R.U., Wang L., Yu H., Zain-ul-Abdin, Akram M., Wu J., Haroon M., Ullah R.S., Deng Z., Xia X. // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. № 2. P. 109.
86. Allcock H.R., Coggio W.D. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 6. P. 1626.

87. Tong C., Tian Z., Chen C., Li Z., Modzelewski T., Allcock H.R. // *Macromolecules*. 2016. V. 49. № 4. P. 1313.
88. Allcock H.R., Prange R. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 20. P. 6858.
89. Cassagneau T., Jones D.J., Rozjere J. // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 8678.
90. Olivera-Pastor P., Maireles-Torres P., Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A., Cassagneau T., Jones J., Rozjere J. // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. № 8. P. 1758.
91. Feher F.J., Wyndham K.D. // *Chem. Commun.* 1998. № 3. P. 323.
92. Gravel M.-C., Zhang C., Dinderman M., Laine R.M. // *Appl. Organometal. Chem.* 1999. V. 13. № 4. P. 329.
93. Yanagie M., Kaneko Y. // *Polym. Chem.* 2018. V. 9. № 17. P. 2302.
94. Matsumoto T., Kaneko Y. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2019. V. 92. № 6. P. 1060.
95. Matsumoto T., Kaneko Y. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2020. V. 95. № 3. P. 670.
96. Kummari S.V.K.R., Kummara M.R., Palem R.R., Nagellea S.R., Shchipunov Y., Ha C.-S. // *Polym. Int.* 2015. V. 64. № 2. P. 293.
97. Liu S., Lang X., Ye H., Zhang S., Zhao J. // *Eur. Polym. J.* 2005. V. 41. № 5. P. 996.
98. John L., Janeta M., Rajczakowska M., Ejjler J., Lydzba D., Szafert S. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 70. P. 66037.
99. John L., Janeta M., Szafert S. // *New J. Chem.* 2018. V. 42. № 1. P. 39.
100. Konuray A.O., Fernandez-Francos X., Serra A., Ramis X. // *Eur. Polym. J.* 2016. V. 84. P. 256.
101. Gomez M.L., Fasce D.P., Williams R.J.J., Erra-Balsells R., Kaniz Fatema M., Nonami H. // *Polymer*. 2008. V. 49. № 17. P. 3648.
102. Muh E., Marquardt J., Klee J.E., Frey H., Mulhaupt R. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 17. P. 5778.
103. Moszner N., Volkel T., von Clausbruch S.C., Geiter E., Batliner N., Rheinberger V. // *Macromol. Mater. Eng.* 2002. V. 287. № 5. P. 339.
104. Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Tupikov A.S., Panfilova D.V., Chetverikova A.I. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. № 5. P. 866.
105. Diaz-Garcia D., Ardiles P., Prashar S., Rodriguez-Dieguez A., Paez P., Gomez-Ruiz S. // *Pharmaceutics*. 2019. V. 11. № 1. P. 30.
106. Jiang Z., Yuan L., Liang G., Gu A. // *Polym. Degrad. Stab.* 2015. V. 121. P. 30.
107. Schafer S., Kickelbick G. // *Polymer*. 2015. V. 69. P. 357.
108. Proupin-Perez M., Cosstick R., Liz-Marzan L.M., Salgueirino-Maceira V., Brust M. // *Nucleosides Nucleotides Nucleic Acids*. 2005. V. 24. № 5–7. P. 1075.
109. Lu G.T., Huang Y. // *J. Mater. Sci.* 2002. V. 37. P. 2305.
110. Kovyazin V.A., Nikitin A.V., Kopylov V.M., Sokol'skaya I.B. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2003. V. 73. № 7. P. 1072.
111. Kovyazin V.A., Nikitin A.V., Kopylov V.M., Sokol'skaya I.B. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. V. 77. № 1. P. 47.
112. Egorova E.V., Vasilenko N.G., Demchenko N.V., Tatari-nova E.A., Muzafarov A.M. // *Dokl. Chem.* 2009. V. 424. № 1. P. 15.
113. Abakumov G.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K., Fedushkin I.L., Ananikov V.P., Eremin D.B., Gordeev E.G., Beletskaya I.P., Averin A.D., Bochkarev M.N., Trifonov A.A., Dzhemilev U.M., D'yakov V.A., Egorov M.P., Vereshchagin A.N., Syroeshkin M.A., Jouikov V.V., Muzafarov A.M., Anisimov A.A., Arzumanyan A.V., Kononov Y.N., Temnikov M.N., Sinyashin O.G., Budnikova Y.H., Burilov A.R., Karasik A.A., Mironov V.F., Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I., Trofimov B.A., Amosova S.V., Gusarova N.K., Potapov V.A., Shur V.B., Burlakov V.V., Bogdanov V.S., Andreev M.V. // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. № 5. P. 393.
114. Muzafarov A.M., Bystrova A.V., Vasilenko N.G., Ignat'eva G.M. // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. № 7. P. 635.
115. Sapozhnikov D.A., Vygodskii Ya.S. // *Polymer Science B*. 2015. V. 57. № 4. P. 275.
116. Soldatov M.A., Sheremet'eva N.A., Kalinina A.A., Demchenko N.V., Serenko O.A., Muzafarov A.M. // *Russ. Chem. Bull.* 2014. V. 63. № 1. P. 267.
117. Borisov K.M., Kalinina A.A., Bokova E.S., Ilyina M.N., Cherkaev G.V., Tatarinova E.A., Milenin S.A., Bystrova A.V., Moeller M., Muzafarov A.M. // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. № 2. P. 164.
118. Шнопта Е.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014.
119. Asmussen S.V., Giudicessi S.L., Erra-Balsells R., Vallo C.I. // *Eur. Polym. J.* 2010. V. 46. № 9. P. 1815.
120. Imai K., Kaneko Y. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 7. P. 4133.
121. Kaneko Y., Shoiriki M., Mizumo T. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 29. P. 14475.

УДК 541.64:547.128'1:542.92

## ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ МОНОКРЕМНИЙЗАМЕЩЕННЫХ НОРБОРНЕНОВ С СИЛОКСАНОВЫМИ И АРИЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ И ИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

© 2023 г. М. А. Гусева<sup>а</sup>, П. П. Лежнин<sup>а</sup>, Д. А. Алентьев<sup>а,\*</sup>, К. В. Зайцев<sup>а</sup>, М. В. Бермешев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

\*e-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 13.03.2023 г.

После доработки 16.06.2023 г.

Принята к публикации 30.06.2023 г.

Одностадийной реакцией гидросилилирования норборнадиена-2,5 синтезированы три монокремнийзамещенных мономера норборненового ряда с фенильными и силоксановыми группами при атоме кремния. Предложенный метод позволил получить мономеры с более высоким содержанием активного в полимеризации *экзо*-изомера в продуктах по сравнению с аналогичными аддуктами, образуемыми по реакции Дильса–Альдера. Синтезированные мономеры оказались высокоактивны как в метатезисной полимеризации, так и в более чувствительной к объему заместителя аддитивной полимеризации. На их основе получены две серии высокомолекулярных кремнийзамещенных полинорборненов, являющихся стеклообразными и термически стабильными полимерами.

DOI: 10.31857/S230811472370036X, EDN: НКЕТWN

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач современной химии высокомолекулярных соединений является поиск и оптимизация методов синтеза кремнийсодержащих полимеров, среди которых интерес вызывают полимеры с содержанием кремния не только в основных, но и в боковых цепях [1–5]. Кремнийзамещенные полинорборнены представляют особый класс полимеров с кремнийсодержащими группами в боковых цепях, характеризующийся возможностью синтеза широкого круга полимерных структур с различным строением основных и боковых цепей в сочетании с большим потенциалом для создания различных материалов, в частности сорбционными и газотранспортными свойствами [6–8]. Так, за последние десять лет был синтезирован ряд кремнийзамещенных полинорборненов, обладающих высоким уровнем проницаемости, высокой селективностью разделения углеводородов, контролируемой растворимостью, высокой проницаемостью по диоксиду углерода, большой удельной поверхностью, причем наиболее привлекательные характеристики были обнаружены для аддитивных полинорборненов [6, 7, 9–14]. Получение кремнийзамещенных полинорборненов включает в себя синтез мономеров, который в случае заместителей, содержащих связь С–Si, осложнен трудоемкими стадиями алкилирования хлорсила-

нов литий- или магнийорганическими соединениями [15]. Поэтому необходимо было осуществить поиск более простых путей синтеза кремнийзамещенных мономеров норборненового ряда из доступных соединений. В работе [16] был предложен одностадийный подход к синтезу кремнийзамещенных норборненов, основанный на реакции гидросилилирования норборнадиена-2,5 моногидросиланами. Интересной особенностью данного подхода является его стереоселективность при использовании катализатора на основе палладия, что позволяет синтезировать мономеры, замещенные исключительно в *экзо*-положении. Это придает им большую полимеризационную активность по сравнению с мономерами в виде смеси *экзо*- и *эндо*-изомеров, синтезируемыми по реакции Дильса–Альдера, что особенно важно в случае аддитивной полимеризации, более чувствительной к ориентации заместителя, чем метатезисной [17–19]. С применением подхода были синтезированы обладающие высокой полимеризационной активностью мономеры норборненового ряда с различными кремнийорганическими заместителями в *экзо*-положении, такими как триметил- и триэтилсилильная группа, ди- и трисилоксановый фрагменты. В свою очередь, исследование метатезисной и аддитивной полимеризации таких мономеров позволило создать новые полимеры с

ценными газотранспортными свойствами, а также найти ранее неизвестные взаимосвязи между строением полимеров и их свойствами [20].

Настоящая работа представляет собой дальнейшее развитие этого подхода и включает в себя одностадийный синтез монозамещенных норборненов, содержащих диметилфенилсилильную, метилдифенилсилильную и *трис*-[триметилсилокси]силильную группы, а также их метатезисную и аддитивную полимеризацию. Существующие на данный момент литературные данные по полимеризации таких норборненов ограничены примерами метатезисной полимеризации норборненов с *трис*-[триметилсилокси]силильными и диметилфенилсилильными заместителями, полученными по реакции Дильса–Альдера [21, 22]. Исследование свойств, представленных в настоящей работе полинорборненов, в особенности аддитивных, в дальнейшем позволит оценить влияние числа арильных и силоксановых фрагментов при атоме кремния на газопроницаемость и селективность газоразделения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы и методы*

Хлороформ квалификации х.ч. (“Химмед”) осушали кипячением над  $\text{CaH}_2$  в течение 5 ч и перегонкой в аргоне. Толуол квалификации ч.д.а. (“Химмед”) абсолютизировали кипячением над натрием в течение 4 ч и перегонкой в аргоне. Диметилфенилсилан (98%, “Merck”), метилдифенилсилан (97%, “Alfa Aesar”), *трис*-[триметилсилокси]силан (98%, “Merck”) сушили над  $\text{CaH}_2$  и перегоняли в аргоне. Норборнадиен-2,5 (>97%, “Merck”) кипятили над натрием и перегоняли в аргоне. Метанол квалификации х.ч. (“Химмед”), катализатор Граббса первого поколения (97%), винилэтиловый эфир (99%, стабилизированный 0.1% КОН), 2,2'-метилен-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенол) (>95%), ацетат палладия (>95%), *тетракис*-[3,5-бис-(трифторметил)фенил]борат натрия ( $\text{NaBAr}^{\text{F}}$ , >95%) и трициклогексилфосфин ( $\text{PCu}_3$ , >95%) фирмы “Merck” использовали без дополнительной очистки.

Для работ в инертной атмосфере применяли перчаточный бокс “Labstar” (“MBraun”, Германия). Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре “Avance 400” (“Bruker”, США), на рабочих частотах 400.13, 100.61 и 79.50 МГц соответственно для спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯМР  $^{29}\text{Si}$ . Растворитель –  $\text{CDCl}_3$  (99.9%, стабилизированный Ag, “Сольвекс”). Сигналы в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  относили по остаточным протонам в  $\text{CDCl}_3$  (7.24 м.д.), в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  – по центральному пику  $\text{CDCl}_3$  (77.00 м.д.), в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  – по внутренним настройкам спектрометра, отнесен-

ным к сигналу тетраметилсилана, 0 м.д. Хромато-масс-спектрометрический анализ осуществляли с использованием газо-хромато-масс-спектрометра “Finnigan MAT 95 XL” (“Finnigan”, Германия) – энергия ионизации 70 эВ, диапазон масс 20–800, разрешение 1000, температура источника 200°C, скорость сканирования 1 с/декада масс, хроматограф HP 6890+, капиллярная колонка 30 м × 0.25 мм с фазой DB-5 (ПДМС, содержащий 5% фенильных групп), газ-носитель – гелий (деление потока 1 : 30), программирование температуры: 30–120°C, скорость подъема 5 град/мин, далее – 10 град/мин до 270°C и выдержка при 270°C в течение 10 мин.

Молекулярную массу оценивали методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе “Agilent 1260 Infinity II” (“Agilent Technologies”, США) с тройным детектированием (светорассеяние, рефрактометрия, вискозиметрия). Колонки “PLgel MiniMIX” (фаза – MIXED-B, 250 × 4.6 мм, 10 мкм; “Agilent Technologies”, США) 3 шт. последовательно. Растворитель – тетрагидрофуран (чистота >99.9%; “Merck”), объем пробы 50 мкл, концентрация полимера в пробе 1 мг/мл. Калибровку проводили по полистирольным стандартам,  $M = (1 \times 10^3) - (1 \times 10^6)$  (“Merck”). Расчет молекулярно-массовых характеристик проводили по калибровочной зависимости, которая была линейной в диапазоне  $(1 \times 10^3) - (1 \times 10^6)$ . Калориметрические измерения выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре “TA-4000” (“Mettler Toledo”, США) с ячейкой DSC-30 при скорости нагревания 20 град/мин в атмосфере аргона. Термогравиметрический анализ осуществляли на синхронном термоанализаторе “TGA/DSC 1” (“Mettler Toledo”, США) в атмосфере аргона и на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин в диапазоне температуры от 30 до 1000°C.

### *Синтез мономеров*

**Синтез 5-диметилфенилсилилнорборнена ( $\text{NBSiMe}_2\text{Ph}$ ).** Смесь норборнадиена-2,5 (0.57 г,  $6.2 \times 10^{-3}$  моля) и диметилфенилсилана (0.88 г,  $6.5 \times 10^{-3}$  моля) готовили в атмосфере аргона в главбоксе в виале вместимостью 6 мл непосредственно перед реакцией. (Ацетилацетонато)дикарбонилродий(I) (1.9 мг,  $7.4 \times 10^{-3}$  моля) растворяли в абсолютном толуоле (1.1 мл) в атмосфере аргона. Смесь перемешивали и обрабатывали в ультразвуковой ванне до полного растворения. К смеси норборнадиена-2,5 и диметилфенилсилана добавляли раствор катализатора (0.43 мл, 0.003 ммоль Rh,  $7.0 \times 10^{-3}$  моль/л). Реакцию осуществляли при 25°C в течение 18 ч. После этого реакционную смесь вакуумировали (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре для удаления остат-

ков исходных соединений и растворителя. Продукт выделяли перегонкой в вакууме (0.1 мм рт.ст.). Выход продукта составил 0.97 г (67%). Содержание *экзо*-изомера – 51 мол.%, *эндо*-изомера – 43 мол.%, 5-диметилфенилсилилнортрициклана – 6 мол.%

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.57–7.46 (м., 2H, Ar–H), 7.37–7.29 (м., 3H, Ar–H), 6.17–5.88 (м., 2H,  $\text{C}_{2,3}\text{H}$ ), 2.95–2.74 (м., 2H,  $\text{C}_{1,4}\text{H}$ ), 1.94–1.85 (м., 0.5H), 1.63–1.54 (м., 0.5H), 1.41–1.28 (м., 1H), 1.19–0.86 (м., 3H), 0.63–0.56 (м., 0.5H), 0.31–0.11 (м., 6H, Si– $\text{CH}_3$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 140.15, 139.30, 138.44, 135.61, 134.03, 133.84, 133.44, 128.60, 51.47, 46.76, 44.94, 43.0, 42.55, 42.45, 27.36, 24.69, –2.77, –3.38, –3.51.

Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): –1.56, –1.79.

Масс-спектр (ионизация электронным ударом, m/z): 228 ( $\text{M}^+$ , 5%), 135 ( $\text{SiMe}_2\text{Ph}^+$ , 100%), 66 ( $\text{CPD}^+$ , 80%).

**Синтез 5-метилдифенилсилилнорборнена (NBSiMePh<sub>2</sub>).** Смесь норборнадиена-2,5 (0.43 г,  $4.7 \times 10^{-3}$  моля) и метилдифенилсилана (0.98 г,  $5.0 \times 10^{-3}$  моля) готовили в атмосфере аргона в главбоксе в виале вместимостью 6 мл непосредственно перед реакцией. (Ацетилацетонато)дикарбонилродий(I) (1.9 мг,  $7.4 \times 10^{-3}$  моля) растворяли в абсолютном толуоле (1.1 мл) в атмосфере аргона. Смесь перемешивали и обрабатывали в ультразвуковой ванне до полного растворения. К смеси норборнадиена-2,5 и метилдифенилсилана добавляли раствор катализатора (0.29 мл, 0.002 ммоль Rh,  $7.0 \times 10^{-3}$  моль/л). Реакция протекала при 25°C в течение 18 ч. После этого реакционную смесь вакуумировали (1 мм рт.ст.) при комнатной температуре для удаления остатков исходных соединений и растворителя. Продукт выделяли перегонкой в вакууме (0.1 мм рт.ст.). Выход продукта составил 0.97 г (69%). Содержание *экзо*-изомера – 52 мол.%, *эндо*-изомера – 42 мол.%, 5-метилдифенилсилилнортрициклана – 6 мол. %.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.62–7.44 (м., 4H, Ar–H), 7.40–7.27 (м., 6H, Ar–H), 6.24–5.84 (м., 2H,  $\text{C}_{2,3}\text{H}$ ), 2.99–2.84 (м., 2H,  $\text{C}_{1,4}\text{H}$ ), 2.08–1.98 (м., 0.5H), 1.79–1.66 (м., 1H), 1.43–0.80 (м., 4H), 0.60–0.38 (м., 3H, Si– $\text{CH}_3$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 138.47, 135.64, 134.55, 134.21, 133.73, 128.83, 127.71, 51.48, 46.73, 45.18, 43.22, 42.54, 27.92, 27.65, 23.44, 22.98, –4.51, –4.74.

Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): –5.90.

Масс-спектр (ионизация электронным ударом, m/z): 290 ( $\text{M}^+$ , 5%), 197 ( $\text{SiMePh}_2^+$ , 100%), 66 ( $\text{CPD}^+$ , 40%).

**Синтез 5-трис-(триметилсилокси)силилнорборнена (NBSiTS).** Смесь норборнадиена-2,5 (1.8 г,  $2.0 \times 10^{-2}$  моля) и трис-(триметилсилокси)силана (6.1 г,  $2.1 \times 10^{-2}$  моля) готовили в атмосфере аргона в реакторе Шленка вместимостью 30 мл непосредственно перед реакцией. (Ацетилацетонато)дикарбонилродий(I) (3.0 мг,  $1.2 \times 10^{-2}$  моля) растворяли в абсолютном толуоле (2.3 мл) в атмосфере аргона. Смесь перемешивали и обрабатывали ультразвуком до полного растворения. К смеси норборнадиена-2,5 и трис-(триметилсилокси)силана добавляли раствор катализатора (2.0 мл,  $1.0 \times 10^{-5}$  моля Rh,  $5.0 \times 10^{-3}$  моль/л). После этого реакционную смесь нагревали при температуре 75°C в течение 30 мин, затем вакуумировали (1 мм рт.ст.) при комнатной температуре для удаления остатков исходных соединений и растворителя. Продукт выделяли путем перегонки в вакууме (0.1 мм рт.ст.). Выход продукта составил 2.5 г (94%), содержание *экзо*-изомера – 96 мол. %, *эндо*-изомера – 2 мол. %, 5-трис-(триметилсилокси)силилнортрициклана – 2 мол. %.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 6.15–5.85 (м., 2H,  $\text{C}_{2,3}\text{H}$ ), 2.93–2.74 (м., 2H,  $\text{C}_{1,4}\text{H}$ ), 1.67–1.57 (м., 1H), 1.29–1.22 (м., 1H), 1.14–0.93 (м., 3H), 0.26–0.18 (м., 1H), 0.16–0.01 (м., 27H, O–Si– $\text{CH}_3$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 137.99 ( $\text{C}_{2,3}$ ), 133.65, 46.63, 43.01, 42.37, 26.77, 23.04, 1.79 (O–Si– $\text{CH}_3$ ).

Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.26.

Масс-спектр (ионизация электронным ударом, m/z): 388 ( $\text{M}^+$ , 3%), 295 ( $\text{Si}(\text{OSiMe}_3)_3^+$ , 20%), 73 ( $\text{SiMe}_3^+$ , 70%), 66 ( $\text{CPD}^+$ , 80%).

#### Метатезисная полимеризация

Методику продемонстрировали на примере полимеризации NBSiMe<sub>2</sub>Ph при мольном соотношении мономер : катализатор = 1000 : 1 и концентрации мономера 0.15 моль/л. NBSiMe<sub>2</sub>Ph (0.1 г,  $4.4 \times 10^{-4}$  моля) и хлороформ (2 мл) погружали в 6 мл виалу. Полимеризацию инициировали добавлением раствора катализатора Граббса первого поколения в абсолютном хлороформе (0.88 мл,  $4.4 \times 10^{-7}$  моля,  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л). Реакционную смесь перемешивали 2 ч при температуре 25°C, наблюдая увеличение вязкости. Через 2.5 ч полимеризацию останавливали добавлением винилэтилового эфира, затем добавляли ингибитор окисления (2,2'-метилен-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенол)), после чего смесь выдерживали в течение 10 мин. Полимер дважды осаждали из хлороформа в этанол, содержащий ингибитор, и сушили в вакууме до постоянной массы.

При полимеризации NBSiMePh<sub>2</sub> после добавления раствора катализатора через 10 мин реак-

ционную смесь разбавляли абсолютным хлороформом (2 мл).

Метатезисный полимер на основе NBSiMe<sub>2</sub>Ph.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7.56–7.17 (м., 5H, Ar–H), 5.40–4.89 (м., 2H, HC=CH), 3.18–0.76 (м., 7H), 0.44–0.11 (м., 6H, Si–CH<sub>3</sub>).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 140.71–138.45 (м), 134.37–131.62 (м), 129.37–126.87 (м), 47.01–29.26 (м), –1.59–(–5.17) (м., Si–C–H<sub>3</sub>).

Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>): –1.33, –3.62.

Метатезисный полимер на основе NBSiMePh<sub>2</sub>.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7.57–7.0 (м., 10H, Ar–H), 5.36–4.58 (м., 2H, HC=CH), 3.28–0.18 (м., 10H).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 138.87–136.37 (м., C=C), 135.40–134.19 (м., Ar), 134.19–131.21 (м., C=C), 129.52–126.69 (м., Ar), 47.18–27.11 (м.), –2.99–(–5.50) (м., Si–C–H<sub>3</sub>).

Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>): –5.88, –8.97.

Метатезисный полимер на основе NBSiTS.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 5.59–4.91 (м., C=C), 3.12–0.61 (м., 7H), 0.19–(–0.05) (м., 27H, O–Si–C–H<sub>3</sub>).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 134.30–131.39 (м., C=C), 45.95–28.75 (м.), 2.60–1.18 (м., O–Si–C–H<sub>3</sub>).

Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>): 6.88–(–66.92).

#### Аддитивная полимеризация

Методику продемонстрировали на примере полимеризации NBSiMe<sub>2</sub>Ph при мольном соотношении мономер : катализатор = 1000 : 1 и концентрации мономера 1.0 моль/л. Каталитическую смесь готовили непосредственно перед полимеризацией следующим образом. Ацетат палладия (5.1 мг, 2.3 × 10<sup>–5</sup> моля) помещали в вialу и растворяли в абсолютном хлороформе (5.7 мл, 4.0 × 10<sup>–3</sup> моль/л). NaBAR<sup>F</sup> (11 мг, 1.2 × 10<sup>–5</sup> моля) растворяли в абсолютном хлороформе (0.24 мл,

5.0 × 10<sup>–2</sup> моль/л), содержащем метанол (~1 мас. %). РСu<sub>3</sub> (9.7 мг, 3.5 × 10<sup>–5</sup> моля) растворяли в абсолютном хлороформе (5.8 мл, 6.0 × 10<sup>–3</sup> моль/л). Затем к раствору NaBAR<sup>F</sup> добавляли 0.6 мл (2.4 × 10<sup>–6</sup> моля) раствора ацетата палладия и 0.8 мл (4.8 × 10<sup>–6</sup> моля) раствора РСu<sub>3</sub> (мольное соотношение Pd(OAc)<sub>2</sub> : NaBAR<sup>F</sup> : РСu<sub>3</sub> = 1 : 5 : 2). NBSiMe<sub>2</sub>Ph (0.1 г, 3.5 × 10<sup>–4</sup> моля) помещали в вialу объемом 4 мл. Полимеризацию инициировали добавлением каталитической смеси (0.24 мл, 3.4 × 10<sup>–7</sup> моля Pd). Реакционную смесь оставляли при температуре 45°C в течение 24 ч. Полученный полимер трижды осаждали из хлороформа в метанол и сушили в вакууме до постоянной массы.

Аддитивный полимер на основе NBSiMe<sub>2</sub>Ph.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7.68–6.97 (м., 5H, Ar–H), 2.94–(–0.48) (м.).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 140.11–137.93 (м.), 134.59–132.75 (м.), 129.57–126.80 (м.), 55.30–22.0 (м.), –0.62–(–5.57) (м., Si–C–H<sub>3</sub>).

Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>): –2.64.

Аддитивный полимер на основе NBSiMePh<sub>2</sub>.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7.84–6.57 (м., 10H, Ar–H), 2.99–(–0.40) (м.).

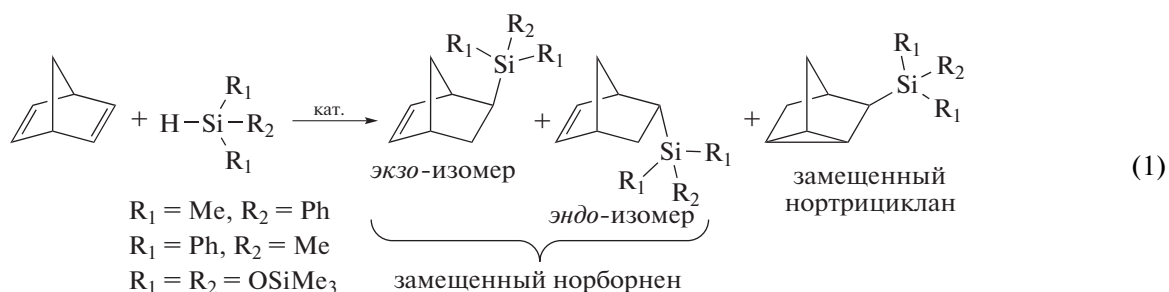
Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 138.10–133.18 (м.), 129.98–126.53 (м.), 55.95–20.10 (м.), –0.55–(–7.65) (м., Si–C–H<sub>3</sub>).

Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>): –7.02.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез мономеров

С целью синтеза мономеров была изучена реакция каталитического гидросилилирования норборнадиена-2,5 коммерчески доступными моногидросиланами: диметилфенилсиланом, метилдифенилсиланом и *трис*-[триметилсилоксил]силаном:



Эта реакция может приводить к образованию *экзо*- и *эндо*-изомеров замещенного продукта и

замещенного нортрициклана. Ранее было показано, что гидросилилирование норборнадиена-

**Таблица 1.** Метатезисная полимеризация кремнийзамещенных норборненов (катализатор Граббса первого поколения, соотношение мономер : катализатор = 1000 : 1,  $T = 25^\circ\text{C}$ , растворитель – хлороформ)

Мономер	$C^*$ , моль/л	Время реакции, мин	Выход, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$\bar{D}$
NBSiMe <sub>2</sub> Ph	0.1	150	86	690	290	2.4
	0.40	1	95	800	300	2.7
NBSiMePh <sub>2</sub>	0.09	10	100	800	230	3.9
	0.40	1	94	890	230	3.9
NBSiTS	0.10	240	79	1600	820	2.0

\*Начальная концентрация мономера в реакционной смеси.

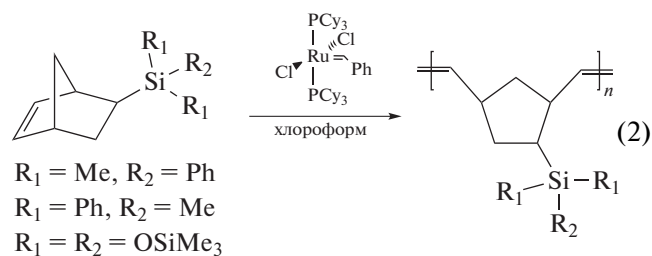
2,5 гидросиланами, содержащими один и два силоксановых фрагмента, в присутствии катализатора на основе Pd способно образовывать исключительно *экзо*-изомер замещенного норборнена и замещенный нортрициклан [16]. Однако в случае гидросилана с тремя силоксановыми фрагментами – *трис*-[триметилсилокси]силана, в присутствии данного катализатора реакция не протекала даже при высоких значениях температуры. Гидросиланы с фенильными группами, наоборот, оказались высокоактивными в этой реакции, но основным продуктом выступал замещенный нортрициклан. Катализатор Карстедта также проявил низкую активность в реакции гидросилирования норборнадиена-2,5 *трис*-[триметилсилокси]силаном. Поэтому был предложен альтернативный катализатор – комплекс родия, ранее демонстрировавший высокую активность в реакции гидросилирования норборнадиена-2,5 гидросиланами с силоксановыми фрагментами [16]. При использовании этого катализатора гидросилирование норборнадиена-2,5 фенилзамещенными силанами приводило к образованию смеси *экзо*-, *эндо*-изомеров в мольном соотношении, близком 1 : 1, и небольшого количества замещенного нортрициклана (менее 10 мол.%). В случае *трис*-[триметилсилокси]силана образовывался преимущественно *экзо*-изомер. По-видимому, это связано с большим объемом *трис*-[триметилсилокси]силильной группы, вызывающим высокую стерическую загруженность *эндо*-изомера. Замещенный нортрициклан, присутствующий в продукте в небольшом количестве, практически невозможно отделить методом хроматографии или перегонки, однако по причине отсутствия в структуре двойных связей, его наличие не затрудняет полимеризацию [20].

Таким образом, был предложен селективный одностадийный подход к синтезу кремнийзамещенных норборненов с диметилфенилсилиль-

ной, метилдифенилсилильной и *трис*-[триметилсилокси]силильной группами (NBSiMe<sub>2</sub>Ph, NBSiMePh<sub>2</sub> и NBSiTS соответственно).

#### Метатезисная полимеризация

Синтезированные кремнийзамещенные норборнены оказались активны в метатезисной полимеризации в присутствии катализатора Граббса первого поколения:



При соотношении мономер : катализатор = 1000 : 1 и концентрации мономера в реакционной смеси от 0.1 до 0.4 моль/л с высоким выходом образуются высокомолекулярные растворимые полимеры (табл. 1).

Строение синтезированных метатезисных полинорборненов подтверждено методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C (рис. 1). В спектрах ЯМР присутствуют сигналы, соответствующие двойной связи (4.5–5.5 м.д. для спектров ЯМР <sup>1</sup>H и 125–145 м.д. для спектров ЯМР <sup>13</sup>C) и метильной группе при атоме кремния (0–1 м.д. для спектров ЯМР <sup>1</sup>H и –10–0 м.д. для спектров ЯМР <sup>13</sup>C). В спектрах ЯМР полимеров на основе NBSiMe<sub>2</sub>Ph и NBSiMePh<sub>2</sub> также присутствуют сигналы фенильной группы (7.0–7.5 м.д. для спектров ЯМР <sup>1</sup>H и 125–145 м.д. для спектров ЯМР <sup>13</sup>C).

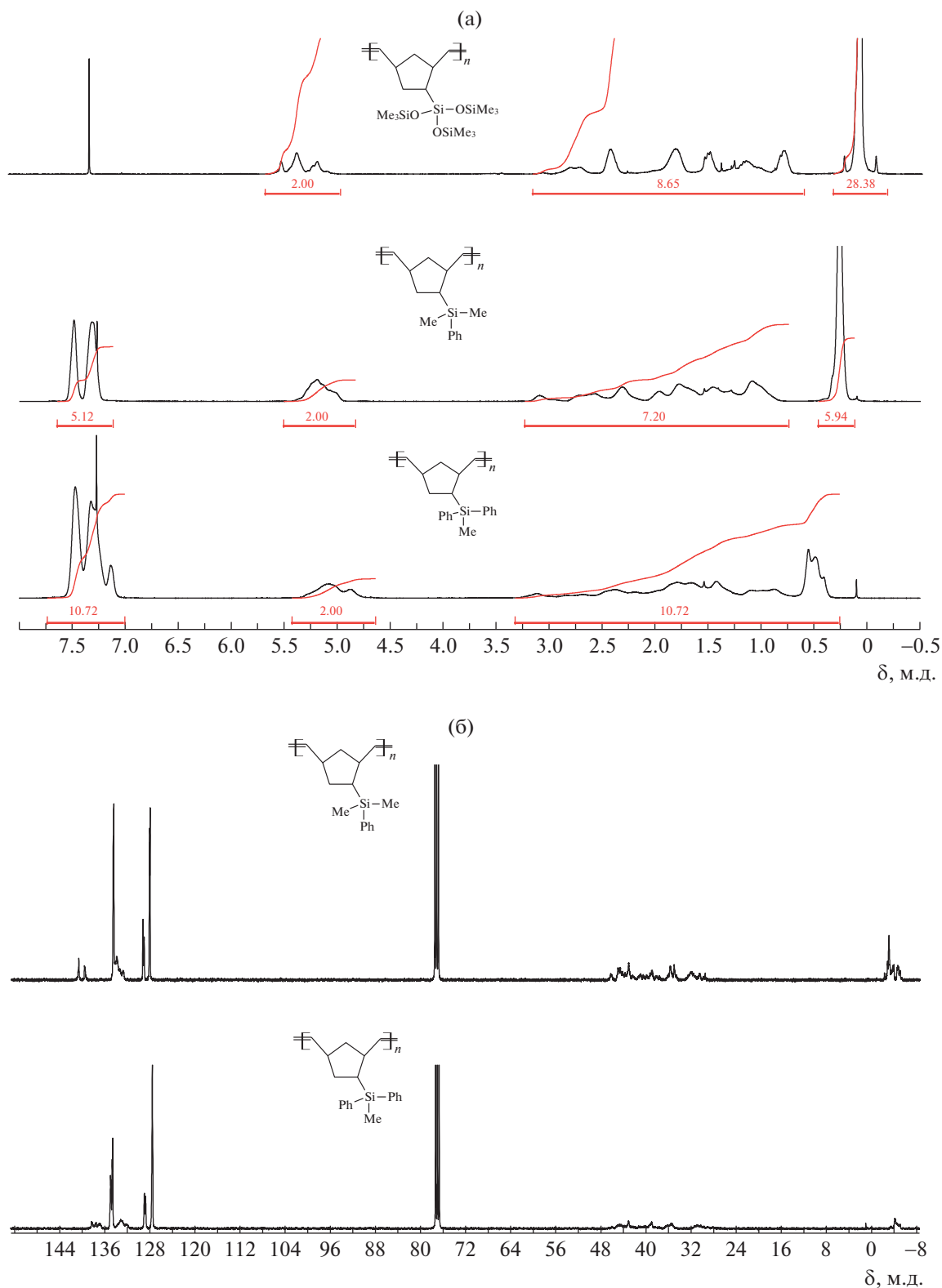


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (а) и ЯМР  $^{13}\text{C}$  (б) метатезисных полинорборненов ( $\text{CDCl}_3$ ).

#### Аддитивная полимеризация

Аддитивная полимеризация норборненов с объемными заместителями является сложной задачей, поскольку мономеры, получаемые по реак-

ции Дильса–Альдера, содержат преимущественно малоактивный в аддитивной полимеризации *эндо*-изомер. Однако мономеры, синтезированные в данной работе с использованием реакции

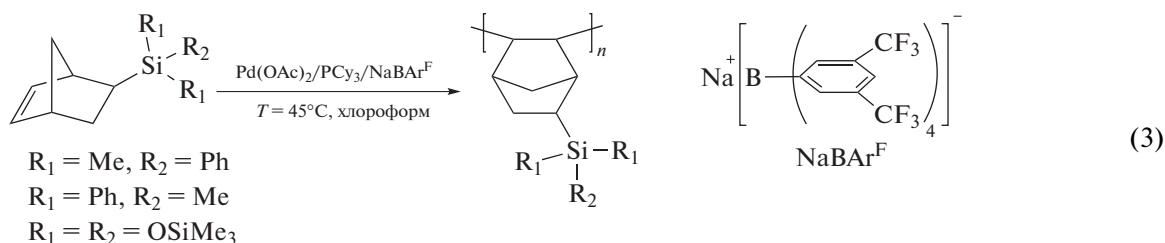


**Таблица 2.** Аддитивная полимеризация кремнийзамещенных норборненов (каталитическая система – Pd(OAc)<sub>2</sub> : NaBAr<sup>F</sup> : PCy<sub>3</sub> в мольном соотношении 1 : 5 : 2, T = 45°C, растворитель – хлороформ, концентрация мономера в реакционной смеси 1 моль/л, продолжительность реакции 24 ч)

Мономер	Соотношение мономер : Pd	Выход, %	M <sub>w</sub> × 10 <sup>-3</sup>	M <sub>n</sub> × 10 <sup>-3</sup>	D
NBSiMe <sub>2</sub> Ph	1000 : 1	80	650	350	1.9
NBSiMePh <sub>2</sub>	1000 : 1	80	570	210	2.7
NBSiTS	3000 : 1	85	–	–	–

гидросилилирования норборнадиена-2,5, оказались высокоактивны в аддитивной полимеризации, даже несмотря на наличие *эндо*-изомера в мономерах с фенильными группами (NBSiMe<sub>2</sub>Ph и NBSiMePh<sub>2</sub>). Это обусловлено, видимо, тем, что содержание *экзо*-изомера в них превышало

содержание *эндо*-изомера. NBSiMe<sub>2</sub>Ph и NBSiMePh<sub>2</sub> были успешно вовлечены в аддитивную полимеризацию в присутствии трехкомпонентной каталитической системы на основе ацетата палладия, активированного борорганическим сокатализатором:



При условиях, аналогичных оптимизированному ранее для родственных кремнийзамещенных норборненов [20], с приемлемым выходом были получены растворимые высокомолекулярные полимеры (табл. 2). NBSiTS также оказался активным в аддитивной полимеризации в присутствии этой каталитической системы (схема 3). Только образовавшийся в результате полимер оказался нерастворимым в основных органических растворителях (хлороформ, дихлорметан, тетрагидрофуран, метанол, толуол), а в процессе полимеризации осаждался из реакционной смеси.

Строение синтезированных аддитивных полинорборненов с фенильными группами при атоме кремния было подтверждено методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H (рис. 2). В спектрах ЯМР отсутствуют сигналы, характерные для двойной связи, что свидетельствует о насыщенной природе основной цепи, и присутствуют сигналы, соответствующие метильной группе при атоме кремния и фенильной группе (в случае полимеров на основе NBSiMe<sub>2</sub>Ph и NBSiMePh<sub>2</sub>).

#### Физико-химические свойства синтезированных полимеров

Метатезисные и аддитивные кремнийзамещенные полинорборнены оказались рентге-

ноаморфными, стеклообразными и термически стабильными. Стеклование метатезисных полимеров осуществлялось в диапазоне температуры от 50 до 120°C и наблюдалось на кривых ДСК (рис. 3а). Для полимеров с фенильными группами при атоме кремния T<sub>c</sub> увеличивалась при переходе от заместителя с одной фенильной группой к заместителю с двумя фенильными группами. Метатезисный полимер с *трис*-[триметилсилокси]силильными группами имеет более низкую температуру стеклования, чем полимер с дифенилсилильными группами, несмотря на больший объем заместителя (табл. 3). Видимо, это обусловлено наличием гибких фрагментов Si–O–Si, компенсирующих эффект объема заместителя. Температура стеклования аддитивных полимеров превышала температуру их разложения и не наблюдалась на кривых ДСК.

По данным ТГА, температура разложения синтезированных полинорборненов с фенильными группами при атоме кремния составляла 370–410°C при нагревании в атмосфере аргона и 310–340°C при нагревании на воздухе (табл. 3; рис. 3б, 3в). Полинорборнены с силоксановыми заместителями оказались менее термически стабильными. При нагревании на воздухе они разлагались с образованием твердого остатка (диоксида крем-

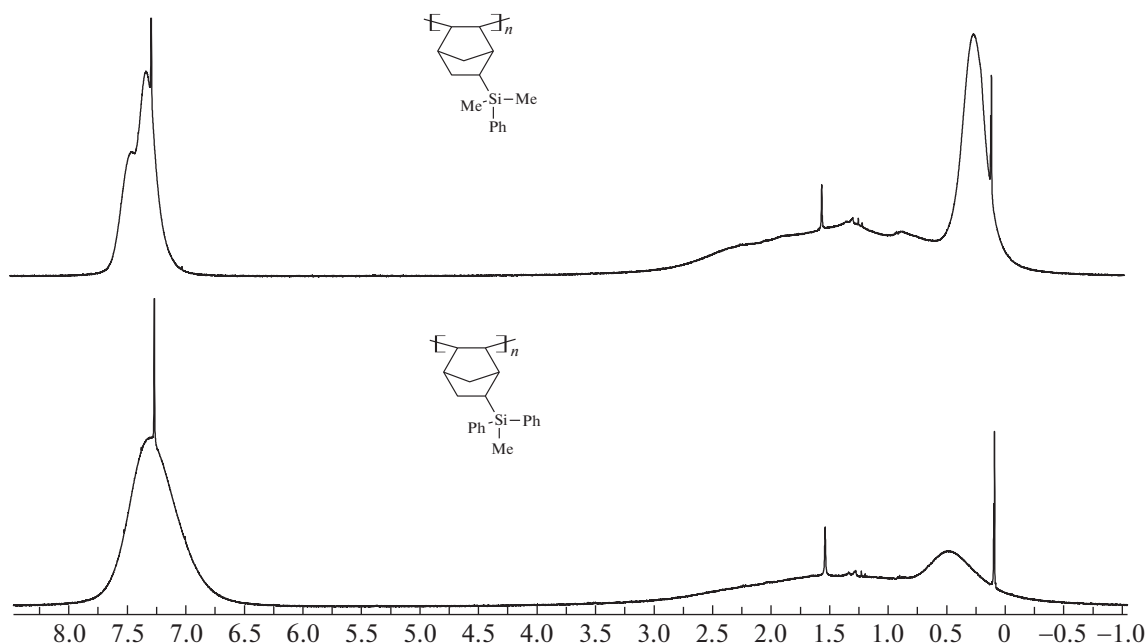


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  аддитивных полинорборненов ( $\text{CDCl}_3$ ).

ния) с относительной массой 10–15% так же, как и аналогичные полимеры [20].

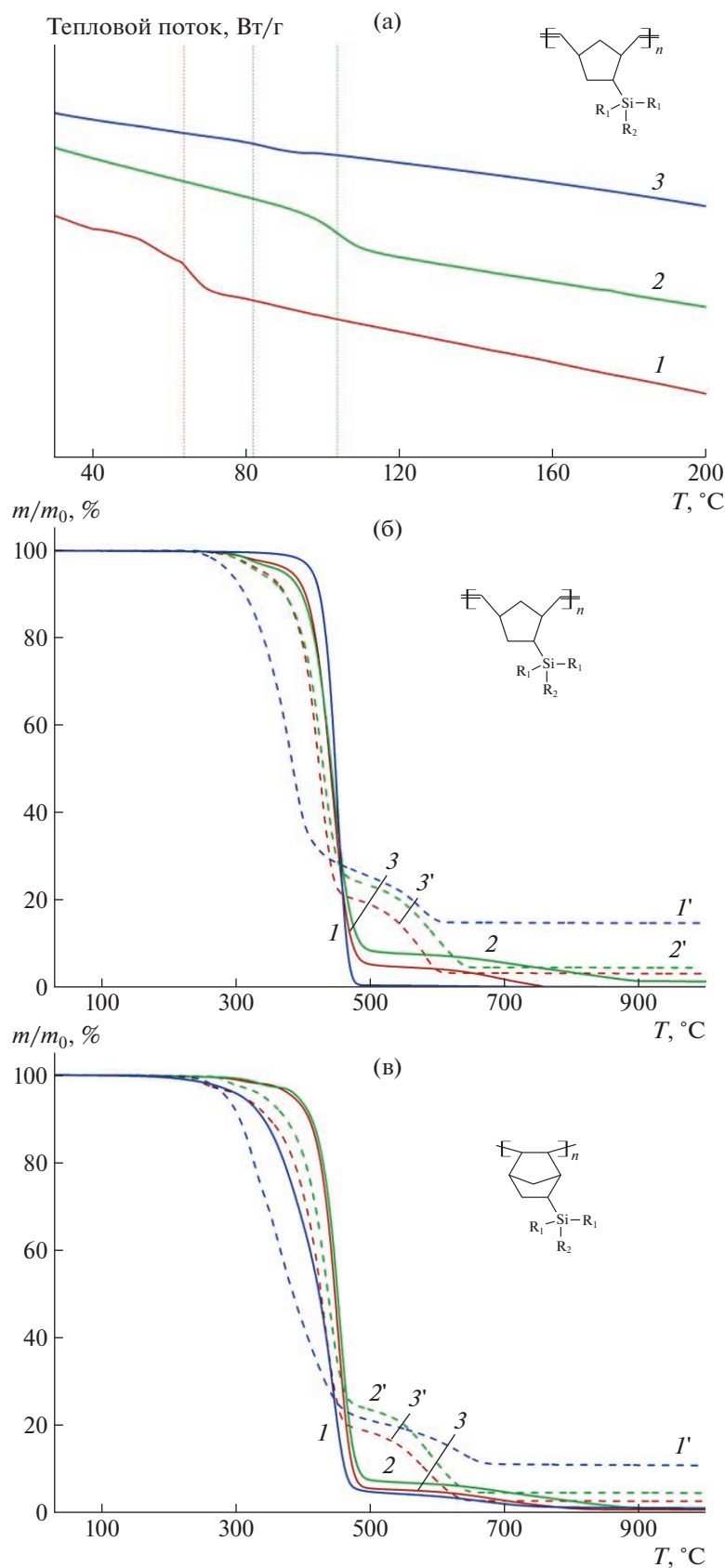
### ВЫВОДЫ

Таким образом, одностадийный синтез кремнийзамещенных мономеров норборненового ряда, основанный на реакции гидросилилирования норборнадиена-2,5, был оптимизирован для силанов, содержащих фенольные группы при атоме кремния, и для *трис*-[триметилсилокси]силана.

Полученные мономеры успешно вовлечены в метатезисную полимеризацию, в результате чего получены растворимые высокомолекулярные полимеры. Несмотря на большой объем заместителей, эти мономеры также были вовлечены и в аддитивную полимеризацию, более чувствительную к объемным заместителям, чем метатезисную, с использованием классической каталитической системы на основе палладия. Найдены условия аддитивной полимеризации, приводящие к образованию высокомолекулярных полимеров с вы-

Таблица 3. Термические свойства синтезированных полинорборненов

Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$	Температура 5%-ной потери массы ( $^\circ\text{C}$ ) при нагревании		
		в аргоне	на воздухе	
	$R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{Ph}$	64	380	340
	$R_1 = \text{Ph}, R_2 = \text{Me}$	104	370	340
	$R_1 = R_2 = \text{OSiMe}_3$	82	410	290
	$R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{Ph}$	—	390	310
	$R_1 = \text{Ph}, R_2 = \text{Me}$	—	390	340
	$R_1 = R_2 = \text{OSiMe}_3$	—	310	290



**Рис. 3.** Кривые ДСК (а) и ТГА (б, в) метатезисных полиборборненов (а, б) и аддитивных полиборборненов (в). а –  $R_1 = \text{Me}$ ,  $R_2 = \text{Ph}$  (1),  $R_1 = \text{Ph}$ ,  $R_2 = \text{Me}$  (2) и  $R_1 = R_2 = \text{OSiMe}_3$  (3); б, в –  $R_1 = R_2 = \text{OSiMe}_3$  (1, I'),  $R_1 = \text{Ph}$ ,  $R_2 = \text{Me}$  (2, 2') и  $R_1 = \text{Me}$ ,  $R_2 = \text{Ph}$  (3, 3'), где при нагревании в атмосфере аргона (I–3) и при нагревании на воздухе (I'–3').

соким выходом. Синтезированные полимеры являются стеклообразными, термически стабильными и представляют интерес для изучения их газотранспортных свойств с целью оценки потенциала в качестве мембранных материалов для газоразделения углеводородов.

Работа выполнена в рамках госзадания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abakumov G.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K., Fedushkin I.L., Ananikov V.P., Eremin D.B., Gordeev E.G., Beletskaya I.P., Averin A.D., Bochkarev M.N., Trifonov A.A., Dzhemilev U.M., D'yakonov V.A., Egorov M.P., Vereshchagin A.N., Syroeshkin M.A., Jouikov V.V., Muzafarov A.M., Anisimov A.A., Arzumanyan A.V., Kononovich Yu.N., Temnikov M.N., Sinyashin O.G., Budnikova Yu.H., Burilov A.R., Karasik A.A., Mironov V.F., Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I., Trofimov B.A., Amosova S.V., Gusarova N.K., Potapov V.A., Shur V.B., Burlakov V.V., Bogdanov V.S., Andreev M.V.* // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 5. P. 393.
2. *Blanco I.* // Polymers. 2021. V. 13. P. 188.
3. *Grushevenko E.A., Borisov I.L., Volkov A.V.* // Pet. Chem. 2021. V. 61. № 9. P. 959.
4. *Khotimskii V.S., Filippova V.G., Bryantseva I.S., Bondar V.I., Shantarovich V.P., Yampolskii Yu.P.* // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 78. № 9. P. 1612.
5. *Kalmykov D., Balynin A., Yushkin A., Grushevenko E., Sokolov S., Malakhov A., Volkov A., Bazhenov S.* // Membranes. 2022. V. 12. № 11. P. 1160.
6. *Wang X., Wilson T.J., Alentiev D., Gringolts M., Finkelshtein E., Bermeshev M., Long B.K.* // Polym. Chem. 2021. V. 12. № 20. P. 2947.
7. *Alentiev D.A., Bermeshev M.V.* // Polym. Rev. 2022. V. 62. № 2. P. 400.
8. *Zheng X.H., Zhao J.F., Zhao T.P., Yang T., Ren X.K., Liu C.Y., Yang S., Chen E.Q.* // Macromolecules. 2018. V. 51. № 12. P. 4484.
9. *Sundell B.J., Lawrence J.A., Harrigan D.J., Vaughn J.T., Pilyugina T.S., Smith D.R.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 57. P. 51619.
10. *Vaughn J.T., Harrigan D.J., Sundell B.J., Lawrence J.A., Yang J.* // J. Membr. Sci. 2017. V. 522. P. 68.
11. *Maroon C.R., Townsend J., Gmernicki K.R., Harrigan D.J., Sundell B.J., Lawrence J.A., Mahurin S.M., Vogiatzis K.D., Long B.K.* // Macromolecules. 2019. V. 52. № 4. P. 1589.
12. *Maroon C.R., Townsend J., Higgins M.A., Harrigan D.J., Sundell B.J., Lawrence J.A., O'Brien J.T., O'Neal D., Vogiatzis K.D., Long B.K.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 595. P. 117532.
13. *Hong T., Niu Z., Hu X., Gmernicki K., Cheng S., Fan F., Johnson J.C., Hong E., Mahurin S., Jiang D.E., Long B., Mays J., Sokolov A., Saito T.* // Chem. Sus. Chem. 2015. V. 8. № 21. P. 3595.
14. *Gmernicki K.R., Hong E., Maroon C.R., Mahurin S.M., Sokolov A.P., Saito T., Long B.K.* // ACS Macro Lett. 2016. V. 5. № 7. P. 879.
15. *Bermeshev M.V., Syromolotov A.V., Gringolts M.L., Lakhtin V.G., Finkelshtein E.Sh.* // Tetrahedron Lett. 2011. V. 52. № 46. P. 6091.
16. *Guseva M.A., Alentiev D.A., Bermesheva E.V., Zamiatlatskov I.A., Bermeshev M.V.* // RSC Adv. 2019. V. 9. № 57. P. 33029.
17. *García-Loma R., Albéniz A.C.* // Asian J. Org. Chem. 2019. V. 8. № 3. P. 304.
18. *Suslov D.S., Bykov M.V., Kravchenko O.V.* // Polymer Science C. 2019. V. 61. № 1. P. 145.
19. *Sundell B.J., Lawrence J.A., Harrigan D.J., Lin S., Headrick T.P., O'Brien J.T., Penniman W.F., Sandler N.* // ACS Macro Lett. 2020. V. 9. № 9. P. 1363.
20. *Guseva M.A., Alentiev D.A., Bakhtin D.S., Borisov I.L., Borisov R.S., Volkov A.V., Finkelshtein E.Sh., Bermeshev M.V.* // J. Membr. Sci. 2021. V. 638. P. 119656.
21. *Katsumata T., Shiotsuki M., Sanda F., Masuda T.* // Polymer. 2009. V. 50. № 6. P. 1389.
22. *Gringol'ts M.L., Bermeshev M.V., Syromolotov A.V., Starannikova L.E., Filatova M.P., Makovetskii K.L., Finkel'shtein E.Sh.* // Pet. Chem. 2010. V. 50. № 5. P. 352.

УДК 541.64:684.82

## ПРИМЕНЕНИЕ СИЛИКОНОВЫХ СМОЛ ДЛЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

© 2023 г. Хань Ци Цянь<sup>а</sup>, Бо Цзян<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Харбинский технологический институт Школа химии и химической инженерии.

Ключевая лаборатория МИИТ по технологии критических материалов для преобразования и хранения новой энергии  
150001 Китай, Харбин

\*e-mail: jiangbo5981@hit.edu.cn

Поступила в редакцию 16.03.2023 г.

После доработки 30.06.2023 г.

Принята к публикации 07.07.2023 г.

Силиконовые смолы, обладающие превосходной термостойкостью, химической стабильностью и адгезией, служат незаменимыми компонентами в покрытиях, устойчивых к высокой температуре. Представлен всесторонний обзор и обобщены данные разработок в области термостойких покрытий на основе кремния. Показано влияние термостойкости модифицирующих сегментов основной и боковых цепей силиконовой смолы. Рассмотрены физические и химические свойства неорганического наполнителя в сочетании с силиконовой смолой с целью керамизации и дальнейшего повышения степени термостойкости. Обсуждены проблемы и будущие возможности термостойких покрытий на основе силиконовых смол.

DOI: 10.31857/S2308114723700450, EDN: GZTZDS

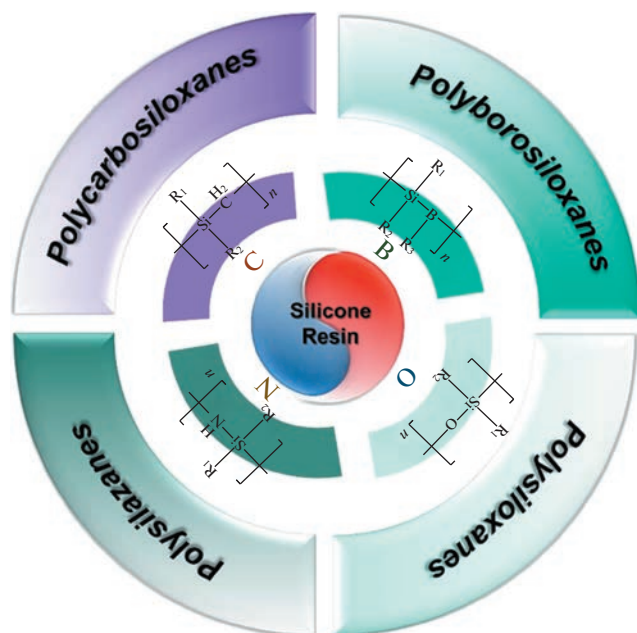
### ВВЕДЕНИЕ

Термостойкие и теплоизоляционные материалы в современном мире весьма популярны, так как обладают незначительным весом, долговечны, способны выдерживать резкие перепады температуры, что особенно актуально в экстремальных условиях [1–5]. Материалы для нанесения покрытий [6–9] могут быть использованы для повышения стойкости подложки к агрессивным факторам окружающей среды. Вместе с тем, за счет изменения характеристик поверхности покрытия или даже в качестве фактора дизайна можно придать системе специфические функции.

Покрытия, устойчивые к высоким значениям температуры, делятся на металлические, керамические и органические. Металлические и керамические покрытия [10–15] наиболее подходят для длительного применения в средах с температурой выше 800°C. Покрытия, полученные методами термического напыления [16], осаждением из паровой фазы (PVD, CVD) [17, 18] и с проведением термохимических реакций, обладают высокой термостойкостью, достигаемой с помощью термостойких покрытий на основе смол. Однако металлические покрытия отличаются сложностью обработки, более высокой стоимостью, недостаточными антикоррозионными свойствами и защитой от окисления [19], в то время как керамические покрытия проявляют хрупкость при высо-

кой температуре [20]. Органические покрытия [21] демонстрируют преимущества экономичности материала, обработки и простого процесса формования, при этом не только выполняют функцию термозащиты, но и играют роль буфера деформации от напряжения, возникающего в материале оболочки. Таким образом, органические покрытия хороши в качестве термостойких лакокрасочных материалов.

Органические термостойкие покрытия в основном используют для стойкости к абляции при пиролизной карбонизации органических полимеров для защиты от высокой температуры внешней среды. Покрытия на основе силиконов [22–25] отличаются более высокой термо- и химической стойкостью. С одной стороны, основная цепь силиконового полимера состоит из неорганических связей Si–O с энергией связи 452 кДж/моль, что на 96 кДж/моль выше, чем у связи C–C (356 кДж/моль). Между тем, высокая полярность связи Si–O может эффективно предотвращать окисление присоединенной к атому кремния алкильной группы. С другой стороны, боковая цепь силиконового полимера может быть модифицирована различными органическими группами, с присущими ей характеристиками как органических, так и неорганических веществ. Кроме того, алкильные группы покрытий на основе кремния окисляются с образованием сверхсшивающих связей Si–O–Si при высокой температуре, которые благоприятно



**Рис. 1.** Структура силиконового полимера с модификацией гетероатомами. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

вливают на стабильность структуры. Более того, неорганический слой  $\text{SiO}_2$ , формирующийся на поверхности покрытия, также играет защитную роль для внутренней полимерной части. Таким образом, термостойкое покрытие на основе кремния было разработано на самом современном уровне в области термостойких материалов.

В соответствии с принципом термостойкости покрытия на основе силиконов можно разделить на три категории [26]: термостойкие, неабляционные изоляционные и абляционные изоляционные. К термостойким обычно относят покрытия по характеристикам теплозащиты, достигаемым благодаря превосходной термостойкости матричной смолы. Хотя связующая сила молекулярной цепи силиконовой смолы все еще слаба, сегмент ее цепи разрывается с образованием небольших летучих молекул, что приводит к нестабильности структуры смолы [27]. Следовательно, необходимо усилить термостойкость силикона путем введения гетероатомов в структуру основной цепи (B, N, F и т.д.) [28] или жестких групп в боковую цепь (эпоксидных, фенильных, полиэдральных олигомерных силсесквиоксановых и других). В дополнение к модификации силиконовой смолы, относящейся к неабляционным изоляционным покрытиям, физические свойства наполнителей или их специальная структура могут дополнительно препятствовать теплопередаче [29]. Примечательно, что неорганические наполнители способны эффективно уменьшать контакт между органической матрицей и внешней высокотемпе-

ратурной средой, в то же время введение пустот, пузырьков и других полых структур [30] в покрытие может эффективно снижать его плотность и улучшать термостойкие свойства. Кроме того, улавливание свободных радикалов эффективно замедляет процесс деградации. Тем не менее поверхность покрытия на основе силикона [31–34] имеет тенденцию к измельчению в условиях высокой температуры, что приводит к нарушению термозащитных характеристик. Следовательно, абляционные изоляционные покрытия за счет образования плотного керамического защитного слоя на поверхности при высокой температуре могут не только минимизировать проникновение кислорода, предотвращая окисление находящегося внутри полимера, но и снижать теплопередачу к внутреннему слою для достижения превосходной термостойкости.

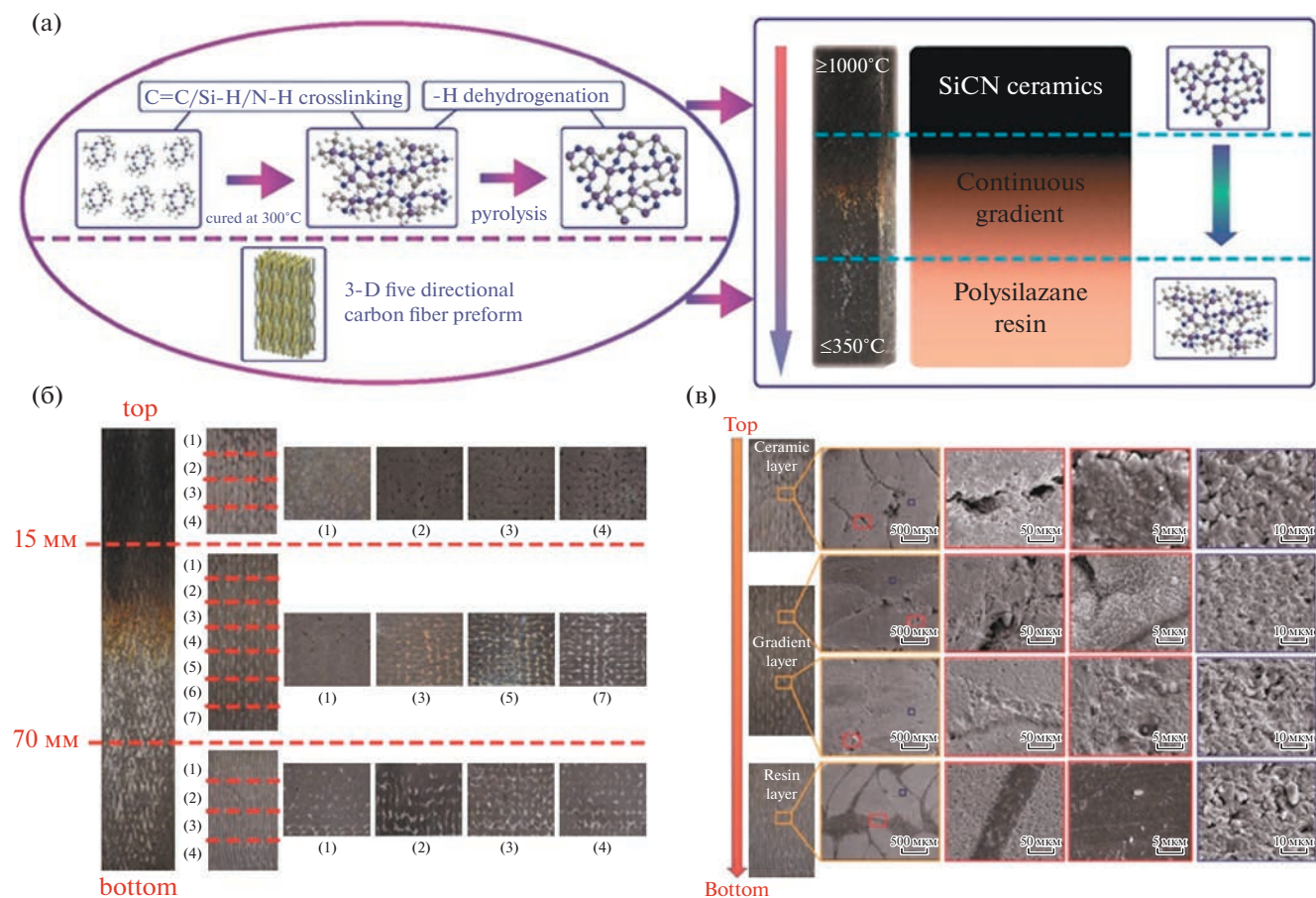
В настоящей работе представлено краткое описание разработки термостойких покрытий на основе силиконов, где особое внимание уделено модификации сегментов цепи и структурному дизайну силиконовой смолы. Для дальнейшего повышения термостойкости покрытия и улучшения характеристик керамизации разработаны способы введения неорганического наполнителя в покрытие на основе силиконов. Также рассмотрены методы индивидуальной керамизации покрытия на основе силиконов и их вклад в придание покрытию свойств устойчивости к высоким значениям температуры. Проанализированы проблемы и перспективы разработки средне- и высокотемпературных покрытий на основе силиконовых смол.

### СТРУКТУРНЫЙ ДИЗАЙН СИЛИКОНОВОЙ СМОЛЫ

В термостойких полимерах для покрытий на основе силиконов обычно преобладает полисилоксан, который состоит из неорганических связей  $\text{Si-O}$  и функционализированных органических боковых групп. В частности, окислительное разрушение боковых групп и перегруппировка цепей  $\text{Si-O-Si}$  считаются основными причинами термического разложения силиконовой смолы. Следовательно, крайне важно изучить модификацию основной или боковой цепи полисилоксана.

#### *Модификация силоксановой основной цепи*

Конденсация гидроксильных групп кремния на конце молекулярной цепи с образованием летучих малых молекул является основной причиной разрушения силиконовой смолы [35]. В конечном счете, органическую матрицу трудно преобразовать в неорганический слой для защиты внутреннего материала, что приводит к быстрому снижению эксплуатационных характеристик полимера. Как показано на рис. 1, в молекулярную



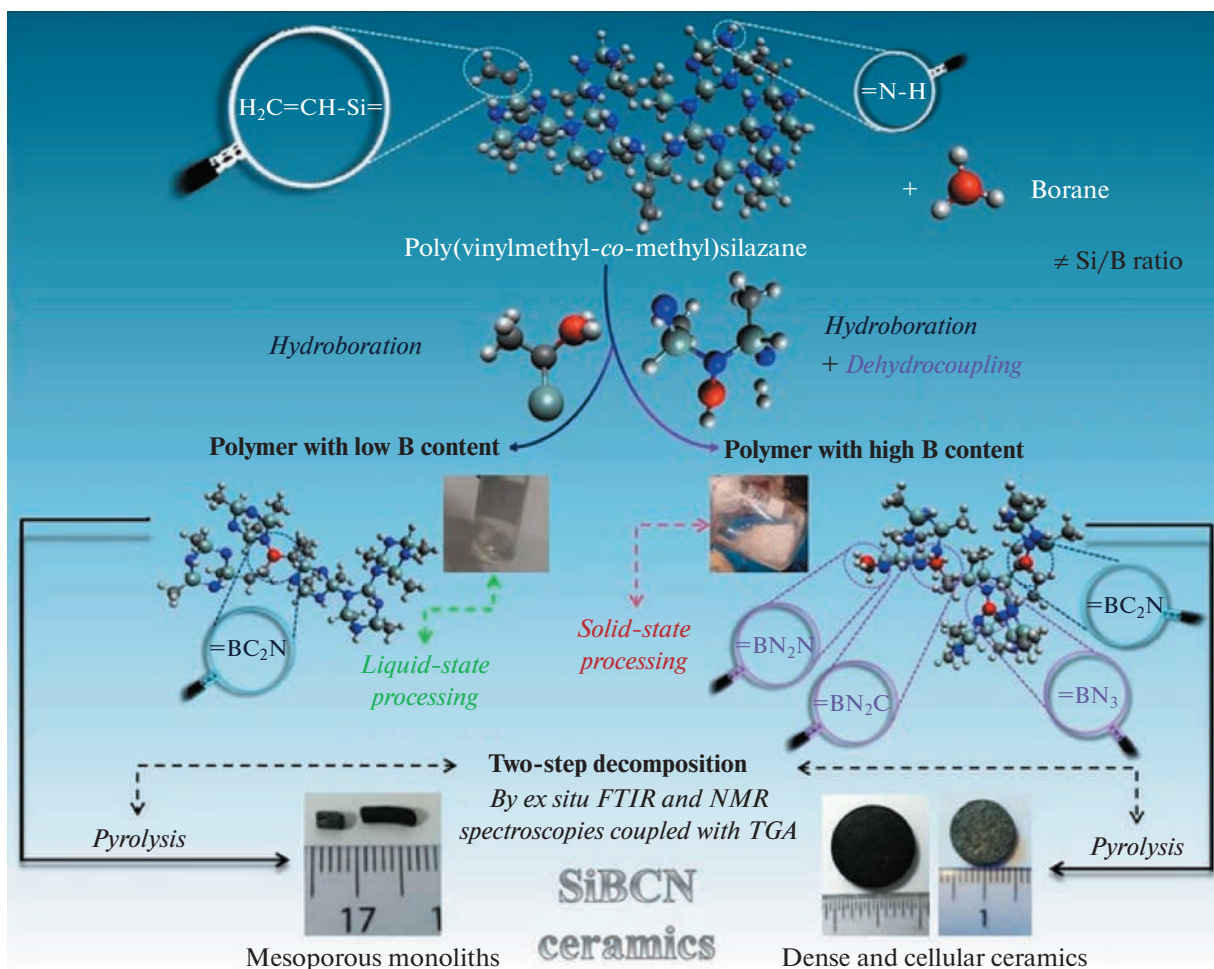
**Рис. 2.** Керамические (полимерные) композиты с непрерывным градиентом: а – схематическая иллюстрация процесса приготовления и изменения состава градиентного материала; б – фотографии срезов материала в разных положениях; в – СЭМ-изображения градиентного материала сверху вниз. Рисунок публикуется с разрешения издательства “Elsevier” [38]. Авторское право защищено 2020.

цепь силиконовой смолы вводятся различные виды гетероатомов для перестройки ряда структур в соответствии с требованиями к термостойкости.

Основная цепочка силиконовой смолы состоит из взаимных связей Si–O, которые не только обладают превосходной гибкостью, но и могут использовать различную степень сшивания между молекулярными цепями для повышения термостойкости. Интересно, что гетероатомы обладают более высокой энергией связей (например, B–O, N=O и C=O – 515, 607 и 728 кДж/моль соответственно), а это может эффективно уменьшать перемещение молекулярных цепей и тем самым образовывать плотный защитный слой при высокой температуре. Например, высокотермостойкое гидроксилсодержащее бор-силиконовое винилиденное масло образуется путем гиперконъюгации между атомом бора и винильной группой в молекулярных цепях [36]. Благодаря более высокой энергии связи B–O, такое масло обладает превосходной термостойкостью, и его температура термического разложения достигает 515°C. Аналогичным образом L. Li с соавторами [37] сообщили об экологически чистом методе нека-

талитического синтеза сверхразветвленных полиметилвинилборосилоксанов (PMVBS) и использовали его для улучшения термостабильности обычных силиконов, отверждаемых добавками. PMVBS они синтезировали путем поликонденсации диметоксиметилвинилсилана и борной кислоты при температуре 80–130°C с использованием 1,4-диоксана или диэтиленгликоля в качестве растворителя. Полученный ими PMVBS состоял из сегментов Si–O–Si и Si–O–B, а также некоторых непрореагировавших групп B–OH, выход керамики при 900°C достигал 65.97%. Кроме того, было выявлено, что по сравнению со связями B–O, связи N=O не только обладают более высокой энергией, но и могут эффективно улучшать свои противозерозионные характеристики при высоком тепловом потоке.

Таким образом, неорганическую керамику SiCN, синтезированную из полисилазана при высокой температуре, можно комбинировать с углеродным волокном и другими армирующими материалами для интегрированных теплозащитных покрытий. Керамико-полимерный градиентный теплозащитный материал (рис. 2) получают путем



**Рис. 3.** Принципиальная схема общего процесса формирования трехмерной керамики SiBCN из модифицированных бором полиорганосилазанов. Рисунок публикуется с разрешения издательства “John Wiley & Sons, Inc.” [39]. Авторское право защищено 2017.

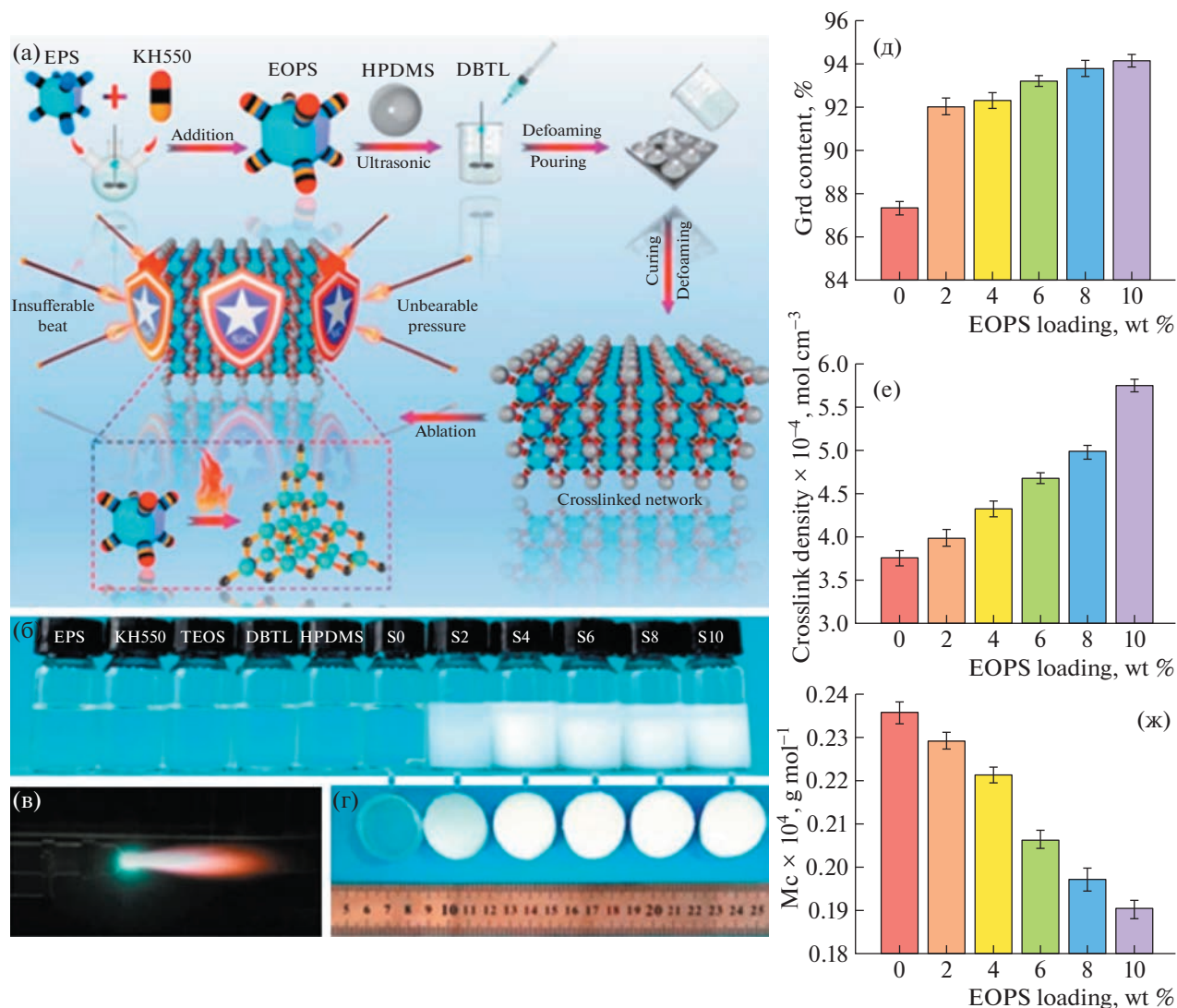
погружения полисилазана в ткань из углеродного волокна и отверждения при температуре 300°C [38]. Зона градиентного преобразования керамики-полимерного градиентного теплозащитного материала составляет 55 мм, а изменение состава с керамики SiCN на полимер позволяет выдерживать воздействие теплового потока мощностью 0.3 МВт/м<sup>2</sup>. При этом конечная плотность пиролизного слоя изменяется от 1.43 до 1.76 г/см<sup>3</sup>.

Действительно, в цепочку силиконовой смолы может быть включено более одной высокоэнергетической структуры. Например, использование модифицированного бором полисилазана для получения керамики из карбонитрида бора (атомы азота и бора которой введены в одну и ту же структуру [39]) не только улучшает термостойкость органической структуры, но он также может быть преобразован в керамику SiBCN со стабильной структурой при более высокой температуре (рис. 3).

В дополнение к модификации гетероатомов, циклические структуры, действующие как энергетический канал, также могут предотвращать разрушение структуры основной цепи. Например, 1,5-диметил-1,5-дивинил-3,3,7,7-тетрафенилцикло-тетрасилоксан и  $\alpha,\omega$ -бис-(диметилсилоксил)полидифенил-силоксановый олигомер были использованы в качестве исходных материалов для циклолинейного полисилоксана с высоким содержанием фенила по реакции гидросилирования [40]. Циклически линейная структура с высоким содержанием фенила может эффективно ингибировать термическое разложение силоксановых цепей. Это исследование показало, что циклолинейная структура с высоким содержанием фенила может ингибировать термическое разложение силоксановых цепей даже при низкой плотности сшивания.

Кроме того, полиэдрический олигомерный силсесквиоксан (POSS) имеет жесткую кубическую структуру, состоящую из неорганического

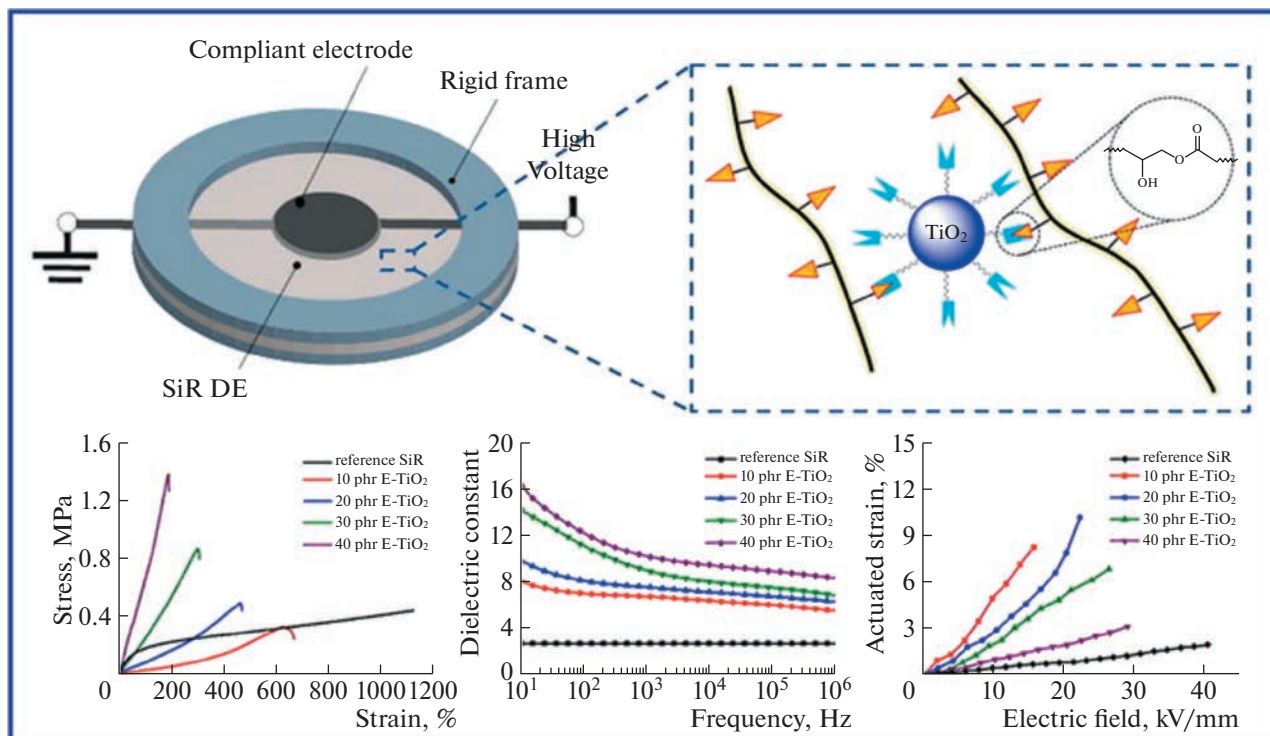




**Рис. 4.** Устойчивый к абляции силиконовый материал, армированный мультиэтокси-POSS: а – схематическое изображение мультиэтокси-POSS–HPDMS; б – исходные компоненты и неотвержденные образцы; в – кислородно-ацетиленовое пламя; г – отвержденные образцы для тестирования на абляцию; д – содержание геля в мультиэтокси-POSS–HPDMS; е, ж – плотность сшивок и  $M_c$  мультиэтокси-POSS–HPDMS. Рисунок публикуется с разрешения издательства “Elsevier” [47]. Авторское право защищено 2020.

ядра в центре и органических групп на восьми вершинах [41–43]. В отличие от неорганиско-органической гибридной структуры плоских молекул, POSS обладает значительной термостойкостью и химической стабильностью благодаря жестким многогранным структурам [44–46]. Например, как показано на рис. 4, мультиэтокси-POSS, содержащий вторичный амин и гидроксильную цепочку, получают реакцией глицидил-POSS и  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана при 80°C в безводной и инертной атмосфере [47]. За счет введения крупной жесткой структуры мультиэтокси-POSS в полидиметилсилоксан с гидроксильными концевыми группами (HPDMS) можно эффективно повысить механическую

прочность материала. Вторичные амины и гидроксильные группы, образующиеся в результате реакции с мультиэтокси-POSS, могут увеличивать межмолекулярные силы, что делает молекулярные цепи плотно расположенными и не склонными к скольжению. Также с увеличением плотности сшивания полисилоксана движение молекулярной цепи ограничивается, что значительно повышает термостойкость и теплоизоляционные характеристики. Тем временем органическая фаза переходит в неорганическую при абляции кислородно-ацетиленовым пламенем (2350°C). Интересно, что с появлением внешнего слоя из SiC с высокой температурой плавления, который в сочетании со структурой SiO образует



**Рис. 5.** Композиты из силиконового эластомера с привитыми карбоксильными группами, содержащие функционализованный эпоксидной смолой наполнитель TiO<sub>2</sub>. Рисунок публикуется с разрешения издательства “Elsevier” [50]. Авторское право защищено 2020.

керамику SiOC, он начинает играть определенную роль в защите внутренней матрицы. Таким образом, POSS мог бы значительно повысить термостойкость покрытия, но процесс синтеза POSS является сложным и дорогостоящим, что не подходит для изготовления покрытий в больших масштабах.

#### Модификация боковых групп

Действительно, боковые цепи также будут влиять на стабильность силиконовой смолы [48], например введение жесткой структуры бензольного кольца, эпоксидных и аминных активных групп в боковую цепь посредством химических реакций для улучшения термостойких свойств. Кроме того, водородные связи, силы ван-дер-Ваальса и координация металлов способны улучшить межмолекулярные силы и термическую стабильность, повышая тем самым термостойкость силиконового покрытия. Так, термостойкость метилфенилсиликонового каучука с различным содержанием фенильных групп значительно выше по сравнению с метилсиликоновым каучуком. Помимо того, атомы углерода бензольного кольца являются *sp*<sup>2</sup>-гибридами и могут образовывать  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия с углеродными нанотрубками для улучшения совместимости и термостойкости силиконовых композитов [49].

В дополнение к введению макромолекулярных структур, другие неорганические наполнители могут быть объединены с силиконовой смолой путем обработки поверхности. На рис. 5 видно, что эпоксидные группы модифицируются на поверхности диоксида титана TiO<sub>2</sub> путем гидролизной конденсации, а затем объединяются с PDMS, содержащим карбоксильные боковые группы [50]. Наконец, силиконовое покрытие, модифицированное TiO<sub>2</sub>, получают по реакции этерификации при 180°C. Теоретически, введение полярных групп усиливает дипольную поляризацию основной цепи и улучшает химическое связывание на границе раздела. Между тем, синергетический эффект одновременно улучшает механические, диэлектрические и приводные свойства силиконового покрытия.

В частности, силиконовая смола и другие ее составляющие материалы относятся к полимерам, и все они обладают хорошей совместимостью. Таким образом, путем химической прививки между полимерами формируются прочные химические связи [51], что облегчает достижение синергетического эффекта между компонентами. Одна из стратегий заключается в прививке акрилатного мономера к полидиметилсилоксан-со-метилгидридсилоксану (PDMS–PHMS) для синтеза трех различных сополимеров [52]. Сравняя

теплопроводность и механические свойства модифицированных и немодифицированных композитов  $Al_2O_3/SR$ , в качестве нового сополимера для достижения однородной дисперсии  $Al_2O_3$  и улучшения теплопроводности и механических свойств был выбран 3-(триметоксисилил)пропил метакрилат, привитый на PDMS–PHMS. Кроме того, преобразование фурановой смолы в метилфенилсиликоновую смолу с гидросилированными концевыми группами посредством реакции альдольной конденсации [53] решило проблему совместимости. При температуре ниже  $200^\circ C$  гидроксильные группы при атоме кремния могут быть обезвожены и конденсированы, а разница заключается в том, что фурановое кольцо может быть полимеризовано с раскрытием кольца при температуре выше  $200^\circ C$ .

Однако даже в случае других длинноцепочечных полимеров или жестких боковых групп, связанных химическими реакциями в боковые цепи, исходная основная цепочка кремний–кислород все еще легко разрушается при определенных условиях. Введение более стабильной химической структуры или гетероатомов с высокой энергией связи в основную цепь силиконовой смолы, по существу, устраняет проблему разрушения структуры силиконовой смолы, тем самым значительно повышая термостойкость. Основываясь на приведенных выше исследованиях и анализе, введение более стабильной химической структуры в структуру основной цепи силиконовой смолы является более эффективным способом повышения ее термостойкости.

### МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НАПОЛНИТЕЛЯ

Эффект изменения молекулярной структуры смолы для достижения термостойкости ограничен, и органическая матрица все равно будет подвергаться термическому разложению при более высоких значениях температуры, что приведет к повреждению структуры и ухудшению эксплуатационных характеристик материала [54]. Следовательно, оправдано добавление в силиконовую смолу неорганических нанопополнителей с более высокой термостойкостью для образования покрытия на основе силиконов [55, 56]. Неорганические частицы, хорошо диспергированные в матрице из силиконовой смолы, могут не только уменьшить контакт между органическими компонентами и внешней средой, но и служить физическими точками пересечения.

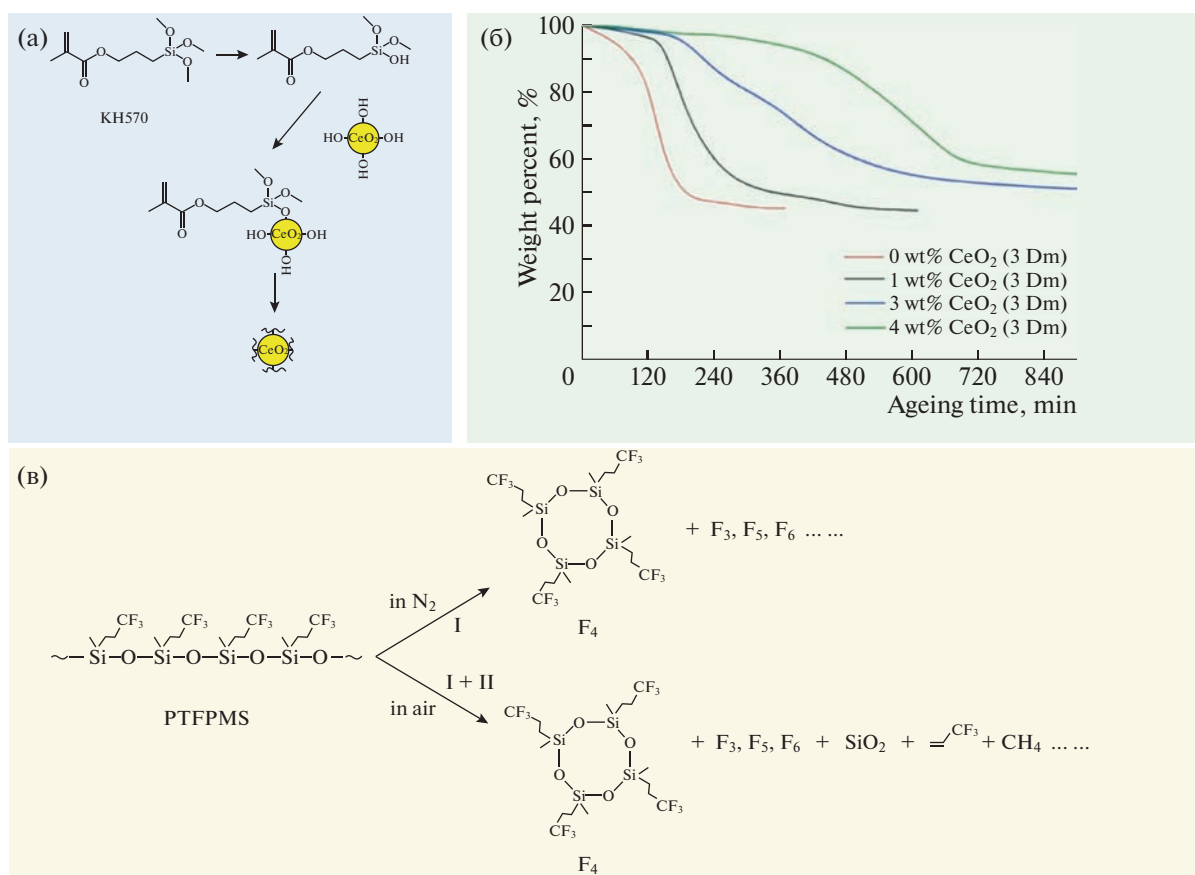
#### *Оксиды металлов*

Механизм разложения силиконовой смолы при высокой температуре заключается, главным образом, в том, что молекулярная цепь проявляет

огромную активность при высокой температуре. Вызванный несколькими активными веществами разрыв основной цепи или боковой группы может привести к образованию свободных радикалов, которые в дальнейшем будут катализировать разложение силиконовой смолы. Значит, при добавлении неорганических наполнителей для улавливания свободных радикалов процесс растрескивания силиконовой смолы при высокой температуре будет замедлен, что может эффективно предотвратить разрушение силиконового покрытия. Оксиды металлов ( $Fe_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $SnO_2$  и т.д.) не только обладают высокой термостойкостью, но также могут образовывать комплексы или уничтожать свободные радикалы путем взаимодействия с промежуточными продуктами реакции, затрудняя проведение следующей реакции, которая может более эффективно повысить термостойкость силиконовой смолы. Как правило, оксид железа(III) широко применяется в термостойкой силиконовой смоле в качестве эффективной термостойкой добавки. В работе [57] были изучены различные кристаллические структуры оксида железа(III) на силиконовом каучуке. Так,  $\gamma-Fe_2O_3$  оказался более эффективной термостойкой добавкой, чем  $\alpha-Fe_2O_3$ , поэтому углеродные нанотрубки, модифицированные  $\gamma-Fe_2O_3$ , обладают большей термостойкостью по отношению к силиконовому каучуку. Некоторые специальные оксиды металлов также используются для повышения термостойкости силиконовых смол. Например, как показано на рис. 6, свободные радикалы, образующиеся при пиролизе поли(3,3,3-трифторпропил)метилсилоксана (PTFPMS) при высокой температуре, улавливаются оксидом церия  $CeO_2$  [58]. Добавление церия ингибирует окислительное расщепление фторсиликонового каучука, вместе с тем использование наполнителей нанометрового размера позволяет избежать неэффективного применения наполнителей. Таким образом, значительно улучшается термостойкость фторсиликонового каучука.

#### *Наполнители на основе углерода*

Теоретически углеродные нанотрубки, оксид графена, MXene и другие могут улучшить термостойкость покрытия [59]. Так, силанизация оксида графена может быть проведена в матрице метилфенилсиликоновой смолы путем сополимеризации [60]. Благодаря большому расстоянию между нанолитами модифицированного оксида графена, его можно лучше диспергировать в воде или органических растворителях. По сравнению с начальной температурой разложения чистой силиконовой смолы ( $340^\circ C$ ) начальная температура разложения силиконовой смолы, модифицированной оксидом графена, увеличивается на  $19^\circ C$ , и полученные материалы для покрытия остаются



**Рис. 6.** Влияние нанокерамики на повышение термостойкости фторсиликонового каучука: а – механизм модификации поверхности CeO<sub>2</sub>; б – кривые изотермической потери веса фторсиликонового каучука на воздухе при температуре 350°C; в – термическое разложение PTFPMS в азоте и на воздухе. Рисунок публикуется с разрешения издательства “John Wiley & Sons, Inc.” [58]. Авторское право защищено 2016.

стабильными при высокой температуре. Кроме того, MXene, ввиду обилия кислородсодержащих групп на их поверхности, совместимы с водой или некоторыми полярными органическими растворителями. На рис. 7 видно, что полисилазан был привит к MXene реакцией конденсации для обеспечения равномерной дисперсии в матрице силиконовой смолы (SR) [61]. Между тем, значительно улучшилась термостойкость композитов MXene/SR. Введение углеродного наполнителя в сочетании с другими неорганическими компонентами также приводит к эффекту повышения термостойкости. Например, при введении каолина и оксида титана в графит начальная температура разложения системы повышается практически на 30°C [62]. Благодаря взаимодействию между компонентами наполнителя, повышающему прочность карбонизированного слоя, покрытие может выдерживать высокую температуру в 500°C более 37 мин, толщина покрытия при этом увеличивается в 20 раз по сравнению с первоначальной, а структура поверхности становится однородной и плотной.

В отличие от оксидов металлов, принцип повышения термостойкости наполнителей на основе углерода определяется их превосходной теплопроводностью. Следовательно, количество наполнителя оказывает большое влияние на тепловые характеристики покрытия. Так как введение значительного количества наполнителей повышает качество покрытия, то особенно важно найти наполнитель с пониженной плотностью и теплопроводностью.

### Наполнители для полых конструкций

Обычно улучшение теплоизоляционных характеристик покрытия может эффективно повысить показатели теплозащиты [63]. Таким образом, пустоты, пузырьки и другие полые структуры могут эффективно снижать плотность покрытия и улучшать характеристики термостойкости. Покрытия на основе силиконов, изготовленные из полых микросфер, являются широко применяемым термостойким покрытием с полый структурой благодаря простому методу нанесе-

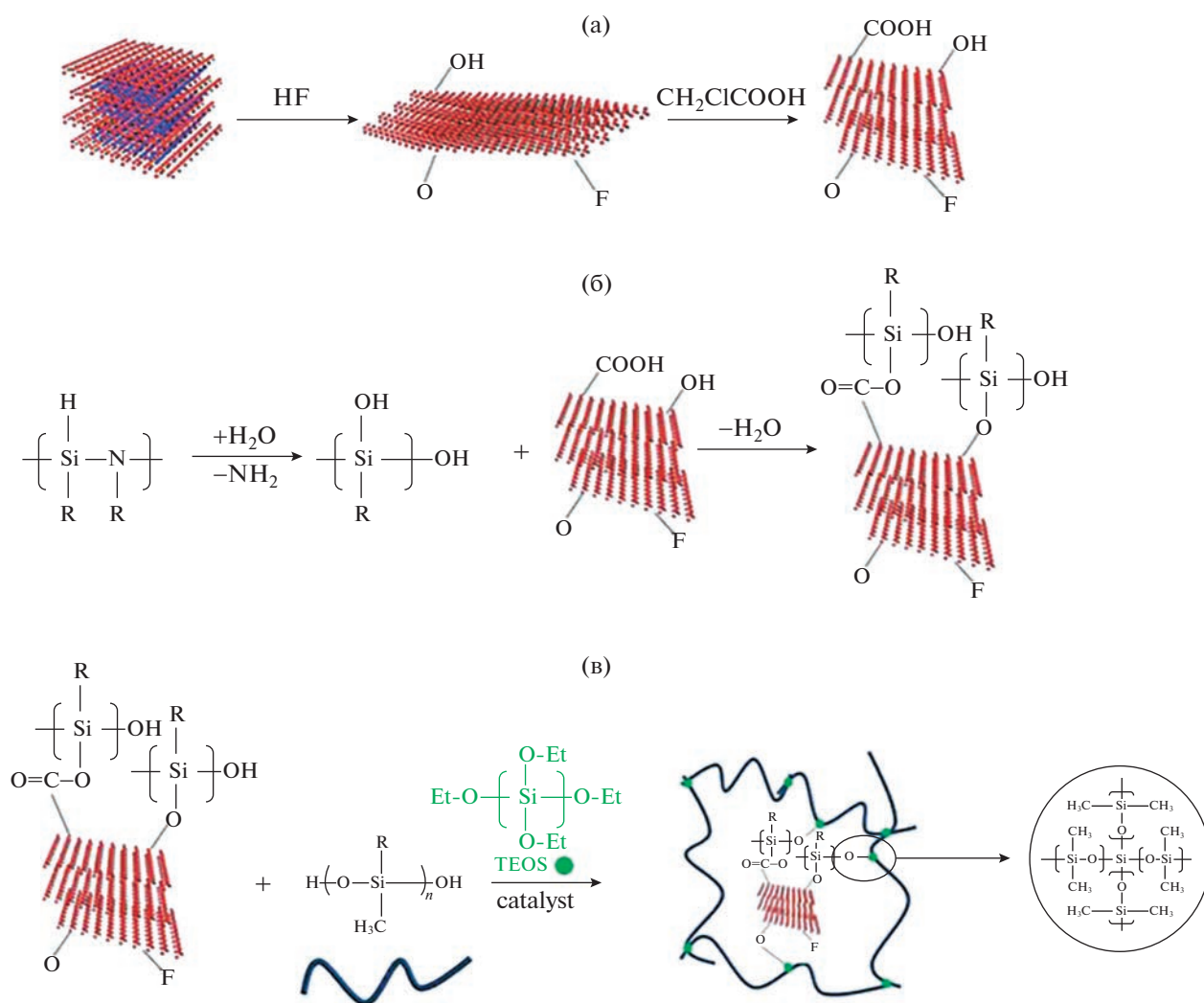


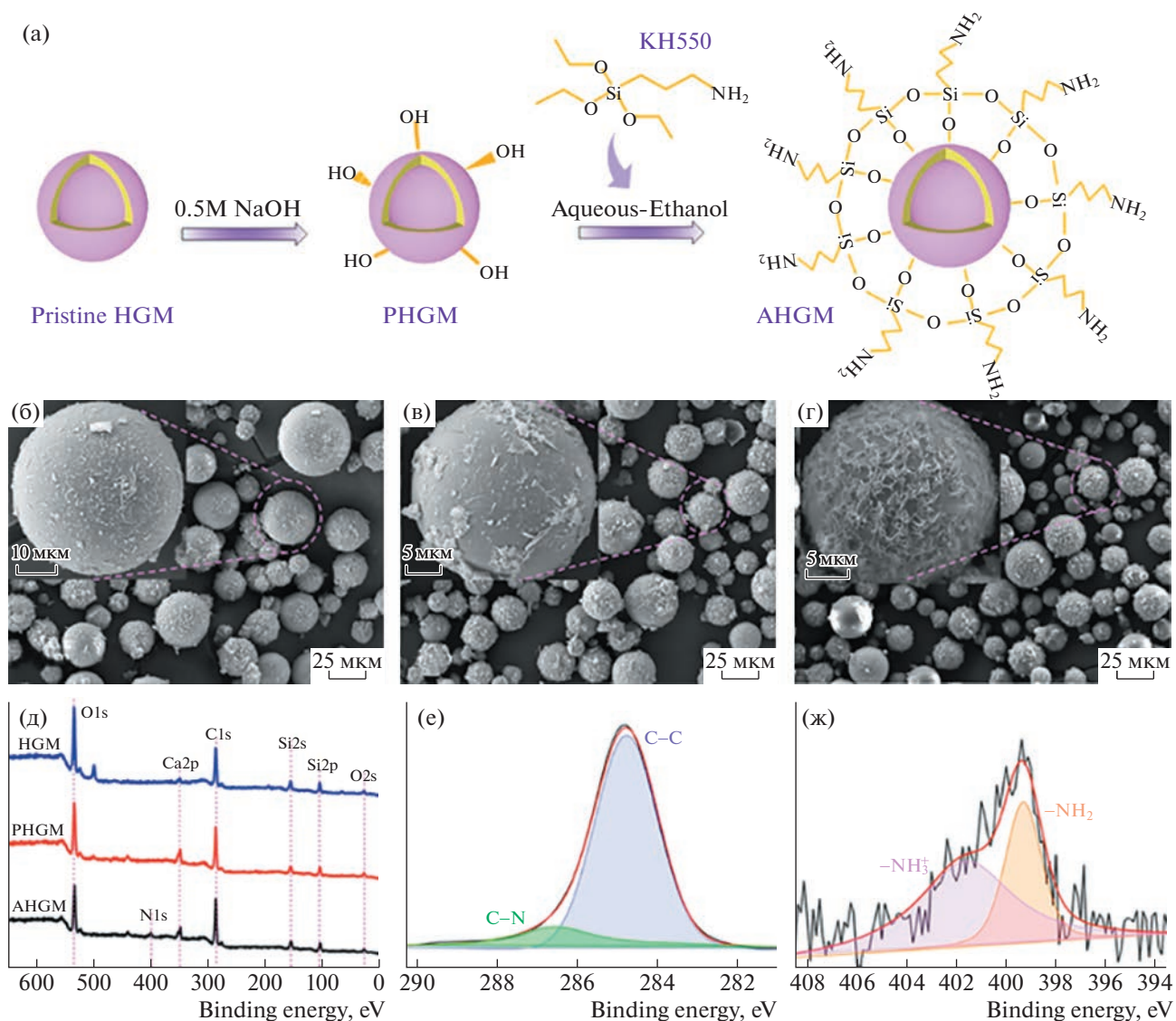
Рис. 7. Схемы получения композитов MXene (а), МР (б) и МР–SR (в). Рисунок публикуется с разрешения издательства “Elsevier” [61]. Авторское право защищено 2021.

ния. Например, различные покрытия на основе силиконов получают с использованием стеклянных полых микросфер, фенольных полых микросфер и полых микросфер из сополимера акрилонитрила с метилметакрилатом [64]. Полые микросферы значительно увеличивают долю остатка и линейную скорость абляции силиконовых покрытий, что также эффективно снижает температуру нижней части подложки.

Полые микросферы не только снижают плотность и теплопроводность покрытия, но и обладают отличным теплоизоляционным эффектом. Вместе с тем, полые микросферы также способствуют преобразованию керамической структуры матрицы при высокой температуре, что дополнительно улучшает теплоизоляционные характеристики материала [65, 66]. Легкие теплоизоляционные материалы успешно получают из функционализированного винильными группа-

ми полиборосилоксана (BSiO) и полых стеклянных микросфер (HGM) при высокой температуре [66] (рис. 8). Анализ превращений керамики показывает, что BSiO-2 имеет тенденцию образовывать неорганические нанокомпозиты SiBOC при высокой температуре.

Термостойкое покрытие с полый структурой состоит из полимерной матрицы, стенки пор полый микросферы и воздуха внутри нее. Из-за низкой теплопроводности воздуха тепловое излучение при повышенной температуре можно не учитывать, а значит, теплопередача материала в основном определяется теплопроводностью твердого тела. Чтобы повысить термостойкость полимерных покрытий, армированных полыми микросферами, была разработана серия термостойких покрытий из полых микросфер с использованием конструкции соединения полых микросфер точка-к-точке, которая может значительно



**Рис. 8.** а – Схематическая иллюстрация процесса изготовления полых стеклянных микросфер, привитых к KH550. б – СЭМ-изображения полых стеклянных микросфер: в – предварительно обработанных, г – привитых к KH550. д – XPS-спектры полых стеклянных микросфер: е – C 1s XPS-спектр предварительно обработанных, ж – N 1s XPS-спектр привитых к KH550. Рисунок публикуется с разрешения издательства “Springer Nature” [66]. Авторское право защищено 2020.

увеличить предельное количество полых микросфер. В результате, объемное содержание полых микросфер может достигать 88.5%, при этом теплопроводность снижается до 0.0452 Вт/(м К) [65].

В частности, аэрогелевый материал с пористостью более 90% является перспективным легким термостойким покрытием. Например, эластомерные материалы для термоинтерфейса получают с использованием силиконовой резины в качестве матрицы и трехмерного взаимосвязанного графенового аэрогеля в качестве нанонаполнителя [67]. Результаты рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии подтверждают уменьшение и даже полное устранение дефектов

трехмерной непрерывной графеновой сетки, ускоряя тем самым рассеивание тепла. Что еще более важно, теплопроводность достигает 1.26 Вт/(м К) при чрезвычайно низкой загрузке графенового аэрогеля – 0.50 мас. %, что на 448% выше, чем у чистого силиконового каучука (0.23 Вт/(м К)). Значит, трехмерный сшитый графеновый аэрогель служит эффективной подложкой для улучшения характеристик рассеивания тепла в современных материалах для управления температурой.

Действительно, аэрогелевые композитные покрытия на основе силиконов имеют сложный процесс приготовления и высокую стоимость,

что затрудняет их широкое применение в покрытиях, устойчивых к высоким значениям температуры.

### ПРЕВРАЩЕНИЕ ПОЛИМЕРА В КЕРАМИКУ

Для дальнейшего повышения термостойкости покрытий на основе силиконов на поверхности органической матрицы при высокой температуре может быть сформирован плотный керамический защитный слой. Керамический слой может не только изолировать проникновение кислорода, предотвращая окисление внутренней смолы, но и уменьшить теплопередачу к внутреннему слою, так что внешняя среда в меньшей степени влияет на внутреннюю температуру. Таким образом, органические компоненты, защищенные керамическим слоем, всегда находятся в условиях умеренной температуры и бескислородной среды, что обеспечивает высокую термостойкость материалов покрытия.

#### *Керамические полимеры*

Полимеры на основе керамики могут подвергаться пиролизу при высокой температуре с образованием аморфной керамики. Как правило, предшественники полисилоксанов, полиборосилоксанов и поликарбосилоксанов способны подвергаться пиролизу с образованием керамических слоев  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiBCN}$ . Так, L. Guo с соавторами [68] получили керамическую структуру из карбида кремния ( $\text{SiOC}$ ) после абляции при  $1000^\circ\text{C}$  в инертной среде, используя полиметилсилоксан в качестве прекурсора (рис. 9). Систематическое изучение состава и структуры керамики  $\text{SiOC}$ , полученной из метилсиликоновой смолы в различных средах, и эволюционное поведение при высокой температуре показало, что в инертной среде перегруппировка связей  $\text{Si}-\text{C}$  и  $\text{Si}-\text{O}$  происходит в диапазоне температуры  $1200-1500^\circ\text{C}$ , а углеводы керамики  $\text{SiOC}$  активируются термическим восстановлением при  $1500^\circ\text{C}$ . В воздушной среде реакция окисления сетки  $\text{Si}[(\text{O}, \text{C})_4]$  и свободного углерода происходила на поверхности и стенках открытых пор образцов  $\text{SiOC}$  при высокой температуре, что приводило к образованию  $\text{SiO}_2$  на поверхности, который играет защитную роль внутри керамики  $\text{SiOC}$ .

Для того чтобы прояснить механизм эволюции высокотемпературного керамического покрытия, как показано на рис. 10, J. Yang с сотрудниками [69] приготовили керамифицируемый кремниевый композиционный материал, процесс термической конверсии которого подтверждался анализом изменения состава выделяющегося газа и остаточного твердого вещества. Таким образом, был продемонстрирован новый механизм фазовой эволюции с градиентом температуры, соглас-

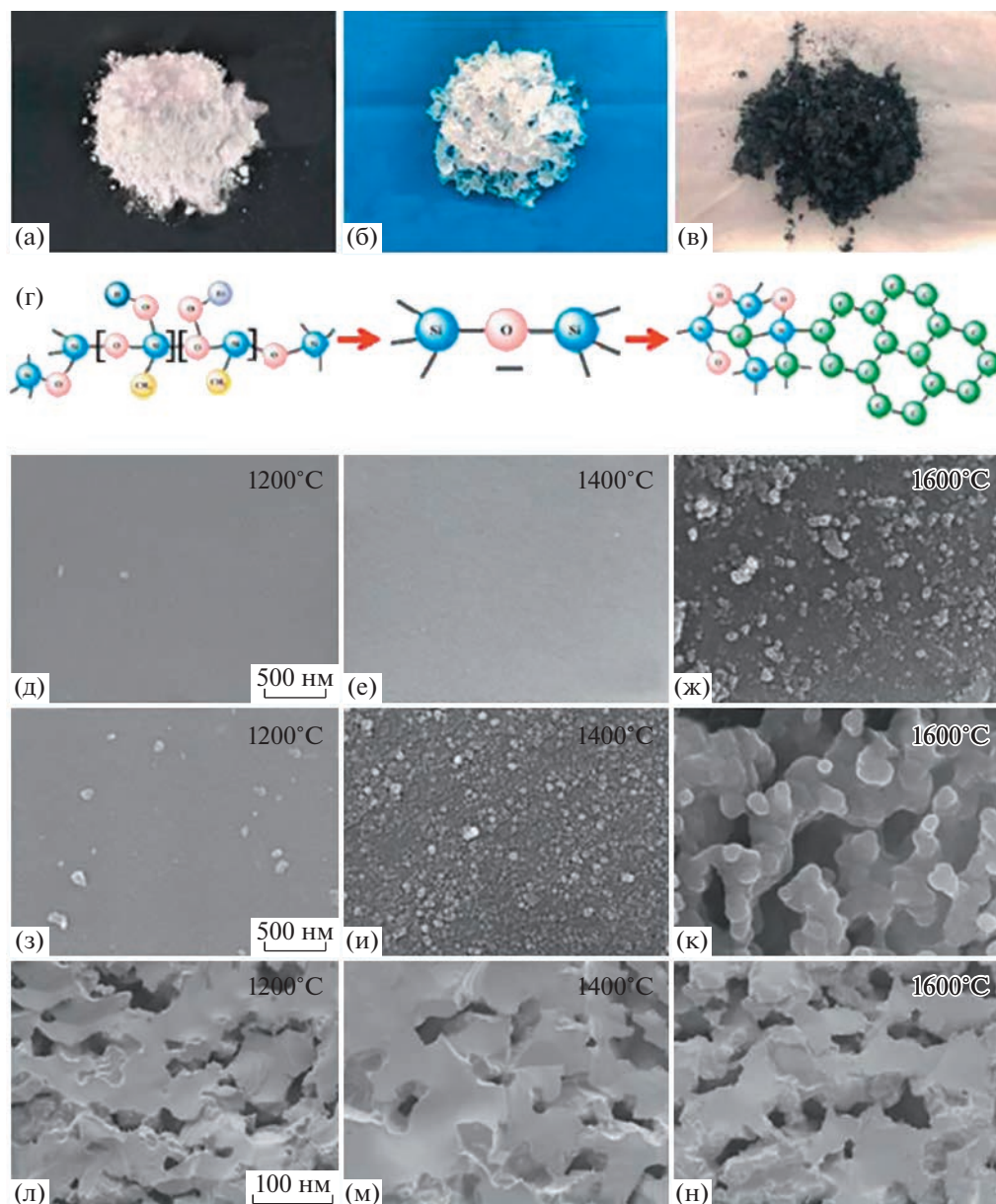
но которому изменение фазового состава и микроструктуры керамики, сформированной при высокой температуре, может способствовать адгезии остатков.

#### *Упаковка из неорганической керамики*

В дополнение к характеристикам керамического превращения самой смолы при высокой температуре имеется также эффективный и удобный способ формирования компактного керамического слоя с термостойкостью при высокой температуре за счет использования превосходного взаимодействия между полимерной матрицей и неорганическим наполнителем. Например, стремясь к улучшению характеристик легкого растрескивания композитов с полимерной матрицей при высокой температуре, на поверхность микросфер наносят слой оксида железа, а в нитриловый каучук вводят полые микросферы [70]. Покрытие из оксида металла может катализировать превращение полых микросфер в керамический слой при высокой температуре, предотвращая дальнейшее удаление пламени и диффузию кислорода внутрь, тем самым повышая его термостойкость.

Керамические теплозащитные покрытия содержат сложные компоненты, которые обычно состоят из матричной смолы, текучего агента, силикатного наполнителя, вспомогательного агента и антипирена. Они обладают отличными технологическими характеристиками при повышенных значениях температуры и могут быть преобразованы в керамическую структуру при высокой температуре, демонстрируя превосходную термостойкость. Таким образом, стабильность и механическая прочность керамической структуры является ключом к получению керамических термостойких покрытий. Кроме того, большое влияние на систему оказывают содержание силикатного наполнителя, тип текучего агента и температура нагрева.

В результате, для образования покрытия со стабильной керамической структурой при высокой температуре необходимо учитывать следующие факторы [71]. Во-первых, между кремнеземом и наполнителем должна быть отличная связь. Во-вторых, требуется высокое содержание наполнителя, чтобы гарантировать, что покрытие имеет достаточное количество керамического остатка при высокой температуре. В-третьих, в ходе реакции между наполнителями может образоваться новая фаза, повышающая механическую прочность покрытия при высокой температуре. В-четвертых, использование наполнителей с низкой температурой плавления, таких как стеклянный порошок или оксид бора, может способствовать плотному соединению компонентов при температуре  $300-500^\circ\text{C}$ . Наконец, в-пятых, сти-



**Рис. 9.** Показаны исходный (а), сшитый (б) и пиролизированный образец (в), а также морфология образца силиконовой смолы (г). СЭМ-изображения керамики SiOC, отожженной в инертной атмосфере (д–ж), среде с пониженным давлением (з–к) и воздушной среде (л–н) при 1200, 1400 и 1600°C соответственно. Рисунок публикуется с разрешения издательства “Elsevier” [68]. Авторское право защищено 2021.

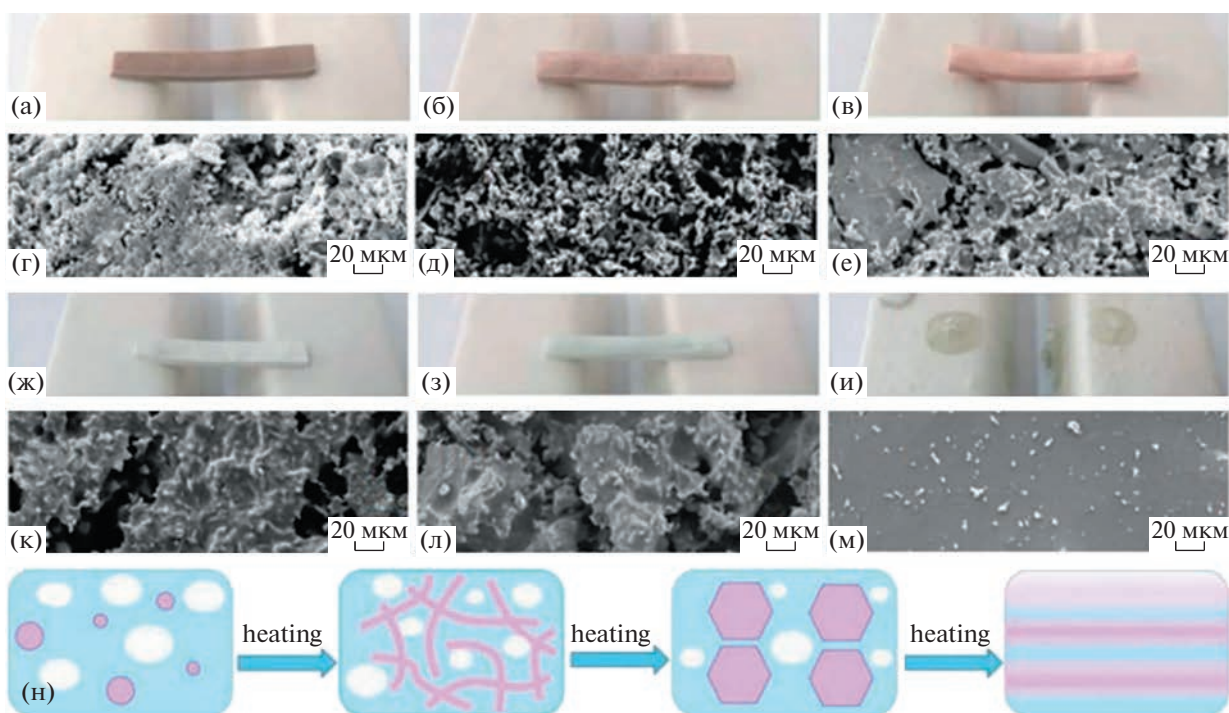
мулирование шивания полимерной матрицы при высокой температуре может уменьшить образование пор внутри остатка.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовление термостойких покрытий с использованием силикона в качестве матричной смолы — важный способ достижения термостойкости. Учитывая множество известных данных и практическое применение, текущая исследовательская стратегия в области повышения термо-

стойкости силиконовой смолы в основном базируется на трех методах: разработка молекулярной структуры силиконовой смолы; добавление неорганического наноразмерного наполнителя; структурное преобразование, происходящее при высокой температуре, с образованием керамического защитного слоя. Кроме того, одному компоненту термостойкого покрытия на основе кремния обычно трудно соответствовать фактическим требованиям производства и срока службы. Добавление функционального армирующего наполнителя является более эффективным способом для





**Рис. 10.** Демонстрация процесса термического превращения керамизируемых силиконовых композитов: (а–в), (ж–и) – оптические микрофотографии, (г–е), (к–м) – СЭМ-микрофотографии формованной керамики при температуре 600–1600°C; н – схема образования керамики с повышением температуры. Рисунок публикуется с разрешения издательства “Elsevier” [69]. Авторское право защищено 2021.

улучшения эксплуатационных характеристик покрытия. Функциональный наполнитель не только придает покрытию свои собственные характеристики, но и обладает синергетическим эффектом с другими компонентами, замедляя теплопередачу и повышая стабильность покрытия. Чтобы в будущем соответствовать требованиям защиты в более суровых условиях абляции, в органических теплозащитных покрытиях существует тенденция сочетать модификацию матрицы покрытия и синергетическое повышение теплозащитных характеристик покрытий с различными функциональными компонентами для реализации дизайна многофункциональной интегрированной структуры. При этом, по-прежнему, необходимо решить ряд проблем.

Во-первых, хотя однослойное термостойкое силиконовое покрытие обладает высокой степенью сохранения массы после абляции при высокой температуре, обычно образовавшейся плотной структуре трудно обеспечить теплоизоляционный эффект. Чтобы повысить его термостойкость, необходимо вводить наполнители, такие как вспученный вермикулит, полые стеклянные шарики и т.д., и использовать их в сочетании с другими высокотемпературными пенообразующими смолами (фенольная смола, бензоксазиновая смола и другие). Если коэффициент теплового расширения между подложкой и покрытием сильно отли-

чается, то покрытие подвержено таким дефектам, как проникающие трещины, что ослабляет его защитную способность или даже выводит из строя.

Во-вторых, для улучшения комплексного защитного эффекта необходимо разработать керамическое термостойкое покрытие на основе силиконов. С одной стороны, такое покрытие может ослабить проникновение и диффузию кислорода и повысить стойкость к окислению, что может быть использовано в качестве переходного покрытия, а с другой – при высокой температуре на поверхности такого покрытия образуется плотный керамический защитный слой, который не только изолирует от проникновения кислорода, предотвращая окисление внутренней смолы, но и уменьшает теплопередачу к внутреннему слою. Таким образом, внешняя среда незначительно влияет на внутреннюю температуру, а органические компоненты, защищенные керамическим слоем, всегда находятся в гипотемпературной и бескислородной среде, обеспечивая термическую стабильность материала.

В заключение следует отметить, что разработка покрытия на основе кремния может быть использована в качестве перспективной технологии в области теплозащиты. В будущем, чтобы улучшить комплексный защитный эффект покрытия,

необходимо создать многослойную термостойкую интегрированную структуру покрытия.

Работа поддержана проектом Национального плана ключевых исследований и разработок (№ 2023YFE0200600), а также Национальным фондом естественных наук Китая (грант № 52273068).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li Z., Pradeep K.G., Deng Y., Raabe D., Tasan C.C.* Nature. 2016. V. 534. № 7606. P. 227.
2. *Huang E.W., Liaw P.K.* MRS Bulletin. 2019. V. 44. P. 847.
3. *Li C., Li A., Luo Z., Zhang J., Chang X., Huang Z., Wang T., Gong J.* Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 129. № 15. P. 4214.
4. *Zhu S.-P., Huang H.-Z., Peng W., Wang H.-K., Mahadevan S.* Reliab. Eng. Syst. Saf. 2016. V. 146. P. 1.
5. *Miao Y., Zhang F.N., Yang Z.H., Jia D.C., Zhou Y.* J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 1078.
6. *Zhang D.D., Peng F., Liu X.Y.* J. Alloys Compd. 2021. V. 853. P. 157010.
7. *Huang Y.B., Jiang S.H., Liang R., Sun P., Han Y., Zhang L.* Chem. Eng. J. 2021. V. 391. P. 123621.
8. *Sudagar J., Lian J.S., Sha W.* J. Alloys Compd. 2013. V. 571. P. 183.
9. *Jiang B., Shi X.R., Zhang T., Huang Y.* Chem. Eng. J. 2022. V. 435. P. 134843.
10. *Liu Z., Gong Y., Zhou W., Ma L., Yu J., Idrobo J.C., Jung J., MacDonald A.H., Vajtai R., Lou J., Ajayan P.M.* Nature Commun. 2013. V. 4. P. 2541.
11. *Kim H.-G., Kim I.-H., Jung J.-I., Park D.J., Park J.-Y., Koo Y.-H.* J. Nucl. Mater. 2015. V. 465. P. 531.
12. *Chen L., Li B.H., Guo J., Zhu Y., Feng J.J.* Adv. Ceram. 2021. V. 11. № 4. P. 556.
13. *Zhang Y.Y., Yu L.H., Fu T., Wang J., Shen F., Cui K., Wang H.* Surf. Coat. Technol. 2022. V. 431. P. 128037.
14. *Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O.* Electrochim. Acta. 2013. V. 112. P. 111.
15. *Ni D.W., Cheng Y., Zhang J., Liu J.-X., Zou J., Wu H., Li H., Dong S., Han J., Zhang X., Fu Q., Zhang G.J.* J. Adv. Ceram. 2022. V. 11. № 1. P. 1.
16. *Cheng W.L., Zhang W.W., Chen H., Hu L.* Renew. Sust. Energy Rev. 2016. V. 55. P. 614.
17. *Kamalisarvestani M., Saidur R., Mekhilef S., Javadi F.S.* Renew. Sustain. Energy Rev. 2013. V. 26. P. 353.
18. *Shah K.A., Tali B.A.* Mater. Sci. Semicond. Proc. 2016. V. 41. P. 67.
19. *Jiang D., Xia X., Hou J., Cai G., Zhang X., Dong Z.* Chem. Eng. J. 2019. V. 373. P. 285.
20. *Hong S., Wu Y., Wu J., Zhang Y., Zheng Y., Li J., Lin J.* Renew. Energy. 2021. V. 164. P. 1089.
21. *Zvonkina I.J., Soucek M.D.* Curr. Opin. Chem. Eng. 2016. V. 11. P. 123.
22. *Barroso G., Li Q., Bordia R.K., Motz G.* Mater J. Chem. A. 2019. V. 7. № 5. P. 1936.
23. *Jiang B., Shi X.R., Zhang T., Huang Y.* Chem. Eng. J. 2022. V. 435. P. 134843.
24. *Kroke E., Li Y.L., Konetschny C., Lecomte E., Fasel C., Riedel R.* Mater. Sci. Eng. R: Rep. 2000. V. 26. № 4–6. P. 97.
25. *Zhang T., Yang J., Jiang B., Huang Y.* Compos. Sci. Technol. 2018. V. 165. P. 347.
26. *Narisawa M.* Materials. 2010. V. 3. № 6. P. 3518.
27. *Jiang B., Zhang K.Y., Cai Q.F.* Soft Mater. 2016. V. 14. № 4. P. 288.
28. *Aziz T., Fan H., Cheng L.* Polym. Bull. 2019. V. 76. № 4. P. 2129.
29. *Li J.H.* Mater. Res. Express. 2022. V. 9. № 1. P. 012001.
30. *Wu S.H., Mou C.Y., Lin H.P.* Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 9. P. 3862.
31. *Dhoke S.K., Bhandari R., Khanna A.S.* Prog. Organ. Coat. 2009. V. 64. № 1. P. 39.
32. *Mirchandani G., Waghoo G., Ghosh S.K.* Prog. Organ. Coat. 2009. V. 65. № 4. P. 444.
33. *Zielecka M., Rabajczyk A., Pastuszka L., Jurecki L.* Coatings. 2020. V. 10. № 5. P. 479.
34. *Ma Z.F., Wu Y., Xum R., Liu Y., Li Z., Liu J., Pei X., Bu W., Zhou F.* Prog. Organ. Coat. 2021. V. 154. P. 106171.
35. *Zielecka M., Rabajczyk A., Cygańczuk K., Pastuszka L., Jurecki L.* Materials. 2020. V. 13. № 21. P. 4785.
36. *Zhou Z., Shen H., Ren F., Ma H., Xu W., Zhou S.* J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 132. P. 1825.
37. *Li L., Zhao J., Li H., Zhao T.* J. Nuclear Mater. 2013. V. 27. P. 723.
38. *Hu Z., Meng S., Li J., Xie W., Niu J., Zhou Y.* Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact. 132, 105799 (2020).
39. *Viard A., Fonblanc D., Schmidt M., Lale A., Salameh C., Soleilhavoup A., Wynn M., Champagne P., Cerneaux S., Babonneau F., Chollon G., Rossignol F., Gervais C., Bernard S.* Chem. A: Eur. J. 2017. V. 23. № 38. P. 9076.
40. *Fan X.P., Cao X.Y., Shang X.X., Zhang X., Huang C., Zhang J., Zhen K., Ma J.* Polym. Chem. 2021. V. 12. P. 5149.
41. *Yu B., Yuen A.C.Y., Xu X., Zhang Z.-C., Yang W., Lu H., Fei B., Yeoh G.H., Song P., Wang H.* Hazard J. Mater. 2021. V. 401. P. 123342.
42. *Mantz R.A., Jones P.F., Chaffee K.P., Lichtenhan J.D., Gilman J.W., Ismail I.M.K., Burmeister M.J.* Chem. Mater. 1999. V. 8. № 6. P. 1250.
43. *Xu Y., Long J., Zhang R., Du Y., Guan S., Wang Y., Huang L., Wei H., Liu L., Huang Y.* Polym. Degrad. Stabil. 2020. V. 174. P. 109082.
44. *Niu Z., Xin Y., Wang L., Shen S., Ma X., Chen B., Wang C., Chen G., Zhang C., Hou X.* Mater J. Sci. Technol. 2023. V. 141. P. 199.
45. *Pang B., Liu Y., Cao R., Zhang W.* ACS Appl. Nano Mater. 2022. V. 5. № 5. P. 7042.
46. *Xu W.-H., Yan S.-J., Zhao J.-Q.* RSC Adv. 2022. V. 12. № 14. P. 8559.
47. *Liu H., Zhu G., Zhang C.* Compos. Part B: Eng. 2020. V. 190. P. 107901.
48. *Jiang B., Zhang K.Y., Zhang T., Xu Z.M., Huang Y.D.* Compos. Part B. 2017. V. 121. P. 1.
49. *Li Z., Bai L., Zheng J.* Therm J. Anal. Calorim. 2018. V. 131. № 3. P. 2503.

50. Liu X., Sun H., Liu S., Jiang Y., Yu B., Ning N., Tian M., Zhang L. Chem. Eng. J. 2020. V. 393. P. 124791.
51. Jiang B., Zhang T., Huang Y.D. Compos. Sci. Technol. 2017. V. 140. P. 39.
52. Song J.N., Peng Z.L., Zhang Y. Chem. Eng. J. 2020. V. 391. P. 12347.
53. Zhang L., Shi Z., Hu W., Zhang X., Zhu H., Zhao G., Wang Z. Polym. Adv. Technol. 2018. V. 29. № 7. P. 1913.
54. Fu G., Yuan L., Liang G., Gu A. J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. № 11. P. 4232.
55. Ghelich R., Mehdiavaz Aghdam R., Jahannama M.R. J. Compos. Mater. 2018. V. 52. № 9. P. 1239.
56. Zhang T., Jiang B., Huang Y.D. Compos. Part B. 2018. V. 140. P. 214.
57. Li H., Tao S., Huang Y., Su Z., Zheng J. Compos. Sci. Technol. 2013. V. 76. P. 52.
58. Xu X., Liu J., Chen P., Wei D., Guan Y., Lu X., Xiao H. J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. № 42. P. 44117.
59. Lai F., Tian F.-X., Xu B., Ye W.-K., Gao Y.-Q., Chen C., Xing H.-B., Wang B., Xie M.-J., Hu X.-J. Chem. Eng. J. 2022. V. 428. P. 132088.
60. Huang J., Dun Y., Wan Q., Wu Z., Zhao X., Tang Y., Zhang X., Zuo Y. J. Alloys Comp. 2022. V. 929. P. 167283.
61. Liu X., Yang J., Wang J., Zhang Y., Wu J., Yang F. Mater. Lett. 2021. V. 304. P. 130639.
62. Mastalska-Popławska J., Kadac K., Izak P., Gierej M., Stempkowska A., Góral Z. J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. № 9. P. 49914.
63. Saito A., Obata S., Nishina Y. Appl. Surf. Sci. 2022. V. 573. P. 151483.
64. Tian J., Yan L., Zhang H., Zhou S., Xia S., Zou H. Polymers. 2022. V. 14. P. 3846.
65. Zhang Y.-L., Zang C.-G., Jiao Q.-J., She-li Y.-F. J. Mater. Sci. 2020. V. 55. № 29. P. 14264.
66. Wang S., Niu Y., Wang C., Wang F., Zhu Z., Sun H., Liang W., Li A. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 36. P. 42803.
67. Zhang W.Y., Kong Q.Q., Tao Z., Wei J., Xie L., Cui X., Chen C.M. Adv. Mater. Interfaces 2019. V. 6. № 12. P. 1900147.
68. Guo L., Ma Q.S., Hu Z.Y., Xu C. Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 21815.
69. Yang J., Xu Y., Jiang W., Huang Y. Ceram. Int. 2021. V. 47. № 15. P. 21276.
70. Rybiński P., Syrek B., Bradło D., Żukowski W., Anyszka R., Imiela M. J. Compos. Mater. 2018. V. 52. № 20. P. 2815.
71. Serrano A., Garcia-Martin E., Granados-Miralles C., Granados-Miralles C., Lopez-Sanchez J., Corni G., Quesada A., Fernandez J.F. J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. № 3. P. 1014.

УДК 541.64:539.199:547.245

## НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ БИТИОФЕНСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С ЭФФЕКТИВНЫМ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПЕРЕНОСОМ ЭНЕРГИИ

© 2023 г. М. С. Скоротецкий<sup>a,\*</sup>, О. В. Борщев<sup>a</sup>, Е. А. Клеймяк<sup>a</sup>, Е. А. Свидченко<sup>a</sup>, Н. М. Сурин<sup>a</sup>, С. А. Пономаренко<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70, Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет. Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

\*e-mail: skoroteckiy@ispm.ru

Поступила в редакцию 17.03.2023 г.

После доработки 11.05.2023 г.

Принята к публикации 25.05.2023 г.

Разработана схема синтеза, позволяющая получать кремнийорганические наноструктурированные люминофоры разветвленной и дендритной структуры, содержащие до 18 битиофенсилановых донорных фрагментов и один центральный акцепторный фрагмент. Такая схема универсальна, хорошо себя показала при масштабировании до 20 г продукта, а ее эффективность подтверждена синтезом двух не описанных ранее битиофенсилановых дендримеров первой генерации с плотной молекулярной оболочкой и центральным акцепторным фрагментом – 1,4-бис-(5-фенилтиенил-2-ил)бензолом. При синтезе более разветвленных дендримеров в условиях реакции Сузуки происходит образование побочных продуктов с разрывом связи Si-C(тиофен), не характерное для синтеза в таких же условиях аналогичных соединений с меньшим числом ветвлений.

DOI: 10.31857/S2308114723700425, EDN: GCMGQJ

### ВВЕДЕНИЕ

Органическая электроника и фотоника в современное время продолжают стремительно развиваться – образуются новые мономеры, олигомеры, полимеры и все более эффективные устройства на их основе [1, 2], которые находят применение в качестве функциональных материалов в различных областях медицины, науки и техники [3, 4]. За последнее десятилетие появился ряд обзорных работ, где подробно представлены исследования и сравнения оптических свойств органических и металлоорганических люминофоров с центральными антраценовыми, бифенильными и другими группами [5, 6]. Кроме того, предложены эффективные органические светоизлучающие устройства, в том числе на основе нелинейной молекулы, состоящей из антрацена с тетрафенилсилановыми заместителями, располагающиеся под углом 80° по отношению к центральному фрагменту [7].

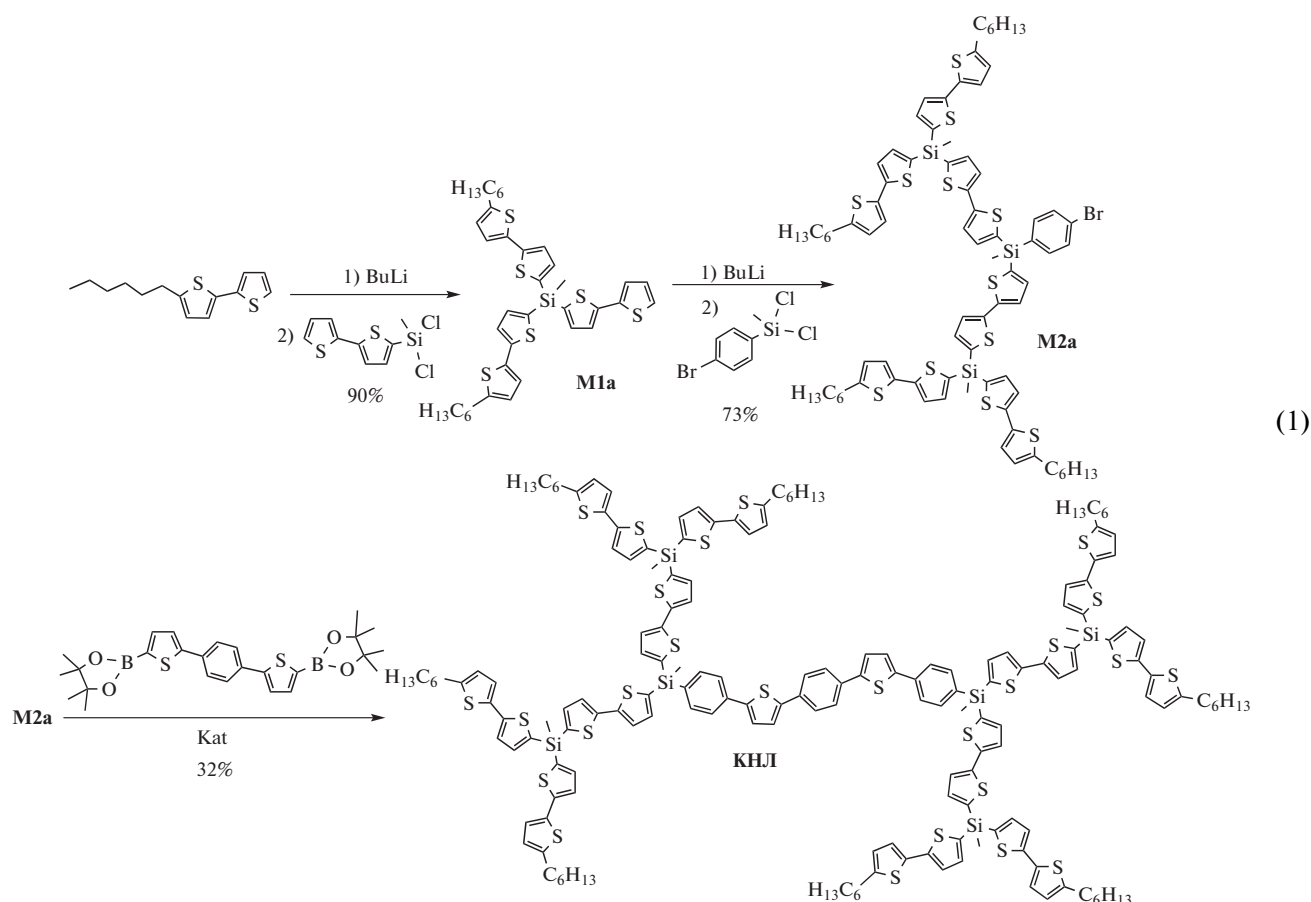
Описана также полимерная наноантенна, которая может собирать энергию от нескольких тысяч донорных красителей к одному акцептору и эффективно ее излучать [8]. В такой наноантенне катионные красители собираются в один агрегат с помощью объемных противоионов, обеспечивая тем самым сверхбыструю диффузию энергии возбуждения ( $\leq 30$  фс) с минимальными потерями.

Разработан синтез множества небольших молекул, олигомеров, полимеров, в том числе и с внутримолекулярным переносом энергии, перспективных для использования в органической электронике и фотонике [9, 10]. Многие из этих молекул получены по реакции Сузуки [11].

Для того чтобы спектрально-люминесцентные характеристики можно было настраивать с высокой степенью предсказуемости, наша группа авторов разработала и занимается исследованием свойств высокоэффективных наноструктури-

рованных кремнийорганических люминофоров (КНЛ) [12, 13], которые, в свою очередь, сочетают преимущества органических люминофоров и неорганических квантовых точек: высокий квантовый выход люминесценции, большую эффективность поглощения света, короткое время флуоресценции и низкую токсичность [14]. Такие соединения демонстрируют высокоэффективный и быстрый (105 фс) перенос энергии по механизму Ферстера [15], высокие значения квантового выхода люминесценции, что делает их перспективными материалами для скинтиляторов и высокоэффективных смесителей спектра [16].

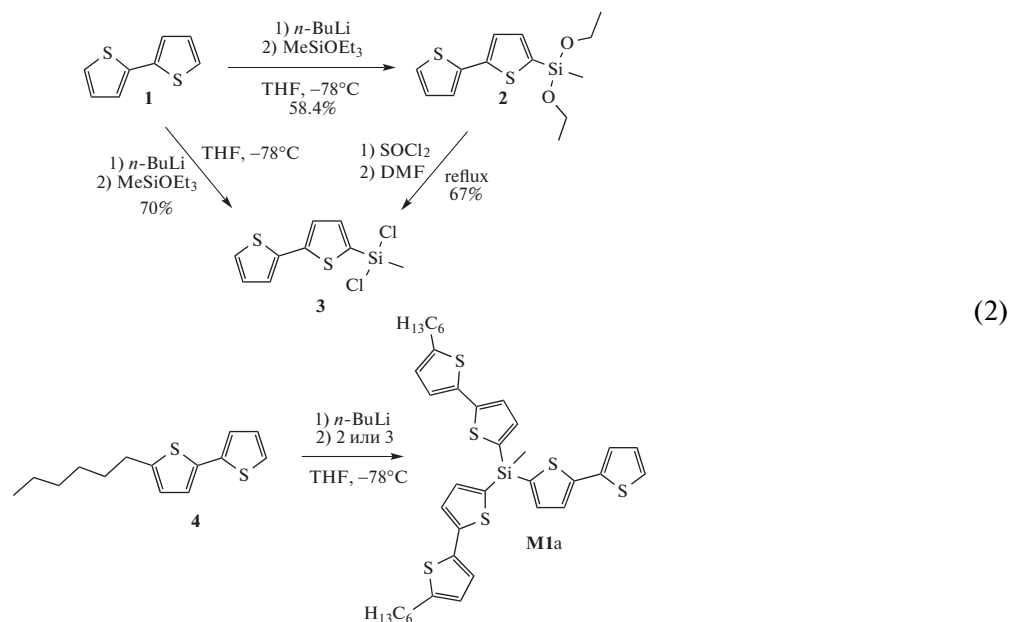
Настоящая работа посвящена оптимизации синтеза наноструктурированных кремнийорганических люминофоров дендритной структуры с битиофенсилановыми периферийными фрагментами. Данные соединения представляют собой молекулы, состоящие из одинаковых донорных битиофеновых (2Т) фрагментов, расположенных на периферии, и центрального акцепторного фрагмента на основе 1,4-бис-(5-фенилтиенил-2-ил)бензола (РТРР). Схема синтеза таких дендримеров относится к классическому конвергентному подходу, включает реакции литиирования тиофенов, их взаимодействие с хлор- или алкоксисиланами, а также финальную реакцию межмолекулярного кросс-сочетания Сузуки через бифункциональный прекурсор [17]:



Нуклеофильное замещение хлорсиланов тоже является типичным подходом для получения карбосилановых дендримеров [18–20].

Для синтеза битиофенсилановых дендримеров основным прекурсором служит моноденд-

рон **M1a**, получение которого осуществляется двумя способами — с использованием алкокси- или хлорсиланового разветвляющего центра **2** и **3** соответственно [21]:



Хлорсилан 3 демонстрирует лучшую реакционную способность при взаимодействии с литийорганическими соединениями. Только это соединение требует сложной вакуумной перегонки с подогревом прямого холодильника, так как является твердым при нормальных условиях, и нестабильность при хранении делают использование алкоксисилана 2 более перспективным. Однако оба подхода считаются низкотехнологичными за счет потребности в очистке конечных продуктов.

Вместе с тем, необходимость получения КНЛ с более разветвленной дендритной структурой, для которых необходим синтез неопisanного ранее высокореакционного 2,2'-битиофен-5-ил-трихлорсилана для синтеза монодендрона с четырьмя битиофеновыми фрагментами (**M1b**), мотивирует на поиски новых синтетических путей. В данном случае, использование триалкоксисилана для синтеза монодендрона **M1b** невозможно, поскольку третье замещение осложнено стерически и на практике не приводит к образованию искомого продукта.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез монодендрона **M1a**

К раствору 27 г (108 ммоль) гексилбитиофена **4** в 600 мл эфира при  $-40^{\circ}\text{C}$  прикапывали 41 мл (102 ммоль) 2.5 моль/л раствора *n*-BuLi в гексане, поддерживая температуру не выше  $-30^{\circ}\text{C}$ . Далее реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при этой же температуре, затем охлаждающую баню убрали, позволяя реакционной смеси нагреться до комнатной температуры, и снова охлаждали до  $-78^{\circ}\text{C}$ . После этого добавляли 4.8 мл (4.6 ммоль) метилдихлорсилана. Прохож-

дение реакции отслеживали с помощью методов ГПХ или ТСХ. По завершении реакции убрали охлаждающую баню и давали смеси самопроизвольно нагреться до комнатной температуры. Реакционную смесь подкисляли 1 моль/л раствором HCl до слабокислой среды, выливали в 300 мл ледяной воды и экстрагировали дважды свежеперегранным эфиром (150 мл). Объединенные органические слои промывали водой до нейтральной реакции и сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После упаривания растворителя удалось получить 33.44 г (90% от теоретически возможного) соединения **5a**, содержащего 9% избытка гексилбитиофена 4. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $J$  Гц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 0.71 (м, 3H), 0.90 (т, 6H), 1.25–1.44 (м, 12H), 1.68 (м,  $J = 7.02$ , 4H), 2.79 (т,  $J = 7.32$ , 4H), 5.17 (м,  $J = 3.66$ , 1H), 6.68 (д,  $J = 3.66$ , 2H), 7.02 (д,  $J = 3.66$ , 2H), 7.18 (д,  $J = 3.66$ , 2H), 7.26 (д,  $J = 3.66$ , 2H).

Далее реакционную смесь гидридсилана **5a** растворяли в тетрахлорметане 130 мл, добавляли 570 мг  $\text{PdCl}_2$  (3.2 ммоль) и кипятили в течение 6 ч. Контроль прохождения реакции проводили методом спектроскопии ЯМР. Полученный хлорсилан **6a** использовали без дополнительной очистки. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $J$  Гц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 0.90 (т, 6H), 1.02 (с, 3H), 1.25–1.44 (м, 12H), 1.68 (м,  $J = 7.02$ , 4H), 2.80 (т,  $J = 7.32$ , 4H), 6.69 (д,  $J = 3.66$ , 2H), 7.05 (д,  $J = 3.66$ , 2H), 7.20 (д,  $J = 3.66$ , 2H), 7.37 (д,  $J = 3.66$ , 2H).

Брали 11 г (69 ммоль) битиофена **1** и растворяли в 300 мл эфира. Затем при температуре  $-40^{\circ}\text{C}$  к нему прикапывали 24 мл (58 ммоль) 2.5 моль/л раствора *n*-BuLi в гексане, поддерживая температуру ниже  $-30^{\circ}\text{C}$ . Далее реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при этой же температуре, позволяя ей нагреться до комнатной темпе-

ратуры, и снова охлаждали до  $-78^{\circ}\text{C}$ . После этого добавляли раствор хлорсилана **6a**, полученного ранее. За протеканием реакции следили с помощью методов ГПХ или ТСХ. По завершении реакции убирали охлаждающую баню и давали смеси самопроизвольно нагреться до комнатной температуры. Реакционную смесь подкисляли 1 моль/л раствором  $\text{HCl}$  до слабокислой среды, выливали в 300 мл ледяной воды и экстрагировали дважды свежеперегранным эфиром (150 мл). Объединенные органические слои промывали водой до нейтральной реакции и сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После упаривания реакцию очищали на флеш-хроматографе на силикагеле в циклогексане, что позволило получить 25.22 г чистого соединения **M1a**. Суммарный выход составил 78% от теоретически возможного. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $J$  Гц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 0.90 (т, 6H), 0.93 (с, 3H), 1.25–1.44 (м, 12H), 1.66 (м,  $J = 7.32$ , 4H), 2.77 (т,  $J = 7.63$ , 4H), 6.69 (д,  $J = 3.66$ , 2H), 7.04 (м, 3H), 7.24 (м, 3H), 7.31 (д,  $J = 3.66$ , 2H), 7.41 (м, 3H).

#### Синтез монодендрона **M1b**

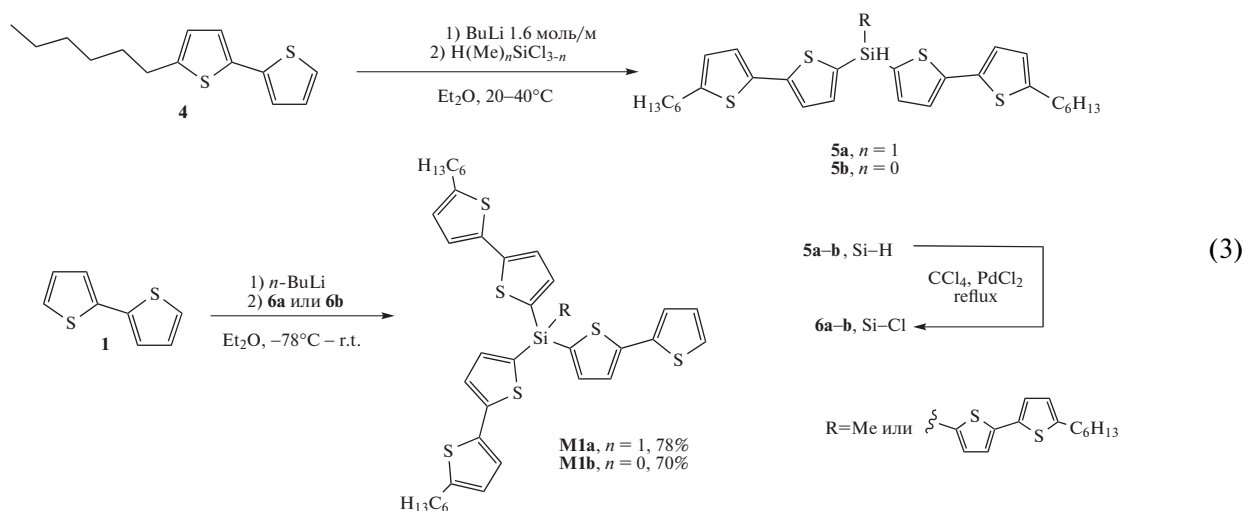
Монодендрон **M1b** получали по аналогичной схеме с применением трихлорсилана (2.6 мл, 28 ммоль), **4** (24.65 г, 99 ммоль), 2.5 моль/л раствора  $n\text{-BuLi}$  в гексане (38 мл, 94 ммоль), 270 мг  $\text{PdCl}_2$  (2 ммоль), **1** (9.3 г, 56 ммоль) и 2.5 моль/л раствора  $n\text{-BuLi}$  в гексане (18 мл, 45 ммоль). Общий выход чистого монодендрона **M1b** составил

70% от теоретически возможного. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $J$  Гц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.): 0.90 (т, 9H), 1.24–1.44 (м, 18H), 1.68 (м,  $J = 7.32$ , 6H), 2.79 (т,  $J = 7.32$ , 6H), 6.69 (д,  $J = 3.66$ , 3H), 7.01 (м, 1H), 7.05 (д,  $J = 3.66$ , 3H), 7.20–7.26 (м, 5H), 7.31 (д,  $J = 3.66$ , 1H), 7.38–7.43 (м, 4H).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе впервые предложен альтернативный подход к синтезу битиофенсилановых монодендронов, основанный на уникальной химии хлорсиланов с гидридной группой. Такие бифункциональные центры позволяют синтезировать монодендроны типа **M1a**–**M1b** с высоким выходом. За счет достаточной химической инертности гидрида при кремнии и устойчивости к действиям нуклеофильных агентов удается сначала провести реакцию замещения атомов хлора, а затем количественно перевести получившийся гидридсилан в реакционноспособный хлорсилан. Кроме того, гидридсиланы могут легко конвертироваться в соответствующие силанолы, например для получения полиметилсилсесквиоксановых дендримеров [22].

Для синтеза монодендрона **M1a** на первой стадии путем литиирования гексилбитиофена **4** при пониженных значениях температуры и последующего взаимодействия с метилдихлорсиланом был получен целевой гидридсилан **5a**:



Изначально выход на этой стадии был невысоким, а при очистке методом колоночной хроматографии на силикагеле по данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и ИК количественно происходило сдвигание монодендрона с образованием дисилоксана. Но путем оптимизации условий синтеза — соотношение реагентов, тем-

пературных интервалов и подбора растворителя — удалось увеличить выход соединения **5a** до 95%, что позволило использовать его на следующей стадии без дополнительной очистки.

Опробовано несколько вариантов превращения гидридсиланов в хлорсиланы [23, 24]. Происхождение реакции хорошо видно по исчезнове-

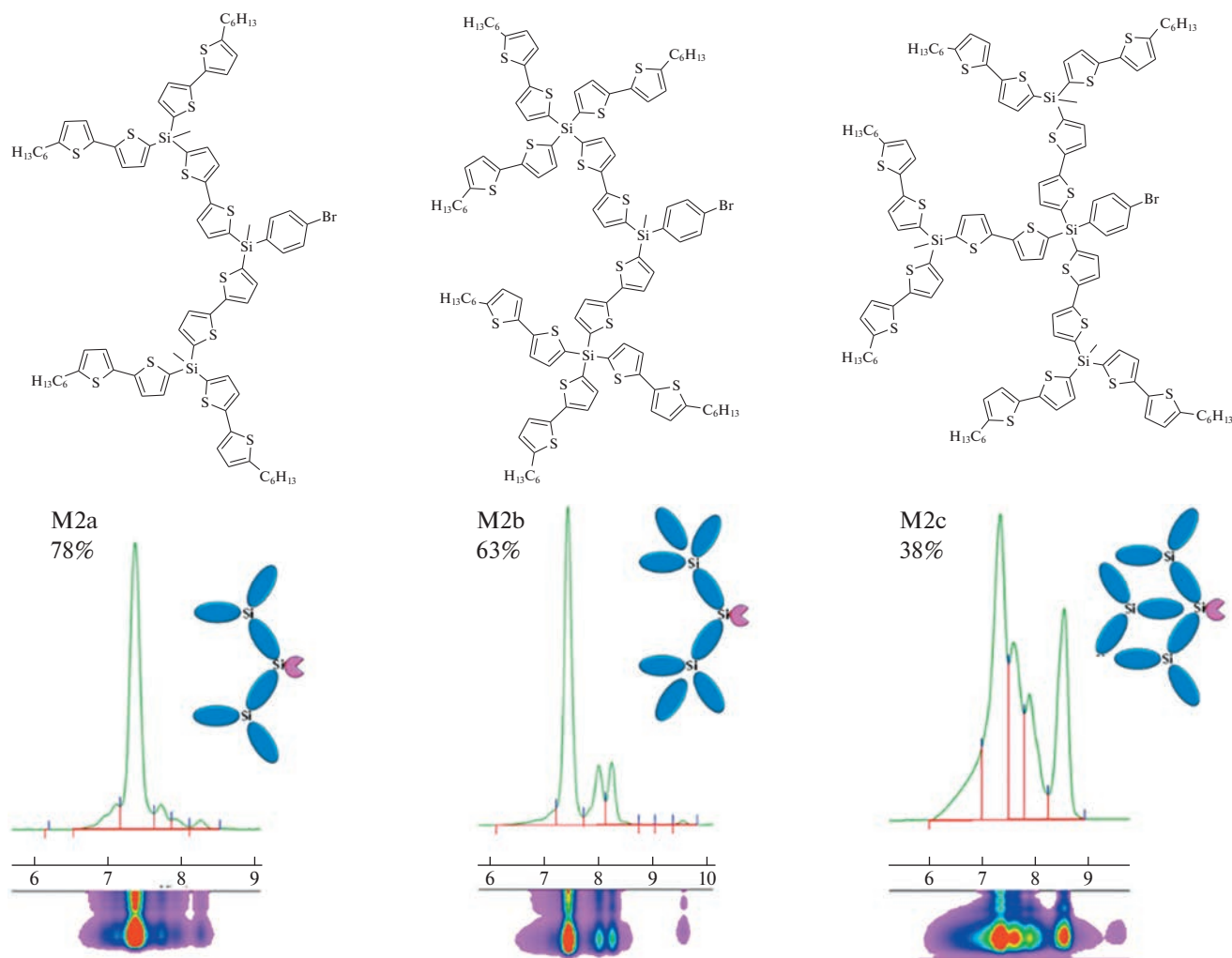


Рис. 1. Структурные формулы монодендронов M2a–M2c, снизу приведены кривые ГПХ реакционных смесей и проекции спектров поглощения, полученные диодным матричным детектором в каждый момент времени.

нию характерного гидридного протона при кремнии на спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  при 5.17 м.д. и изменению положения синглета кремния на спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$ . Варьирование различных хлорирующих агентов и хлоридов переходных металлов показало, что оптимальным условием является использование тетрахлорметана в присутствии 7 мол. % хлорида палладия, при этом выход целевого хлорсилана ба по данным спектроскопии ЯМР составил 98% от теоретически возможного. В случае с ацетилхлоридом в качестве хлорирующего агента также наблюдалось протекание реакции, но скорость и конверсия оказались гораздо ниже за то же время (6 ч). Замена хлорида палладия на хлориды других металлов (алюминий, железо) одновременно с получением хлорсилана по данным спектроскопии ЯМР приводит к побочным реакциям с участием тиофенового кольца.

На последней стадии путем литиирования битиофена и последующим взаимодействием с хлорсиланом ба был получен целевой моноденд-

рон M1a. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле общий выход чистого соединения за все три стадии составил 78%. Таким образом, удалось достичь высокого выхода основного прекурсора M1a, а также исключить стадии очистки на промежуточных стадиях. Данная схема хорошо себя показала при масштабировании до десятков грамм, что свидетельствует о ее высоком практическом потенциале. Также она может быть применима для дендримеров больших генераций, а за счет своей универсальности применяться и для получения различных (гетеро)арилсиланов.

Аналогичным образом данная схема была использована для гомологичного монодендрона M1b с четырьмя битиофеновыми фрагментами (схема (3)). Подобранные условия для синтеза M1a здесь тоже оказались эффективны. Общий выход чистого соединения M1b за три стадии составил 70%.

На следующей стадии были синтезированы монодендроны второй генерации M2a–M2c (рис. 1)

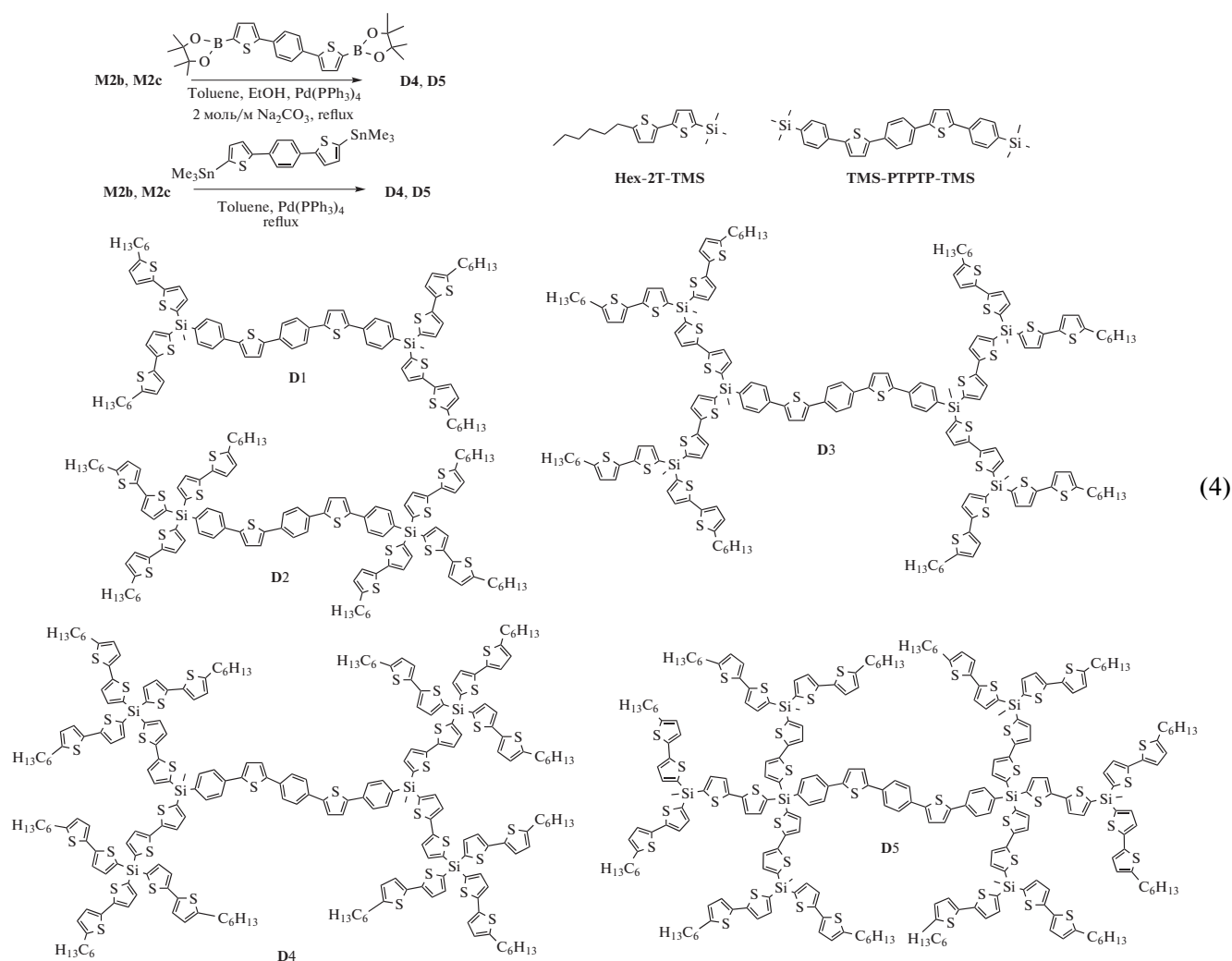


путем литиирования соответствующих прекурсоров M1a и M1b при  $-78^{\circ}\text{C}$  и последующим взаимодействием с (4-бромфенил)метилдихлорсиланом или (4-бромфенил)трихлорсиланом [25]. На рис. 1 в нижней части приведены кривые ГПХ реакционных смесей и данные диодно-матричного детектора поглощения в УФ- и видимом диапазоне, демонстрирующие протекание реакции. В случае соединений M2a и M2b реакция проходит за короткое время (30 мин) с достаточно высоким выходом чистого соединения после хроматографической очистки до 78 и 63% соответственно, в то время как в случае M2c за счет стерических затруднений реакция сильно осложнена.

По данным метода ГПХ присоединение двух фрагментов M1a происходит за короткое время (30 мин) при  $-78^{\circ}\text{C}$ , после чего реакция при этой температуре замедляется. С постепенным повышением температуры одновременно с получением целевого монодендрона M2c начинается протекание побочных процессов. На кривых ГПХ хорошо видно появление олигомерной фракции с более высокой ММ, чем у целевого продукта, ко-

торая постепенно увеличивается. По-видимому, при повышении температуры за счет затрудненного доступа к третьему атому хлора происходит перелитиирование и олигомеризация промежуточных компонентов реакционной смеси. Реакционный выход составил 38% по данным ГПХ, однако очистка методом колоночной хроматографии позволила получить чистое соединение M2c лишь с выходом 16%. Очевидно, что при синтезе монодендрона второй генерации с еще большим числом битиофеновых фрагментов из M1b и (4-бромфенил)трихлорсилана стерический фактор будет еще более выражен и получение желаемого соединения кажется маловероятным.

На последней стадии соединения вводили в реакцию межмолекулярного кросс-сочетания Сузуки с бифункциональным борорганическим центром. Ниже представлена схема реакции и структурные формулы КНЛ дендритной структуры с центральным акцепторным фрагментом РТРТР и модельных соединений TMS-РТРТР-TMS и Hex-2T-TMS (соединения D1-D3 описаны ранее в работе [17]):



**Таблица 1.** Оптические свойства изученных наноструктурированных кремнийорганических люминофоров и их аналогов

Соединения	<i>n</i>	$\lambda_{\text{abs}}$ , нм	$\epsilon_{\text{max}} \times 10^{-3}$ ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{lum}}$ , нм	$\tau_{\text{lum}}$ , нс	PLQY, %	ETE, %
Hex–2Т–TMS	1	317	19.3	377	0.17	5.5	–
TMS–РТРТР–TMS	0	383	63	430, 459	1.01	88	–
D1	4	335	94	436, 465	0.93*	84	97
		387	73		0.95**	87	
D2	6	338	140	439, 468	0.90*	89	98
		388	75		0.93**	91	
D3	12	336	257	438, 467	0.91*	87	98
		388	73		0.93**	89	
D4	16	339	338	439, 466	0.90*	83	88
		388	69		0.93**	93	
D5	18	336	383	441, 469	–*	76	82
		388	77		–**	91	

Примечание. *n* – Количество донорных битиофеновых фрагментов,  $\lambda_{\text{abs}}$  – максимум поглощения,  $\lambda_{\text{lum}}$  – максимум флуоресценции, PLQY – квантовый выход флуоресценции,  $\epsilon_{\text{max}}$  – мольный коэффициент экстинкции, ETE – эффективность внутримолекулярного переноса энергии,  $\tau_{\text{lum}}$  – время жизни флуоресценции при возбуждении лазером в максимум поглощения – \*донорного фрагмента ( $\tau_{D^*}^A$ ); \*\*акцепторного фрагмента ( $\tau_{A^*}^A$ ).

Однако оказалось, что для более плотной структуры дендримеров **D4** и **D5** в ходе реакции Сузуки прослеживается замедление реакции и расщепление связи тиофен-кремний. Это подтверждается появлением дополнительных пиков на кривой ГПХ – продуктов частичного гидролиза дендримера с меньшей ММ и нового пика, который по времени выхода и спектру поглощения полностью соответствует гексилбитиофену 4. Интересно, что для менее разветвленных КНЛ подобных процессов не наблюдалось. Скорее всего, в данном случае из-за более стерически затрудненной структуры прекурсора происходит уменьшение скорости основной реакции Сузуки. Вследствие увеличения продолжительности целевого процесса протекание побочных реакций становится заметным, и можно видеть продукты разрыва связи Si–C(тиофен). Замена диборорганического прекурсора на его оловоорганический аналог и тем самым переход к реакции кросс-сочетания Стилле, которая предполагает более мягкие условия проведения – отсутствие содержащей воду гетерофазной среды с сильным основанием, позволили получить искомые битиофенсилановые дендримеры первой генерации **D4** и **D5** без протекания побочных реакций (схема (4)). Для сравнения свойств, на схеме (4) также показаны их менее разветвленные аналоги, представленные ранее в работах [14, 17].

Таким образом, были получены новые кремнийорганические наноструктурированные люминофоры дендритного строения с центральным акцепторным фенилтиофеновым фрагментом

РТРТР и 16-, 18-донорными 2Т-фрагментами, не описанные в литературе. Данные соединения представляют собой интересный объект для исследования их физико-химических свойств. В частности, благодаря своей особой молекулярной структуре, наличию донорных и акцепторных хромофорных фрагментов, которые могут участвовать в переносе энергии фотоэлектронного возбуждения, в таких соединениях наблюдается эффект молекулярной антенны.

Спектры поглощения и флуоресценции растворов соединений **D1–D5** в ТГФ приведены на рис. 2. Значения квантового выхода флуоресценции разбавленных растворов соединений **D1–D5** в ТГФ были получены при одной и второй длине волны возбуждения, соответствующих поглощению света донором и акцептором, а также исключительно акцептором. Кинетика затухания флуоресценции КНЛ была исследована при возбуждении светом лазеров с длиной волн, соответствующей поглощению света как донором и акцептором, так и только акцептором. При этом регистрация флуоресценции осуществлялась на длине волны, подходящей максимуму флуоресценции акцептора. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Из приведенных на рис. 2 спектральных распределений коэффициентов экстинкции соединений **D1–D5** следует, что они соотносятся с суммой спектральных распределений коэффициентов экстинкции донорных и акцепторных фрагментов этих соединений. Величина коэффициента экстинкции в максимуме коротковолно-

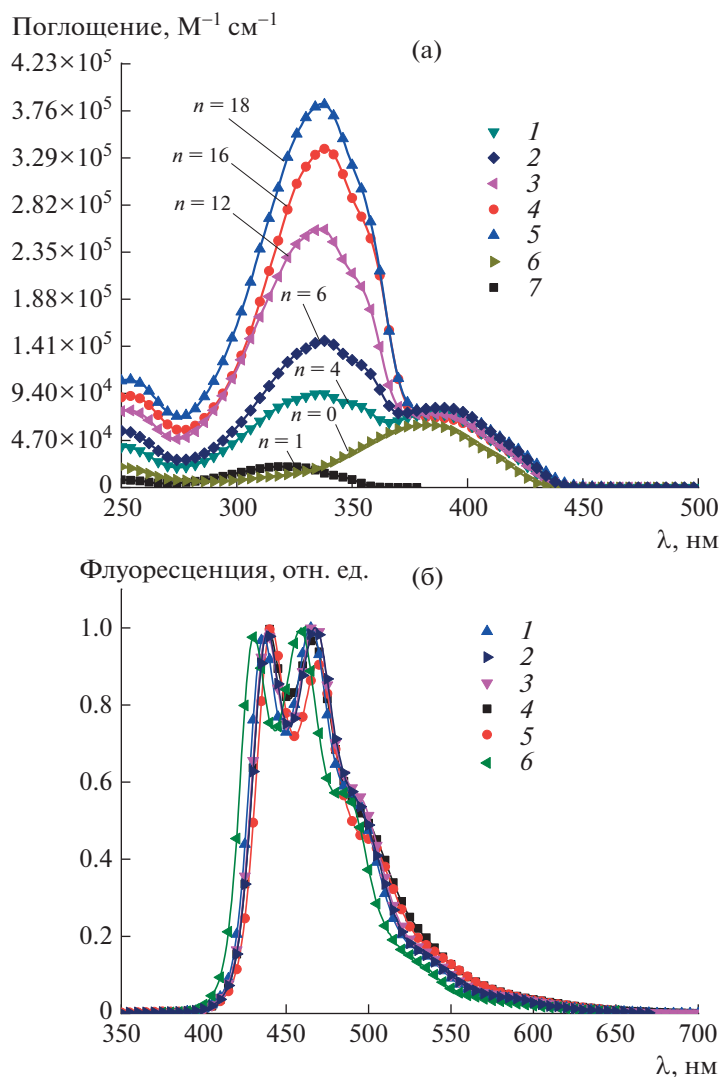


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) соединений D1–D5 (1–5), где  $n$  – количество донорных фрагментов битиофена в сравнении с модельными соединениями TMS–PTTP–TMS (6) и Hex–2T–TMS (7).

вой полосы линейно зависит от количества донорных фрагментов, что отражает аддитивность спектров поглощения периферийных битиофенсилановых фрагментов. Спектры флуоресценции КНЛ как при возбуждении в полосу поглощения фрагментов-доноров, так и в полосу поглощения фрагмента-акцептора, соответствуют преимущественно спектру флуоресценции акцептора. Таким образом, характер спектров поглощения и флуоресценции соединений D1–D5 свидетельствует об эффективном переносе энергии между возбужденными электронными состояниями периферийных битиофенсилановых фрагментов и нижним электронным состоянием центрального фрагмента на основе 1,4-бис-(5-фенилтиенил-2-ил)бензола.

Для вычисления квантовой эффективности переноса энергии (ЕТЕ) между электронными со-

стояниями фрагментов соединений D1–D5 использовано выражение, полученное ранее в работе [15]:

$$\begin{aligned} \text{ЕТЕ} &= \frac{k_{D^*A}}{k_{D^*A} + k_{D^*D} + k_{D^*}^F + k_{D^*}^{ST}} = \\ &= \frac{\tau_{D^*}^A}{\tau_{A^*}^A} \left( 1 + \frac{\epsilon_A^{\lambda_D}}{\epsilon_{\Sigma D}} \right) - \frac{\epsilon_A^{\lambda_D}}{\epsilon_{\Sigma D}} = \frac{QY_{D^*}^A}{QY_{A^*}^A} \left( 1 + \frac{\epsilon_A^{\lambda_D}}{\epsilon_{\Sigma D}} \right) - \frac{\epsilon_A^{\lambda_D}}{\epsilon_{\Sigma D}}, \end{aligned}$$

где  $k_{D^*A}$  – константа скорости переноса энергии между возбужденным фрагментом-донором и невозбужденным фрагментом-акцептором;  $k_{D^*D}$  – константа скорости переноса энергии между возбужденным и невозбужденным фрагментами-донорами;  $k_{D^*}^F$  – константа скорости флуоресцен-

ции фрагмента донора;  $k_{D^*}^{ST}$  – константа скорости синглет-триплетной конверсии фрагмента донора;  $\tau_{D^*}^A$  и  $\tau_{A^*}^A$  – время высвечивания флуоресценции КНЛ при возбуждении в полосы поглощения донора и акцептора соответственно;  $QY_{D^*}^A$  и  $QY_{A^*}^A$  – квантовый выход флуоресценции КНЛ при возбуждении в полосы поглощения донора и акцептора соответственно;  $\varepsilon_A^{\lambda_D}$  – коэффициент экстинкции акцептора на длине волны возбуждения в полосу поглощения донора;  $\varepsilon_{\Sigma D}^{\lambda_D}$  – суммарный коэффициент экстинкции всех доноров на длине волны возбуждения в полосу поглощения донора. Значения коэффициентов экстинкции  $\varepsilon_A^{\lambda_D}$  и  $\varepsilon_{\Sigma D}^{\lambda_D}$  были получены путем разложения (деконволюции) спектральных распределений коэффициентов экстинкции соединений D1–D5.

Результаты расчета ЕТЕ представлены в табл. 1. Видно, что в дендримерах D1–D3 квантовая эффективность переноса энергии между донором и акцептором одинаковая в пределах погрешности определения (97–98%). В модели Ферстера константа скорости переноса энергии зависит от величины интеграла перекрытия спектров поглощения молекулы акцептора и флуоресценции молекулы донора, взаимной ориентации их переходных дипольных моментов и расстояния между молекулой-донором и молекулой-акцептором [26]. В случае КНЛ, как это показано в работе [15], квантовая эффективность переноса энергии тоже зависит от константы скорости переноса энергии между фрагментами-донорами. Скорость переноса энергии между битиофенсилановыми фрагментами много меньше, чем скорость переноса энергии между донорным и акцепторным фрагментами ( $k_{D^*D} \ll k_{D^*A}$ ). На рис. 2 показано, что положение периферийных фрагментов относительно друг друга и центрального фрагмента примерно равноценно, поэтому снижение ЕТЕ вследствие переноса энергии с донора на донор у них практически одинаково. При переходе к дендримерам соединений D4, D5 величина ЕТЕ снижается до 88 и 82% соответственно. Это связано с тем, что в ближнем окружении возбужденного донора этих соединений находится больше невозбужденных фрагментов доноров, чем в соединениях D1–D3.

Измерения времени жизни люминесценции для дендримеров D1–D5 продемонстрировали, что оно определяется свойствами акцепторного фрагмента. При возбуждении в полосу поглощения донорного фрагмента или центрального акцепторного фрагмента РТРП оно составляет 0.90–0.95 нс. При возбуждении в полосу поглощения акцептора значения времени жизни люминесценции для всех соединений возрастали на

3–4%, что хорошо согласуется с эффективностью внутримолекулярного переноса энергии. Меньшее время высвечивания дендримеров, по сравнению с модельным соединением TMS–РТРП–TMS, связано как с неполным внутримолекулярным переносом энергии, так и с положительным влиянием ближайшего окружения (бóльшего количества донорных фрагментов) на центральный люминесцирующий фрагмент.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная схема синтеза позволяет получать молекулы наноструктурированных кремнийорганических люминофоров разветвленной и дендритной структуры, состоящие из 18 битиофенсилановых донорных фрагментов и одного акцепторного, ковалентно-связанных между собой через атомы кремния. При этом удалось достичь высокого выхода (78%) основного прекурсора – монодендрона M1a, а также исключить очистку на промежуточных стадиях. Схема синтеза универсальна и позволяет получать не только битиофеновые системы, но и другие (гетеро)арилсилановые дендримеры. В случае более разветвленных дендримеров D4 и D5 с 16- и 18-донорными битиофеновыми фрагментами в ходе реакции Сузуки одновременно с образованием целевых КНЛ происходит разрыв связи Si–C (тиофен). Более стерически затрудненная структура конечных соединений приводит к уменьшению скорости основной реакции Сузуки, в результате чего протекание побочных реакций становится заметным, и наблюдаются продукты разрыва связи Si–C(тиофен) в содержащей воду гетерофазной среде в присутствии сильного основания.

Результаты исследования оптических свойств дендримеров свидетельствуют о наличии эффективного внутримолекулярного переноса фотоиндуцированной энергии, экспериментальное значение эффективности которого составляет 82–98%.

Измерение времени жизни возбужденного состояния люминесценции дендримеров показало, что оно определяется свойствами акцепторного фрагмента и при возбуждении в полосу поглощения донорного фрагмента составляет порядка 0.9 нс. При возбуждении в полосу поглощения акцептора время жизни люминесценции повышается на 3–4%, что связано с увеличением квантового выхода люминесценции.

Таким образом, использование дендритной структуры в люминесцентных соединениях дает возможность увеличить коэффициент молярной экстинкции, предоставляя тем самым конкурентные преимущества, вызывая большой интерес с точки зрения применения в различных устройствах оптоэлектроники, медицинской диагности-

ки, сцинтилляционных детекторах, а также других областях науки и техники.

Работа выполнена в рамках гранта президента для поддержки научных школ (НШ-3843.2022.1.3). Исследования методом спектроскопии УФ, видимой, а также ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ , ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и ГПХ соединений, синтезированных в настоящей работе, выполнены на оборудовании в Центре коллективного пользования “Центр исследований полимеров” Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FFSM-2021-0005).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ostroverkhova O.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 22. P. 13279.
2. *Mukhopadhyay R.D., Kim Y., Koo J., Kim K.* // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. № 11. P. 2730.
3. *Abd-El-Aziz A., Abdelghani A., Wagner B., Bissessur R.* // Macromol. Rapid Commun. 2019. V. 40. № 1. P. 1800711.
4. *Chang Y.-T., Sharma S., Hung M.-K., Lee Y.-H., Chen S.-A.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 38404.
5. *Ya X., Xu X., Zhou G.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 913.
6. *Zhu M., Yang Ch.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 4963.
7. *Kim Y.-H., Jeong H.-C., Kim S.-H., Yang K., Kwon S.-K.* // Adv. Funct. Mater. 2005. V. 15. P. 1799.
8. *Trofymchuk K., Reisch A., Didier P., Fras F., Gilliot P., Mely Y., Klymchenko A.* // Nat. Photonics. 2018. V. 12. № 3. P. 185.
9. *Zhang C., Chen P., Hu W.* // Small. 2016. V. 12. № 10. P. 1252.
10. *Li Z., Sun Yu., Li H., Ren J., Si Ch., Liu X., Yu J., Wang H., Shi F., Hao Y.* // Synthetic Metals. 2016. V. 217. P. 102.
11. *Xue Z., Finke Aa., Moore J.* // Macromolecules. 2010. V. 43. № 22. P. 9277.
12. *Starikova T.Y., Surin N.M., Borshchev O.V., Pisarev S.A., Svidchenko E.A., Fedorov Y.V., Ponomarenko S.A.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. № 21. P. 4699.
13. *Borshchev O., Surin N., Skorotetcky M., Ponomarenko S.* // INEOS OPEN. 2019. V. 2. № 4. P. 112.
14. *Skorotetcky M., Surin N., Borshchev O., Ponomarenko S.* // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. № 4. P. 377.
15. *Ponomarenko S., Surin N., Skorotetcky M., Borshchev O., Pisarev S., Svidchenko E., Fedorov Y., Molins F., Brixner T.* // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 14612.
16. *Sidorenkov A., Borshchev O., Fazliakhmetov A., Lukanov A., Lubsandorzhev B., Lubsandorzhev S., Nanzanov D., Ponomarenko S., Skorotetcky M., Surin N., Svidchenko E., Ushakov N., Voronin D.* // Eur. Phys. J. C. 2022. V. 82. P. 1038.
17. *Borshchev O., Kleymyuk E., Surin N., Svidchenko E., Fedorov Y., Dmitryakov P., Chvalun S., Ponomarenko S.* // Org. Photonics Photovolt. 2017. V. 5. P. 1.
18. *Muzafarov A., Tatarinova E., Vasilenko N., Ignat'eva G.* // Organosilicon Compounds. Amsterdam: Elsevier Acad. Press., 2017. P. 323. Ch. 8.
19. *Rebrov E., Leshchiner I., Muzafarov A.* // Macromolecules. 2012. V. 45. № 21. P. 8796.
20. *Serkova E., Krasnova I., Milenin S., Selezneva E., Tatarinova E., Boldyrev K., Korlyukov A., Zubavichus Y., Buzin M., Serenko O., Shifrina Z., Muzafarov A.* // Polymer. 2018. V. 138. P. 83.
21. *Luponosov Y., Ponomarenko S., Surin N., Muzafarov A.* // Org. Lett. 2008. V. 10. № 13. P. 2753.
22. *Boldyrev K., Tatarinova E., Meshkov I., Vasilenko N., Buzin M., Novikov R., Vasil'ev V., Shtykova E., Feigin L., Bystrova A., Chvalun S., Muzafarov A.* // Polymer. 2019. V. 174. P. 159.
23. *Pongkittiphon V., Theodorakis E., Chavasiri W.* // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50. P. 5080.
24. *Savela R., Zawartka W., Leino R.* // Organometallics. 2012. V. 31. P. 3199.
25. *Skorotetcky M., Borshchev O., Cherkaev G., Ponomarenko S.* // Russ. J. Org. Chem. 2019. V. 55. P. 25.
26. *Förster T.* // Discuss. Faraday Soc. 1959. V. 27. P. 7.

УДК 541.64:547.128'1

## ЭВОЛЮЦИЯ МЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНОВ

© 2023 г. А. А. Анисимов<sup>a,b,c</sup>, Е. О. Миняйло<sup>a,b</sup>, А. Р. Шакирова<sup>a,c</sup>, О. И. Щеголихина<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

<sup>b</sup>Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого  
300026 Тула, пр. Ленина, 125, Россия

<sup>c</sup>Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет)  
141701 Московская обл., Долгопрудный, Институтский пер., 9, Россия

\*e-mail: olga@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 04.04.2023 г.

После доработки 03.08.2023 г.

Принята к публикации 17.08.2023 г.

Рассмотрена химия металлоорганосилоксанов в развитии от первых полимерных систем до индивидуальных металлоорганосилоксанов и функциональных олигомерных соединений. Представлено структурное разнообразие кремнийорганических прекурсоров и вариативность металлосодержащих компонентов. Подробно изучены синтетические подходы, позволяющие направленно получать металлоорганосилоксаны определенного строения. На примере металлоорганосилоксанов, синтезированных на основе трифункциональных органоалкоксисиланов, продемонстрированы способы получения уникальных стереорегулярных функциональных циклосилоксанов и их производных. Большое внимание уделено прикладным аспектам металлоорганосилоксанов различного строения и их производных. Дана критическая оценка современного состояния химии металлоорганосилоксанов и их дальнейшей эволюции.

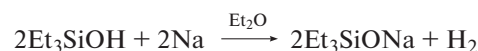
DOI: 10.31857/S2308114723700334, EDN: HABLZJ

### ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганосилоксаны – соединения, молекулы которых содержат группировку R–Si–O–M, где M – атом металла, несущий эффективный положительный заряд. Это достаточно обширный класс соединений, занимающих промежуточное место между силоксанами и силикатами. Металлоорганосилоксаны, подобно силикатам, вмещают силоксановую и металлосилоксанолятную группировки, а с органосилоксанами они имеют такие общие структурные единицы, как органический радикал и силоксановая группировка. Данный класс соединений и в прошлое, и в настоящее время вызывает активный интерес у исследователей в качестве прекурсоров для получения силикатных материалов [1–6], и в особенности для синтеза модельных соединений гетерогенных катализаторов. Один из наиболее эффективных не-прямых методов изучения гетерогенных катализаторов на основе оксидов металлов [7–9] заключается в синтезе поверхностно-имитирующих комплексов. Структурные особенности и реакционная способность таких комплексов в значительной степени должны способствовать демонстрации приблизительной картины явлений,

происходящих на поверхности катализатора на молекулярном уровне [10].

Исторически первым представителем металлоорганосилоксанов выступает триэтилсиланолят натрия (Et<sub>3</sub>SiONa), который был получен Ладенбургом в 1871 г. [11] взаимодействием триэтилсиланола с металлическим натрием в эфире:



Однако в настоящем обзоре синтез и строение металлоорганосилоксанов и металлоорганосилоксанолятов щелочных металлов почти не будут обсуждаться, поскольку эти соединения представляют собой отдельную подгруппу металлосодержащих кремнийорганических соединений в силу своей повышенной реакционной способности и широкого использования в синтезе различных органосилоксанов как мономерных, так и полимерных, а также успешного применения в синтезе металлоорганосилоксанов переходных и редкоземельных элементов. Такой класс металлоорганосилоксанов требует отдельного рассмотрения.

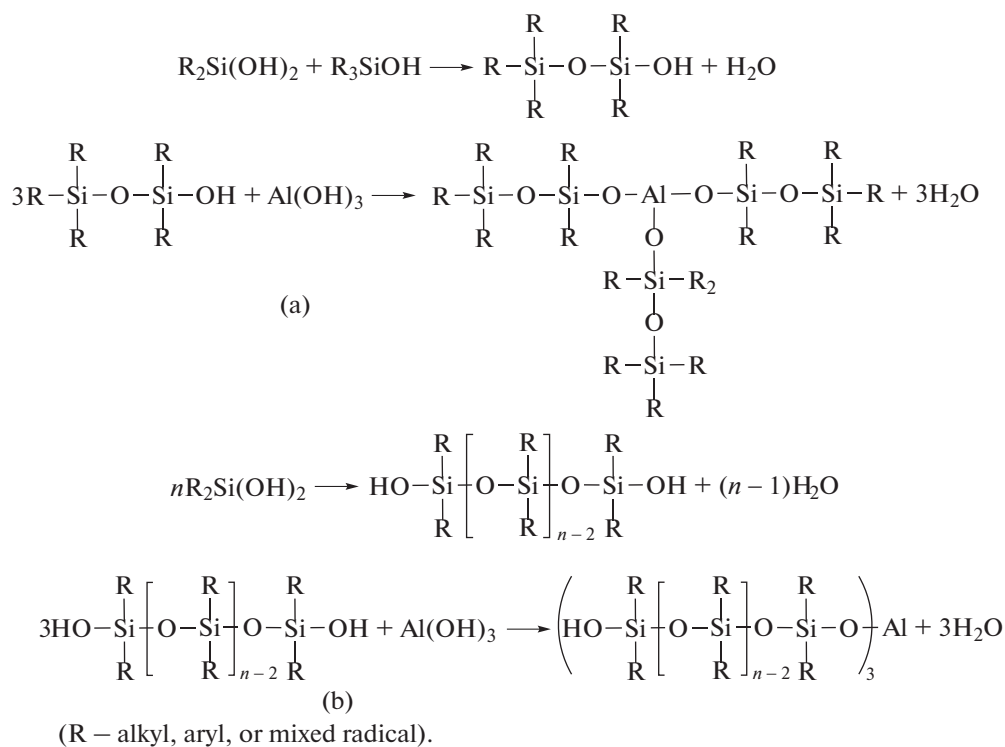
## КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНОВ

Металлоорганосилоксаны можно разбить на три неравные группы, каждая из которых имеет яркие отличительные признаки, лежащие в основе принадлежности этих объектов к той или иной категории. Как ни странно, чисто исторически они также развивались последовательно от простого к сложному и снова к простому, но на следующем витке спирали. К первой группе мы относим статистические металлоорганосилоксановые полимеры с нерегулярным расположением атомов металлов в структуре полимера; ко второй – индивидуальные металлоорганосилоксаны строго определенной архитектуры с широким набором используемых металлов, играющих решающую роль в формировании той или иной структуры этих молекул; и, наконец, третью группу представляют полифункциональные металлоорганосилоксановые олигомеры с атомом металла в качестве разветвляющего центра. Все три группы имеют свою историю, свои отличительные при-

знаки и способы получения, свою область практического применения, которые фактически не пересекаются между собой, при том что состав всех трех групп складывается, порой, из того же самого набора элементов, в конечном счете означая, что в этой области от эмпирических подходов мы пришли к тонкому управлению структурой, а через нее и свойствами целевых продуктов. Далее рассмотрим последовательно все три группы.

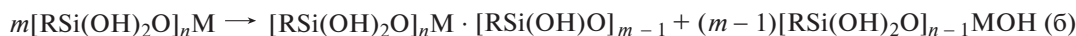
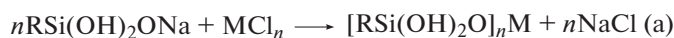
## ПОЛИМЕРНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНЫ

Первые упоминания о полимерном представителе металлоорганосилоксанов встречаются еще в середине прошлого века, когда К.А. Андриановым был опубликован способ получения искусственных смол, где мономерные или полимерные гидроксилсодержащие кремнийорганические продукты обрабатывались мелкодисперсными металлами (Al, Fe, Mg и другими) или их гидроксидами [12]:



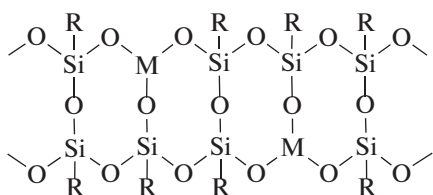
В 50–70-х годах прошлого столетия работы по синтезу полимерных металлоорганосилоксанов и исследованию их свойств получили свое дальнейшее развитие как в СССР, так и за рубежом. В качестве одного из наиболее удобных

методов синтеза таких полимеров К.А. Андриановым с сотрудниками была предложена реакция обменного разложения (схема (а)) и последующей перегруппировки образующегося полимера (схема (б)) [13–15]:



Авторами работы [16] было установлено, что поликонденсация металлоорганосилоксанов на основе трифункциональных кремнийорганических мономеров сопровождается конденсацией гидроксильных групп у атома кремния и процессами перегруппировки, приводящими к образованию полимерных продуктов с переменным отношением кремний : металл (схема (б)). Позднее, эти выводы были подтверждены на примере полифенилжелезосилоксана [17].

Реакцией обменного разложения натровых солей органосилантриолов галогенидами металлов получают различные полиметаллорганосилоксаны, содержащие ионы Al, Ti, Sn, Mg, Fe, Cu, Co, Ni, Cr, Ti. Свойства указанных металлосодержащих полиорганосилоксанов заметно отличаются от уже хорошо изученных соединений. Так, они имеют невысокие молекулярные массы, легко растворяются в органических растворителях, но при повышении температуры не переходят в вязкотекучее состояние [22]. Позднее, К.А. Андриановым, А.А. Ждановым и М.М. Левицким было сделано предположение, что молекулы данных соединений могут иметь разветвленную циклолинейную структуру [16]:



В современном представлении у этой структуры мало общего с реальностью, но авторы условно имели право на такое видение, поскольку оно не противоречило имевшимся в их распоряжении результатам анализа состава и структуры.

Несмотря на чисто вероятностные представления о структуре металлоорганосилоксанов того времени, авторы нашли ей широкое практическое применение, что свидетельствует о главном достоинстве использованных методов — они являлись простыми и хорошо воспроизводимыми. По разработкам Андрианова и Жданова был осуществлен промышленный синтез таких полиметаллорганосилоксанов, как полиалюмоорганосилоксанов, полититаноорганосилоксанов и полижелезоорганосилоксанов. Полимерные металлоорганосилоксаны продемонстрировали себя в качестве модификаторов ацетатного волокна, термостабилизаторов силоксановых каучуков, катализаторов некоторых органических реакций и отвердителей эпоксидных смол [23–31]. Наибольшее же распространение получили полиалюмосилоксаны: их применяли как добавки при производстве термостойких лаков и композиционных пластических масс, а также для повышения влагостойкости фенолформальдегидных смол, задействованных для производства стеклотекстолитов [32].

Работы этих лет, посвященные синтезу и применению полимерных металлоорганосилоксанов, можно увидеть в монографиях К.А. Андрианова [33], М.Г. Воронкова [34], в книге под редакцией В.В. Коршака [35] и в книге “Неорганические полимеры” под редакцией F.G.A. Stone, W.A.G. Graham [36].

Данный период был в основном эмпирическим. Выраженная практическая направленность поиска диктовала простоту используемых исходных соединений и приемов. Именно успехи, достигнутые пионерами в этой области, к которым безусловно относился и А.А. Жданов, предопределили дальнейшее ее развитие.

### ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНЫ

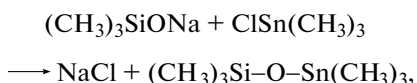
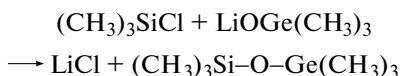
Успехи в синтезе полимерных металлоорганосилоксанов оказались движущей силой для развития дальнейших исследований. Открытие новых свойств, ценных с практической точки зрения, а также расширение возможных областей применения требовали создания иных подходов и, самое главное, оценки вкладов того или иного элемента структуры в интегральные характеристики металлоорганосилоксановых полимеров. Неудивительно, что, начиная с 60-х годов прошлого столетия, стало развиваться направление по синтезу и изучению свойств индивидуальных металлоорганосилоксанов, получившее свое бурное развитие в начале 90-х годов.

Для синтеза индивидуальных металлоорганосилоксанов используют соединения моно-, ди- и трифункционального кремния, в качестве которых в основном выступают моносиланолы, дисиланолы и силосандиолы, а также силантриолы и трисиланолы, что в сочетании с разнообразием ионов металлов обеспечивает многообразие структурных форм образующихся молекул — от простых и димерных молекул металлоорганосилоксанов до циклических структур, сложных спироциклов и полиэдрических соединений.

#### *Монофункциональные кремнийорганические прекурсоры*

Металлоорганосилоксаны, полученные на основе монофункциональных силанов ( $R_3Si-$ ), представляют собой либо единичные ионы металлов, соединенные с триорганосилокси-группой  $R_3Si(O)-M(CH_3)_3$  (показано на примере схемы синтеза мономерных германо- и станносилоксанов) [37, 38]:





либо их ассоциаты (димеры или тетрамеры, а иногда и гептамеры), в которых ионы металлов разделены силоксановыми лигандами. Обычно для синтеза таких соединений используют силанолы и силаноляты щелочных металлов, ацилоксисиланы, гексаметилдисилоксан или алкоксисиланы. Чаще всего это триметилхлорсилан или триметилсиланоляты щелочных металлов. Источником переходного металла могут служить их галогенды (в основном хлориды) или, что реже, металлоор-

ганические соединения, их алкоколяты или оксиды металлов (см. рис. 1 и приведенные ниже схемы синтеза и структуры соединений) [39–41].

Схема синтеза и структура *трис*-триметилсилоксижелеза [40]:

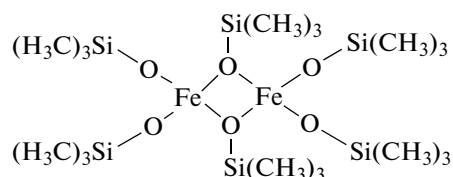
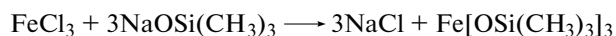
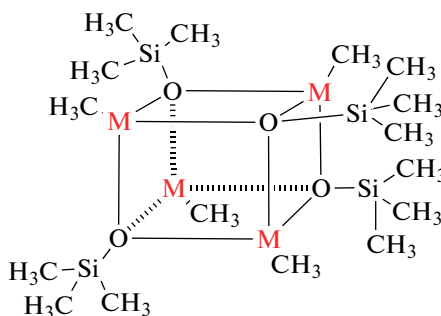
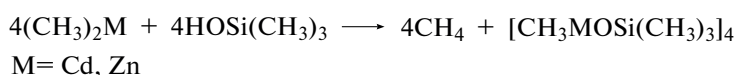


Схема синтеза и структура триметилсиланолятов цинка и кадмия [41]:



M = Cd, Zn

Синтез многих металлоорганосилоксанов, полученных на основе соединений монофункционального кремния, и их структуры описаны в книге М.Г. Воронкова [34], двух обзорах Н. Schmidbauer [42, 43], а также авторами работ [44, 45].

Не так давно была продемонстрирована кристаллическая структура триметилсиланолята

лития [46], представляющая собой ассоциат из семи молекул триметилсиланолята лития  $[\text{Li}_7(\text{OSiMe}_3)_7(\text{THF})]$  и одной молекулы тетрагидрофурана, который был получен при взаимодействии  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$  с  $\text{LiMe}$  в ТГФ и выкристаллизован из толуола.

Структура  $[\text{Li}_7(\text{OSiMe}_3)_7(\text{THF})]$  имеет закрытое тригональное антипризматическое расположение семи атомов лития, связанных с семью мостиковыми кислородами  $\mu_3\text{-O}$  силанолятного лиганда:

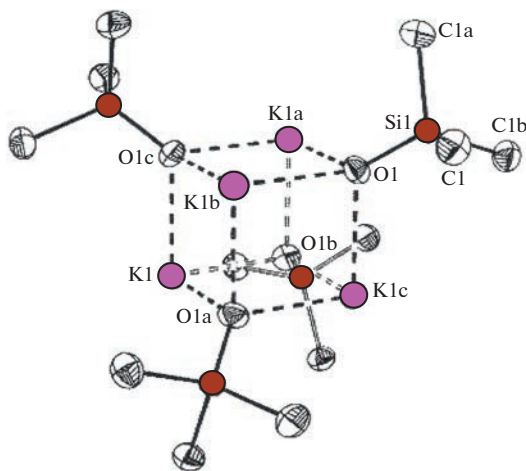
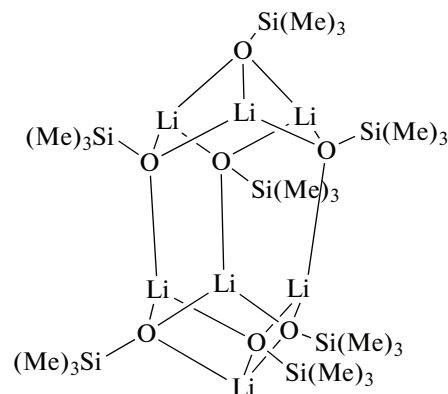


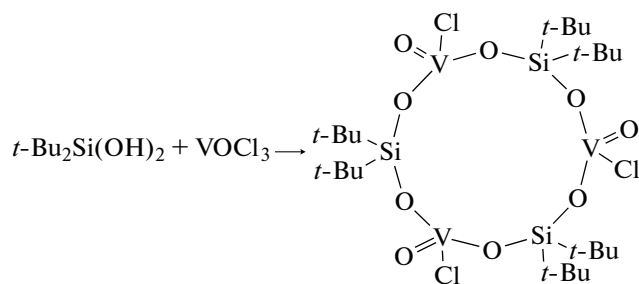
Рис. 1. Молекулярная структура силанолята калия  $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{O})\text{K}]_4$ ; Si – ●, K – ●, O – ●, Me – ● [39].



*Дифункциональные кремнийорганические прекурсоры*

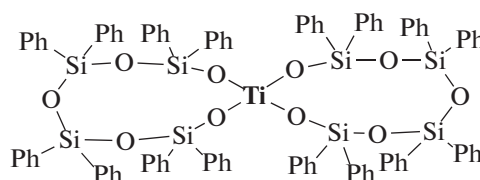
Структура металлоорганосилоксанов, синтезированных на основе дифункциональных силанов ( $R_2Si$ ) и силоксанов, усложняется. Обычно в этом случае в качестве исходных кремнийорганических прекурсоров используются соединения, содержащие две силанольные группы  $-Si(OH)_2$ , с одной или несколькими силоксановыми связями, которые чаще всего переводят в силоксаноляты щелочных металлов. Источниками ионов металлов здесь выступают различные металлосодержащие соединения — хлориды, окислы, хлориды металлов и другие.

Молекулы образующихся соединений могут представлять собой гетероциклы, содержащие кремний и другие элементы (показано на примере синтеза гетероциклического ванадийсилоксана) [47]:



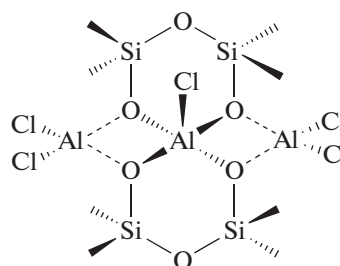
Могут включать также и единичные ионы металлов, но уже в виде гетероатома в силоксановых спироциклах, причем образование некоторых структур может сопровождаться конденсацией силанольных групп [48] с увеличением тетрафе-

нилдсилоксанолятного фрагмента исходного кремнийорганического прекурсора до октафенилтетрасилоксанолятного фрагмента в целевом металлоорганосилоксане:

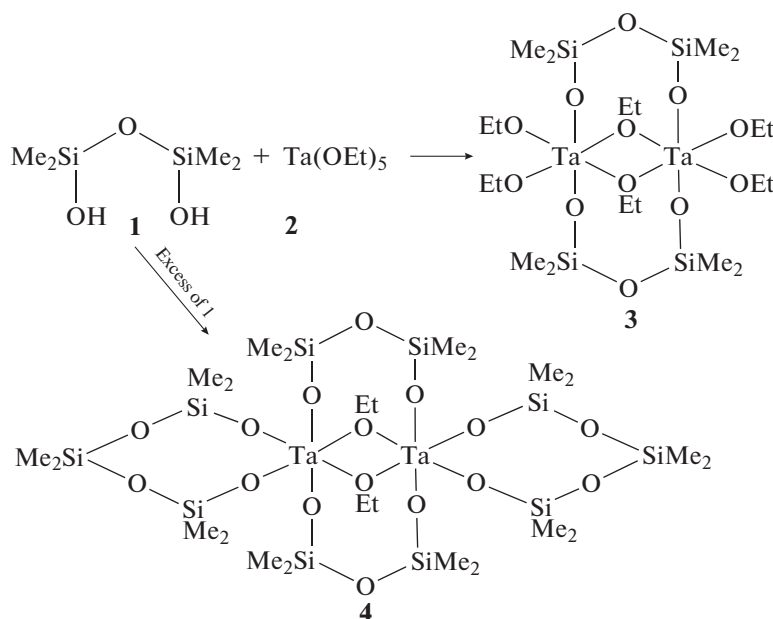


Более интересные структуры (приведены ниже) представляют собой несколько ионов металлов (одного или разного типа), замкнутые в единое целое силоксановыми лигандами.

Так, например, структура  $\{(O)Si(Me)_2-O-Si(Me)_2(O)\}_2[AlCl_2)_2(AlCl)]$  [49, 50]:

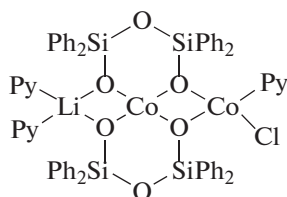


Еще один редкий пример — структуры металлосилоксановых комплексов, содержащие метильные группы у атома кремния [51]. Они образуются при взаимодействии  $Ta(OEt)_5$  и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дислоксандиола ( $HO-SiMe_2-O-SiMe_2-OH$ ). В зависимости от соотношения реагентов 1 и 2 формируется либо димерный комплекс 3, либо комплекс более сложной структуры 4:



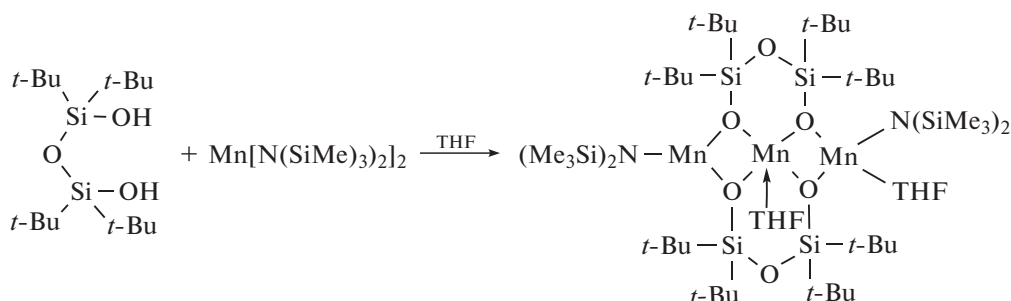
Реакция хлорида кобальта (II) с тетрафенилсилоксанолятом лития в ТГФ с последующей экстракцией раствором пиридина в толуоле после

удаления ТГФ дает комплекс, содержащий уже два разных металла (биметаллический),  $[\text{Co}\{\text{O}(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\}_2\text{-}\mu\text{-(LiPy)}_2\text{-}\mu\text{-(CoClPy)}]$  [52]:



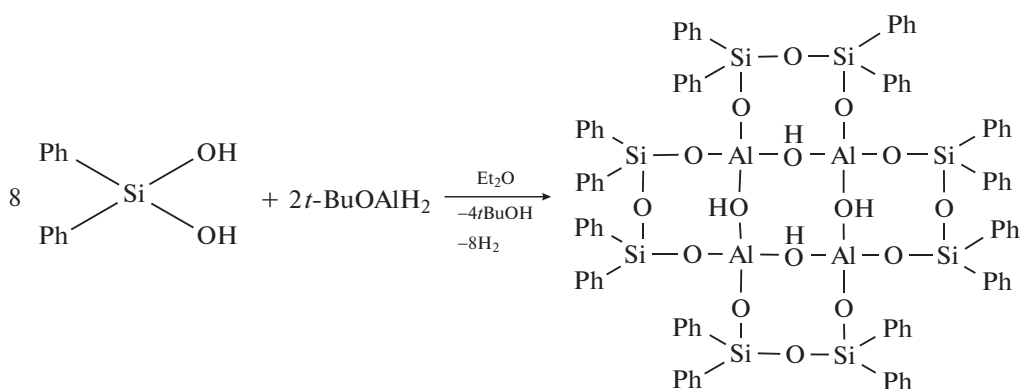
Реакция дисилоксандиола, содержащего *t*-Бу-группу, с *бис*-(триметилсиллил)амидом марганца в ТГФ приводит к формированию монометалличе-

ского спироциклического соединения, включающего три иона марганца,  $\{\text{O}(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\}_2\text{Mn}_3[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2] \cdot (\text{THF})_2(\text{THF})_{0.5}$  [53]:



Интересный полициклический алюмосилоксан  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  получен реакцией

дифенилсиландиола с третбутоксиалюминийгидридом [54]:



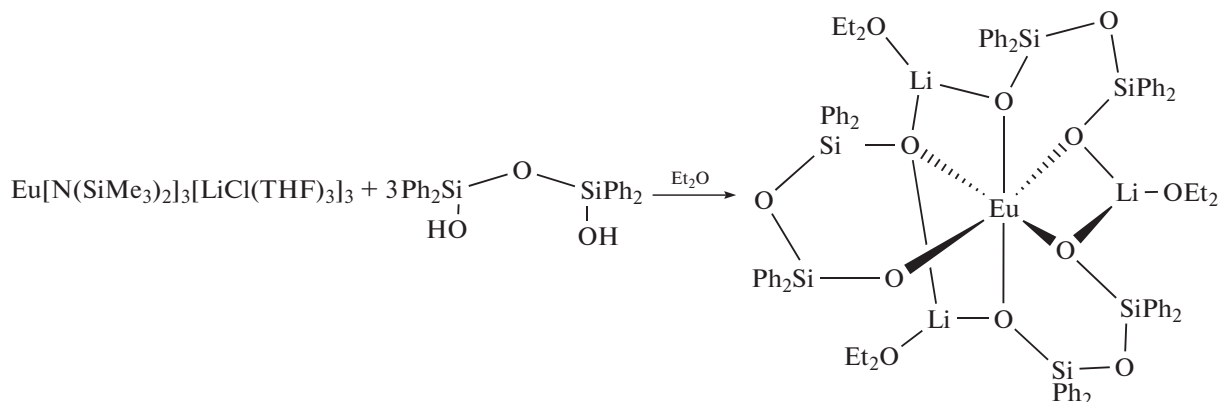
Примеры синтеза и структур металлоорганических силиконов на основе дифункциональных дифенилсиландиола, тетрафенилдисилоксандиола или тетратретбутилдисилоксандиола представлены в обзорах [55–57].

Большое количество сложных спироциклических металлоорганических силиконов было представле-

но группой проф. Эдельмана [57] на примере редкоземельных элементов, а также и других ионов металлов. Для их синтеза авторы применяли в основном реакцию тетрафенилдисилоксандиола с силиламидами прекурсорами лантаноидов в солевой форме  $\text{Ln}[(\text{NSiMe}_3)_2]_3[\text{LiCl}(\text{THF})_3]_3$ . Использовали тетрафенилдисилоксаноляты щелочных металлов (лития, натрия и калия), получен-

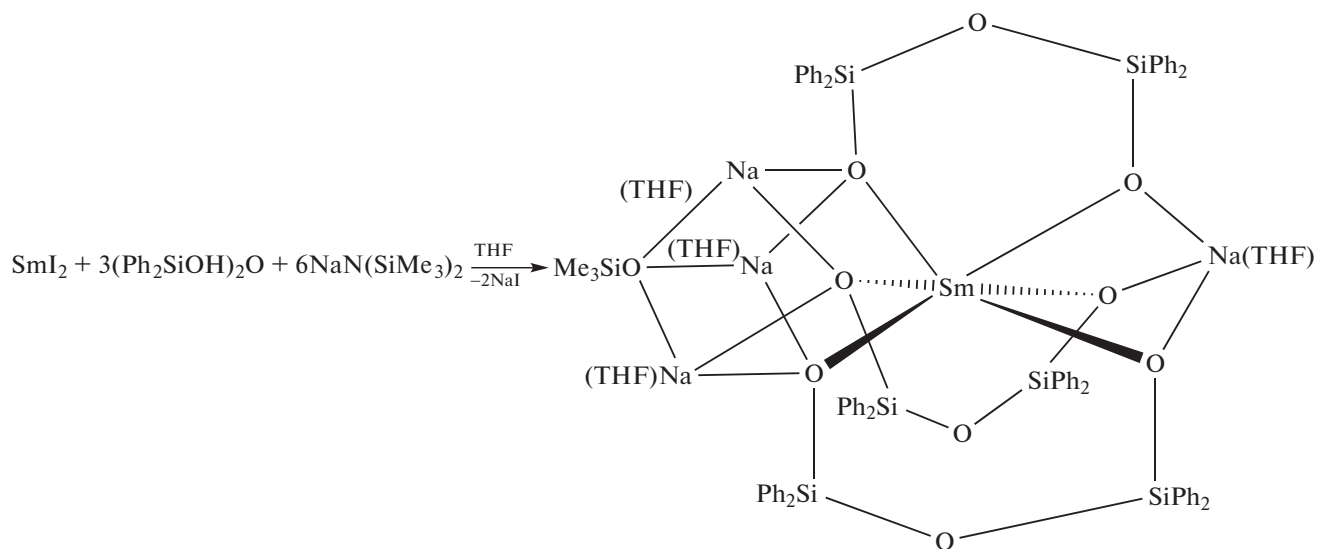
ные *in situ* взаимодействием с *n*-бутиллитием, либо с *бис*-(триметилсилил)амидами щелочных металлов  $MN(SiMe_3)_2$ , где  $M = Li, Na, K$ , которые затем участвовали в реакции с безводными хло-

ридами редкоземельных элементов в среде ТГФ или диметоксиэтана. Одним из первых примеров таких соединений является комплекс литийевропийсилоксана [58]:



Следует отметить, что “силиламидный” подход к синтезу различных металлоорганосилоксанов на данный момент считается достаточно удачным в реакциях с силанолами различной молекулярной структуры, поскольку в данном случае единственный побочный продукт реакции — это гексаметилдисилазан.

Далее показана иная молекулярная структура металлоорганосилоксана, полученная по реакции силиламида натрия с тетрафенилдиоксидиолом и последующим взаимодействием с иодистым самарием,  $[Me_3SiO\{\mu-Na(THF)_3\}-Sm\{\mu-[(Ph)_2SiO]_2\}_3Na(THF)]$  [59]:



Таким образом, группой ученых во главе с Эдельманом было показано, насколько разнообразна может быть структурная химия гетеробиметаллических ( $L_n/M$ ,  $M$  — щелочной металл) комплексов с редкоземельными элементами. Их исследования представлены в обзорах [57, 60] и статьях [61–66].

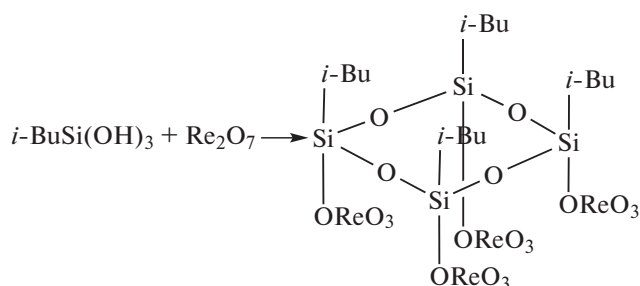
#### Трифункциональные кремнийорганические прекурсоры

Металлоорганосилоксаны, полученные на основе соединений трифункционального кремния ( $RSi\leftarrow$ ), также имеют различную молекулярную организацию. Их структура определяется как строением исходного кремнийсодержащего реа-

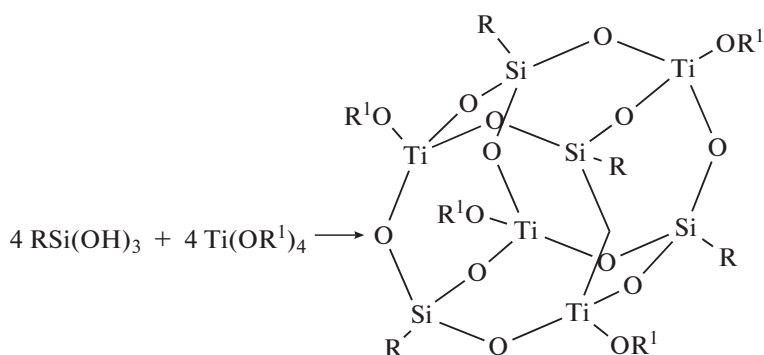
гента, так и методом синтеза. Как показали исследования, проводимые Н.В. Roesky с сотрудниками [56, 67–74], применение объемных заместителей позволяет подавлять склонность трисиланолов к конденсации по силанольным группам. Было продемонстрировано, что аналогично металлоорганосилоксанам, основанным на монофункциональном кремнии, металлоорганосилоксаны, полученные из мономерных органо-

силантриолов  $\text{RSi}(\text{OH})_3$  с такими органическими заместителями, как *t*-Bu,  $(\text{SiMe}_3)_3\text{CSi}-$ ,  $(\text{SiMe}_3)_3\text{SiSi}-$ ,  $(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3\text{CSi}-$ ,  $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{N}-(\text{SiMe}_3)\text{Si}-$  и другие, могут иметь разные структурные формы в зависимости от используемого трисиланола и иона металла (их примеры представлены ниже).

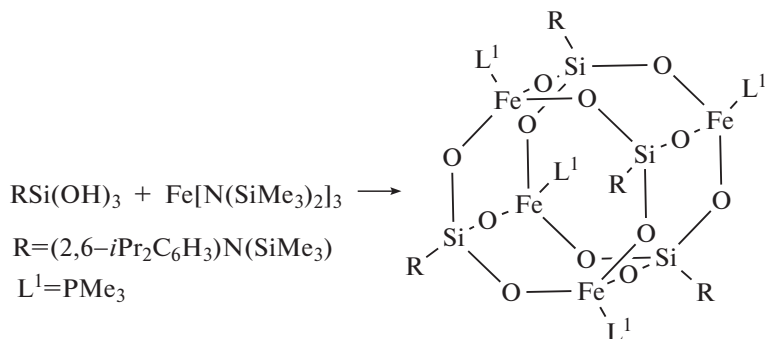
Синтез и структура  $[\textit{t}\text{-BuSi}(\text{O})(\text{OReO}_3)]_4$  [68]:



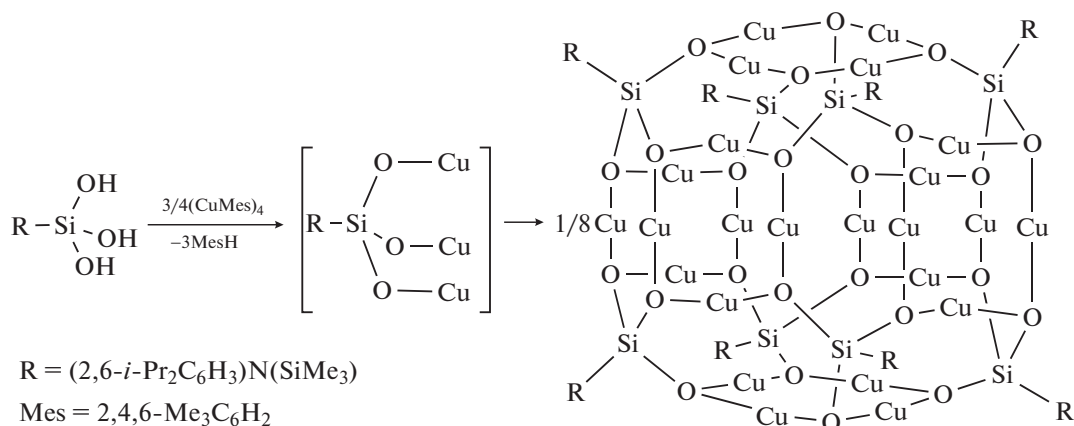
Синтез и структура кубического титаносилоксана [68]:



Синтез и структура кубического ферроорганосилоксана [69]:



В работе [74] продемонстрирован, пожалуй, самый впечатляющий пример – 56-членный каркасный медьсилоксан  $[\text{RSi}(\text{OCu})_3]_8$ , полученный взаимодействием  $\text{RSi}(\text{OH})_3$  ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)\text{-}2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) с  $(\text{CuMes})_4$ , ( $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ):

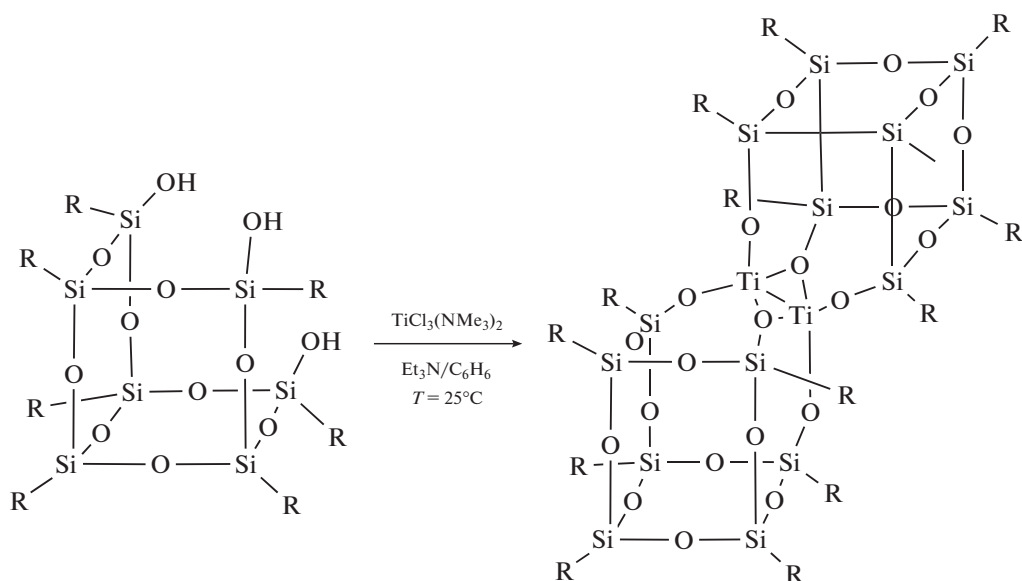


*Кремнийорганические прекурсоры  
полиэдрического строения*

Важным и логичным развитием химии полиэдрических металлоорганосилоксанов стало использование неполностью конденсированного органосилсесквиоксанового кубана, содержащего силанольные группы. Впервые примеры таких соединений были даны в работах [75–77]. Соединения, содержащие в составе молекулы один или несколько силсесквиоксановых фрагментов, стало принято называть металлоорганосилсесквиоксаны. Они были получены группой F.J. Feher [75–82] с целью создания гомогенных моделей для изучения на молекулярном уровне процессов, происходящих на гетерогенных катализаторах, которые представляют собой оксиды металлов, иммобилизованные на  $\text{SiO}_2$ , и широко применяются в нефтехимической промышленности. Авторы считали, что неполностью конденсированные полиэдрические олигосилсесквиоксаны (НПОСС), имеющие объемный силоксановый каркас, по сво-

им электронным свойствам должны быть очень похожи на кремнезем, а имеющиеся реакционно-способные функциональные группы  $\text{Si}-\text{OH}$  могут применяться для “связывания” ионов металлов и создания различных комплексов. В связи с чем и были получены различные металлоорганосилсесквиоксановые структуры, для синтеза которых использовались реакции с соединениями элементов основной группы и переходных металлов, алкоголями, амидами, хлороксиями металлов и другими.

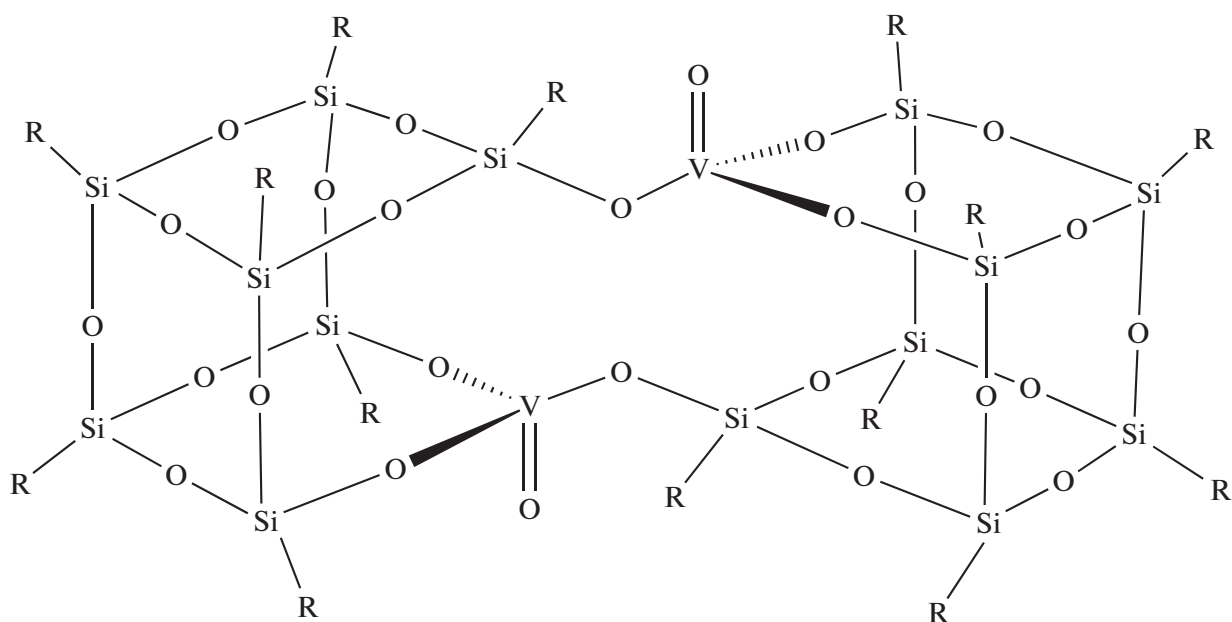
Предполагалось, что в следствие жесткой геометрии силсесквиоксанового лиганда, образующийся мономерный комплекс должен иметь в своем составе трехвалентный металл, не связанный другими лигандами (“чистый” металл). Однако, как выяснилось, высокая электрофильность данного комплекса способствует формированию различных димерных структур. Так, реакция неполностью конденсированного силсесквиоксанового триола с  $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_3)_2$  приводит к образованию димерного соединения [78]:



Аналогичные димерные комплексы были получены также с ванадием и алюминием (из  $\text{AlMe}_3$  или  $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$ ) [79, 80].

Интересно, что при взаимодействии силсесквиоксанового триола с такими соединениями пятия-

лентного ванадия, как  $(n\text{-PrO})_3\text{VO}$ ,  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{VO}$  или  $\text{VOCl}_3$  (в последнем случае в присутствии акцептора  $\text{HCl}$ ) [81], в реакционной массе формируются мономерный и димерный ванадийсилсесквиоксаны, но в кристаллическом виде был выделен только димер:



Металлосилсесквиоксаны, молекулы которых имеют мономерную структуру, получают по реакции неполностью конденсированного кубика со следующими соединениями  $\text{MeGeCl}_3$ ,  $\text{MeSnCl}_3$ ,  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ZrCl}_3$  [75, 76].

Схема синтеза мономерного цирконий содержащего металлосилсесквиоксана [75]:

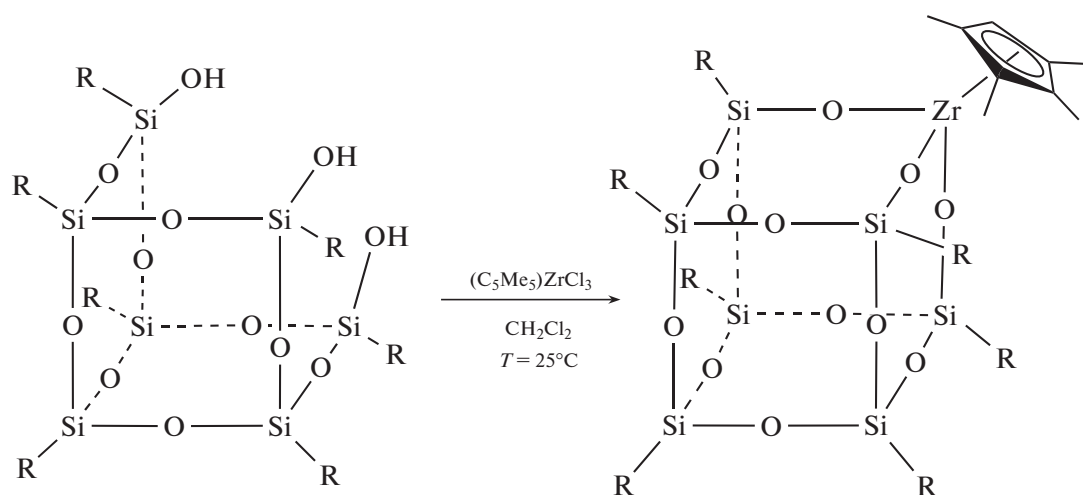
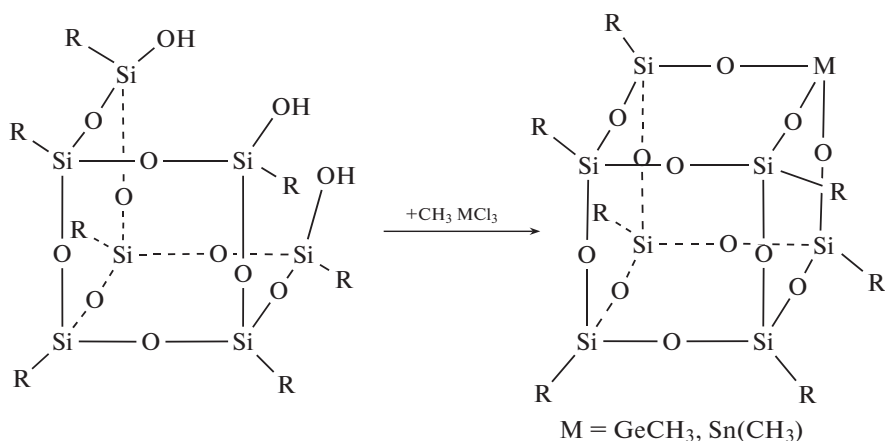


Схема синтеза и структура германий- и оловосодержащих металлосилесквиоксанов [76]:

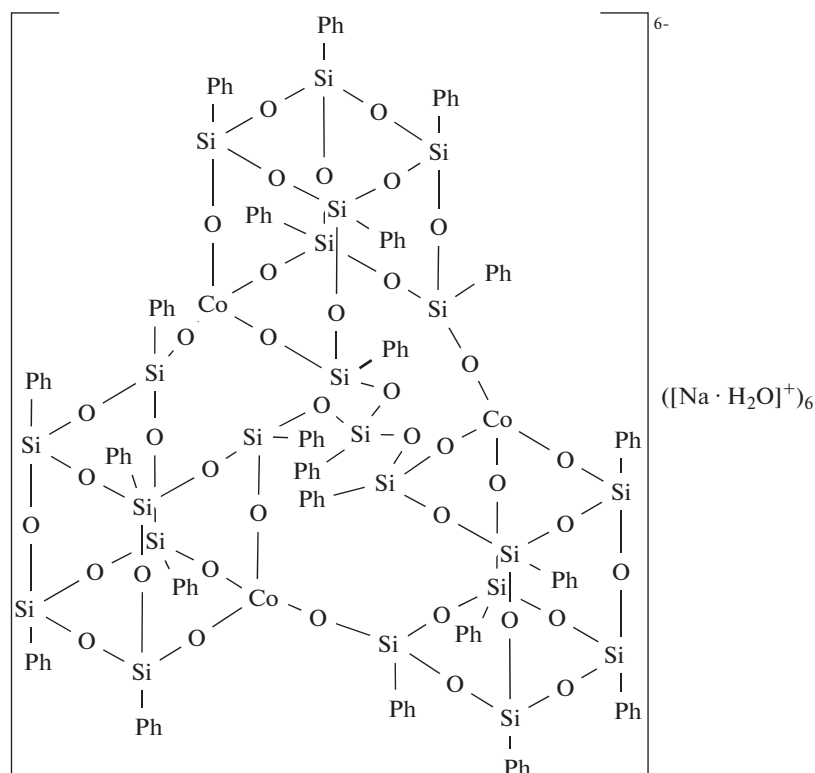


Такие мономерные структуры образуются с теми соединениями, где атом металла дополнительно содержит органический заместитель, препятствующий созданию димеров.

Обобщенный обзор многих своих работ по данной тематике авторы представили в работе [82].

Следует отметить, что фактически в это же самое время А.А. Ждановым и М.М. Левицким с соавторами [83] был опубликован наиболее сложный на тот момент по своей архитектуре комплекс кобальта с общей формулой  $\{[\text{PhSi}]_7\text{O}_{13}\text{Co}\}_3\text{SiPh}\}^{6-} \cdot (\text{Na}^+)_6(\text{H}_2\text{O})_6$ . Он был получен из смеси  $[\text{PhSi}(\text{O})\text{ONa}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{PhSiO}_{1.5}]_n$  с NaOH и  $\text{CoCl}_2$  при соотношении реагентов 6.6 : 7.5 : 20 : 10.

В этом комплексе каждая исходная силесквиоксановая “кубическая” субъединица выступает как трифункциональная, в результате замещения одной из  $\text{R}_3\text{Si}$ -вершин на ион  $\text{Co}^{2+}$ . В возникшем  $\text{Si}_7\text{Co}$ -“кубике” разрывается одно из ребер  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , и одна из двух образовавшихся функций используется на образование ковалентного мостика через центральную  $\text{PhSi}(\text{O}_{0.5})_3$ -группу, а вторая участвует в координации атома  $\text{Co}^{2+}$ , “хелатированного” в соседнем  $\text{Si}_7\text{Co}$ -“кубике”. При этом “олятные” атомы O координируются как с атомами Co, так и с ионами  $\text{Na}^+$ , которые, в свою очередь, координированы сольватными молекулами воды:



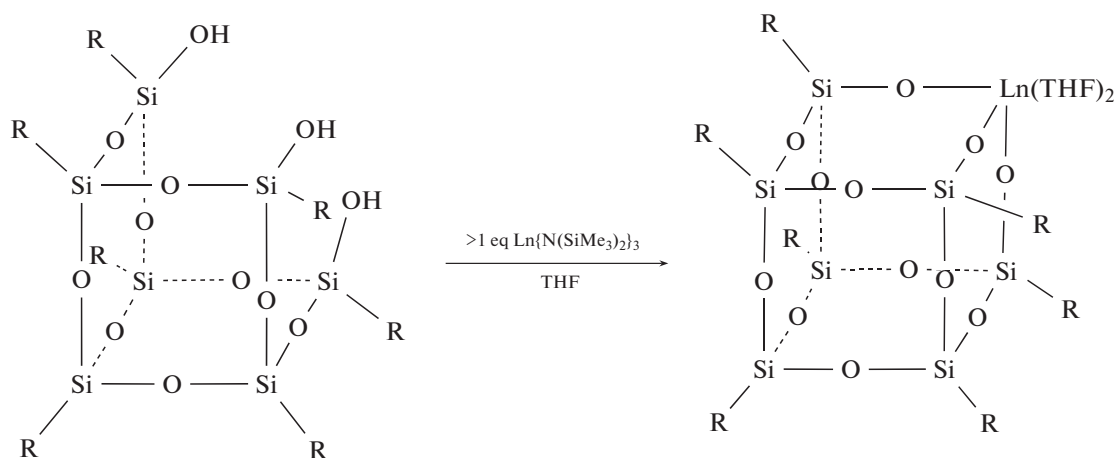


Исследования в области использования не полностью конденсированного силсесквиоксанового кубика получили свое дальнейшее широкое развитие. Известны металлоорганосилсесквиоксаны, содержащие два силсесквиоксановых лиганда со многими металлами, включая Li, K, Be, Al, In, Sc, Sm, Yb, U, Ti, Zr, V, Ta, Cr и Cu [84].

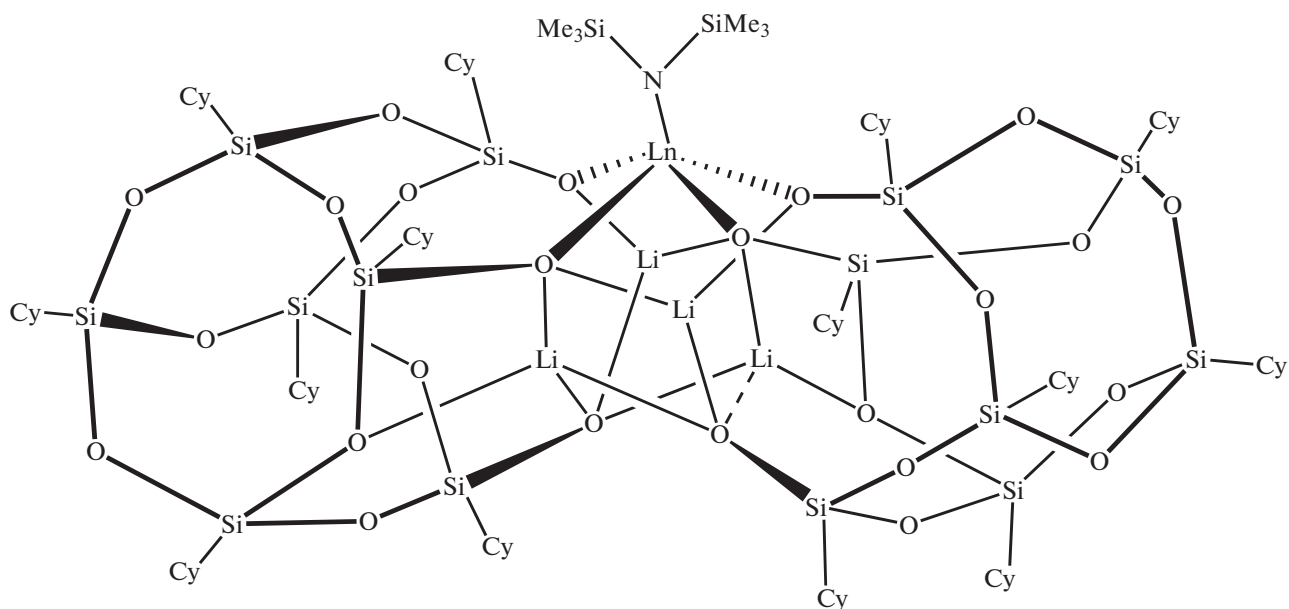
Особый интерес вызывают металлоорганосилсесквиоксаны редкоземельных элементов, которые могут служить гомогенными аналогами соединений редкоземельных металлов на основе кремнезема, также они могут быть потенциально интересными материалами для оптоэлектроники.

Для их синтеза в основном используют различные соединения редкоземельных элементов, но наибольшее распространение и здесь получил “силиламидный” подход. Так, синтезированы металлоорганосилсесквиоксаны различной молекулярной структуры от мономерных [85] до димерных [86], трехмерных [87] и тетрамерных [88]. Молекулы некоторых соединений были биметаллическими (содержали ионы как редкоземельного элемента, так и щелочного металла).

Схема синтеза и структура лантаноидсодержащего комплекса [85]:



Структура полиэдрической димерной молекулы, содержащей ионы Gd или Yb и лития (Cy=cyclohexyl) [86]:

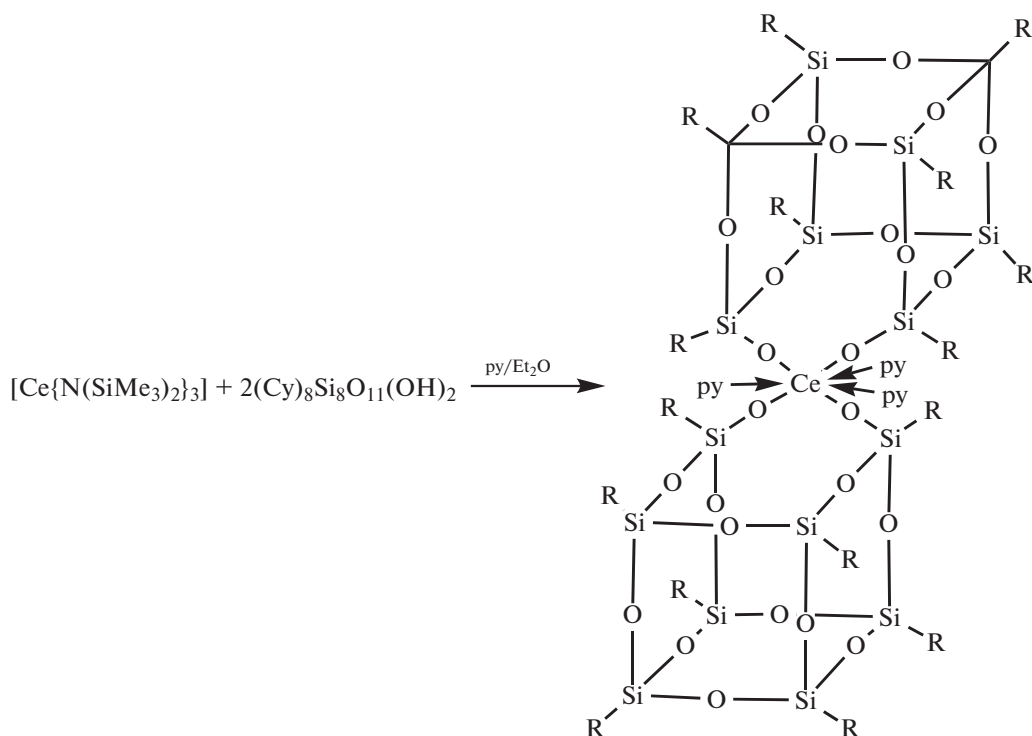


Взаимодействие  $\text{Ce}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  с двумя эквивалентами не полностью конденсированного ку-

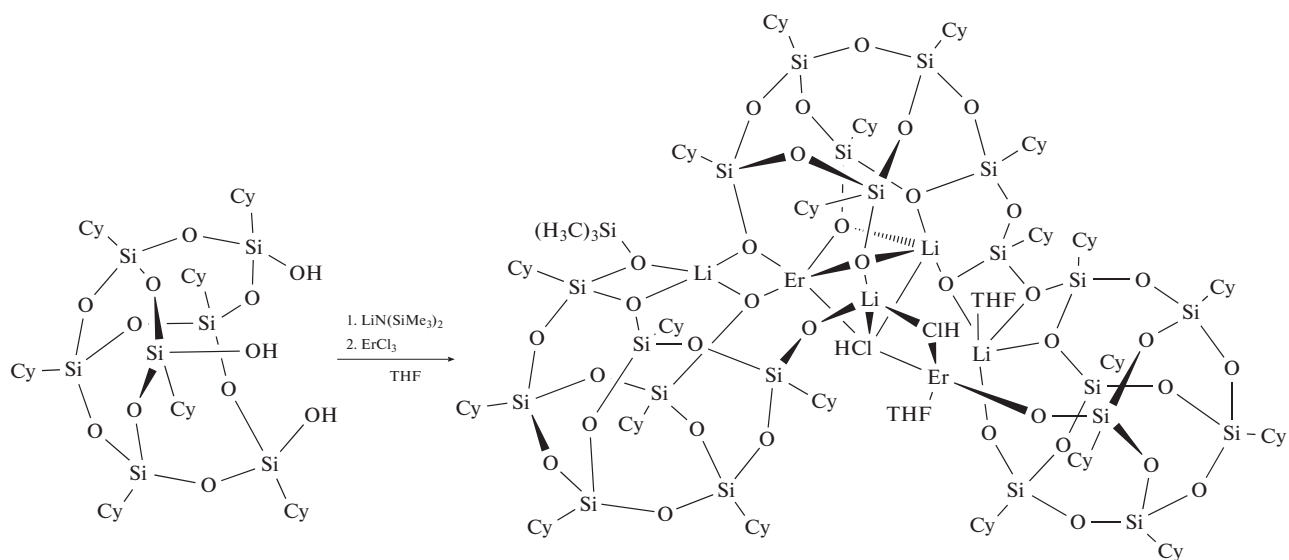
бического дисиланола  $\text{Cy}_8\text{Si}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_2$ , содержащего только две силанольные группы, в диэтиловом

эфире в присутствии избытка пиридина приводит к образованию монометаллического димерного комплекса  $(\text{Cy}_8\text{Si}_8\text{O}_{13})_2\text{Ce}(\text{Py})_3$  ( $\text{Cy}=\text{cyclohexyl}$ ) [87].

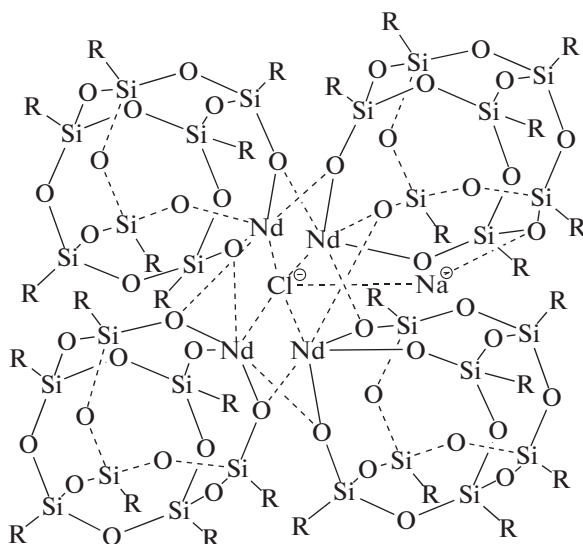
Синтез и структура церий-содержащего соединения  $[\text{Ce}\{(\text{Cy})_8\text{Si}_8\text{O}_{13}\}_2(\text{Py})_3]$ , ( $\text{R} = \text{Cy} = \text{cyclohexyl}$ ) [87]:



Синтез и структура  $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_{21}\text{Si}_{21}\text{O}_{36}(\text{SiMe}_3)\text{Er}_2(\text{THF})_2\text{Li}_4\text{Cl}_2$  ( $\text{Cy}=\text{cyclohexyl}$ ) [88]:



Тетрамерный силесквиоксан, содержащий неодим, был получен при взаимодействии  $\text{NdCl}_3$  с  $i\text{-PrONa}$  с последующим введением трисиланола  $[(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7(\text{Si}_7\text{O}_9)(\text{OH})_3]$  в реакционную смесь в толуоле,  $\{[(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7(\text{Si}_7\text{O}_{12})\text{Nd}]_4\text{NaCl}\}$  [89]:



Таким образом, представлено большое количество разнообразных металлоорганилсесквиоксанов с широким спектром различных молекулярных структур, многие из которых показаны в работах [61–73, 83, 89, 90]. В обзоре [91] детально рассмотрено применение селесквиоксановых металлосодержащих комплексов в качестве молекулярных моделей каталитических центров, привитых на диоксид кремния, и показано, что комплексы металлоорганилсесквиоксанов на основе НПОСС могут помочь в понимании реакций, протекающих на поверхности катализаторов на молекулярном уровне.

Резюмируя изложенное выше, можно полагать, что поиск новых структур, подходящих для синтеза индивидуальных металлоорганилсесквиоксанов, а также методов их получения, по нашему

мнению, даст мощный толчок для дальнейшего развития этой области химии. Возможность строго регулировать структуру целевых металлоорганилсесквиоксанов на стадии кремнийорганических и металлосодержащих прекурсоров позволит существенно расширить области применения, указанных металлоорганилсесквиоксанов.

#### *Прекурсоры на основе трифункциональных органохлор- и органоалкоксисиланов*

Хорошо известно, что гидролитическая конденсация трифункциональных хлор- или алкоксисиланов – сложный многоступенчатый процесс, очень чувствительный даже к незначительным изменениям условий реакции, результатом которого является образование смесей, содержа-

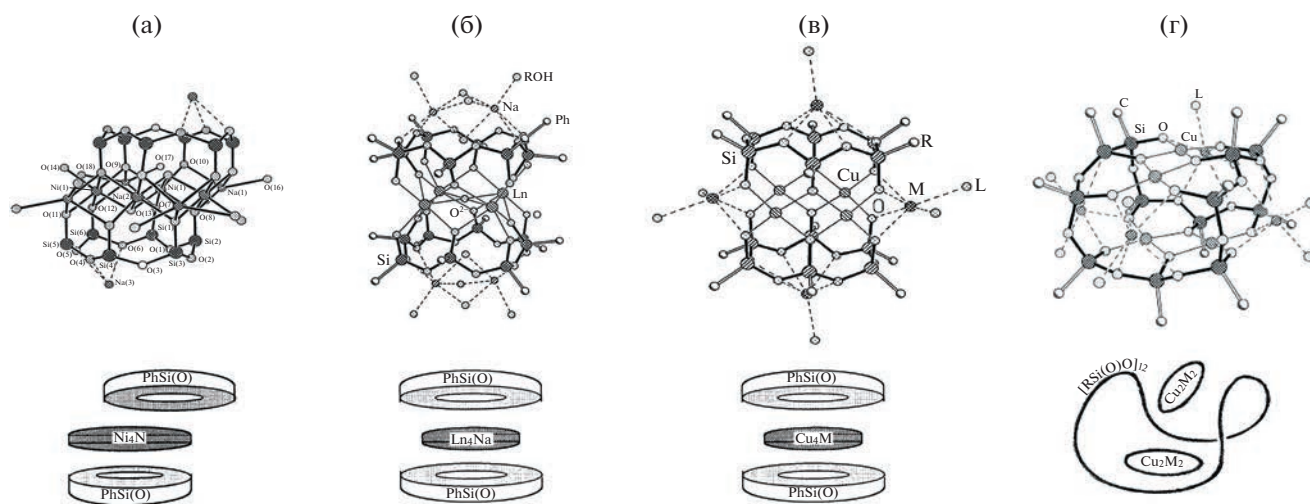
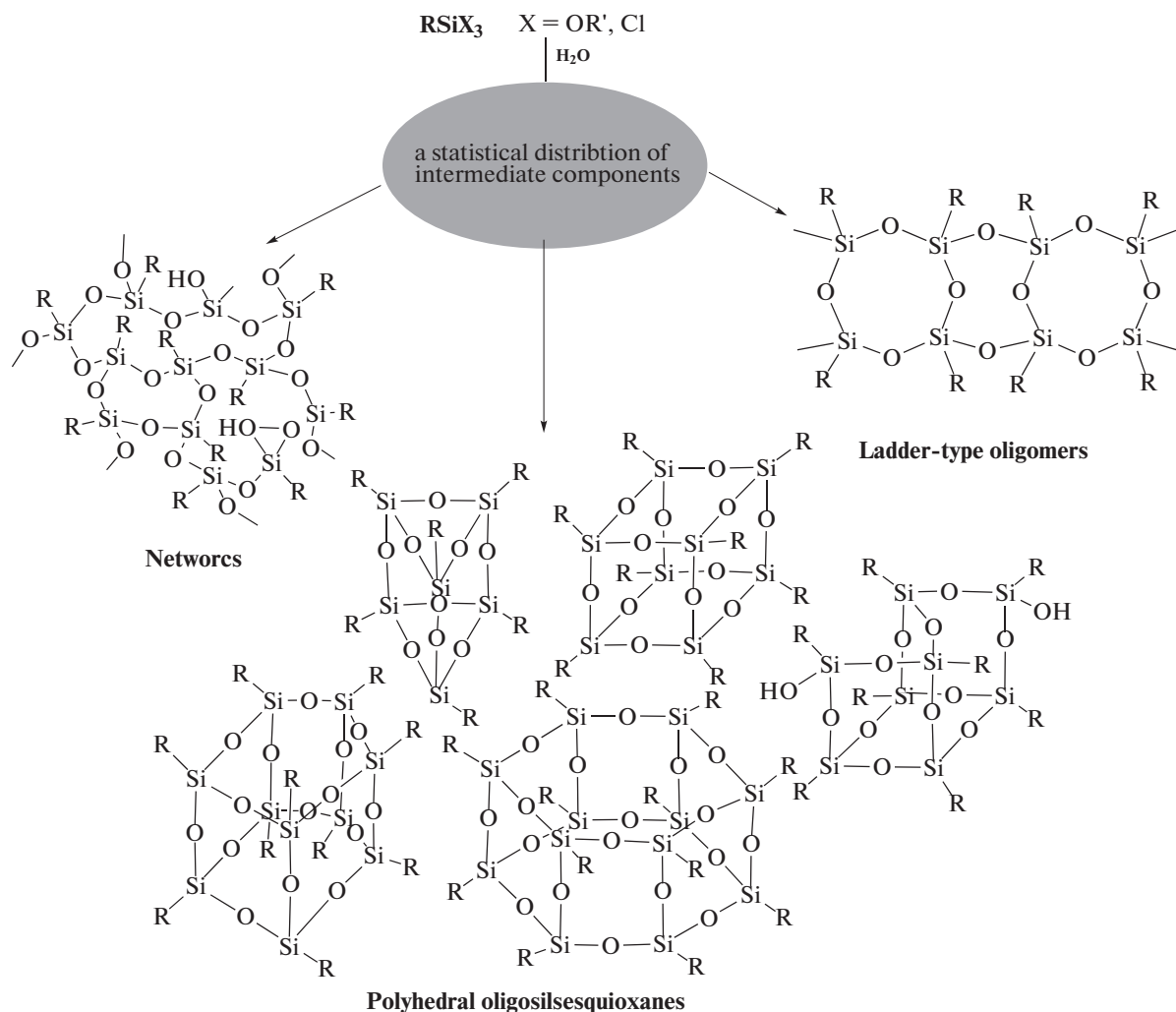


Рис. 2. Полиэдрические металлофенилсесквиоксаны сэндвичевой (а–в), глобулярной молекулярной структуры (г).

щих достаточно широкий набор продуктов, начиная от небольших олигомеров и полиэдрических

силсесквиоксанов и заканчивая сложными смесями низкомолекулярных смол и гелей:



В 90-х годах прошлого столетия А.А. Ждановым с сотрудниками было выделено несколько индивидуальных полиэдрических металлоорганосилоксанов (ПМОС) с молекулярной массой до  $3.0 \times 10^3$ , содержащих ионы щелочных и переходных металлов и лантаноидов [92–100] (рис. 2). Общая методика синтеза включала три стадии: первая – гидролитическая конденсация органо-трихлорсилана в среде ароматического растворителя, приводящая к образованию низкомолекулярного органосилсесквиоксанового олигомера; вторая – щелочное расщепление этого олигомера гидроокисями натрия или калия в спиртовой среде ( $\text{Si} : \text{M} = 1$ ); третья – обменная реакция образующегося *in situ* органосилоксанолята щелочного металла с  $\text{M}'\text{Cl}_n$  ( $\text{Si} : \text{M}' = 3, n = 2$  – для переходных металлов;  $\text{Si} : \text{M}' = 4, n = 3$  – для лантанидов).

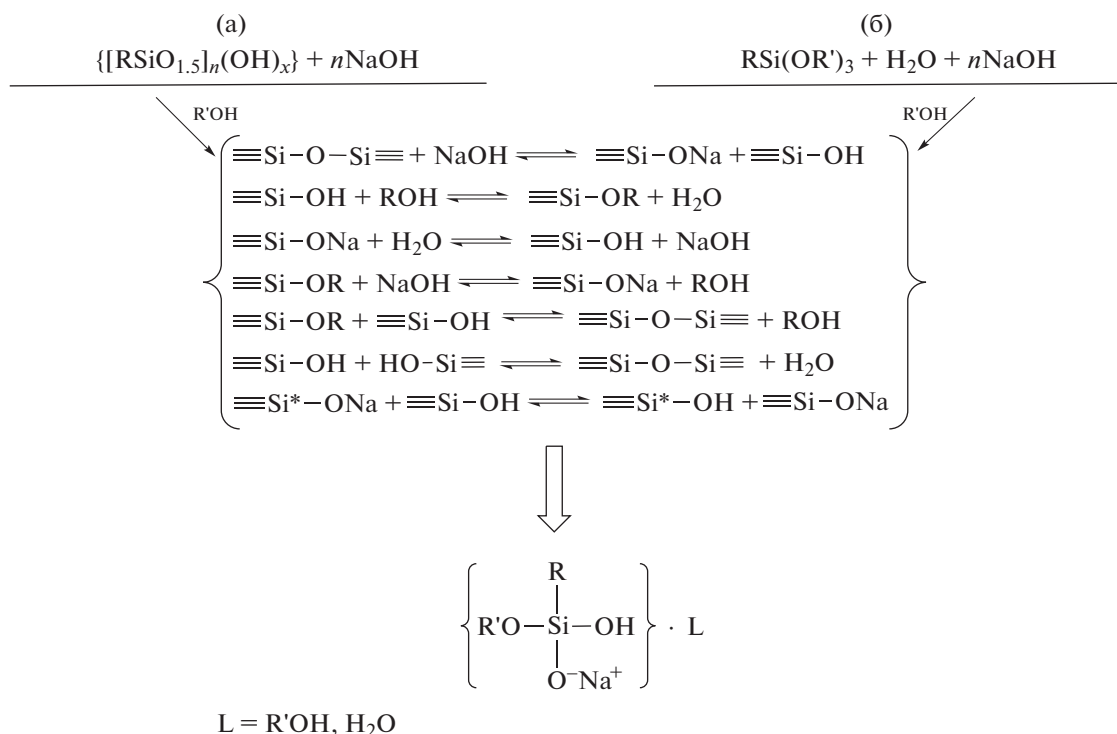
По данным рентгеноструктурных исследований молекулы индивидуальных полиэдрических

металлоорганосилоксанов имеют сэндвичевую (рис. 2а–2в) или глобулярную структуру (рис. 2г), основой которых являются один или два стереорегулярных органосилоксанолятных циклических фрагмента, координированных ионами металлов. Размер циклического органосилоксанолятного фрагмента определяется координационной геометрией металла. В молекулах сэндвичевого типа находится также инкапсулированные мостиковые анионные лиганды ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ).

Такая селективность не наблюдалась ранее в кремнийорганической химии и обусловлена, скорее всего, организующей ролью металла в кремнийорганическом интермедиате, который образуется при щелочном расщеплении силсесквиоксановой смолы в среде спирта. Позднее проведенные нами исследования показали, что этот интермедиат может представлять собой органосилонолят щелочного металла формулы  $\{[\text{RSi}(\text{OR}')(\text{OH})\text{O}^-](\text{Na}^+)\}$  ( $\text{R}' = \text{ал}$

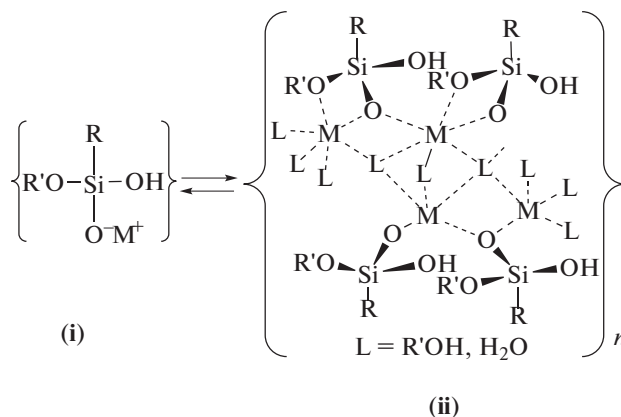
кил, Н), формирование которого возможно в результате одновременного протекания, как минимум, шести обратимых и необратимых реакций [97], а также протон-катионного обмена между силанольной и алкоксигруппами [92] при расщеплении силесквioxановой смолы гидроокисью щелочного металла в среде спирта (схема (а)).

В связи с этим, в дальнейшем было выдвинуто предположение [101–106], что аналогичные реакции, но несколько в ином порядке, должны происходить и при гидролизе органотриалкоксисиланов в спиртовой среде в присутствии эквимолярного количества щелочи (схема (б)):



Образующиеся щелочные интермедиаты (i), содержащие сольватированные ионные пары, стремятся к ассоциации в органической среде, формируя сложные агрегаты (ii), в которых ионная матрица, сольватированная молекулами

спирта и воды, окружена кремнийорганическими фрагментами с функциональными гидроксидными и алкокси-группами. Показано равновесие между диссоциированными ионными парами (i) и ионными агрегатами (ii):



При определенных условиях происходит конденсация по гидроксильным и алкокси-группам,

сопровождаемая олигоциклизацией. Причем ионы щелочного металла фиксируют конденса-

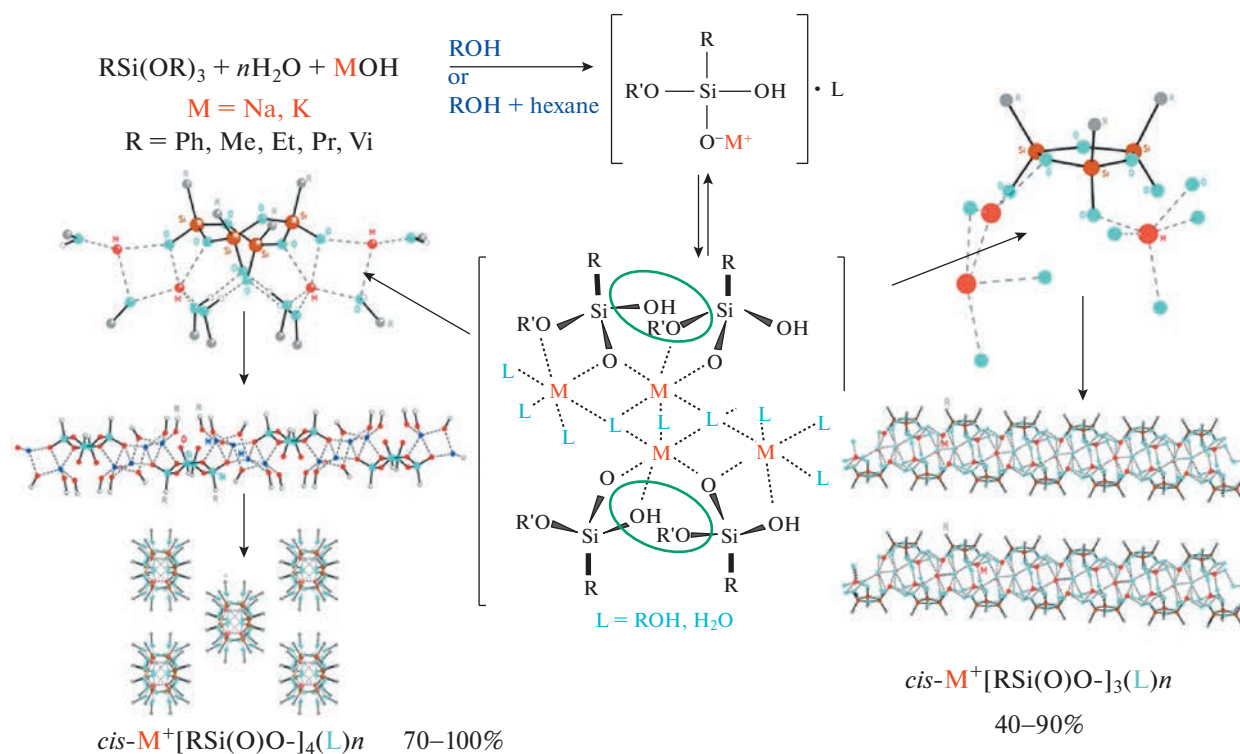


Рис. 3. Синтез органосилоксанолятов натрия или калия из органотриалкоксисиланов.

рующиеся кремниевые фрагменты в заданном порядке и способствуют образованию четко определенных структур (рис. 3).

При частичном или полном обмене ионов щелочных металлов на ионы переходных металлов или лантаноидов происходит формирование более сложных молекул (рис. 4 и 5).

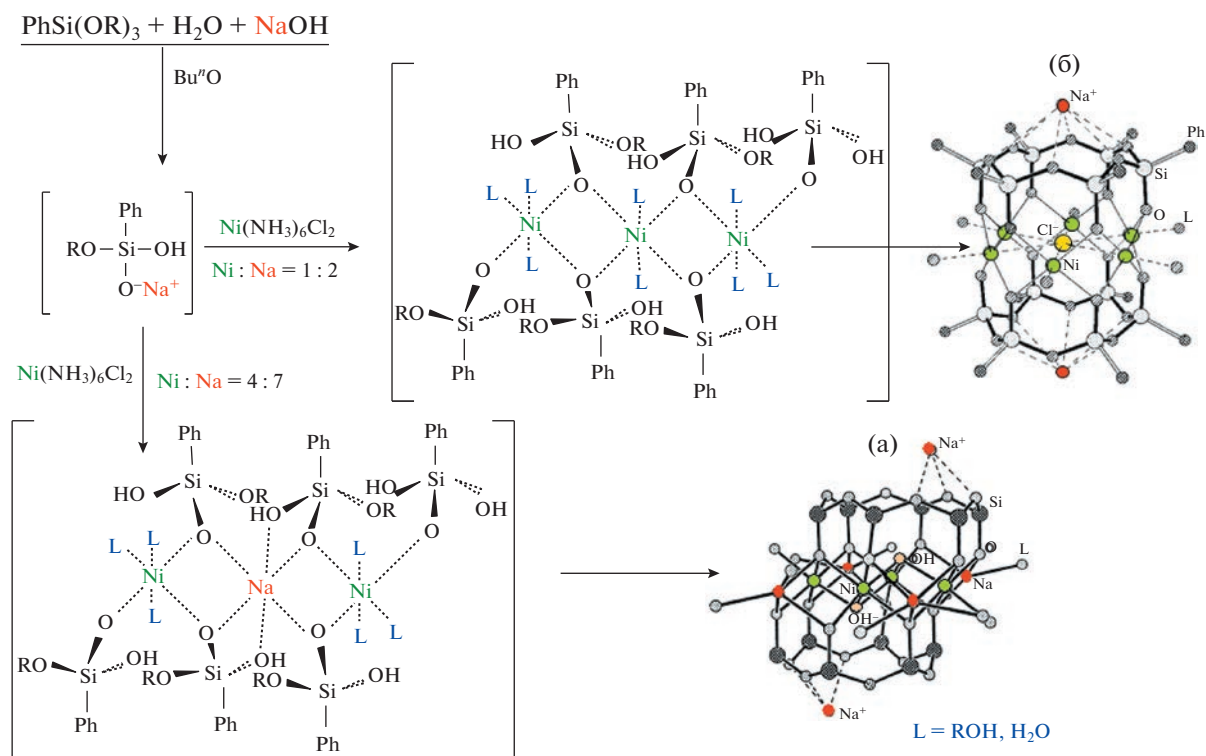
Таким образом, можно заключить, что введение темплата (матрицы) в реакционную среду может выполнять организующую роль. Темплат способен собирать вокруг себя кремнийсодержащие интермедиаты за счет нековалентной связи и приводить функциональные группы, присоединенные к атому кремния, в контакты, способствующие реакции циклизации и формированию хорошо организованной архитектуры. Последующее удаление темплата также дает индивидуальную органоциклоксановую молекулу с четко определенной структурой (рис. 6).

Таким образом, был разработан метод гидролитической конденсации трифункциональных органоалкоксисиланов, при котором селективно происходит самосборка полиэдрических металлоорганосилоксанов в присутствии ионов различных металлов, служащих одновременно и матрицей, и структурной единицей. Координационное насыщение ионов металлов, формирующих матричный каркас, достигается за счет сольватных молекул растворителей, в среде которых

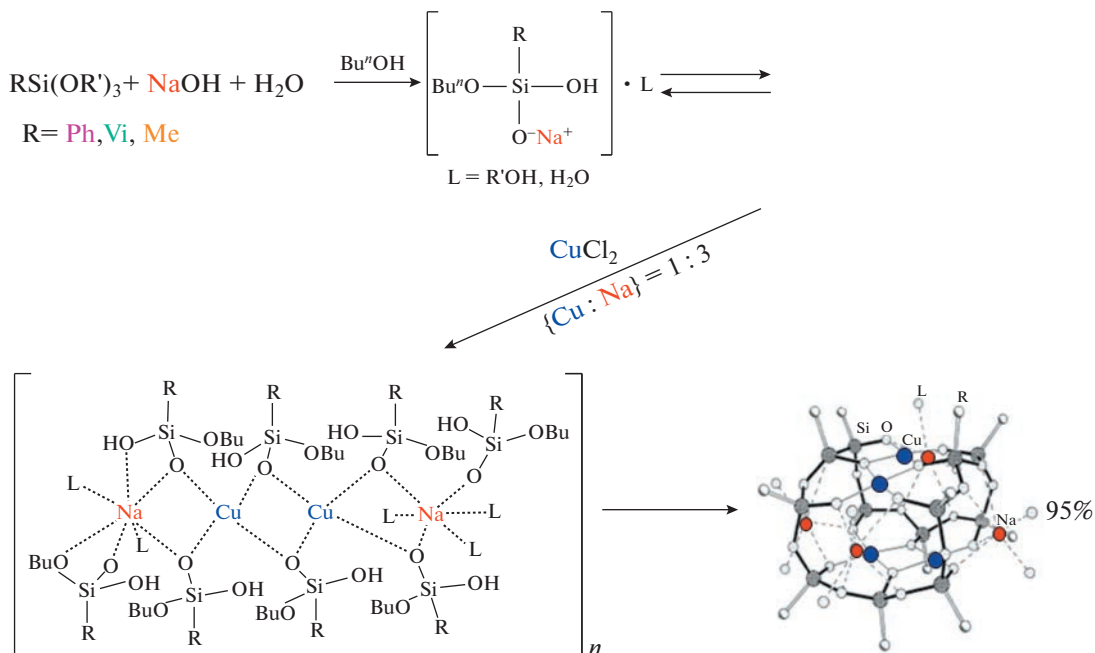
проводится процесс самосборки ПМОС. Если первым способом были получены в основном металлофенилсилоксаны, то новый способ позволил синтезировать металлоорганосилоксаны как с фенильным, так и с другими органическими заместителями у атома кремния – это винил-, метил, этил-, пропил-, толил- и другие [102, 103, 107–114].

В результате было получено большое количество разнообразных полиэдрических металлоорганосилоксанов как новым, так и старым способом, содержащих ионы меди [93, 94, 97, 102, 103, 107, 108, 112, 115–120]. Сочетание особенностей стереохимии Cu(II) [121] и специфики силоксановой связи (ее природы, свойств и превращений) [122] предполагает возможность образования большого структурного разнообразия медьсодержащих органосилоксанов, в связи с чем нами было выполнено отдельное исследование по разработке методов селективного синтеза Cu-содержащих металлоорганосилоксанов [123].

Особый интерес вызывают полиэдрические металлоорганосилоксаны, молекулы которых содержат одновременно ионы переходных и щелочных металлов. В частности, это обусловлено способностью данных соединений испытывать различные каркасные перегруппировки в зависимости от донорных свойств сольватного окружения. Так, нами впервые было установле-



**Рис. 4.** Синтез никель-содержащих полиэдрических металлофенилсилоксанов из фенилтриалкоксиланов  $(\text{PhSi(OR)}_3)_n \cdot (\text{Na})_2 \{ [\text{PhSi(O)O}]_6 (\text{Ni})_4 (\text{Na})_4 (\mu_3\text{-OH})_2 [\text{PhSi(O)O}]_6 \} \cdot \text{L}$  (а) и  $[\text{PhSi(O)O}]_6 (\text{Ni})_6 (\mu_6\text{-Cl}) (\text{PhSi(O)(O)}_6) \cdot \text{L}_n$  (б) ( $\text{L} = \text{ROH}$ ,  $\text{R} = \text{Bu}^n$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{H}$ ).



**Рис. 5.** Схема самосборки медьнатрийоганосилоксана  $\{ (\text{Na})_4 [\text{Rsi(O)O}]_{12} (\text{Cu})_4 \} \cdot \text{L}_n$ , ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Vi}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{Pr}$ ;  $\text{L} = \text{R}'\text{OH}$ ,  $\text{R}' = \text{Bu}_n$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{H}$ ) из органотриалкоксиланов.

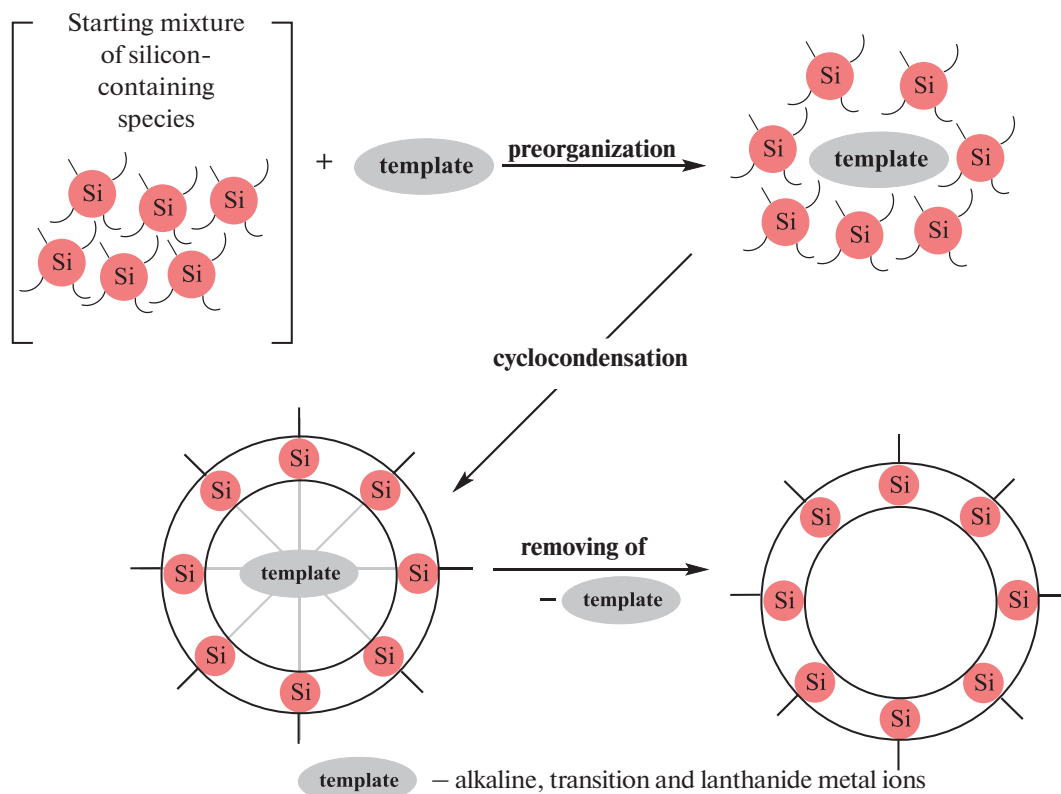


Рис. 6. Упрощенная схема направленной гидролитической конденсации трифункциональных органосилоанов в присутствии темплата (матрицы).

но [124], что при перекристаллизации медьнатрийфенилсилоксана глобулярной структуры  $\{[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}^-]_{12}(\text{Cu}^{2+})_4(\text{Na}^+)_4(\text{BuOH})_x\}$ , в ДМФА в присутствии 2,2-бипиридила происходит перестроение глобулярной структуры молекулы, основой которой является 24-членный фенилсилоксанолятный цикл, в сэндвичевую  $\{[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_5(\text{Cu})_6[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_5\} \cdot 2\text{bipy} \cdot \text{L}$  ( $\text{L} = \text{DMF}, \text{H}_2\text{O}$ ), в которой  $\text{CuO}$  кластер координирует два 10-членных фенилсилоксанолятных цикла (рис. 7). При этом молекула полученного соединения уже не содержит ионов натрия.

Следует отметить, что результат перегруппировки медьнатрийфенилсилоксана глобулярной структуры сильно зависит от условий реакции. При его перекристаллизации только из ДМФА через некоторое время (около двух месяцев) образуется соединение,  $\text{Cu}_6\{(\text{PhSiO}_2)_6\}_2 \cdot 6$  (ДМФА), молекула которого также имеет сэндвичевую структуру, но в этом случае два шестизвенных фенилциклосилоксанолятных фрагмента соединены с шестью атомами меди, которые, в свою очередь, координируются также и с молекулами ДМФА [93, 124].

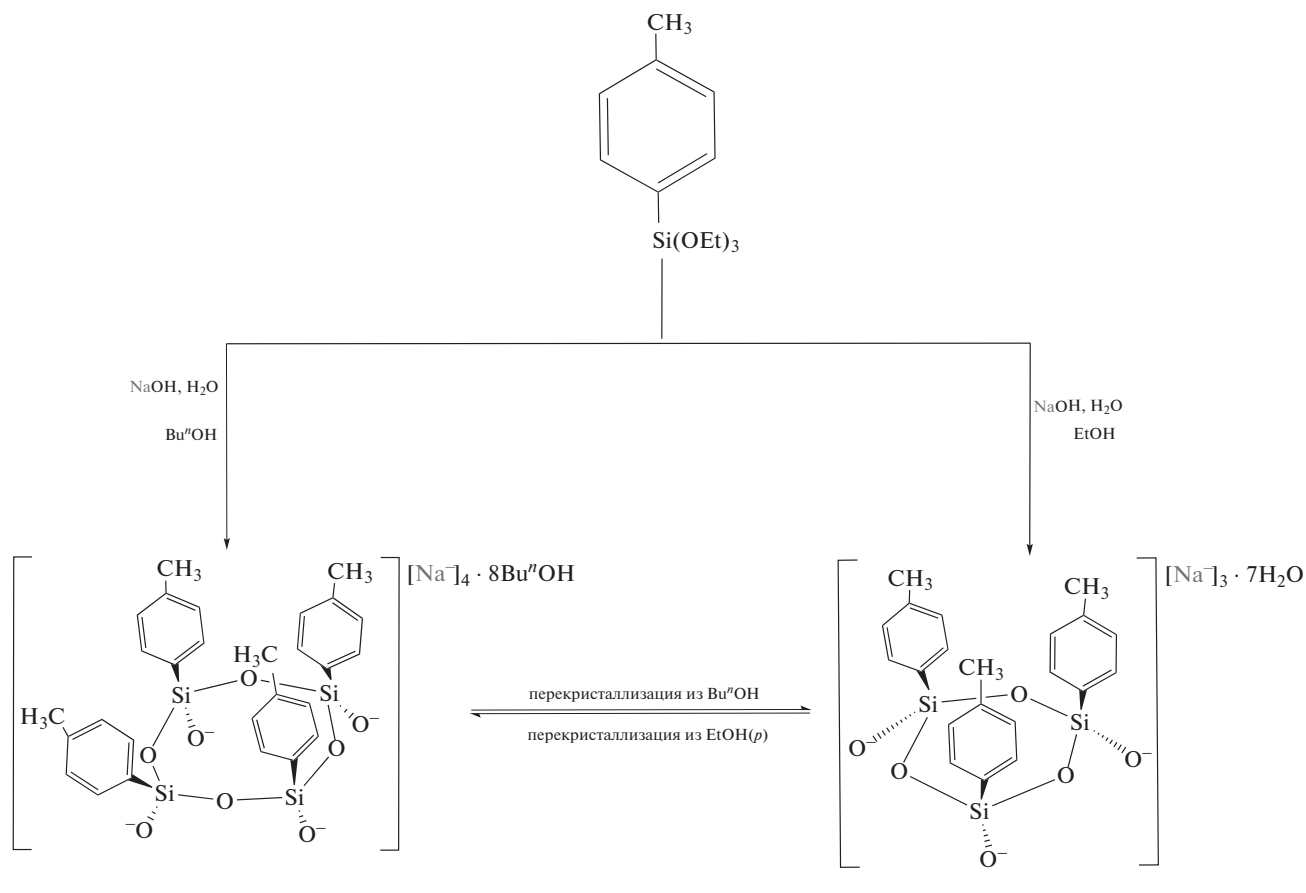
В процессе перекристаллизации полиэдрического никельнатрийфенилсилоксана

$(\text{Na})_2\{[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_6(\text{Ni})_4(\text{Na})_4(\mu_3\text{-OH})_2[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_6\} \cdot 16(\text{Bu}^n\text{OH})$  (комплекс А) [125] из ДМФА в присутствии 2,2-бипиридила (комплекс 1) или из пиридина (комплекс 2) образуются два новых полиэдрических металлофенилсилоксановых комплекса (рис. 8).

Как и в предыдущем примере, *p*-донорные лиганды пиридинового ряда играют решающую роль в процессе диссоциации исходного металлосилоксанового каркаса и его повторной сборки на новой матрице ионов металлов. Перестраивается не только металлосодержащий катионный слой с изменением количества, соотношения и пространственного расположения катионов никеля и натрия, но и изменяется размер циклических силоксанолятных лигандов [126].

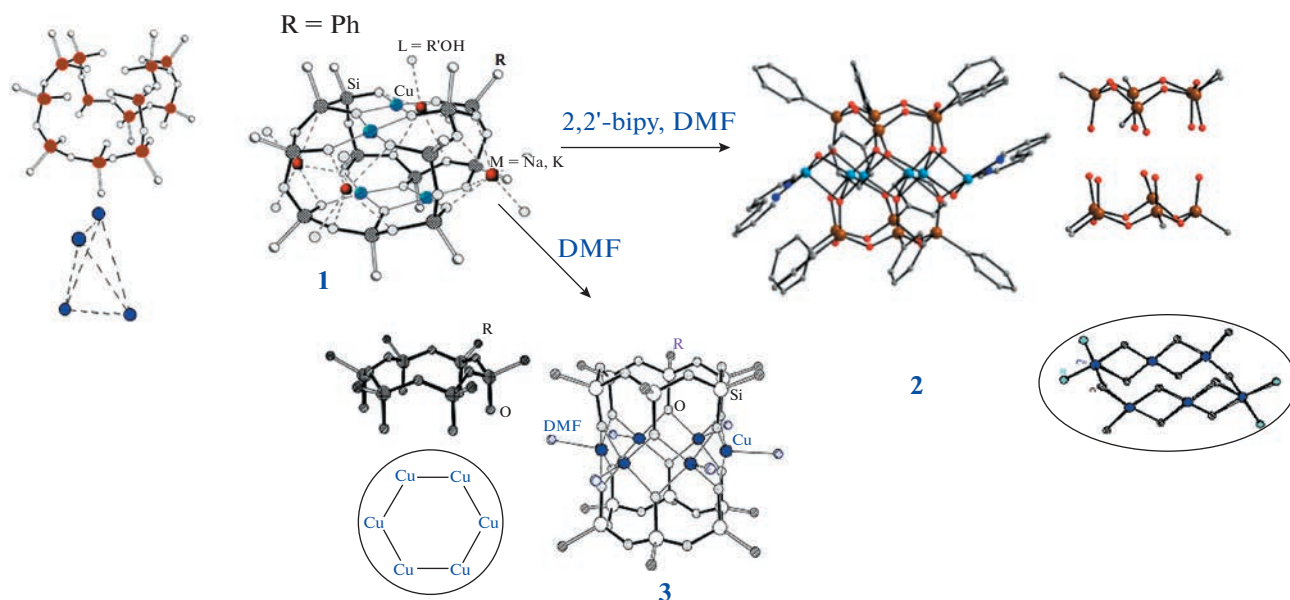
Также на примере *цис*-тетра-(*n*-толил)циклотетрасилоксанолята натрия,  $\{(\text{Na}^+)_4[\text{ToI}(\text{Si}(\text{O})\text{O})^-]_4 \cdot 8(n\text{-BuOH})\}$ , и *цис*-три(*n*-толил)трисилоксанолята натрия,  $\{(\text{Na}^+)_3[\text{ToI}(\text{Si}(\text{O})\text{O})^-]_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}$ , полученных из *n*-толилтриэтоксисилана, нами была показана возможность их взаимного превращения [113]:



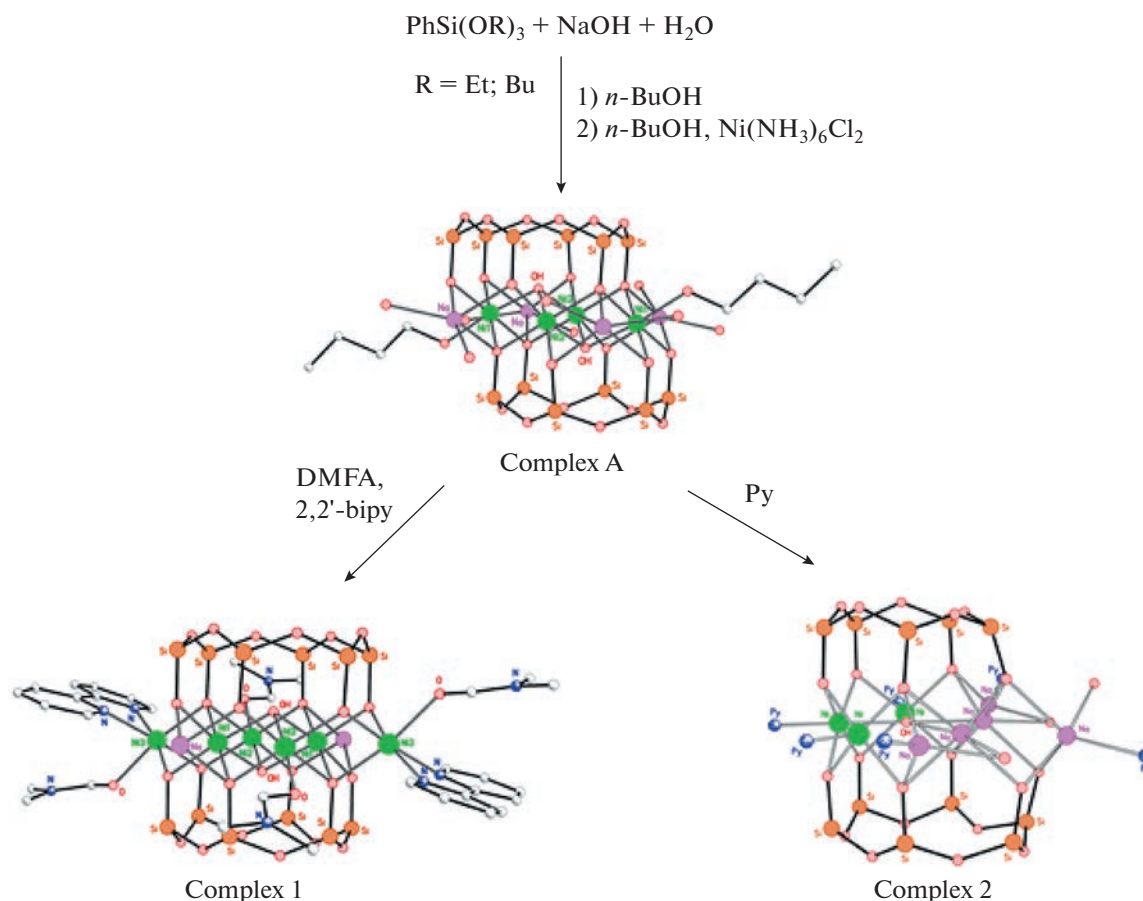


Полиэдрические металлоорганосилоксаны, содержащие ионы переходных и щелочных металлов в своей молекуле, интересны еще и с той

точки зрения, что позволяют получать на их основе биметаллические соединения, содержащие уже два типа переходных металлов (рис. 9) [127–130].



**Рис. 7.** Перестройка молекулы глобулярного медьнатрийфенилсилоксана  $\{[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}^-]_{12}(\text{Cu}^{2+})_4(\text{Na}^+)_4(\text{BuOH})_x\}$  (1) в молекулы медьфенилсилоксанов сэндвичевой структуры, не содержащих ионы щелочных металлов  $\{[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_5(\text{Cu})_6[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_3\} \cdot 2\text{bipy} \cdot \text{L}$  ( $\text{L} = \text{DMF}, \text{H}_2\text{O}$ ) (2)  $\text{Cu}_6\{[\text{PhSiO}_2]_6\}_2 \cdot 6(\text{DMF})$  (3).

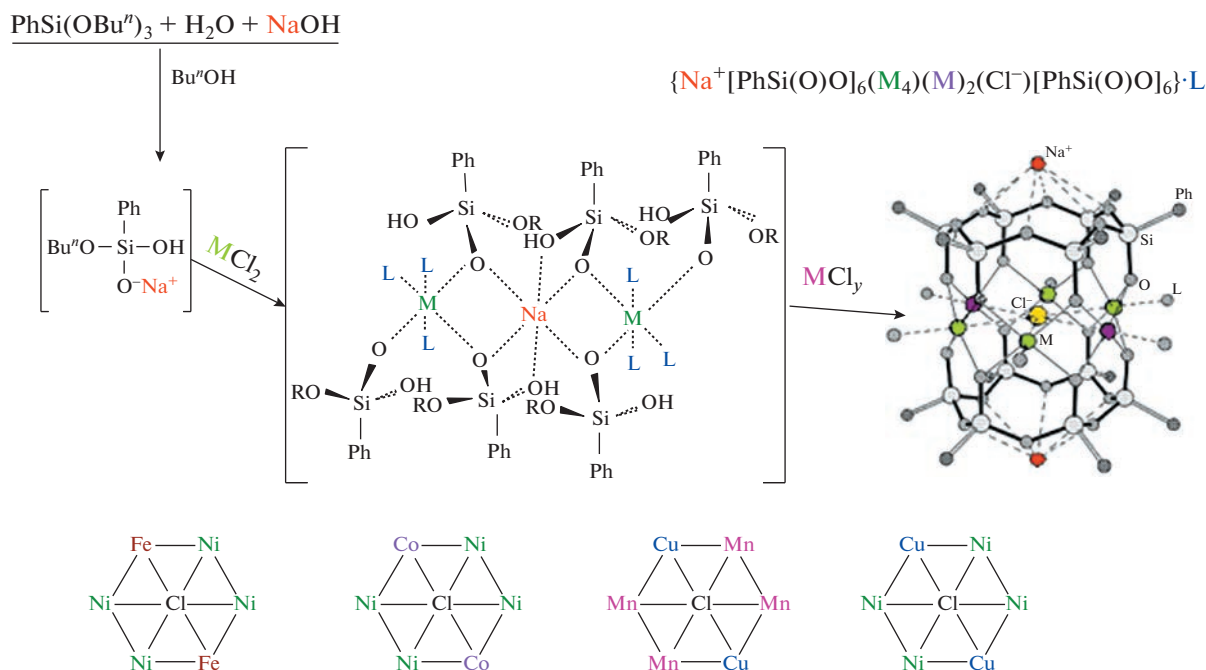


**Рис. 8.** Синтез комплекса металлоорганосилоксана А и его перестройка в комплексы  $\{[\text{PhSi(O)}\text{O}^-]_6(\text{Ni}^{2+})_6(\text{Na}^+)_2(\mu_3\text{-OH})_2[\text{PhSi(O)}\text{O}^-]_6\} \cdot 2(\text{BIPY}) \cdot 4(\text{DMF})$  (комплекс 1) и  $\{[\text{PhSi(O)}\text{O}^-]_6(\text{Ni}^{2+})_3(\text{Na}^+)_6(\mu_5\text{-OH})_2[\text{PhSi(O)}\text{O}^-]_3\} \cdot 7(\text{PY}) \cdot 2(n\text{-BuOH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  (комплекс 2).

Так, полиэдрические металлоорганосилоксаны представляют собой необычные и уникальные примеры полиядерных комплексов, в которых “олятные” атомы кислорода циклических силоксанолятных лигандов координируют ионы металлов, обычно выступая в роли мостиков между различными металлическими “центрами”. Такие соединения оказались идеальными кандидатами для изучения магнитных свойств. Данные исследования были впервые проведены нами совместно с итальянскими [131–134] и немецкими учеными [107, 108, 135]. Установлено, что мостиковая геометрия силоксанолятных доноров кислорода во многих изученных соединениях приводит к ферромагнитным внутримолекулярным спин-спиновым взаимодействиям внутри металлоксидного кольца (если величина угла  $\text{M-O-M}$  близка к  $90^\circ$ ), а в случае некоторых других соединений – к антиферромагнитному. Присутствие

инкапсулированных анионов, таких как  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{O}^{2-}$ , в молекуле металлоорганосилоксана также вносит свой вклад. Определено, что небольшие изменения в углах связи “кислородообменных” мостиков могут существенно влиять на обменные спин-спиновые взаимодействия. Было обнаружено, что даже небольшие вариации молекулярной и кристаллической структуры могут чередовать ферро- и антиферромагнитные обменные взаимодействия между магнитными ионами [108].

Отдельно стоит выделить направление, развиваемое группой М.М. Левицкого. Комбинаторные возможности полиэдрических металлоорганосилоксанов, в частности возможность совмещения в одной структуре ионов двух различных по своей химической природе металлов, и в меньшей степени химическая красота этих объектов предвещала широкие перспективы использования данных соединений в катали-



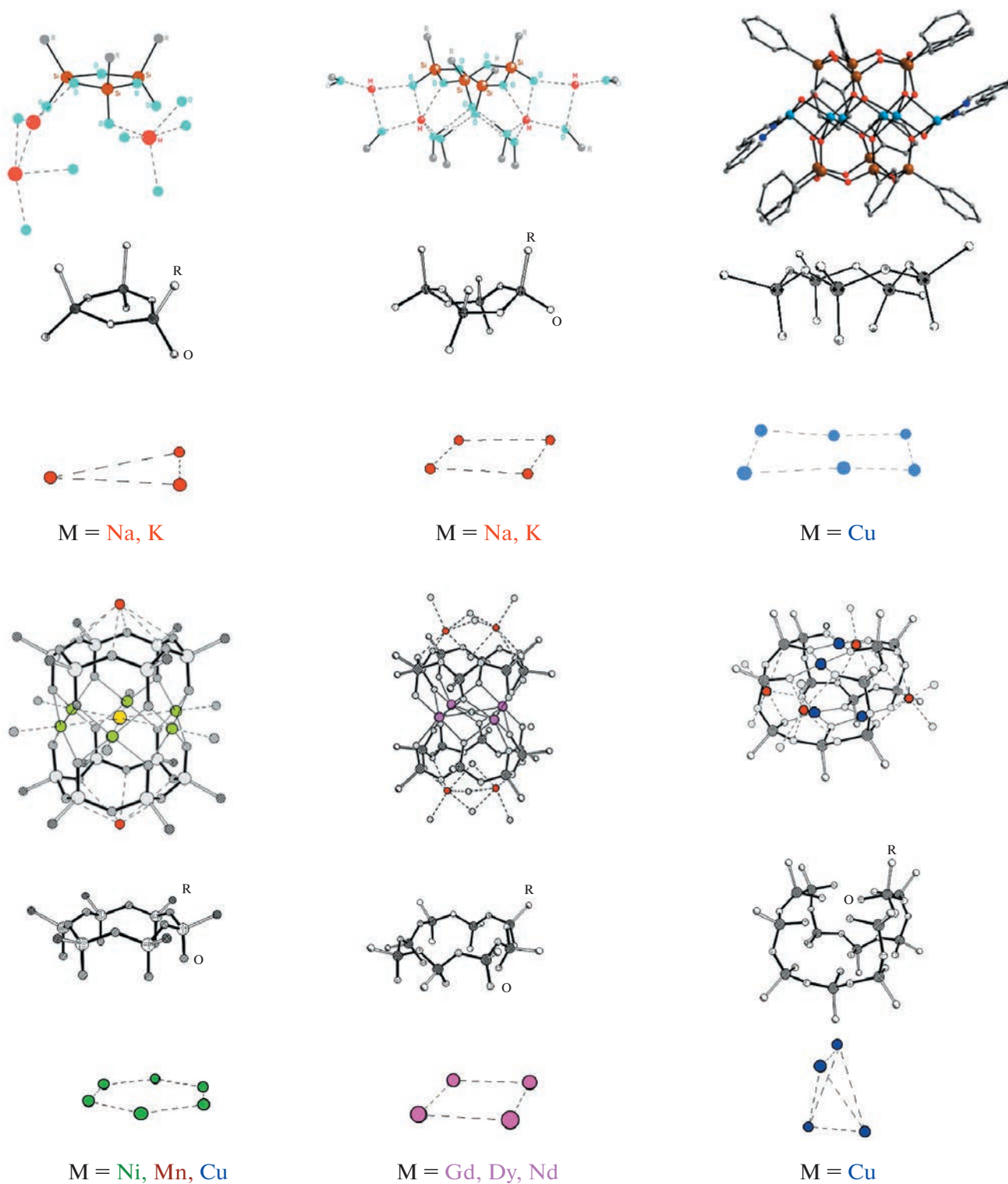
**Рис. 9.** Синтез биметаллических полиэдрических металлоорганосилоксанов, содержащих ионы различных переходных металлов.

зе [136]. К сожалению, исследователями не были приняты во внимание химические свойства металлоорганосилоксановых полиэдров, такие как силикатная природа этих комплексов [137], которые они ошибочно относили к металлоорганосилесквиоксанам, построенным на ковалентных взаимодействиях. Координационная насыщенность комплексов в отличие, например, от разветвленных металлоорганосилоксановых олигомеров, обуславливала низкую растворимость и каталитическую активность. Не удивительно, что для того чтобы при использовании таких соединений получить каталитический эффект, сопоставимый с простыми солями этих же металлов, авторам приходится применять в больших количествах сильную кислоту, которую они называют со-катализатором (азотная кислота [138–143], трифторуксусная кислота [144] и мета-хлорпероксибензойная кислота [137]). Единственной функцией такого со-катализатора, собственно, и является разрушение металлосилоксанового каркаса и высвобождение введенных в него ионов металлов в форме их соответствующих солей.

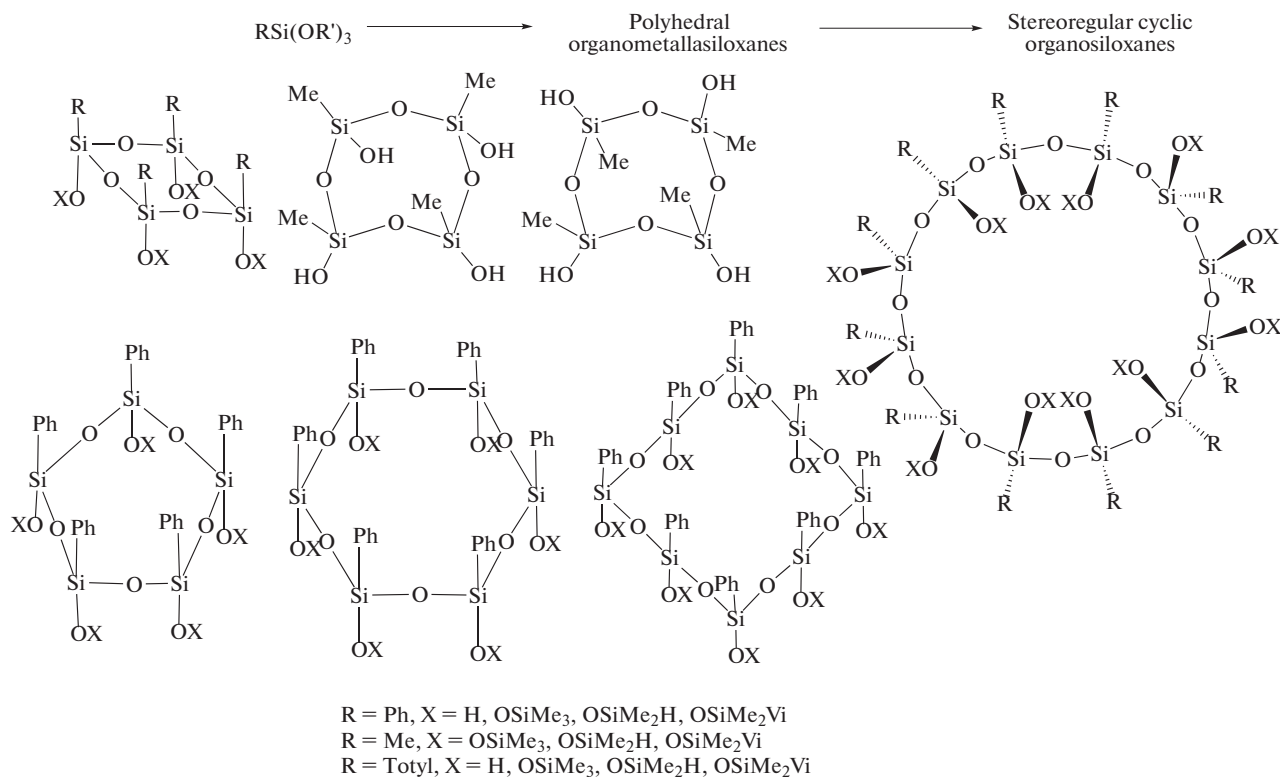
Гораздо более плодотворным оказалось иное направление применения полиэдрических металлосилоксанов. В совершенстве владея синтезом огромного семейства соединений этого класса, авторы настоящей работы научи-

лись использовать не только ионы металлов, но, прежде всего, элементы силоксанового обрамления. Отработав оригинальные и хорошо воспроизводимые методы синтеза металлоорганосилоксанов, мы первыми обратили внимание на то, что синтезированные металлосилоксановые полиэдры содержат один или два стереорегулярных органоциклоксанолятных фрагмента, связанных с ионной матрицей, содержащей от трех до десяти ионов металлов (рис. 10). А их направленным разрушением можно получать с высокими выходами стереорегулярные силоксановые циклы различного размера.

Взаимодействие таких соединений с триметилхлорсиланом, диметилхлорсиланом, винилдиметилхлорсиланом или разбавленными водными растворами соляной, уксусной или угольной кислот позволяет эффективно удалять ионы металлов в виде их солей и получать мезоморфные триметилсилоксициклоксананы [109, 145–148], либо различные функциональные стереорегулярные органоциклоксананы и полиорганосилоксанолы [125, 149–153]. Данный метод не имеет аналогов в кремнийорганической химии по селективности реакций и выходам целевых соединений:



**Рис. 10.** Структуры полиэдрических металлоорганосилоксанов и типы силоксанолятных лигандов и матриц из ионов металлов в них.

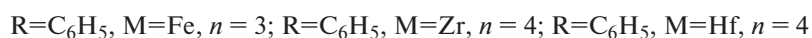
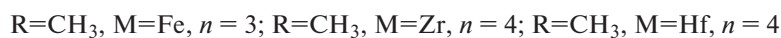
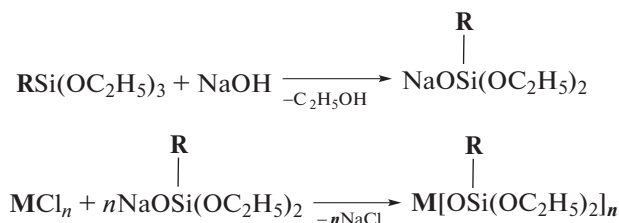


Приведенный класс циклических соединений может конкурировать с популярными в настоящее время производными каликсаренов [154] и(или) циклодекстринов [155] в области создания новых супрамолекулярных систем. Полученные стереорегулярные органоциклоксиланы, содержащие реакционноспособные группы ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{H}$ , винил) у атома кремния, могут быть использованы для синтеза кремнийорганических аналогов каликсаренов [156] для создания фотоактивных конструкций [157, 158], как прекурсоры для получения лестничных полифенилсилесквиоканов с уникальными физико-химическими свойствами [159, 160], в качестве разветвляющих

центров при синтезе звездообразных полимеров и т.д. [161–171].

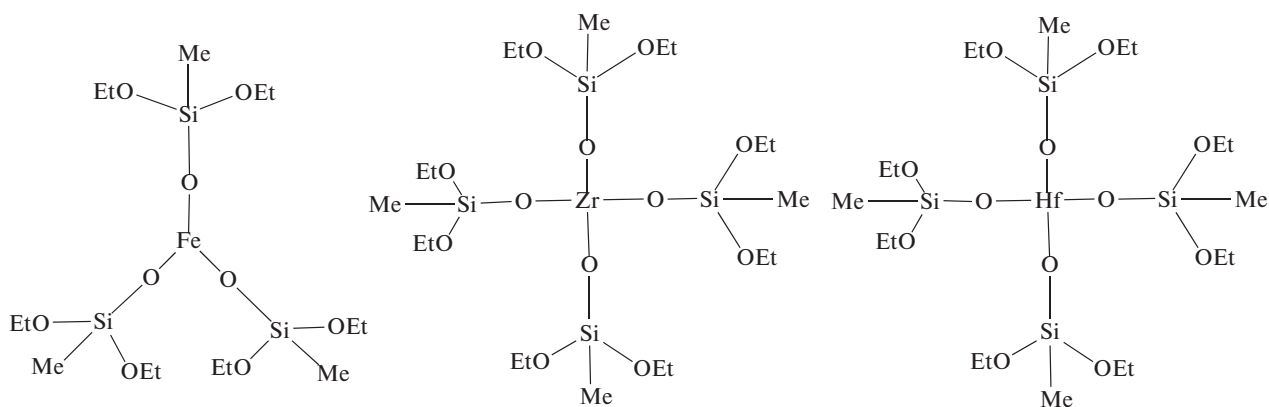
### ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛОСИЛОКСАНОВЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

Новый этап в направленном синтезе металлоорганосилоксановых структур связан с использованием солей Реброва — натрий органоалкоксисилолятов [172, 173], благодаря которым был разработан синтез разветвленных функциональных металлосилоксановых олигомеров [174]. Такие металлоорганосилоксаны получают из органодиэтоксисилолята натрия с последующей его обработкой соответствующим хлоридом металла:

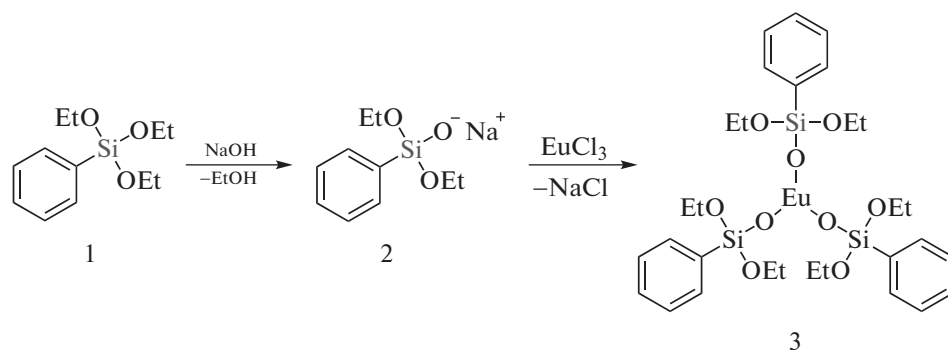


Данные соединения отличаются типом металла и количеством силоксановых звеньев, соответствующих его валентности, а также заместителем у атома кремния. Приведены

примеры молекулярных структур функциональных олигомерных металлосилоксанов, содержащих атомы железа, циркония или гафния [175]:



Позднее, по этой же методике был синтезирован полифункциональный европийсилоксан [176]:



В силу высокой реакционной активности функциональных групп эти олигомеры никогда не выделялись индивидуально, поскольку процесс выделения всегда сопровождался частичным гидролизом функциональных групп. Поэтому в реакционной смеси после удаления растворителя помимо основного соединения присутствовали примеси продуктов частичного гидролиза целых олигомеров. Особенность этих соединений заключается в том, что они прекрасно растворимы в большинстве безводных органических раство-

рителей, имеют значительное количество реакционноспособных групп и координационно-ненасыщенные ионы металлов, что делает их чрезвычайно активными реагентами в качестве модифицирующих сшивающих агентов. Такие функциональные металлоорганосилоксаны, содержащие ионы железа, циркония, алюминия, ниобия или гафния, с успехом применяют в процессе отвержения различных полимерных матриц (полиариленэфиркетонных, полиимидных, полиорганосилоксановых и эпоксидных смол [177–184]),

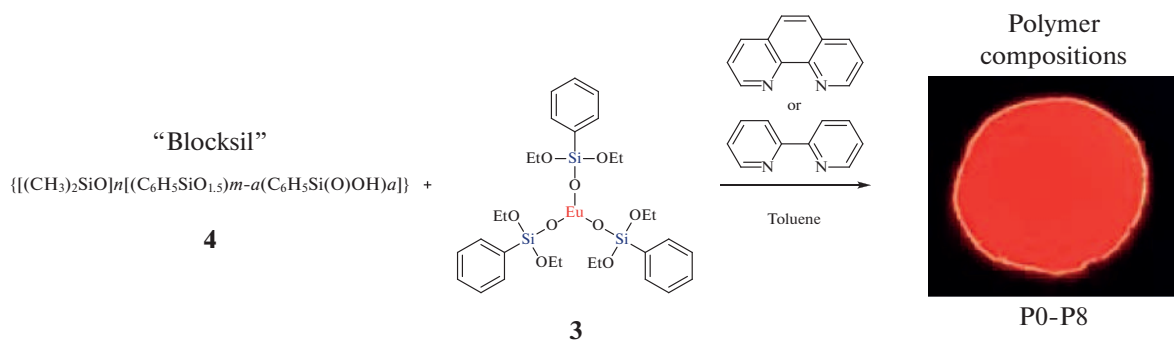


Рис. 11. Схема получения полимерных композиций на основе “блоксила” и полифункционального фенилeuropийсилоксана [176].

образуя равномерно распределенные в них наногели. Полифункциональный фенилверопийсилоксан также хорош для введения индикаторных центров в различные полимерные матрицы. Так, были получены прозрачные люминесцентные полимерные пленки на основе блоксилсилоксанового сополимера, содержащие в качестве молекулярных наполнителей равномерно распределенные люминесцентные наногели гибридной структуры с фрагментами  $\text{Eu-O-Si}$  и  $\text{Si-O-Si}$  (рис. 11) [176].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор подготовлен для специального выпуска журнала, посвященного памяти профессора А.А. Жданова в честь 100-летия со дня его рождения.

А.А. Жданов внес огромный вклад в развитие химии металлоорганосилоксанов и был активным участником всех трех временных периодов их развития. Настоящий обзор, построенный в исторической перспективе, как нельзя лучше отражает значение его пионерских работ. В обзоре рассмотрены три исторических периода развития химии металлоорганосилоксанов как полимерных, так и индивидуальных, каждый из которых был отмечен своим методологическим подходом. Первый, эмпирический, характеризовался огромным разнообразием методов и путей, естественных для начального периода. В это время исследователи в основном оперировали составом полученных продуктов и весьма приблизительными представлениями о структуре полиметаллоорганосилоксанов. Зато полиметаллоорганосилоксаны того времени нашли широкое применение в составе термостойких связующих, пропитывающих составов.

Второй период ознаменовался появлением методов синтеза индивидуальных металлоорганосилоксановых структур различной химической природы. Это был своеобразный ответ на запрос по управлению структурой полиметаллоорганосилоксанов раннего периода. Было выделено появление полиэдрических металлоорганосилоксанов. У истоков нового подхода стоял А.А. Жданов и его сотрудники, которые в последствии надолго определили развитие данного направления, основанного на использовании силоксанолятов щелочных металлов. Практическую значимость этого направления характеризует, прежде всего, простота и доступность синтеза довольно сложных пространственных структур, огромное многообразие которых получено за более чем тридцатилетний период. Но если “эмпирические” металлоорганосилоксаны входили в состав связующих и модификаторов, то новые “полиэдры” были уникальны своими стереорегулярными макроциклическими органосилоксанолятными лигандами, которые легко конвертировались в

соответствующие макроциклы при мягкой “разборке” металлосилоксанового полиэдра. Здесь последователи А.А. Жданова разделились на две группы, первая из которых (М.М. Левицкий с сотрудниками) больше интересовалась внутренним содержанием каркасов — металлосиликатной составляющей, а вторая (О.И. Щеголихина с сотрудниками) сделала упор на использовании макроциклических лигандов. При этом обе группы продолжали совершенствовать методы синтеза для получения новых структур, перебрав значительное число ионов металлов, что расширяло базу исходных соединений для обоих направлений.

На этом фоне появление третьего направления прошло практически незамеченным. Основываясь на ставших уже знаменитыми “солях Реброва”, Н.А. Тебенева с сотрудниками предложили несложную альтернативу получения металлоорганосилоксановых олигомеров. Простота синтеза и наглядное многообразие практических применений так же, как и отсутствие жестких кристаллических каркасов, позволяло провести связь с эмпирическими металлоорганосилоксанами начального периода, в то время как силанолятные предшественники и силикатная природа связей выделяли не менее прочное “родство” с “полиэдрами” второго периода. При всей непохожести разветвленных полифункциональных металлоорганосилоксановых олигомеров со строгими кристаллическими формами аналогичных по природе полиэдров, совершенно очевидно, что это их более гибкая синтетическая реинкарнация. В силу отличной растворимости и доступности координационной сферы иона металла указанные олигомеры фактически в разы превосходят все результаты каталитических исследований полиэдров и их практическую значимость. Вместе с тем, не менее очевидно, что полифункциональные металлоорганосилоксаны являются отличной синтетической предтечей новых полиэдров, особенно учитывая появившиеся в последнее время формы с частично замещенными металлоионными разветвляющими центрами. Вопрос времени, когда высокий потенциал новых металлоорганосилоксановых форм от расширения многообразия металлоионных разветвляющих центров и подбора удобного органического обрамления у атомов кремния перейдет в новые каталитические системы и новые полиэдрические формы металлоорганосилоксанов, обеспечивая синтетиков новыми уникальными макроциклами.

Таким образом, можно констатировать, что металлоорганосилоксаны находятся на восходящей ветви своего изучения и их дальнейшее развитие обещает появление новых каталитических форм, молекулярных наполнителей и высокофункциональных макроциклических структур с огромным потенциалом в синтезе новых полимерных форм.

Работа выполнена в рамках госзадания № 075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Раздел “Прекурсоры на основе трифункциональных органохлор- и органоалкоксисиланов” написан при поддержке Российского научного фонда (№ 21-73-20225).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Su K., Tilley T.D.* // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 2. P. 588.
2. *Terry K.W., Lugmair C.G., Tilley T.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 41. P. 9745.
3. *Fujdala K.L., Tilley T.D.* // J. Catal. 2003. V. 216. № 1–2. P. 265.
4. *Coles M.P., Lugmair C.G., Terry K.W., Don Tilley T.* // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 1. P. 122.
5. *Fujdala K.L., Tilley T.D.* // Chem. Mater. 2001. V. 13. № 5. P. 1817.
6. *Kriesel J.W., Tilley T.D.* // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. № 4. P. 1081.
7. *Psaro R., Ugo R.* Metal Clusters in Catalysis / Eds by B.C. Gates, L. Guzzi, H. Knözinger. Amsterdam: Elsevier, 1986.
8. *Lamb H.H., Gates B.C., Knözinger H.* // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1988. V. 27. № 9. P. 1127.
9. *Basset J.M., Gates B.C., Candy J.P., Choplin A., Lecomte M., Quignard F., Santini C.* Surface Organometallic Chemistry: Molecular Approaches to Surface Catalysis. Dordrecht: Kluwer, 1988.
10. *Somorjai G.A.* Chemistry in Two Dimensions: Surfaces. New York: Cornell Univ. Press., 1981.
11. *Ladenburg A.* // Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft. 1871. V. 4. № 2. P. 901.
12. *Andrianov K.A.* Pat. SU 71115 A1 USA. 1948.
13. *Андрюанов К.А., Жданов А.А.* // Докл. АН СССР. 1957. Т. 114. С. 1005.
14. *Андрюанов К.А., Ганина Т.Н., Соколов Н.Н.* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 5. С. 678.
15. *Жданов А.А., Андрюанов К.А., Левицкий М.М.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. Т. 3. С. 653.
16. *Жданов А.А., Андрюанов К.А., Левицкий М.М.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2264.
17. *Blagodatskikh I.V., Pozdniakova Yu.A., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A.* // Russ. Chem. Bull. 1996. V. 45. P. 920.
18. *Андрюанов К.А., Аснович Э.З.* // Высокомолек. соед. 1960. Т. 1. С. 136.
19. *Andrianov K.A., Asnovich É.Z., Petrashko A.I.* Pat. SU 125681 A1 USA. 1960.
20. *Аснович Э.З., Андрюанов К.А.* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 2. С. 216.
21. *Жданов А.А., Андрюанов К.А., Колесников И.М., Панченко Г.М., Левицкий М.М., Белов Н.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. С. 149.
22. *Andrianov K.A., Zhdanov A.A., Asnovich É.Z.* // Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1959. V. 8. № 10. P. 1687.
23. *Михайлов Н.В., Смирнова В.Н., Быков В.Т., Авилова Т.П., Золотарь Г.Н., Маринин В.П., Шапкин Н.П., Несонова Г.Д., А. с. 285156 СССР // Б.И. 1970. С. 1.*
24. *Андрюанов К.А.* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 151. № 5. С. 1093.
25. Пат. 53-980 Япония. 1978 // РЖХим. 1978. 19С, 517П.
26. *Колесников И.М., Панченков Г.М., Андрюанов К.А., Жданов А.А., Белов Н.Н., Левицкий М.М.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. Т. 6. С. 471.
27. *Колесников И.М., Панченков Г.М., Андрюанов К.А., Жданов А.А., Белов Н.Н., Левицкий М.М., Павловская М.В. А. с. 491396 СССР // Б.И. 1975. № 42. С. 1.*
28. *Колесников И.М., Панченков Г.М., Андрюанов К.А., Белов Н.Н., Зеткин В.И., Жданов А.А., Курьянов И.И., Стародубцев Э.С., Дорофеева Л.Г. А. с. 594995 СССР // Б.И. 1978. № 8. С. 1.*
29. Пат. 55-40745 Япония. 1981 // РЖХим. 1981. 4с248П.
30. *Lundford J.* // J. Catal. 1988. V. 111. № 1. P. 231.
31. *Рейхсфельд В.О., Ханходжаева Д.А., Пясецкая Л.В., Степанова Л.А. А. с. 810733 СССР // РЖХим. 1981. 4С248П.*
32. *Хананашвили Л.М.* Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров: Учебник для вузов. М.: Химия, 1998.
33. *Андрюанов К.А.* Полимеры с неорганическими цепями молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
34. *Voronkov M.G., Maletina E.A., Roman V.K.* // Soviet Scientific Review Supplement. Ser. Chem. London: Acad. Press., 1981.
35. Успехи в области синтеза элементоорганических соединений / Под ред. В.В. Коршака. М.: Наука, 1988.
36. Inorganic Polymers / Eds. by F.G.A. Stone, W.A.G. Graham. London: Acad. Press., 1962.
37. *Schmidbaur H., Schmidt M.* // Chem. Ber. 1961. V. 94. № 4. P. 1138.
38. *Schmidbaur H., Schmidt M.* // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 13. P. 2963.
39. *Pauer F., Sheldrick G.M.* // Acta Crystall. Sect. C. 1993. V. 49. № 7. P. 1283.
40. *Schmidbaur H.* // Chem. Ber. 1964. V. 97. № 3. P. 836.
41. *Schindler F., Schmidbaur H., Krüger U.* // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1965. V. 4. № 10. P. 876.
42. *Schmidbaur H.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1965. V. 4. № 3. P. 201.
43. *Schindler F., Schmidbaur H.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1967. V. 6. № 8. P. 683.
44. *Baier M., Bissinger P., Blümel J., Schmidbaur H.* // Chem. Ber. 1993. V. 126. № 4. P. 947.
45. *Marciniak B., Maciejewski H.T.* // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 223. № 1. P. 301.
46. *Kern B., Vitze H., Bolte M., Wagner M., Lerner H.-W.* // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 2008. V. 634. № 11. P. 1830.
47. *Gosink H., Roesky H.W., Noltemeyer M., Schmidt H.-G., Freire-Erdbrügger C., Sheldrick G.M.* // Chem. Ber. 1993. V. 126. № 2. P. 279.



48. *Hursthouse M.B., Hossain M.A.* // Polyhedron. 1984. V. 3. № 1. P. 95.
49. *Schlover V.E., Struchkov Y., Levitskii M.* // Zh. Strukt. Khim. 1986. V. 27. P. 120.
50. *Жданов А.А., Андрианов К., Богданова А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1961. С. 220.
51. *Kapoor R.N., Cervantes-Lee F., Campana C.F., Haltiwanger C., Abney K., Pannell K.H.* // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 5. P. 2203.
52. *Hursthouse M.B., Mazid M.A., Motevalli M., Sanganee M., Sullivan A.C.* // J. Organomet. Chem. 1990. V. 381. № 2. P. C43.
53. *Gosink H.-J., Roesky H.W., Schmidt H.-G., Noltemeyer M., Irmer E., Herbst-Irmer R.* // Organometallics. 1994. V. 13. № 9. P. 3420.
54. *Veith M., Jarczyk M., Huch V.* // Angew. Chemie Int. Ed. Eng. 1997. V. 36. № 12. P. 117.
55. *King L., Sullivan A.C.* // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 189. № 1. P. 19.
56. *Murugavel R., Voigt A., Walawalkar M.G., Roesky H.W.* // Chem. Rev. 1996. V. 96. № 6. P. 2205.
57. *Lorenz V., Fischer A., Gießmann S., Gilje J.W., Gun'ko Yu., Jacob K., Edelmann F.T.* // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 206–207. P. 321.
58. *Lorenz V., Fischer A., Brüser W., Edelmann F.T., Jacob K., Gelbrich T., Jones P.G.* // Chem. Commun. 1998. № 20. P. 2217.
59. *Gießmann S., Blaurock S., Edelmann F.T.* // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 2008. V. 634. № 1. P. 186.
60. *Lorenz V., Edelmann A., Gießmann S., Hrib C.G., Blaurock S., Edelmann F.T.* // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 2010. V. 636. № 12. P. 2172.
61. *Lorenz V., Hrib C.G., Jones P.G., Edelmann F.T.* // Inorg. Chem. Commun. 2014. V. 49. P. 37.
62. *Giessmann S., Blaurock S., Lorenz V., Edelmann F.T.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 24. P. 10383.
63. *Rausch J., Lorenz V., Hrib C.G., Frettlöh V., Adlung M., Wickleder C., Edelmann F.T.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 21. P. 11662.
64. *Ali A., Langer M., Lorenz V., Hrib C.G., Hilfert L., Edelmann F.T.* // J. Organomet. Chem. 2015. V. 776. P. 163.
65. *Lorenz V., Ehle S., Liebing P., Engelhardt F., Hashemi-Haeri H., Oehler F., Hinderberger D., Busse S., Urbaschoka J., Edelmann F.T.* // Dalt. Trans. 2018. V. 47. № 1. P. 62.
66. *Giessmann S., Blaurock S., Lorenz V., Edelmann F.T.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 26. P. 10956.
67. *Murugavel R., Bhattacharjee M., Roesky H.W.* // Appl. Organomet. Chem. 1999. V. 13. № 4. P. 227.
68. *Murugavel R., Chandrasekhar V., Roesky H.W.* // Acc. Chem. Res. 1996. V. 29. № 4. P. 183.
69. *Nehete U.N., Anantharaman G., Chandrasekhar V., Murugavel R., Walawalkar M.G., Roesky H.W., Sass B.* // Angew. Chemie Int. Ed. 2004. V. 43. № 29. P. 3832.
70. *Li Y., Wang J., Wu Y., Zhu H., Samuel P.P., Roesky H.W.* // Dalt. Trans. 2013. V. 42. № 37. P. 13715.
71. *Anantharaman G., Roesky H.W., Schmidt H.-G., Noltemeyer M., Pinkas J.* // Inorg. Chem. 2003. V. 42. № 4. P. 970.
72. *Nehete U.N., Roesky H.W., Zhu H., Nembenna S., Schmidt H.-G., Noltemeyer M., Bogdanov D., Samwe K.* // Inorg. Chem. 2005. V. 44. № 20. P. 7243.
73. *Nehete U.N., Roesky H.W., Jancik V., Pal A., Magull J.* // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360. № 4. P. 1248.
74. *Tan G., Yang Y., Chu C., Zhu H., Roesky H.W.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 35. P. 12231.
75. *Feher F.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 13. P. 3850.
76. *Feher F.J., Newman D.A., Walzer J.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 5. P. 1741.
77. *Feher F.J., Budzichowski T.A., Blanski R.L., Weller K.J., Ziller J.W.* // Organometallics. 1991. V. 10. № 7. P. 2526.
78. *Feher F.J., Gonzales S.L., Ziller J.W.* // Inorg. Chem. 1988. V. 27. № 20. P. 3440.
79. *Feher F.J., Walzer J.F.* // Inorg. Chem. 1990. V. 29. № 9. P. 1604.
80. *Feher F.J., Budzichowski T.A., Weller K.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 18. P. 7288.
81. *Feher F.J., Walzer J.F.* // Inorg. Chem. 1991. V. 30. № 8. P. 1689.
82. *Feher F.J., Budzichowski T.A.* // Polyhedron. 1995. V. 14. № 22. P. 3239.
83. *Овчинников Ю.А., Жданов А.А., Левицкий М.М., Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. Т. 5. С. 1206.
84. *Duchateau R.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 10. P. 3525.
85. *Annand J., Aspinall H.C.* // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 2000. № 12. P. 1867.
86. *Lorenz V., Gießmann S., Gun'ko Y.K., Fischer A.K., Gilje J.W., Edelmann F.T.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. № 35. P. 4603.
87. *Gun'ko Y.K., Reilly R., Edelmann F.T., Schmidt H.-G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. № 7. P. 1279.
88. *Lorenz V., Blaurock S., Hrib C.G., Edelmann F.T.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. V. 2010. № 18. P. 2605.
89. *Wu G., Chen Y., Xu D.-J., Liu J.-C., Sun W., Shen Z.* // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. № 9–10. P. 1571.
90. *Levitsky M.M., Bilyachenko A.N.* // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 306. P. 235.
91. *Quadrelli E.A., Basset J.-M.* // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. № 5–6. P. 707.
92. *Shchegolikhina O.I., Pozdniakova Yu.A., Lindeman S.V., Zhdanov A.A., Psaro R., Ugo R., Gavioli G., Battistuzzi R., Borsari M., Ruffer T., Zucchi C., Palyi G.* // J. Organomet. Chem. 1996. V. 514. P. 29.
93. *Lindeman S.V., Shchegolikhina O.I., Molodtsova Y.A., Zhdanov A.A.* // Acta Cryst. 1997. V. 53. P. 305.
94. *Igonin V.A., Lindeman S.V., Struchkov Yu.T., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A., Molodtsova Yu.A., Razumovskaya I.V.* // Organomet. Chem. 1991. V. 4. P. 672.
95. *Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A., Igonin V.A., Ovchinnikov Yu.E., Shklover V.E., Struchkov Yu.T.* // Organomet. Chem. 1991. V. 4. P. 39.
96. *Igonin V.A., Lindeman S.V., Potekhin K.A., Shklover V.E., Struchkov Yu.T., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A., Razumovskaya I.V.* // Organomet. Chem. 1991. V. 4. P. 383.

97. Igonin V.A., Lindeman S.V., Struchkov Yu.T., Molodtsova Yu.A., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A. // Russ. Chem. Bull. 1993. V. 42. № 4. P. 718.
98. Igonin V.A., Lindeman S.V., Struchkov Yu.T., Molodtsova Yu.A., Pozdnyakova Yu.A., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A. // Russ. Chem. Bull. 1993. V. 42. № 1. P. 176.
99. Igonin V.A., Lindeman S.V., Stuchkov Yu.T., Shchegolikhina O.I., Molodtsova Yu.A., Pozdnyakova Yu.A., Zhdanov A.A. // Russ. Chem. Bull. 1993. V. 42. P. 168.
100. Igonin V.A., Shchegolikhina O.I., Lindeman S.V., Levitskiy M.M., Struchkov Yu.T., Zhdanov A.A. // J. Organomet. Chem. 1992. V. 423. P. 351.
101. Timofeeva T.V., Clark R.D., Shchegolikhina O.I., Allinger N.L. // Technical Proceedings of the Second Interantional Conference on Modeling and Simulation of Microsystems. San Juan; Puerto Rico, 1999.
102. Molodtsova Y.A., Pozdnyakova Yu.A., Lyssenko K.A., Blagodatskikh I.V., Katsoulis D.E., Shchegolikhina O.I. // J. Organomet. Chem. 1998. V. 571. P. 31.
103. Molodtsova Y.A., Lyssenko K.A., Blagodatskikh I.V., Matukhina E.V., Peregodov A.S., Buzin M.Y., Vasil'ev V.G., Katsoulis D.E., Shchegolikhina O.I. // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. № 10. P. 1797.
104. Благодатских И.В., Молодцова Ю.А., Позднякова Ю.А., Щеголихина О.И., Хохлов А.Р. // Коллоидный журн. 2008. Т. 4. С. 447.
105. Pozdnyakova Y.A., Lyssenko K.A., Korlyukov A.A., Blagodatskikh I.V., Auner N., Katsoulis D., Shchegolikhina O.I. // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. V. 2004. № 6. P. 1253.
106. Pozdnyakova Yu., Shchegolikhina O., Herrshaft B., Auner N., Katsoulis D. // Organometallics. 2000. V. 19. № 6. P. 1077.
107. Zherlitsyna L., Auner N., Bolte M., Pozdnyakova Y., Shchegolikhina O., Lyssenko K., Pashchenko V., Wolf B., Lang M., Schütz F., Kollar M., Sauli F., Kopietz P. // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. V. 2007. № 30. P. 4827.
108. Pashchenko V., Lang M., Wolf B., Zherlitsyna L., Auner N., Shchegolikhina O., Pozdnyakova Yu., Schütz F., Kopietz P., Kollar M. // Comptes Rendus Chim. 2007. V. 10. № 1–2. P. 89.
109. Pozdnyakova Y.A., Chetverikov A.A., Lyssenko K.A., Peregodov A.S., Buzin M.I., Matukhina E.V., Shchegolikhina O.I. // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 56. № 1. P. 77.
110. Shchegolikhina O.I., Pozdnyakova Yu.A., Chetverikov A.A., Peregodov A.S., Buzin M.I., Matukhina E.V. // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 56. № 1. P. 83.
111. Pozdnyakova Y.A., Korlyukov A.A., Lyssenko K.A., Zherlitsyna L., Auner N., Shchegolikhina O.I. // J. Organomet. Chem. 2013. V. 729. P. 86.
112. Anisimov A.A., Kononevich Yu.N., Zhemchugov P.V., Milenin S.A., Korlyukov A.A., Tsareva U.S., Peregodov A.S., Dorovatovskii P.V., Molodtsova Yu.A., Takazova R.U., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 26. P. 22052.
113. Anisimov A.A., Zhemchugov P.V., Milenin S.A., Goloveshkin A.S., Tsareva U.S., Bushmarinov I.S., Korlyukov A.A., Takazova R.U., Molodtsova Yu.A., Muzafarov A.M., Shchegolikhina O.I. // J. Organomet. Chem. 2016. V. 823. P. 103.
114. Korlyukov A.A., Eskova M.A., Tkachenko I.M., Kononevich Yu.N., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // Mendeleev Commun. 2015. V. 25. № 3. P. 226.
115. Zucchi C., Mattioli M., Gavioli G., Moret M., Sironi A., Ugo R., Pizzotti M., Shchegolikhina O.I., Palyi G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2000. P. 1327.
116. Sergienko N.V., Trankina E.S., Pavlov V.A., Zhdanov A.A., Lysenko K.A., Antipin M.Yu., Akhmetieva E.I. // Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. № 2. P. 351.
117. Bilyachenko A.N., Korlyukov A.A., Antipin M.Yu., Zavin B.G., Levitskiy M.M. // Russ. Chem. Bull. 2006. V. 55. № 5. P. 943.
118. Zavin B.G., Sergienko N.V., Korlyukov A.A., Myakushev V.D., Antipin M.Yu. // Mendeleev Commun. 2008. V. 18. № 3. P. 76.
119. Sergienko N.V., Korlyukov A.A., Myakushev V.D., Antipin M.Yu., Zavin B.G. // Russ. Chem. Bull. 2009. V. 58. № 11. P. 2258.
120. Kononevich Y.N., Anisimov A.A., Korlyukov A.A., Tsareva U.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. № 4. P. 332.
121. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry. Oxford: Oxford Univ. Press, 1986.
122. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976.
123. Molodtsova Y.A., Pozdnyakova Yu.A., Blagodatskikh I.V., Peregodov A.S., Shchegolikhina O.I. // Russ. Chem. Bull. 2003. V. 52. № 12. P. 2722.
124. Pashchenko V., Brendel B., Wolf B., Lang M., Lyssenko K., Shchegolikhina O., Molodtsova Yu., Zherlitsyna L., Auner N., Schütz F., Kollar M., Kopietz P., Harrison N. // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. V. 2005. № 22. P. 4617.
125. Shchegolikhina O.I., Pozdnyakova Yu.A., Molodtsova Yu.A., Korkin S.D., Bukalov S.S., Leites L.A., Lyssenko K.A., Peregodov A.S., Auner N., Katsoulis D.E. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 25. P. 6892.
126. Anisimov A.A., Vysochinskaya Y.S., Kononevich Y.N., Dolgushin F.M., Muzafarov A.M., Shchegolikhina O.I. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 517. P. 120160.
127. Gavioli G., Battistuzzi R., Santi P., Zucchi C., Palyi G., Ugo R., Vizi-Orsz A., Shchegolikhina O.I., Pozdnyakova Yu.A., Lindeman S.V., Zhdanov A.A. // J. Organomet. Chem. 1995. V. 485. № 1–2. P. 257.
128. Zucchi C., Mattioli M., Cornia A., Fabretti A.C., Gavioli G., Pizzotti M., Ugo R., Pozdnyakova Yu.A., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A., Pályi G. // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 280. № 1–2. P. 282.
129. Cornia A., Fabretti A.C., Gavioli G., Zucchi C., Pizzotti M., Vizi-Orosz A., Shchegolikhina O.I., Pozdnyakova Yu.A., Pályi G. // J. Clust. Sci. 1998. V. 9. № 3. P. 295.
130. Sergienko N.V., Cherkun N.V., Korlyukov A.A., Sochikhin A.A., Myakushev V.D., Strelkova T.V., Zavin B.G. // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 9. P. 1999.
131. Cornia A., Fabretti A., Gatteschi D., Palyi G., Rentschler E., Shchegolikhina O., Zhdanov A.A. // Inorg. Chem. 1995. V. 34. № 21. P. 5383.
132. Rentschler E., Gatteschi D., Cornia A., Fabretti A.C., Barra A.L., Shchegolikhina O., Zhdanov A.A. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 15. P. 4427.

133. *Abbatì G.L., Caneschi A., Cornia A., Fabretti A.C., Pozdniakova Yu.A., Shchegolikhina O.I.* // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2002. V. 41. № 23. P. 4517.
134. *Abbatì G.L., Barra A.-L., Caneschi A., Cornia A., Fabretti A.C., Gatteschi D., Pozdniakova Yu.A., Shchegolikhina O.I.* // *Comptes Rendus Chim.* 2003. V. 6. № 7. P. 645.
135. *Pashchenko V., Brendel B., Wolf B., Lang M., Lyssenko K., Shchegolikhina O., Molodtsova Yu., Zherlitsyna L., Auner N., Schutz F., Kollar M., Kopietz P., Harrison N.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. V. 2005. № 22. P. 4617.
136. *Бияченко А.Н., Левицкий М.М., Хрусталеv В.Н.* *Металлоорганосилоксаны. Современные концепции и методы.* М.: Москва, 2018.
137. *Bilyachenko A., Yalymov A., Shul'pina L., Mandelli D., Korlyukov A., Vologzhanina A., Es'kova M., Shubina E., Levitsky M., Shul'pin G.* // *Molecules.* 2016. V. 21. № 5. P. 665.
138. *Astakhov G.S., Bilyachenko M., Levitsky A., Shul'pina L., Korlyukov A., Zubavichus Y., Khrustalev V., Vologzhanina A., Shubina E., Dorovatovskii P., Shul'pin G.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 7. P. 4536.
139. *Bilyachenko A.N., Gutsul E., Khrustalev V., Astakhov G., Zueva A., Zubavichus Y., Kirillova M., Shul'pina L., Ikonnikov N., Dorovatovskii P., Shubina E., Kirillov A., Shul'pin G.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 37. P. 14800.
140. *Bilyachenko A.N., Kulakova A., Levitsky M., Korlyukov A., Khrustalev V., Vologzhanina A., Titov A., Dorovatovskii P., Shul'pina L., Lamaty F., Bantreil X., Villemejeanne B., Ruiz C., Martinez J., Shubina E., Shul'pin G.* // *Chem. Cat. Chem.* 2017. V. 9. № 23. P. 4437.
141. *Bilyachenko A.N., Arteev I., Khrustalev V., Zueva A., Shul'pina L., Shubina E., Ikonnikov N., Shul'pin G.* // *Molecules.* 2023. V. 28. № 3. P. 1211.
142. *Kulakova A.N., Bilyachenko A., Levitsky M., Khrustalev V., Korlyukov A., Zubavichus Y., Dorovatovskii P., Lamaty F., Bantreil X., Villemejeanne B., Martinez J., Shul'pina L., Shubina E., Gutsul E., Mikhailov I., Ikonnikov N., Tsareva U., Shul'pin G.* // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 24. P. 15026.
143. *Bilyachenko A.N., Kulakova A., Levitsky M., Petrov A., Korlyukov A., Shul'pina L., Khrustalev V., Dorovatovskii P., Vologzhanina A., Tsareva U., Golub I., Gulyaeva E., Shubina E., Shul'pin G.* // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 7. P. 4093.
144. *Dronova M.S., Bilyachenko A.N., Yalymov A.I., Kozlov Y.N., Shul'pina L.S., Korlyukov A.A., Arkhipov D., Levitsky M.M., Shubina E.S., Shul'pin G.B.* // *Dalt. Trans.* 2014. V. 43. № 2. P. 872.
145. *Matukhina E.V., Shchegolikhina O.I., Makarova N.N., Pozdniakova Yu.A., Katsoulis D., Godovskiy Yu.K.* // *Liq. Cryst.* 2001. V. 28. № 6. P. 869.
146. *Matukhina E.V., Shchegolikhina O.I., Molodtsova Yu.A., Pozdniakova Yu.A., Lyssenko K.A., Vasil'ev V.G., Buzin M.I., Katsoulis D.E.* // *Liq. Cryst.* 2004. V. 31. № 3. P. 401.
147. *Molodtsova Yu.A., Shchegolikhina O.I., Peregodov A.S., Buzin M.I., Matukhina E.V.* // *Russ. Chem. Bull.* 2007. V. 56. № 7. P. 1402.
148. *Matukhina E.V., Molodtsova Yu.A., Pozdnyakova Yu.A., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Katsoulis D.E., Shchegolikhina O.I.* // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. № 20. P. 10033.
149. *Pozdnyakova Yu.A., Korlyukov A.A., Kononova E.G., Lyssenko K.A., Peregodov A.S., Shchegolikhina O.I.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 2. P. 572.
150. *Shchegolikhina O.I., Anisimov A.A., Shchemelinina M.V., Zhemchugov P.V., Goloveshkin A.S., Korlukov A.A., Kononova E.G., Pigaleva M.A., Elmanovich I.V., Gallimov M.O., Muzafarov A.M.* // *Macrocyclic Chem.* 2015. V. 8. № 2. P. 193.
151. *Shchemelinina M.V., Shchegolikhina O.I., Molodtsova Yu.A., Anisimov A.A., Goloveshkin A.S., Kononova E.G., Pigaleva M.A., Elmanovich I.V., Gallyamov M.O., Muzafarov A.M.* // *Green Chem. Lett. Rev.* 2016. V. 9. № 1. P. 69.
152. *Anisimov A.A., Kononevich Yu.N., Buzin M.I., Peregodov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // *Macrocyclic Chem.* 2016. V. 9. № 4. P. 442.
153. *Vysochinskaya Y.S., Anisimov A.A., Milenin S.A., Korlyukov A.A., Dolgushin F.M., Kononova E.G., Peregodov A.S., Buzin M.I., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. № 4. P. 418.
154. *Murphy P., Dalgarno S.J., Paterson M.J.* // *J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 121. № 41. P. 7986.
155. *Kato K., Nemoto K., Mayumi K., Yokoyama H., Kohzo Ito K.* // *ACS Appl. Mater. Int.* 2017. V. 9. № 38. P. 32436.
156. *Zhemchugov P.V., Peregodov A.S., Malakhova Yu.N., Buzin A.I., Buzin M.I., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. № 6. P. 1394.
157. *Pakhomov A.A., Kononevich Yu.N., Stukalova M.V., Svidchenko E.A., Surin N.M., Cherkaev G.V., Shchegolikhina O.I., Martynov V.I., Muzafarov A.M.* // *Tetrahedron Lett.* 2016. V. 57. № 9. P. 979.
158. *Pakhomov A.A., Kim E.E., Kononevich Yu.N., Ionov D.S., Maksimova M.A., Khalchenia V.B., Maksimov E.G., Anisimov A.A., Shchegolikhina O.I., Martynov V.I., Muzafarov A.M.* // *Dye. Pigment.* 2022. V. 203. P. 110371.
159. *Anisimov A.A., Polshchikova N.V., Vysochinskaya Yu.S., Zader P.A., Nikiforova G.G., Peregodov A.S., Buzin M.I., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. № 4. P. 421.
160. *Ershova T.O., Anisimov A.A., Temnikov M.N., Novikov M.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Dyuzhikova Yu.S., Ushakov I.E., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // *Polymers (Basel).* 2021. V. 13. № 24. P. 4452.
161. *Dyuzhikova Y.S., Anisimov A.A., Peregodov A.S., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Kostrov S.A., Buzin A.I., Stupnikov A.A., Malakhova Yu.N., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // *Polymers (Basel).* 2022. V. 14. № 2. P. 285.
162. *Vysochinskaya Y.S., Anisimov A.A., Peregodov A.S., Dubovik A.S., Orlov V.N., Malakhova Yu.N., Stupnikov A.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2019. V. 57. № 11. P. 1233.
163. *Высоцинская Ю.С., Краснов А.П., Наумкин А.В., Щеголихина О.И., Паршина М.С., Горошков М.В.,*

- Маслаков К.И., Гаврюшенко Н.С., Фомин Л.В., Локшин Б.В., Анисимов А.А., Волков И.О. // Трение и износ. 2017. Т. 38. № 60. P. 532.
164. *Vysochinskaya Y.S., Gorodov V.V., Anisimov A.A., Boldyrev K.L., Buzin M.I., Naumkin A.V., Maslakov K.I., Peregodov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 6. P. 1094.
165. *Dyuzhikova Y.S., Anisimov A.A., Gorodov V.V., Olenich E.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Kostrov S.A., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // J. Organomet. Chem. 2023. V. 989. P. 122650.
166. *Han J., Zheng S.* // Macromolecules. 2008. V. 41. № 13. P. 4561.
167. *Han J., Zheng S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2009. V. 47. № 24. P. 6894.
168. *Han J., Zhu L., Zheng S.* // Eur. Polym. J. 2012. V. 48. № 4. P. 730.
169. *Zhu L., Zhang C., Han J., Zheng S., Li X.* // Soft Matter. 2012. V. 8. № 26. P. 7062.
170. *Yi Y., Li L., Zheng S.* // Polymer (Guildf). 2014. V. 55. № 16. P. 3925.
171. *Yoshikawa M., Ikawa H., Wada H., Shimojima A., Kuroda K.* // Chem. Lett. 2018. V. 47. № 9. P. 1203.
172. *Rebrov E.A., Muzafarov A.M.* // Heteroat. Chem. 2006. V. 17. № 6. P. 514.
173. *Muzafarov A.M.* // Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 179.
174. *Tebeneva N.A., Meshkov I.B., Tarasenkov A.N., Polshchikova N.V., Kalinina A.A., Buzin M.I., Serenko O.A., Zubavichus Y.V., Katsoulis D.E., Muzafarov A.M.* // J. Organomet. Chem. 2018. V. 868. P. 112.
175. *Andropova U.S., Tebeneva N.A., Serenko O.A., Tarasenkov A.N., Buzin M.I., Shaposhnikova V.V., Muzafarov A.M.* // Mater. Des. 2018. V. 160. P. 1052.
176. *Pol'shchikova N.V., Sergienko N.V., Belova A.S., Kononovich Yu.N., Ionov D.S., Khanin D.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // React. Funct. Polym. 2023. V. 186. P. 105541.
177. *Tebeneva N.A., Tarasenkov A.N., Buzin M.I., Shaposhnikova V.V., Serenko O.A., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 4. P. 1097.
178. *Andropova U.S., Parshina M.S., Tebeneva N.A., Tarasenkov A.N., Buzin M.I., Shaposhnikova V.V., Serenko O.A., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 2. P. 230.
179. *Andropova U., Serenko O., Tebeneva N., Tarasenkov A., Buzin M., Afanasyev E., Sapozhnikov D., Bukalov S., Leites L., Aysin R., Polezhaev A., Naumkin A., Novikov L., Chernik V., Voronina E., Muzafarov A.* // Polym. Test. 2020. V. 84. P. 106404.
180. *Serenko O., Andropova U., Tebeneva N., Buzin M., Afanasyev E., Tarasenkov A., Bukalov S., Leites L., Aysin R., Novikov L., Chernik V., Voronina E., Muzafarov A.* // Materials (Basel). 2020. V. 13. № 14. P. 3204.
181. *Andropova U., Serenko O., Tebeneva N., Tarasenkov A., Askadskii A., Afanasyev E., Novikov L., Chernik V., Voronina E., Muzafarov A.* // Polym. Degrad. Stab. 2021. V. 183. P. 109424.
182. *Tarasenkov A.N., Tebeneva N.A., Parshina M.S., Meshkov I.B., Vasilenko N.G., Cherkaev G.V., Goncharuk G.P., Katsoulis D.E., Muzafarov A.M.* // J. Organomet. Chem. 2020. V. 906. P. 121034.
183. *Belov N.A., Tarasenkov A.N., Tebeneva N.A., Vasilenko N.G., Shandryuk G.A., Yampolskii Yu.P., Muzafarov A.M.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 3. P. 405.
184. *Parshina M.S., Tarasenkov A.N., Aysin R.R., Tebeneva N.A., Buzin M.I., Afanasyev E.S., Serenko O.A., Muzafarov A.M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. № 36. P. 50918.

УДК 541.64:547.128<sup>1</sup>

## ПОЛИМЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНЫ КАК ОТРАЖЕНИЕ ЭТАПОВ РАЗВИТИЯ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ В ХИМИИ СИЛИКОНОВ

© 2023 г. О. А. Серенко<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Россия

\*e-mail: o\_serenko@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 09.04.2023 г.

После доработки 27.06.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Обзор посвящен анализу областей практического применения олигомерных и полимерных металлоорганосилоксанов в качестве покрытий пониженной пожароопасности, антифрикционных и термостойких покрытий, материалов с высоким показателем преломления, защитных покрытий для космической техники, а также функциональных разветвленных олигомеров, как наиболее универсальных металлоорганосилоксановых синтонов, для самых разнообразных сфер использования.

DOI: 10.31857/S2308114723700413, EDN: GDVDSJ

### ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганосилоксаны – класс элементоорганических соединений, содержащих в структуре молекул силоксановые (Si–O) и металлосилоксановые (Si–O–Mt, здесь Mt – атом металла) связи. Представители этого класса включают как индивидуальные, так и полимерные металлоорганосилоксаны. Как и для многих классов силиконов, металлоорганосилоксаны вначале нашли практическое применение и только потом, значительно позже, получили соответствующее научное сопровождение. Такое положение связано со спецификой их использования в составе термостойких связующих для стеклопластиков, клеев, лаков и эмалей. По мере развития синтетических подходов по контролю структуры, новые практические применения все больше сдвигались от перечисленных массовых областей использования к более продвинутым, таким как создание новых каталитических систем, молекулярных наполнителей и нанокомпозитов.

Синтезу и исследованию структуры, свойств металлоорганосилоксанов, включая каркасные металлоорганосилоксаны, посвящено множество обзоров и обобщений, но содержательная часть мало изменилась после монографии, написанной А.А. Ждановым совместно с М.М. Левицким [1]. Более поздним обобщением не хватало аналитичности [2–6]. В качестве основного практического применения в этих работах фигурирует катализ различных процессов органического синтеза (полимеризация олефинов, конверсия галогенуглеводородов, эпоксицирование, окисление углево-

дородов и т.д.) [3, 4], что, в общем-то, до появления функциональных металлосилоксановых олигомеров носило весьма условный характер и так и не было использовано ни в одном реальном процессе. Результаты исследований магнитных свойств металлоорганосилоксанов, позволяющих рассматривать их как перспективный класс соединений для создания молекулярных магнетиков на их основе, также не появились, несмотря на большие надежды, возлагавшиеся авторами ряда публикаций, включая упомянутые выше обобщения [2, 3].

Настоящий обзор посвящен анализу областей практического применения олигомерных и полимерных металлоорганосилоксанов в порядке повышения контроля за их структурой и перехода к функциональным разветвленным олигомерам, как наиболее универсальным металлоорганосилоксановым синтонам для самых разнообразных областей применения.

Впервые полиметаллоорганосилоксаны, в частности, полиалюмоорганосилоксаны, были получены и описаны в 1947 г. [7]. Синтез полиалюмоэтилсилоксана и полиалюмофенилсилоксана был разработан К.А. Андриановым, А.А. Ждановым и Э.З. Асновичем [8]. Полученные полимеры содержали в основной макромолекулярной цепи атомы алюминия (Si–O–Al–O–Si). Результаты исследования этих необычных на то время полимеров приведены в работах [9–11].

В 1947 г. к классу полимерных металлоорганосилоксанов относили полимеры, имеющие неорганические главные цепи и обрамляющие орга-

нические радикалы. В обзоре Г. Шмидбауэра 1966 г. [12] было предложено подразделить металлоорганосилоксаны на два типа. Первый – группа связей ( $-Mt-O-Si-$ ) входит в состав боковых групп силоксановой цепи; второй – ( $-Mt-O-Si-$ ) входит непосредственно в основную цепь. Однако развитие химии металлоксанов показало, что предлагаемая классификация слишком условна и не охватывает всего многообразия полученных соединений.

На основе исследований 50–60-х годов были разработаны методы синтеза полимерных металлоорганосилоксанов, включая синтез как ленточных, так и линейных эластичных полимеров, содержащих в неорганической полимерной цепи атомы металлов [13–16], изучены и систематизированы свойства таких соединений и определены перспективы практического применения [1, 17–19]. К середине 70-х годов созданы промышленные технологии получения полимерных металлоорганосилоксанов.

Интерес к этим материалам в первую очередь был обусловлен возможностью увеличить термоокислительную стойкость метильных и этильных групп, связанных с атомами кремния, при введении в полиорганосилоксановую цепь Al, Sn, Ti, P, V и других гетероатомов [20, 21]. Так, скорость отрыва фенильных и винильных радикалов в зависимости от природы металла увеличивается в ряду  $Ti-Sn-Al$ . Однако положительный эффект ограничен содержанием указанных атомов металла в основной цепи, и при превышении их оптимального содержания в макроцепи скорость термоокисления полимера начинает возрастать. А.В. Карлиным с сотрудниками было установлено [22], что введение в низкомолекулярный силоксановый каучук полиоловоорганосилоксана позволяет повысить его влагозащитные и электроизоляционные свойства.

Помимо сказанного уделялось внимание и применению полимерных металлоорганосилоксанов в качестве отвердителей эпоксидных смол, получению термостойких материалов на их основе с увеличенной работоспособностью в условиях термоокисления. Т.С. Баженовой с соавторами [23] было показано, что отверждение эпоксидной смолы марки ЭД-5 полиалюмоорганосилоксанами приводит к получению полимерных материалов с термостойкостью до  $150^{\circ}C$ . При использовании *трис*-(фениламинометилдиэтилсилокси)-алюминия в количестве 15–60 мас.% значительно снижается время отверждения смол при 150 и  $200^{\circ}C$ . На основе композиции с использованием смолы ЭД-5 и указанного отвердителя при его концентрации 30 мас.% можно получать стеклопластики и другие полимерные материалы, предел прочности при изгибе которых составляет  $6800 \text{ кг/см}^2$  при  $20^{\circ}C$ ,  $1750 \text{ кг/см}^2$  при  $200^{\circ}C$  и

$1250 \text{ кг/см}^2$  при  $250^{\circ}C$ . Полиалюмофенилсилоксан было рекомендовано использовать для получения порошковых красок на основе эпоксидной смолы. В этом случае получаемые влагостойкие и атмосферостойкие покрытия толщиной от 20 до 800 мкм способны выдержать температуру  $200-230^{\circ}C$  в течение 100 ч [24].

В СССР выпускали полиалюмоэтилсилоксаны и полиалюмофенилсилоксаны, компаунды, лаки и материалы на их основе различных марок. К их числу относятся: лак К-16 (раствор полиалюмоэтилсилоксановой смолы в смеси растворителей), используемый в качестве отвердителя кремнийорганических смол, при изготовлении электроизоляционных материалов; лак К-37 (раствор полиалюмометилфенилсилоксана в толуоле); К-38 (раствор полиалюмонафтенатфенилсилоксановой смолы в толуоле), применяемый и как связующее и как отвердитель лака К-71; К-39 (раствор полиалюмофенилсилоксановой смолы) и другие.

До сих пор на российском рынке представлены полиалюмоорганосилоксановый лак КО-810 (раствор полиалюмофенилсилоксана в смеси толуола с бутанолом) и лак КО-978. Первый применяют в производстве термостойких пластических масс, антифрикционных графитопластовых материалов, в производстве стеклотекстолита на основе резольной фенолоформальдегидной смолы, электроизоляционных эпоксидно-полиэфирных пропиточных лаков, для отверждения эпоксидных смол, а также в качестве модификатора лакокрасочных материалов. Лак КО-978 представляет собой однородный прозрачный раствор полиорганосилоксановой смолы, модифицированной полиалюмоорганосилоксаном, в толуоле. Его используют в качестве клеящего лака при изготовлении гибких композиционных материалов на основе слоистых бумаг, также для пропитки обмоток электрических машин и аппаратов с изоляцией класса “Н”.

### ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ПОНИЖЕННОЙ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ

Известно, что материалы с вулканизованным силоксановым покрытием обладают пониженной горючестью [20, 25, 26]. Однако в ряде случаев огнестойкость и физико-механические и эксплуатационные свойства материалов с силоксановым покрытием оказываются недостаточными. В работах [27–29] была изучена огнестойкость капроновой и лавсановой тканей с вулканизованными покрытиями на основе силоксановых олигомеров, содержащих в составе основной цепи атомы алюминия или титана. Олигоалюмосилоксаны были получены путем конденсации бутилата алюминия и жидкого низкомолекулярного каучука СКТН-А. Олиготитансилоксаны получали при

смешении при комнатной температуре каучука СКТН-А с эфирами ортоиановой кислоты. Установлено, что ткани с вулканизованным покрытием на основе элементосилоксановых олигомеров наряду с высокой огнестойкостью обладают и высокими физико-механическими свойствами, существенно превышающими свойства материалов с вулканизованными покрытиями на основе жидких силоксановых каучуков.

На основе полиалюмоорганосилоксанового лака марки КО-978 были получены термо- и теплостойкие покрытия, устойчивые к воспламенению [30]. Введение различных наполнителей позволило авторам направленно регулировать свойства покрытий: при введении в состав лака каолина на 20–25% увеличивается его коррозионная стойкость, а при введении оксида титана (IV) она возрастает на 10–15%; добавление каолинового волокна повышает теплостойкость покрытия на 30–40% [30].

### АНТИФРИКЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

Исследованию эксплуатационных и, в частности, антифрикционных свойств тонкопленочных покрытий, полученных в результате модифицирования поверхности трения металлосилоксаном (брутто-формула  $[(\text{PhSiO}_{1,5})\text{MgO}]_n$ ), посвящен ряд работ Л.Б. Леонтьева с сотрудниками [31–36]. Объектом исследования служил один из распространенных и тяжело нагруженных узлов трения шейки коленчатого вала–вкладыш подшипника судового среднеоборотного дизеля. Авторы доказали, что модифицирование шеек коленчатого вала дизеля металлосилоксаном и алюмосиликатом, модифицированным металлосилоксаном, позволяет повысить износостойкость стали и трибосопряжения шейки вала–вкладыш подшипника не менее чем в 3 раза. По мере повышения температуры подогрева масла эффект от модифицирования стали возрастает: уменьшаются величины скорости изнашивания как стали, так и трибосопряжения в целом.

Для модифицирования поверхностей трения нашли широкое применение композиции на основе полиметаллоорганосилоксанов (металл – Ni, Co, Zn и другие), содержащих геоматериалы (природные силикаты, имеющие слоистую структуру со слабой связью между слоями), способные формировать защитные металлокерамические пленки на поверхностях трения [37].

Другой результат был получен при использовании в качестве антифрикционного покрытия полиметаллофенилсилоксанов (металл – алюминий, никель, хром и магний), имеющих циклолинейную слоевую структуру [38, 39]. В этом случае композиция не содержала природных слоистых силикатов. Трибологические свойства полимеров

были изучены с привлечением широкого круга структурных методов исследования [40]. Обнаружено, что нет заметного снижения коэффициента трения после приработки деталей узла трения. Формируемое на стадии приработки деталей узла трения тонкопленочное металлокерамическое покрытие не способствовало снижению коэффициента трения по сравнению с тестовым образцом (без использования полиметаллофенилсилоксанов).

### ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ

Создание термостойких материалов и покрытий является самостоятельным направлением в материаловедении. Если в XX веке были созданы полимеры, способные выдерживать кратковременное воздействие температуры до 500°C [21, 41, 42], например цирконоцен-силесквиоксаны, полученные путем конденсации цирконоценовых производных с полиэдрическими силесквиоксанами [43, 44], то сегодня речь идет о материалах, способных обеспечить работу оборудования в экстремальных условиях, начиная от 1000°C [45]. Очевидно, что органические полимеры самостоятельно не способны решить эту проблему. На помощь должны прийти керамические материалы и покрытия [46]. Однако использование их в качестве теплозащитных покрытий сопровождается рядом трудностей, в частности необходимостью предварительного нанесения адгезива на поверхность защищаемого изделия, который будет “слабым звеном” в общем составе формируемого многослоевого покрытия. Один из вариантов решения – использование пирогенных полимерных металлоорганосилоксанов [47]. Сначала на поверхность защищаемого субстрата наносится керамообразующий олигомерный металлоорганосилоксан, затем проводится пиролитическая обработка спекаемого покрытия, что приводит к образованию сетчатых структур полимерных металлоорганосилоксанов.

Задача защиты поверхности изделий от высоких температур может быть решена другим, более технологичным способом – с использованием эволюционирующих покрытий, т.е. материалов, теплозащитные свойства которых формируются по мере воздействия высоких температур в ходе эксплуатации изделия [48–51]. Получение подобного материала на основе цирконийсилоксанового сшитого полимера приведен в работе [52]. Для его синтеза были использованы метилтриэтоксисилан, фенилтриметоксисилан, метилфенилдиметоксисилан и диметилдиэтоксисилан в стехиометрическом соотношении 5 : 5 : 4 : 6. Отвердителем служил пропоксид циркония, предварительно обработанный ацетилацетоном (хелатрирующий агент). Полученное авторами термостойкое по-

крытие может обеспечить работу современного оборудования в экстремальных условиях до 1200°C.

## МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКИМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Разработка светодиодных конструкций нового поколения, способных выдерживать высокие температуры и обеспечивать высокую плотность светового потока, возможна при наличии материалов, которые соответствуют новым требованиям и способны длительно эксплуатироваться в составе светодиодных устройств. По мнению Н. da Silva [53], “по мере увеличения спроса на светодиодные осветительные устройства материалы на основе пластичных оптических силиконов будут играть главную роль в разработках новых высокопроизводительных светодиодных осветительных устройств и способствовать расширению их конструктивных и технологических возможностей”.

Действительно, применение кремнийорганических полимеров позволяет решить ряд проблем, стоящих перед производителями светодиодов поскольку силиконы обладают необходимой термостойкостью, прозрачны в видимой и ближней инфракрасной областях [54–62]. Критически важным показателем оптических материалов для светодиодных устройств является высокий показатель преломления ( $> 1.58$ ). Это обстоятельство заставило исследователей обратить свое внимание на полимерные металлоорганосилоксаны [54–66]. Причины повышенного интереса именно к данному классу полимеров как материалов, способствующих развитию светодиодных технологий, основаны на фундаментальных законах оптики и знаниях о зависимости показателя преломления от состава материала. Например, поляризуемость связи  $Mt-O$  выше, чем  $Si-O$ . Кроме того, полимеры, содержащие в своей структуре ароматические кольца, бром, бор, будут иметь больший показатель преломления в силу больших значений атомных рефракций перечисленных групп [67, 68]. “Подсказку” при создании новых материалов можно найти и в результатах многочисленных исследований по разработке неорганических стекол, которые показывают, что высокий показатель преломления имеют стекла, содержащие в своей структуре ионы тяжелых металлов (олово, лантан, барий) [69]. Этот подход был использован Х. Ну с соавторами [70], которые “включили” в состав синтезируемого полимера, помимо связи  $Ti-O-Si$ , атомы брома и ароматические кольца. Как результат, показатель преломления полученных сетчатых полимеров в зависимости от содержания используемого тетрабутилтитаната изменялся от 1.6533 до 1.8145 (при длине волны света 486 нм).

Для удовлетворения требований по прозрачности в области видимого света желательно, чтобы полимерные металлоорганосилоксаны были гомофазны [71]. При использовании таких исходных компонентов как алкоксиды металлов и алкоксифункциональные силаны или силоксаны получение гомогенного гибридного полимера гидролитическим или безводным золь-гель-методом является довольно сложной задачей из-за значительной разницы в реакционной способности указанных реагентов. Для уменьшения последней в случае алкоксидов металлов в золь-гель-процессах используются хелатирующие агенты, образующие комплексы с алкоксидом металла (ацетилацетон, этилацетоацетат, ацетилацетоацетат, метилакриловая кислота) [72–75] или антикатализаторы (соляная, азотная, уксусная кислоты) [76, 77].

Широкий выбор мономеров, алкоксидов металлов, отвердителей и способов отверждения дают возможность многочисленных сочетаний исходных компонентов и, как следствие, вариативность свойств полимеров. Однако критерием успеха являются не только конечные показатели полимера, но и технологичность процесса синтеза и его коммерческая привлекательность. Перечислим лишь некоторые варианты синтеза герметиков для светоизлучаемых диодов и достигнутые показатели преломления:

- олигометакрилат-цирконий-силоксан, дифенилсиландиол, пропоксид циркония (максимальный показатель преломления  $n = 1.591$  при  $\lambda = 633$  нм) [74];
- винилтриметоксисилан или метилдиэтоксисилан, пропоксид циркония, дифенилсиландиол ( $n = 1.58$  при  $\lambda = 633$  нм) [78];
- дифенилдиметоксисилан, пропоксид циркония и 3-(триметоксисил)пропил метакрилат ( $n = 1.59$  при  $\lambda = 500$  нм) [75];
- [3-(метакрилокси)пропил]триметоксисилан, тетраэтокситатан, дифенилсиландиол ( $n = 1.67$  при  $\lambda = 633$  нм) [79];
- диэтокси(метил)винилсилан, дифенилсиландиол, изопропоксид титана, полиэдрический олигомерный силсесквиоксан с метакрильными группами ( $n = 1.5684$  при  $\lambda = 589$  нм) [80].

Для получения прозрачных герметиков с высоким показателем преломления используются не только мономеры, но и полисилоксаны [81, 82]. Например, полигидридметилсилоксан или сополимер поли(фенилметилсилоксан-*co*-гидридметилсилоксан), отвердитель – тетрабутоксититан [83]. Максимальный показатель преломления среди исследуемых авторами пленок – 1.60 при  $\lambda = 600$  нм.

Существенно упрощает процедуру сшивки силоксанового каучука использование металлоорганосилоксанов нового типа с общей структурой



ной формулой  $Mt[O-Si(R')(OR'')_2]_n$ , где  $Mt$  – атом металла,  $R'$  и  $R''$  – углеводородные заместители. Их синтез описан в работах [84, 85]. Применяемая авторами этих работ техника синтеза гарантирует наличие атома металла, ковалентно связанного с алкоксисилильными группами (например,  $Mt-O-Si(Ph)-(OC_2H_5)_2$ ). Использование новых разветвленных металлоорганосилоксанов, различающихся типом центрального атома металла, структурой его кремнийорганического обрамления позволяет в широких пределах варьировать морфологию гибридных сшитых прозрачных силоксанов. Так, синтезированы как гомофазные системы с гибридной сеткой, содержащей связи  $Mt-O-Si$  и  $Si-O-Si$ , так и эластомерные нанокompозиты, в которых роль наноразмерных блоков выполняют сегрегированные в результате гидролитической поликонденсации прекурсора частицы, включающие связанные блоки  $Mt-O-Si$  и  $Si-O-Si$ . Изменение структуры материала сопровождается и изменением его свойств [85–87].

Следует подчеркнуть, что получение прозрачных герметизирующих материалов для светодиодов – комплексная задача, включающая решение проблемы их термостойкости (герметики должны длительное время сохранять свою прозрачность, не желтеть при  $180^\circ C$  в течение длительного времени, например 1008 ч) и адгезионной прочности на наносимые подложки.

Кроме производства светодиодных устройств прозрачные полимерные металлоорганосилоксаны с высоким показателем преломления востребованы в качестве оптических клеев, оптических фильтров, микролинз, просветляющих, антибликовых покрытий, покрытий для волноводов, а также как полимерная основа для люминесцентных материалов [88–92].

### ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

Для поддержания и развития многофункциональной системы персональной спутниковой связи, дистанционного зондирования Земли широкое применение получили космические системы на базе малых космических аппаратов. В этой связи чрезвычайно актуальным является создание для таких аппаратов новых материалов, технологий, элементов электроники, что позволяет значительно улучшить массогабаритные и энергетические характеристики космических систем, увеличить их надежность и сроки эксплуатации, а также снизить стоимость систем.

Космическая среда на высоте 200–800 км весьма агрессивна по отношению к полимерным пленкам и покрытиям аппаратов: высокий вакуум, ультрафиолетовое солнечное излучение, перепады температур, заряженные частицы различ-

ных энергий, микрометеороиды, атомарный кислород и т.д. Воздействие этих факторов приводит к быстрой деградации указанных материалов, ухудшению их эксплуатационных свойств и в конечном итоге к понижению надежности и сокращению сроков активного существования космических аппаратов. Среди перечисленных факторов наибольшую опасность для полимеров и композитов на их основе, представляет атомарный кислород [93–97].

Хорошей адаптируемостью к космической среде обладают силиконы, сочетающие в себе свойства органико-неорганических материалов [98, 99]. При воздействии атомарного кислорода на силиконы на их поверхности образуется неорганический защитный слой  $SiO_2$ , который замедляет дальнейшее окисление и деградацию материала. Однако формирование защитного слоя сопровождается появлением сетки трещин на поверхности этого полимера, что приводит к обратному эффекту – доступности атомарного кислорода к внутренним слоям покрытия и дальнейшей его деградации. Данное обстоятельство препятствует силиконам конкурировать, например, с полиимидами, способными выдерживать воздействие потока атомарного кислорода в космосе. Сегодня силиконы выполняют для полиимидов роль “второго компонента”. Так, нанесение силиконов в виде тонких покрытий на полиимидные поверхности или введение  $-Si-O-Si-$  мономеров, блоков в состав макромолекулярной цепи полиимидов резко повышает стойкость этих полимеров к воздействию отрицательных факторов космической среды [101–104]. Более простым способом защиты полиимида является его наполнение наноразмерными частицами  $SiO_2$  [105, 106],  $ZrO_2$  [107],  $TiO_2$  [108],  $Al_2O_3$  [109] путем использования их прекурсоров.

Высокая реакционная способность разветвленных металлоорганосилоксанов нового типа [84] как прекурсоров дисперсной фазы служит гарантом одностадийного получения нанокompозитных пленок на основе органорастворимых термостойких полимеров золь-гель-методом без дополнительного использования воды и катализаторов [110, 111]. Образованные в полимерной матрице наноразмерные частицы на основе разветвленных металлоорганосилоксанов имеют гибридную структуру и состоят из ковалентно связанных структурных фрагментов  $Mt-O-Si$  и  $Si-O-Si$  [111]. Введение новых металлоалкоксисилоксанов в органорастворимые полиимида повышает их стойкость к воздействию потока кислородной плазмы, при этом защитная функция наночастиц определяется их гибридной структурой в целом, а не отдельными блоками. Относительные коэффициенты эрозии нанокompозитов более чем на порядок меньше исходного полимера [111–113] и

меньше наполненных наноразмерными частицами полиимидов. Вариант использования разветвленных металлоорганосилоксанов для получения нанокомпозитов на основе органорастворимых полиимидов представляется перспективным для создания материалов, устойчивых к эрозионному воздействию набегающей кислородной плазмы.

Следует отметить, что на сегодняшний день практический потенциал разветвленных металлоорганосилоксанов различной структуры как соединений нового типа класса элементоорганических соединений, не раскрыт полностью. Они должны пройти “свой путь” от сшивающих агентов силоксановых каучуков [84–87], отвердителей эпоксидных смол [86, 114, 115], функциональных компонентов в газоразделительных мембранах [116] или в защитных покрытиях [111–113] и т.д. до разработки “умных” материалов и композитов, определяющих работоспособность и конструкции новых видов техники, в том числе роботехники, наноэлектроники.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Практическое применение металлоорганосилоксанов как материалов, способных определять направление развития современной техники, — активно развивающаяся область. Появление новых структурных форм, таких как полиэдрические металлоорганосилоксаны и относительно недавние разветвленные функциональные металлоорганосилоксановые олигомеры существенно изменяют привычные представления об областях использования этого класса элементоорганических полимеров. Ввиду очевидных преимуществ разветвленных функциональных металлосилоксановых олигомеров для использования в области катализа, получения нанокомпозитов с управляемым и тонко регулируемым комплексом свойств, применение металлоорганосилоксанов полиэдров сместилось в область молекулярного конструирования уникальных полимерных систем, таких как звездообразные полимеры, объекты с управляемыми фотофизическими параметрами, уникальными ПАВ.

Таким образом, новый уровень управления химической структурой металлоорганосилоксанов предопределил расширение областей их использования от уже известных, термостабилизирующих свойств в составе различных полимерных матриц, до активных компонентов конструирования нанокомпозитов различного назначения.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00697-22-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жданов А.А., Левицкий М.М.* Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. М.: Наука, 1988.
2. *Levitskii M.M., Buchachenko A.L.* // Russ. Chem. Bull. 1997. V. 46. № 8. P. 1367.
3. *Levitsky M.M., Zavin B.G., Bilyachenko A.N.* // Russ. Chem. Rev. 2007. V. 76. № 9. P. 907.
4. *Levitsky M.M., Zavin B.G., Bilyachenko A.N., Rabkina A.Y., Smirnov V.V.* // Kinet. Catal. 2009. V. 50. № 4. P. 490.
5. *Биляченко А.Н., Левицкий М.М., Хрусталева В.Н.* Металлоорганосилоксаны: современные концепции и методы. М.: РУДН, 2018.
6. *Levitsky M.M., Bilyachenko A.N., Shubina E.S., Long J., Guari Y., Larionova J.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 398. 213015.
7. *Андрианов К.А.* А. с. 71115 СССР // Б.И. 1948. № 5.
8. *Андрианов К.А., Жданов А.А., Аснович Э.З.* // Докл. АН СССР. 1958. Т. 118. № 6. С. 1124.
9. *Андрианов К.А., Слонимский Г.Л., Дикарева Т.А., Аснович Э.З.* // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 2. С. 244.
10. *Андрианов К.А., Жданов А.А.* // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1962. № 4. С. 839.
11. *Андрианов К.А., Гашикова Н.П., Аснович Э.З.* // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960. № 5. С. 957.
12. *Шмидбауэр Г.* Новые достижения гетеросилоксанов. Успехи химии. 1966. Т. 35. № 12. С. 2204.
13. *Андрианов К.А.* // Успехи химии. 1957. Т. 26. С. 895.
14. *Андрианов К.А., Жданов А.А.* // Докл. АН СССР. 1961. Т. 138. № 2. С. 364.
15. *Нудельман З.Н., Андрианов К.А., Кудрявицкая Г.П.* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 3. С. 440.
16. *Schimid H., Seiferling B.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1986. V. 73. P. 739.
17. *Борисов С.Н., Воронков М.Г., Лукевиц Э.Я.* Кремне-элементоорганические соединения. Л.: Химия, 1966.
18. *Хананашвили Л.М.* Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1998.
19. *Bradley D.C., Thomas I.M.* // J. Chem. Soc. 1959. P. 3404.
20. *Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.П.* Кремнийорганические каучуки и материалы на их основе. Л.: Химия, 1975.
21. *Chojnowski J., Szyrak M., Kurjata J.* // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 691.
22. *Карлин А.В., Лобков В.Д., Митрофанов Л.А., Белов В.А., Сергиенко Ю.П., Кудрявцев Б.С., Ильина К.И., Пожидяева Н.Д.* А.с. 553268 СССР // Б.И. 1977. № 13.
23. *Баженова Т.С., Сердюк Н.И., Пахомов В.И., Жданов А.А., Полнинский Г.И.* А.с. 324251 СССР // Б.И. 1972. № 2. С. 30.
24. *Северный В.В., Зайцева А.А., Заманский А.А., Пажитнова Н.В.* А. с. 504822 СССР // Б.И. 1976. № 8.
25. *Hamdani S., Longuet C., Perrin D., Lopez-cuesta J.-M., Ganachaud F.* // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 9. № 4. P. 465.

26. Wang X., Guo W., Cai W., Wang J., Song L., Hu Y. // Appl. Mater. Today. 2020. V. 20. P. 100762.
27. Хелевина О.Г. // Каучук и резина. 2013. № 5. С. 28.
28. Тимофеева С.В., Малясова А.С., Хелевина О.Г. // Пожаровзрывобезопасность. 2010. Т. 10. № 10. С. 25.
29. Хелевина О.Г., Малясова А.С., Койфман О.И. // Рос. хим. журн. 2016. Т. 60. № 5–6. С. 17.
30. Peredriy O., Pakholiuk O., Martirosyan I., Khyvshchun N. // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. P. 015342.
31. Леонтьев Л.Б., Шапкин Н.П., Леонтьев А.Л. // Евразийский союз ученых (ЕСУ). 2015. Т. 3. № 12. С. 98.
32. Леонтьев Л.Б., Шапкин Н.П., Токликишвили А.Г., Рассказова Н.А. // Вестн. инж. школы ДВФУ. 2014. Т. 19. № 2. С. 26.
33. Леонтьев Л.Б., Шапкин Н.П., Токликишвили А.Г., Патенкова Е.П. // Вестн. инж. школы ДВФУ. 2014. Т. 18. № 1. С. 12.
34. Леонтьев Л.Б., Шапкин Н.П., Леонтьев А.Л., Токликишвили А.Г. // Фундаментальные исслед. 2014. № 12. С. 735.
35. Леонтьев Л.Б., Шапкин Н.П., Леонтьев А.Л., Макаров В.Н. // Металлообработка. 2014. Т. 84. № 6. С. 41.
36. Леонтьев Л.Б., Леонтьев А.Л., Молоков К.А. // Нац. ассоциация ученых (НАУ) 2015. Т. 7. № 11. С. 129.
37. Ponomarenko A.G., Burlov A.S. // Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies (FBMT 2013): IV International Conference. Novosibirsk, 2013. P. 187.
38. Shapkin N.P., Papynov E.K., Kapustina A.A., Libanov V.V., Slobodyuk A.B. // Polym. Bull. 2022. V. 79. P. 7429.
39. Shapkin N.P., Razov V.I., Korochentsev V.V., Tokar E.A., Gardionov S.V., Panasenko A.E., Khal'chenko I.G., Balanov M.I., Slobodyuk A.B. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1145. P. 300.
40. Shapkin N.P., Leontiev L.B., Khal'chenko I.G., Makarov V.N. // Mater. Sci. Forum. 2020. V. 992. P. 724.
41. Umoren S.A., Solomon M.M. // Prog. Mater. Sci. 2019. V. 104. P. 380.
42. Yajima S., Okamura K., Shishido T. Pat. 4361691 USA. 1982.
43. Lichtenhan J.D. // Comments Inorg. Chem. 1995. V. 17. P. 115.
44. Haddad T.S., Lichtenhan J.D. // J. Inorg. Organomet. Polym. 1995. V. 5. P. 237.
45. Xie S., Wang M., Gong Z., Liu R., Hu X., Wang W., Zhou Q., Guo A., Liu J. // J. Alloys Compd. 2019. V. 774. P. 46.
46. Lakhdar Y., Tuck C., Binner J., Terry A., Goodridge R. // Prog. Mater. Sci. 2021. V. 116. P. 100736.
47. Sugata T., Carciello N. // J. Non Cryst. Solids. 1991. V. 134. P. 58.
48. Yoldas B.E. Pat. 4286024 USA. 1981.
49. Yoldas B.E. // J. Mater. Sci. 1977. V. 12. P. 1203.
50. Falleroni C.A., Lin C.-C. Pat. 4731264 USA. 1988.
51. Baskaran K., Ali M., Gingrich K., Porter D.L., Chong S., Riley B.J., Peak C.W., Naleway S.E., Zharov I., Carlson K. // Microporous Mesoporous Mater. 2022. V. 336. P. 111874.
52. Jiang J., Yuan X., Xue K., Liu M., Huang Y., Liu L. // Chem. Eng. J. 2022. V. 446. P. 137350.
53. da Silva H. // Полупроводниковая светотехника. 2013. № 1. С. 26.
54. Narendran N., Gu Y., Freyssonier J.P., Yu H., Deng L. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 268. P. 449.
55. Narendran N., Gu Y. // J. Disp. Technol. 2005. V. 1. P. 167.
56. Ho W.F., Uddin M.A., Chan H.P. // J. Polym. Degrad. Stability. 2009. V. 94. P. 158.
57. Liu J.G., Ueda M. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 8907.
58. Mosley D., Khanarian G., Conner D., Thorsen D., Zhang T., Wills M. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. P. 39824.
59. Kim J., Yang S., Kwak S., Choi Y., Paik K., Bae B. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 7954.
60. Kim J., Yang S., Bae B. // Chem. Mater. 2010. V. 22. P. 3549.
61. Wu K.H., Cheng K.F., Yang C.C., Wang C.P., Liu C.I. // Open J. Compos. Mater. 2015. V. 5. P. 49.
62. Brunchi C.E., Filimon A., Cazacu M., Ioan S. // High Perform. Polym. 2009. V. 21. P. 31.
63. Lei I., Lai D., Don T., Chen W., Yu Y., Chiu W. // Mater. Chem. Phys. 2014. V. 144. P. 41.
64. Lai Y., Jin L., Hang J., Sun X., Shi L. // J. Coat. Technol. Res. 2015. V. 12. P. 1185.
65. Luo X., Zha C., Luther-Davies B. // J. Sol-Gel. Sci. Technol. 2004. V. 32. P. 297.
66. Sharp K.G. // Adv. Mater. 1998. V. 10. P. 1243.
67. Benedicte Lebeau B., Clement Sanchez C. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 1999. V. 4. P. 11.
68. Oubaha M., Etienne P., Calas D.S., Coudray P., Nedelec J.M., Moreau Y. // J. Sol-Gel. Sci. Technol. 2005. V. 33. P. 241.
69. Вавилов С.И., Севастьянова М.В. Оптика в военном деле. М.: АН СССР, 1945. Т. 1.
70. Hu X., Yao B., Liu J., Liu J., Chen K., Yan M., Wang L. // Mater. Lett. 2020. V. 265. P. 127466.
71. Chen J., Fu Z., Huang H., Chen Z., Zeng X. // J. Appl. Polym. Sci. 2019. V. 136. P. 47834.
72. Nishide T., Sato M., Hara H. // Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 465.
73. Wang Y., Wang D., Qing X., Kim H. // Synth. Met. 2017. V. 223. P. 226.
74. Bae J.-Y., Yang S.C., Jin J.H., Jung K.H., Kim J.-S., Bae B.-S. // J. Sol-Gel. Sci. Technol. 2011. V. 58. P. 114.
75. Guo T., Lin X., Hu X., Cui S., Chen X. // Int. J. Polym. Anal. Character. 2018. V. 23. № 2. P. 120.
76. Liu Y.F., Lu C.L., Li M.J. // Coll. Surf. A. 2008. V. 328. P. 67.
77. Xiang H., Ge J., Cheng S., Han H., Cui S. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2011. V. 59. P. 635.
78. Kim Y.H., Bae J.-Y., Jin J., Bae B.-S. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 3115.
79. Declerck P., Houbertz R., Jakopic G., Passinger S., Chichkov B. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2007. V. 1007. S01–02.

80. Reddy P.M., Chang C.-J., Lai C.-F., Su M.-J., Tsai M.-H. // *Compos. Sci. Technol.* 2018. V. 165. P. 95.
81. Lei I.-A., Lai D.-F., Don T.-M., Chen W.-C., Yu Y.-Y., Chiu W.-Y. // *Mater. Chem. Phys.* 2014. V. 144. P. 41.
82. Yahya S.N., Lin C. K., Ramli M.R., Jaafar M., Ahmad Z. // *Mater. Des.* 2013. V. 47. P. 416.
83. Rubinsztajn S., Chojnowski J., Cypryk M., Mizerska U., Uznanski P., Walkiewicz-Pietrzykowska A. // *Appl. Organometal. Chem.* 2020. e5571.
84. Muzafarov A.M., Tebeneva N.A., Rebrov E.A., Vasilenko N.G., Buzin M.I., Nikolaeva N.V. Pat. 2296767 RU. 2005.
85. Tebeneva N.A., Meshkov I.B., Tarasenkov A.N., Polshchikova N.V., Kalinina A.A., Buzin M.I., Serenko O.A., Zubavichus Y.V., Katsoulis D.E., Muzafarov A.M. // *J. Organomet. Chem.* 2018. V. 868. P. 112.
86. Tarasenkov A.N., Tebeneva N.A., Parshina M.S., Meshkov I.B., Vasilenko N.G., Cherkaev G.V., Goncharuk G.P., Katsoulis D.E., Muzafarov A.M. // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 906. P. 121034.
87. Tarasenkov A.N., Parshina M.S., Tebeneva N.A., Borisov K.B., Goncharuk G.P., Shevchenko V.G., Ponomarenko S.P., Muzafarov A.M. // *Express Polym. Lett.* 2022. V. 16. P. 846.
88. Higashihara T., Ueda M. // *Macromolecules.* 2015. V. 48. P. 1915.
89. Brongersma M., Cui Y., Fan S. // *Nat. Mater.* 2014. V. 13. P. 451.
90. Guo C., Sun T., Cao F., Liu Q., Ren Z. // *Light Sci. Appl.* 2014. V. 3. e161.
91. Koslova N., Viana B., Sanchez C. // *J. Mater. Chem.* 1993. V. 3. P. 111.
92. Roppolo I., Messori M., Perruchas S., Gacoin T., Boilot J.-B., Sangermano M. // *Macromol. Mater. Eng.* 2012. V. 297. P. 680.
93. Gordo P., Frederico T., Melicio R., Duzellier S., Amorim A. // *Adv. Space Res.* 2020. V. 66. P. 307.
94. Verker R., Bolker A., Carmiel Y., Gouzman I., Grossman E., Minton T.K., Remaury S. // *Acta Astronaut.* 2020. V. 173. P. 333.
95. Tennyson R.C. // *High Perform. Polym.* 1999. V. 11. P. 157.
96. Bond D.K., Goddard B., Singleterry R., Leon S.B. // *Acta Astronaut.* 2019. V. 165. P. 68.
97. Chen J., Ding N., Li Z., Wang W. // *Progr. Aerosp. Sci.* 2016. V. 83. P. 37.
98. Wang K., Chen M., Lei G., Wang X. // *ACS Omega.* 2021. V. 6. P. 28477.
99. Eduok U., Faye O., Szpunar J. // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 111. P. 124.
100. Gouzman I., Grossman E., Verker R., Atar N., Bolker A., Eliaz N. // *ACS Appl. Adv. Mater.* 2019. V. 31. P. 1807738.
101. Lei X.F., Chen Y., Zhang H.P., Li X.J., Yao P., Zhang Q.Y. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013. V. 5. P. 10207.
102. Timothy K., Minton T. K., Schwartzentruber T.E., Xu C. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. V. 13. P. 51673.
103. Zhao Y., Zhao X., Shen Z., Zhang X. // *Mater. Today Commun.* 2021. V. 27. P. 102141.
104. Mu H., Wang X., Li Z., Xie Y., Gao Y., Liu H. // *Vacuum.* 2019. V. 165. P. 7.
105. Yang Z., Wang Q., Bai Y., Wang T. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 72971.
106. Zhang J., Ai L., Li X., Zhang X., Lu Y., Chen G., Fang X., Dai N., Tan R., Song W. // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 222. P. 384.
107. Lv M., Wang Q., Wang T., Liang Y. // *Compos. B.* 2015. V. 77. P. 215.
108. Tsai M.-H., Liu S.-J., Chiang P.-C. // *Thin Solid Films.* 2006. V. 515. P. 1126.
109. Cooper R., Upadhyaya H.P., Minton T.K., Berman M.R., Du X., George S.M. // *Thin Solid Films.* 2008. V. 516. P. 4036.
110. Andropova U.S., Tebeneva N.A., Serenko O.A., Tarasenkov A.N., Buzin M.I., Shaposhnikova V.V., Muzafarov A.M. // *Mater. Des.* 2018. V. 160. P. 1052.
111. Andropova U., Serenko O., Tebeneva N., Tarasenkov A., Buzin M., Afanasyev E., Sapozhnikov D., Bukalov S., Leites L., Aysin R., Polezhaev A., Naumkin A., Novikov L., Chernik V., Voronina E., Muzafarov A. // *Polym. Test.* 2020. V. 84. P. 106404.
112. Serenko O., Andropova U., Tebeneva N., Buzin M., Afanasyev E., Tarasenkov A., Bukalov S., Leites L., Aysin R., Novikov L., Chernik V., Voronina E., Muzafarov A. // *Materials.* 2020. V. 13. P. 3204.
113. Andropova U., Serenko O., Tebeneva N., Tarasenkov A., Askadskii A., Afanasyev E., Novikov L., Chernik V., Voronina E., Muzafarov A. // *Polym. Degrad. Stab.* 2021. V. 183. P. 109424.
114. Parshina M.S., Tarasenkov A.N., Aysin R.R., Tebeneva N.A., Buzin N.I., Afanasyev E.S., Serenko O.A., Muzafarov A.M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2021. e50918.
115. Misyurina K.V., Buzin M.I., Parshina M.S., Aysin R.R., Serenko O.A. // *INEOS OPEN.* 2022. V. 5. P. 46.
116. Belov N.A., Tarasenkov A.N., Tebeneva N.A., Vasilenko N.G., Shandryuk G.A., Yampolskii Y.P., Muzafarov A.M. // *Polymer Science B.* 2018. V. 60. № 3. P. 405.

УДК 541(14+64):547.244

## НОВЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСИЛОКСАНОВ И БИС- $\beta$ -ДИКЕТОНАТОВ БОРА

© 2023 г. Э. Е. Ким<sup>a</sup>, Т. М. Ильина<sup>a,b</sup>, Ю. Н. Кононевич<sup>a,\*</sup>, Д. С. Ионов<sup>c</sup>, Д. А. Ханин<sup>a</sup>, Г. Г. Никифорова<sup>a</sup>, А. М. Музафаров<sup>a,d</sup>

<sup>a</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

<sup>b</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

<sup>c</sup>Центр фотохимии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук  
119421 Москва, ул. Новаторов, 7а, Россия

<sup>d</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70, Россия

\*e-mail: kononevich.yuriy@gmail.com

Поступила в редакцию 13.03.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

Впервые получены сшитые полисилоксаны с комплексами бис-добензоилметаната бора, выполняющими функцию узлов сшивки полимерных сеток; изучены их физико-химические, механические, термические и флуоресцентные свойства. Показано, что исследуемые полимеры проявляют эластичные свойства, демонстрируют высокую термическую и термоокислительную стабильность, а также обладают интенсивной флуоресценцией в широком диапазоне длины волн (400–700 нм).

DOI: 10.31857/S2308114723700371, EDN: GCBIOS

### ВВЕДЕНИЕ

Материалы, обладающие люминесцентными свойствами, в последние два десятилетия представляются весьма перспективными объектами исследования в области полимерной химии и материаловедения, поскольку их используют в органической электронике, сенсорике, биомедицине и других сферах науки и техники [1–3]. Люминофорами здесь могут служить органические красители, квантовые точки, комплексы металлов и другие [4–7].

Одним из наиболее популярных классов органических флуорофоров в настоящее время являются различные бор-содержащие комплексы. Такие комплексы ввиду ценных фотофизических свойств широко применяют при разработке новых флуоресцентных материалов [8–10], наделенных уникальными оптическими [11, 12], механохромными [13–19], фотохромными [20, 21] и сенсорными характеристиками [22–26].

Среди обширного ряда известных флуоресцентных борных комплексов следует выделить ионные – бис- $\beta$ -дикетонаты бора [27, 28]. Открытые в середине XX века путем взаимодействия  $\beta$ -дикетонов с трихлоридом бора [29, 30], данные комплексы тем не менее еще недостаточно изуче-

ны и до сих пор вызывают интерес исследователей. В частности, это обусловлено тем, что бис- $\beta$ -дикетонаты бора обладают высоким коэффициентом экстинкции, флуоресценцией в широком диапазоне длины волн, а также многими другими характеристиками, имеющими большой потенциал для применения [31]. Так, бис- $\beta$ -дикетонаты бора на основе производных куркумина используют в качестве основных [32] или промежуточных соединений для получения биологически активных куркуминов [33, 34]. Мезоструктурированные тонкие пленки на основе диоксида кремния, модифицированные добензоилметаном, могут применяться в качестве селективного сенсора на  $\text{BCl}_3$  и  $\text{BF}_3$  в газообразном состоянии [35]. Бис- $\beta$ -дикетонаты бора с алифатическими заместителями у лиганда проявляют сильные термохромные свойства в диапазоне температуры от 25 до  $-196^\circ\text{C}$  [36]. Комплексы авобензона с бором обладают сольватохромной флуоресценцией в растворе, а в твердом состоянии – эмиссия комплексов меняет цвет в присутствии паров воды [37].

Известно, что силоксаны различного строения активно применяют как матрицы при получении новых люминесцентных материалов [6, 38–45],

это связано с их высокой термической стабильностью, гибкостью, эластичностью, низкой токсичностью, биосовместимостью и гидрофобностью. В предыдущих публикациях [46, 47] была продемонстрирована перспективность использования полисилоксанов, модифицированных  $\beta$ -дикетонатами бора или европия в качестве новых люминесцентных материалов, обладающих сенсорными свойствами.

В настоящей работе получены новые флуоресцентные материалы на основе полисилоксанов, сшитых за счет взаимодействия между фрагментами  $\beta$ -дикетонов, распределенных по полимерной цепи, и трихлоридом бора с образованием флуоресцентного комплекса, а также изучены их механические, термические и флуоресцентные свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы и методы*

Полисилоксаны **1a**, **1b** получали согласно методике [48]. Трихлорид бора (1 моль/л раствор в гексане) и дибензоилметан синтезировали из коммерческого источника (ABCR), комплекс бис-добензоилметаната бора **4** – по описанной ранее методике [31]. Все реагенты применяли без предварительной очистки. Растворители перед использованием очищали: тетрагидрофуран осушали и перегоняли над  $\text{CaH}_2$ , дихлорметан – над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записывали на спектрометре “Bruker Avance II” (400 МГц). Химические сдвиги приводили относительно сигнала хлороформа ( $\delta = 7.25$  м.д.).

ИК-спектры снимали на ИК-фурье-спектрометре “Shimadzu IRTecser-100”. Образцами служили таблетки KBr и тонкие пленки.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров осуществляли методом ГПХ с помощью хроматографа “Shimadzu Prominent System”, оснащенного детектором RID-20A, в толуоле (1 мл/мин). Колонку ГПХ “Phenogel  $10^5 \text{ \AA}$ ” откалибровали по полистирольным стандартам.

Термогравиметрический анализ выполняли на синхронном термоанализаторе “Shimadzu DTG-60H” с образцами массой  $\sim 10$  мг при скорости нагревания 10 град/мин на воздухе и в аргоне. Температуру, при которой обнаружили потерю массы 5%, считали температурой начала деструкции.

Дифференциальную сканирующую калориметрию выполняли с помощью DSC-3 “Mettler-Toledo” при скорости нагревания 10 град/мин в атмосфере аргона.

Механические свойства образцов определяли на разрывной машине “LLOYD Instruments LR5K Plus” со скоростью растяжения 100 мм/мин.

Эффективность образования сшитых сеток исследовали путем анализа гель-фракции образцов, высушенных до постоянной массы в вакуумной печи (1 мбар,  $T = 80^\circ\text{C}$ ). Далее несшитые олигомеры и прекурсоры извлекали из образцов путем экстракции тетрагидрофураном в аппарате Сокслета в течение 14 ч. После экстракции образцы сушили в вакуумной печи при тех же условиях до постоянной массы. Гель-фракцию образцов рассчитывали согласно следующему уравнению:

$$\text{Гель-фракция (\%)} = W_1/W_0 \times 100,$$

где  $W_0$  и  $W_1$  – масса высушенных образцов до и после экстракции соответственно.

Спектры поглощения записывали на спектрофотометре “Shimadzu UV-1900”, спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре “Shimadzu RF-6000”. Деаэрированный раствор 9,10-дифенилантрацена в циклогексане ( $\Phi_f = 0.9$ ) использовали как стандарт для определения квантового выхода флуоресценции.

Кинетику затухания флуоресценции изучали на времяразрешенном флуоресцентном спектрометре “Fluotime 300” (“Picoquant”). Лазер “LDH-D-C-375” служил в качестве источника возбуждения ( $\lambda_{\text{ex}} = 375$  нм). При измерении коротких времен жизни до 10 мкс прибор работал в режиме время-коррелированного счета фотонов (Time-Correlated Single Photon Counting – TCSPC), если больше 10 мкс, то прибор работал в режиме мультисканального масштабирования (Multi-Channel Scaling – MCS).

Для возбуждения можно использовать не только одиночные импульсы, но и “очередь”, частота следования импульсов при этом выбирается максимально возможной. Также можно задавать частоту повторения “очередей”, а регулируя количество импульсов в “очереди” – длительность вспышки света. Форма фронта такой вспышки будет определяться характеристиками одиночного импульса, ширина на полувысоте которого для рассматриваемой системы составит  $\sim 40$  пс.

Аппроксимацию полученных данных осуществляли в программе “Easytau2” (“Picoquant”) с использованием мультиэкспоненциальной модели.

### *Синтез соединений 3a, 3b*

К раствору полимера **1a** (408 мг, 0.34 ммоль) или **1b** (578 мг, 0.193 ммоль) в сухом ТГФ (10 мл) при комнатной температуре добавляли раствор  $\text{BCl}_3$  в гексане с концентрацией 1 моль/литр (175 мкл для **3a** и 96.7 мкл для **3b**). Реакционную смесь интенсивно перемешивали несколько се-

**Таблица 1.** Молекулярно-массовые характеристики соединений 1a, 1b

Соединение	<i>n</i>	<i>m</i>	$M_n \times 10^{-3}$	<i>D</i>
1a	12	43	52.8	3.6
1b	36	10	30.9	1.9

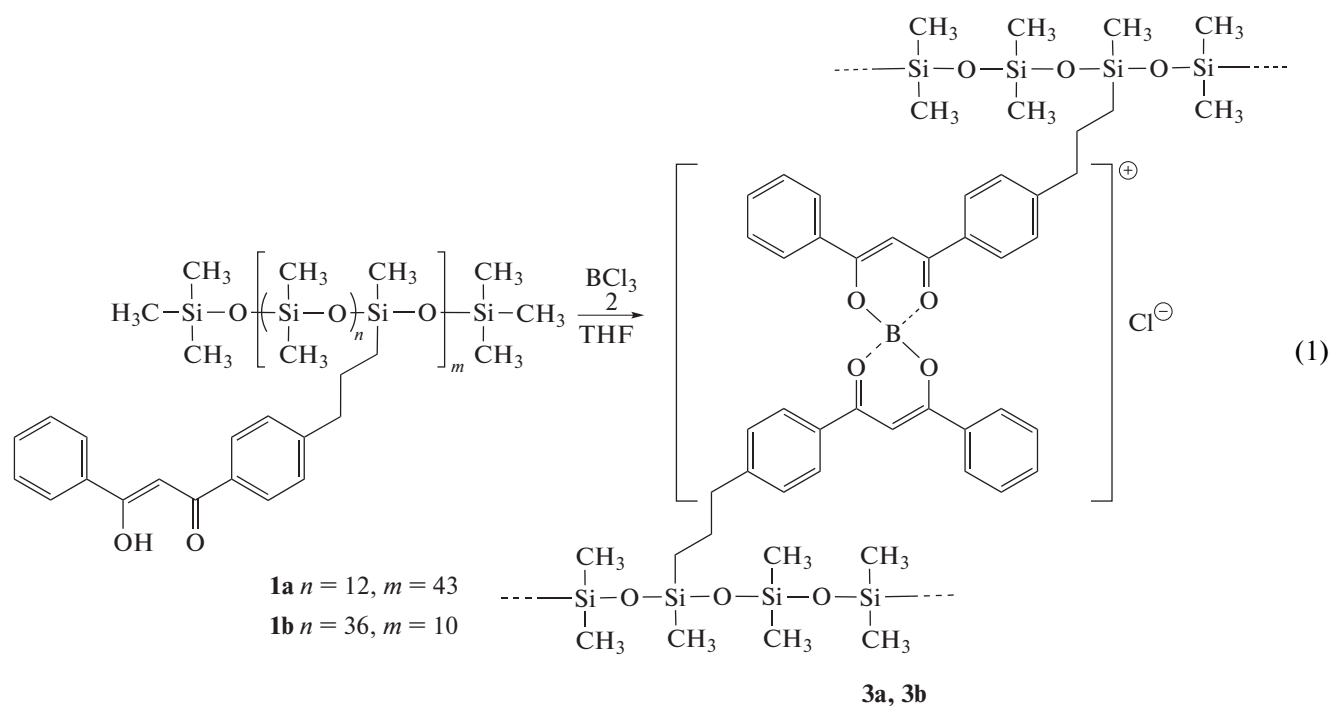
кунд, затем образовавшийся гель выливали на тефлоновую подложку в инертной атмосфере. После полного удаления растворителя и образования пленки образцы выдерживали в вакуумной печи (1 мбар,  $T = 80^\circ\text{C}$ ) в течение 8 ч. Сшитые полимеры имели вид светло-коричневой (3a) и свет-

ло-зеленой (3b) пленок: 3a – ИК-спектр ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2963, 2921, 2852, 1609, 1538, 1413, 1262, 1097, 1019, 864, 801, 688, 661; 3b – ИК-спектр ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2963, 2905, 1609, 1541, 1490, 1413, 1262, 1098, 1018, 862, 801, 689, 662.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез

Полидиметилсилоксаны, сшитые за счет образования боратных комплексов, были получены из полидиметилсилоксанов 1a и 1b, содержащих распределенные по цепи  $\beta$ -дикетонатные фрагменты:



Полимеры 1a, 1b синтезированы согласно методике, описанной ранее [48]. Для изучения влияния степени сшивки на свойства материалов были получены соединения с различным содержанием дибензоилметановых фрагментов в полимерной цепи. Молекулярно-массовые характеристики соединений 1a, 1b приведены в табл. 1, а кривые ГПХ – на рис. 1.

Сшитые полидиметилсилоксаны 3a, 3b были синтезированы реакцией трихлорида бора с  $\beta$ -дикетон-содержащими полимерами 1a, 1b в инертной атмосфере следующим образом. К раствору полимера 1a и 1b в ТГФ добавляли раствор трихлорида бора в гексане в инертной атмосфере. Образовавшийся после кратковременного перемешивания гель выливали на тефлоновую подложку и оставляли до полного испарения растворителей в инертной атмосфере, после чего образ-

цы сушили до постоянной массы. Таким образом, было получено две пленки 3a, 3b с различной степенью сшивки. Узлами сшивки в данных материалах являются комплексы  $[(\text{DBM})_2\text{B}]^+$  с анионом  $\text{Cl}^-$  в качестве противоиона. Фотографии пленок приведены на рис. 2.

В ИК-спектрах, приведенных на рис. 3, наблюдаются характеристические полосы, соответствующие колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$  у координированных  $\beta$ -дикетонных групп в области 1609–1414  $\text{cm}^{-1}$ . При значениях 1262 и 864  $\text{cm}^{-1}$  видны полосы, свойственные для колебаний связи  $\text{Si}-\text{C}$ . Интенсивные полосы в области 1098–1018 и 801  $\text{cm}^{-1}$  относятся к асимметричным и симметричным колебаниям связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  соответственно. Полосы в области 2963–2095  $\text{cm}^{-1}$  отвечают колебаниям связи  $\text{C}-\text{H}$ .

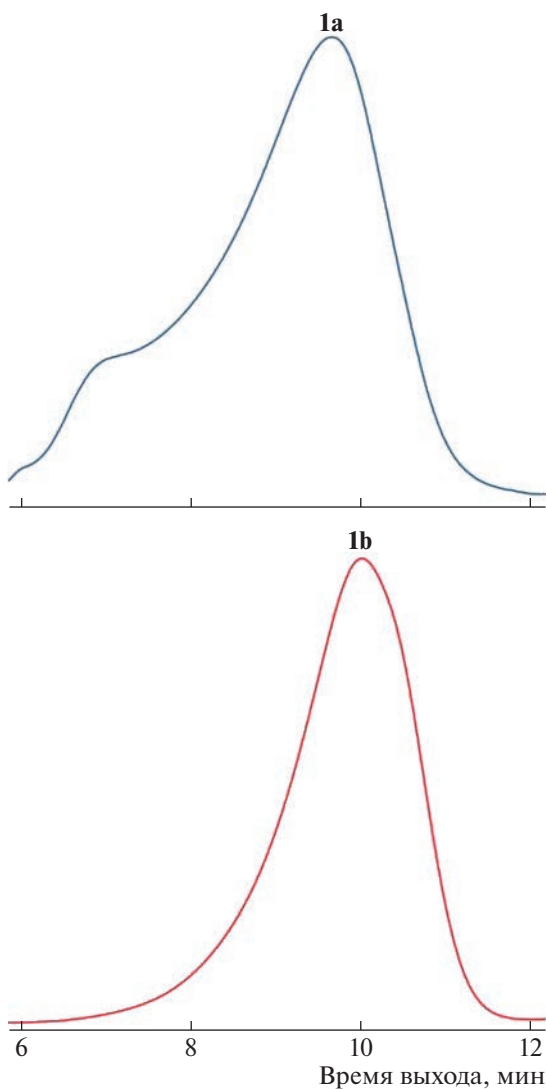


Рис. 1. Кривые ГПХ соединений 1a, 1b (“Phenogel 105 Å”).

Для определения эффективности образования сшитых структур выполнен анализ гель-фракции образцов. Анализ проводился в аппарате Сокслета путем экстракции образцов тетрагидрофураном. Гель-фракция полимеров 3a и 3b составила 59 и 8% соответственно, что свидетельствует о высокой степени сшивки в случае полидиметилсилоксана, содержащего большее количество привитых фрагментов β-дикетона.

*Механические свойства*

На рис. 4 показаны кривые напряжение–деформация, представленные в ходе одноосного растяжения образцов. Данные, полученные в результате анализа гель-фракции образцов, согласуются с механическими испытаниями: поли-

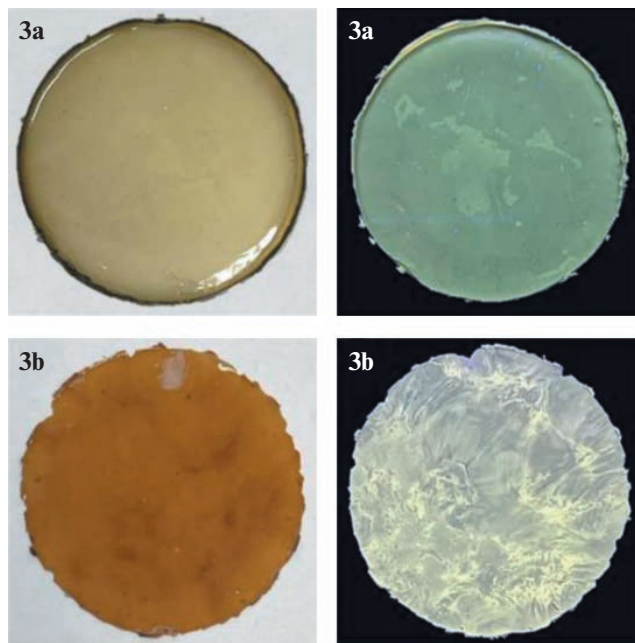


Рис. 2. Фотографии пленок 3a, 3b при видимом свете (слева) и при облучении ультрафиолетовым светом с длиной волны 365 нм (справа).

мер 3a, обладающий более густой пространственной сеткой, имеет лучшие механико-прочностные характеристики по сравнению с полимером 3b.

Предел прочности полимера 3a составил 0.33 МПа, а модуль Юнга – 0.44 МПа, это свидетельствует о большей прочности данного материала. Вместе с тем полимер 3b является более эластичным, поскольку обладает меньшим модулем и немного большей деформацией при разрыве – 140%. Данные по механическим свойствам соединений представлены в табл. 2.

*Термические свойства*

Термическая стабильность образцов была изучена методом ТГА в диапазоне температуры от 50 до 800°C на воздухе и в аргоне. Данные, приведенные на рис. 5a, 5б и в табл. 3, показывают, что полученные материалы обладают высокой термической и термоокислительной стабильностью, поскольку температура начала деструкции образцов лежит в диапазоне 300–400°C. Полимер 3b

Таблица 2. Механические свойства соединений 3a, 3b

Соединение	σ, МПа	ε, %	E, МПа
3a	0.33	120	0.44
3b	0.19	140	0.26



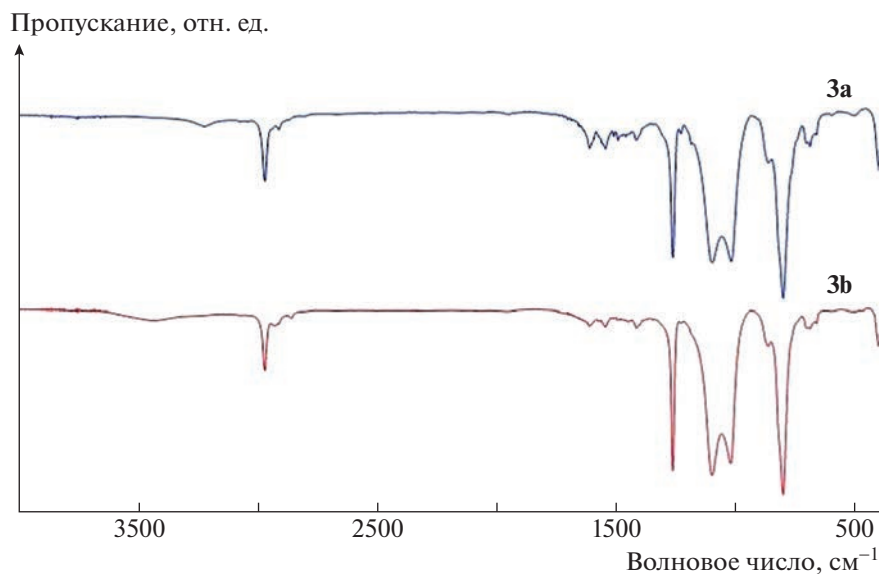


Рис. 3. ИК-спектры соединений 3а, 3б.

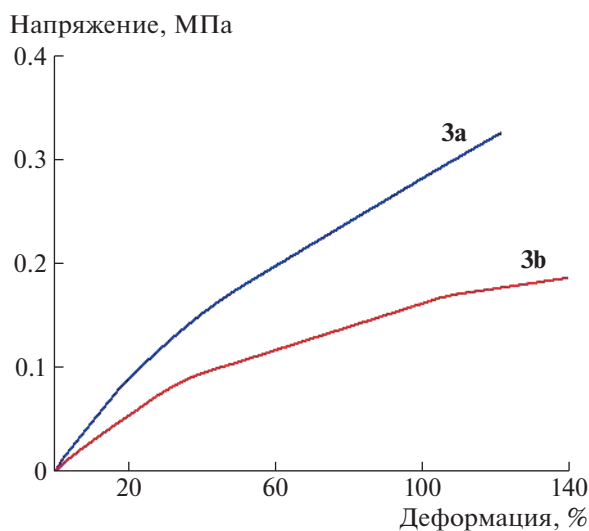


Рис. 4. Кривые напряжение–деформация для полимеров 3а, 3б.

является более стабильным по сравнению с полимером 3а, что, скорее всего, обусловлено меньшим содержанием боратных комплексов. Обращает на себя внимание низкий процент твердого остатка после термоокислительной деструкции образцов. Вероятно, содержащиеся в структуре комплексы бора могут катализировать разрыв силоксановых связей, приводя к большему количеству летучих компонентов во время анализа.

На кривых ДСК соединений 3а, 3б, приведенных на рис. 5в, в диапазоне температуры от  $-145$  до  $200^\circ\text{C}$  прослеживается только стеклование образцов при  $-112$  и  $-127^\circ\text{C}$  соответственно. Пони-

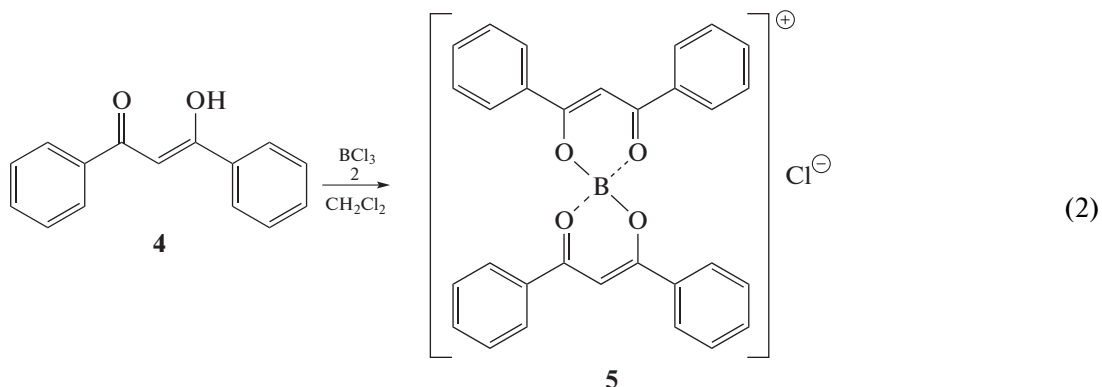
женная температура стеклования у соединения 3а может быть следствием структурирования образца, или высокого содержания комплексов. Введение комплекса  $(\text{DBM})_2\text{B}^+\text{Cl}^-$  в структуру полимера способствует подавлению способности к кристаллизации, характерной для полидиметилсилоксановых полимеров.

#### Оптические свойства

Оптические свойства полимеров 3а, 3б исследованы методами стационарной и времяразрешенной флуоресцентной спектроскопии. Для де-

тального изучения оптических свойств было получено модельное соединение **5** по описанной

ранее методике из дибензоилметана и трихлорида бора [31]:



Спектры поглощения и испускания соединения **5** представлены на рис. 6. Спектр поглощения соединения **5** в дихлорметане содержит три выраженные полосы с максимумом при 400 нм, молярный коэффициент экстинкции составляет

$62500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Спектр испускания соединения **5** в дихлорметане содержит две полосы: при 412 нм (максимум) и 433 нм, а также плечо при 463 нм. Квантовый выход флуоресценции комплекса составляет 80%, время жизни – 1.27 нс.

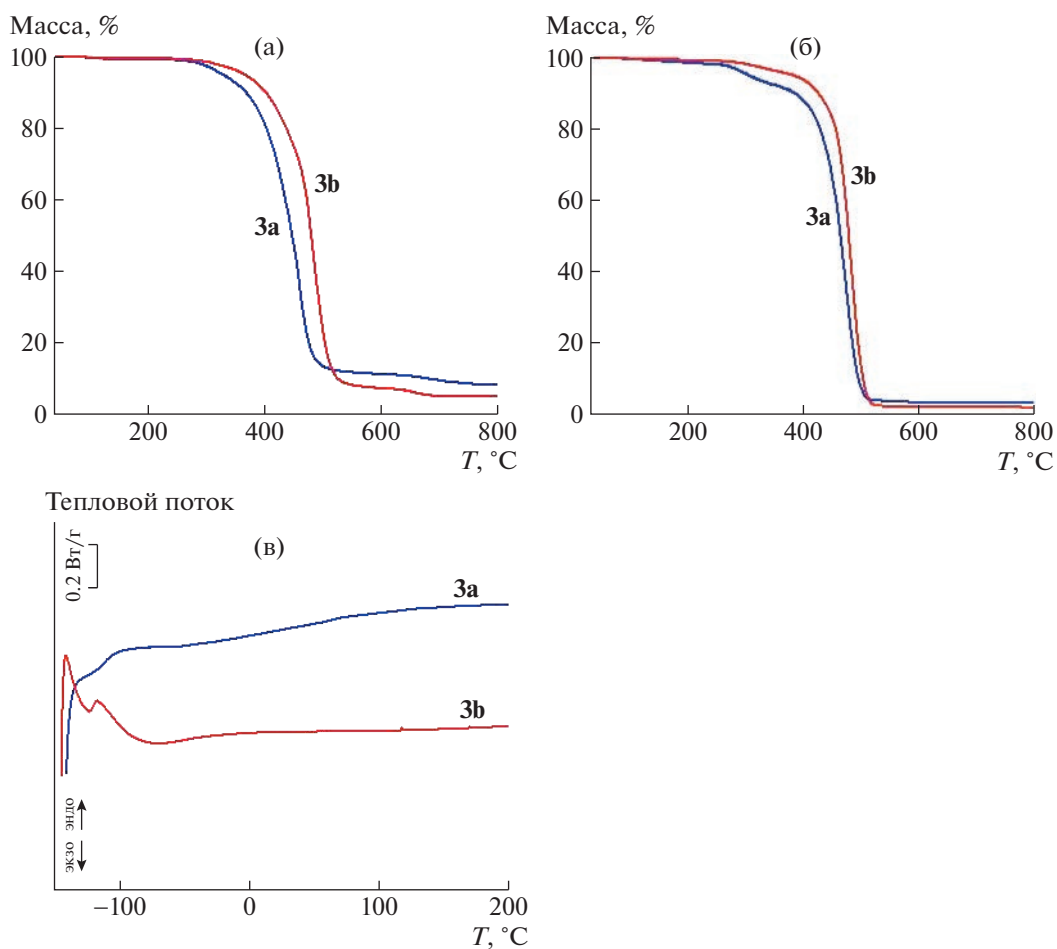


Рис. 5. Кривые ТГА полимеров **3a**, **3b** на воздухе (а) и в аргоне (б) и их кривые ДСК (в).

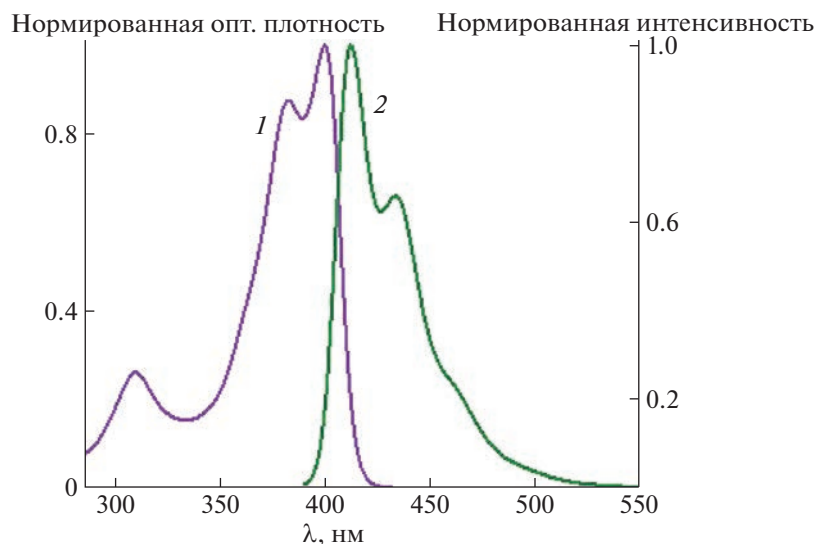


Рис. 6. Нормированные спектры поглощения (1) и испускания (2) соединения 5 в дихлорметане.

При рассмотрении на рис. 7а спектров флуоресценции полимеров 3а и 3б видно, что форма спектров меняется в зависимости от длины волны возбуждения флуоресценции. Так, в случае полимера 3а при возбуждении на 400 нм наблюдается широкая бесструктурная полоса флуоресценции в диапазоне 400–700 нм с максимумом при 530 нм, характерная для эмиссии эксимеров данных комплексов, образующихся из агрегатов в возбужденном состоянии. При возбуждении же полимера 3а на 370 нм в спектре флуоресценции дополнительно прослеживается плечо в области 430 нм, характерное для эмиссии мономерного комплекса. Более выраженную картину можно наблюдать в случае полимера 3б, содержащего меньшее количество боратных комплексов в своей структуре. В спектрах флуоресценции данного полимера при возбуждении на длине волн 370 и 400 нм видна значительная доля эмиссии мономера с максимумом ~420 нм. Спектры возбуждения флуоресценции полимеров 3а, 3б в конденсированном состоянии представлены на рис. 7б.

Таблица 3. Термические свойства соединений 3а, 3б

Соединение	$T_d^{5\%}$ , °C	Масса остатка, %	$T_g$ , °C
	на воздухе/в аргоне	на воздухе/в аргоне	
3а	328/365	8/5	-112
3б	304/381	4/2	-127

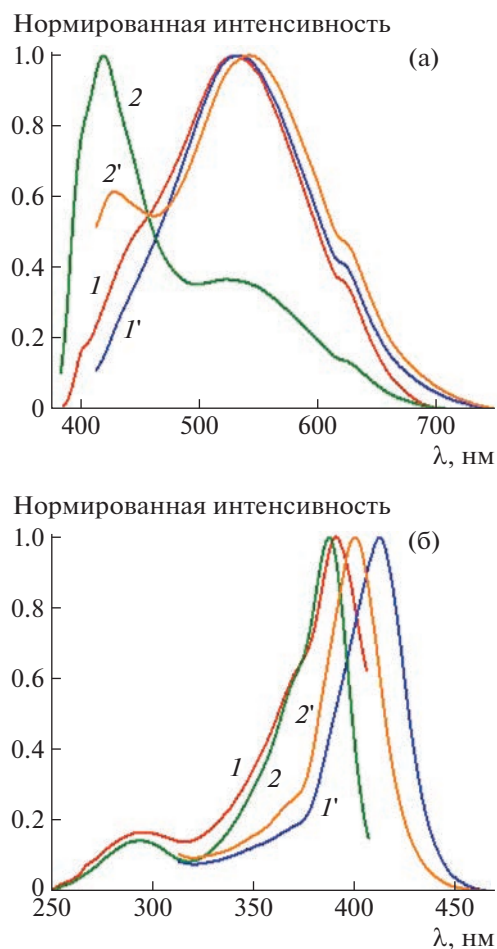
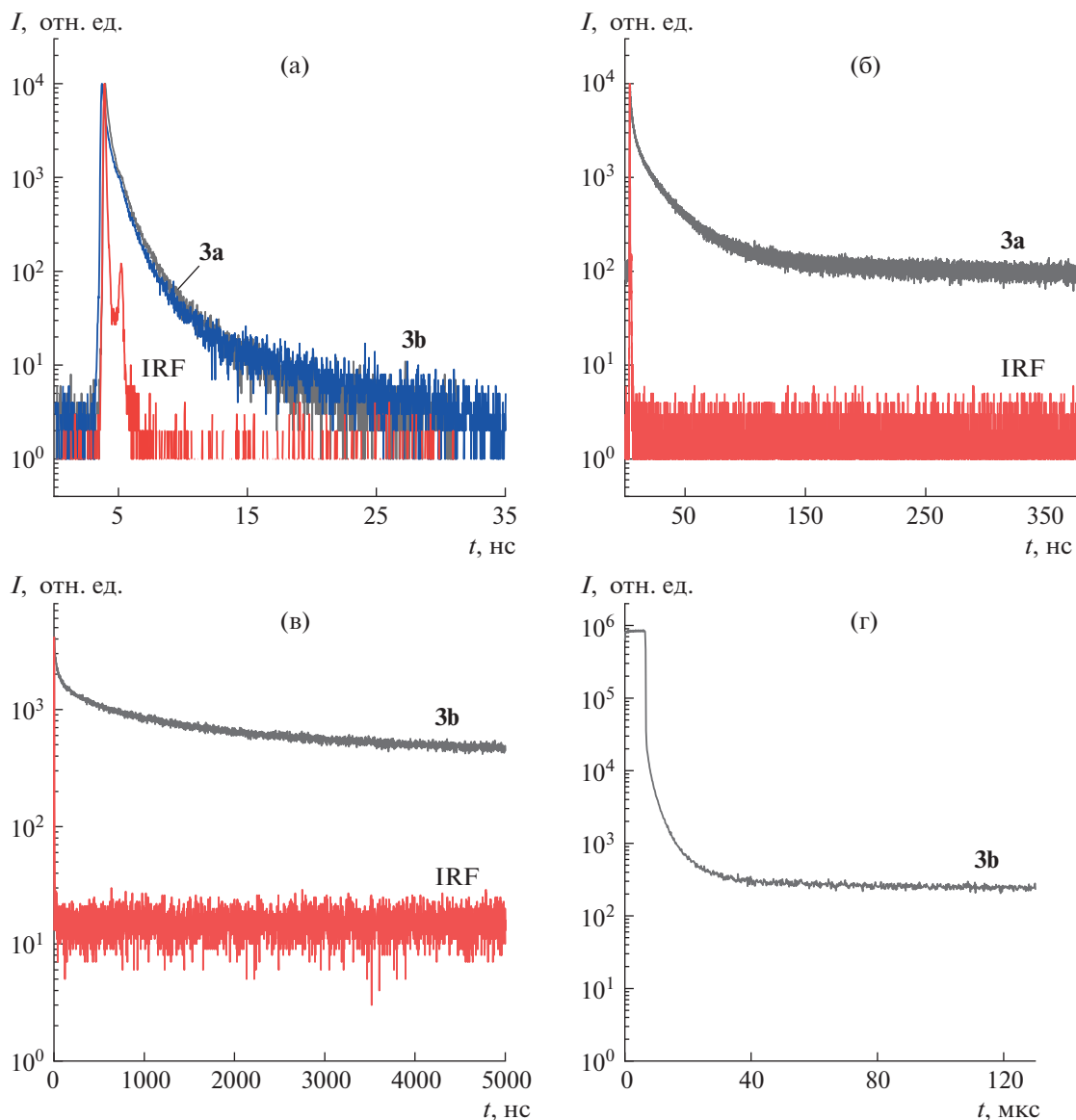


Рис. 7. Спектры флуоресценции (а) и возбуждения флуоресценции (б) полимеров 3а (1, 1') и 3б (2, 2') в конденсированном состоянии: а – при возбуждении светом с длиной волны 370 (1, 2) и 400 нм (1', 2'); б – при возбуждении на 420 (1, 2) и 600 нм (1', 2').



**Рис. 8.** Кинетические кривые затухания люминесценции (обозначены черным и красным цветом) для 3а и 3б на 433 нм (а), для 3а на 540 нм (б), для 3б на 540 нм (в), измеренные в режиме TCSPC, для 3б на 540 нм, снятые в режиме MCS при длительности вспышки 6 мкс (г). Длина волны возбуждения 375 нм. Аппаратные функции прибора, измеренные на 375 нм (IRF) в режиме TCSPC, обозначены красным цветом. (Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.)

Кинетика затухания люминесценции полимеров 3а, 3б в конденсированном состоянии, измеренная на длине волн 433 и 540 нм, представлена на рис. 8. Кинетика затухания люминесценции твердых образцов не моноэкспоненциальна. Результаты аппроксимации моделями, содержащими минимальное число экспоненциальных членов, для которых  $\chi^2$  лежит в диапазоне 0.8–1.3 [49] и видно равномерное распределение невязок и автокорреляционной функции, представлены в табл. 4. При уменьшении числа экспоненциальных членов в модели на единицу для кинетиче-

ских кривых, измеренных на 433 нм для 3а, 3б и на 540 нм для 3б, прослеживается увеличение  $\chi^2$  до 1.6. Для кинетической кривой, измеренной при 540 нм для 3а,  $\chi^2$  возрастает до 1.32, при этом характерны значительная неоднородность невязок и колебания автокорреляционной функции. На длине волны 433 нм кинетика находится в наносекундном диапазоне со средним временем жизни  $\sim 1$  нс для обоих образцов (рис. 8а). Показатели кинетики затухания люминесценции, измеренные на длине волны 540 нм, значительно удлиняются, среднее время жизни составляет

**Таблица 4.** Результаты аппроксимации кинетики затухания люминесценции полимеров 3а, 3б в конденсированном состоянии. Длина волны возбуждения 375 нм

Образец	Длина волны регистрации					
	433 нм			540 нм		
	$\tau$ , нс	$A$ , %	$\chi^2$	$\tau$ , нс	$A$ , %	$\chi^2$
3а	0.06	73.1	1.30	0.65	59	1.0
	0.33	20.0		3.60	25	
	1.15	6.5		20.30	15	
	4.27	0.4		84.0	1	
3б	0.92	71.8	1.34	21.0	57	1.1
	0.48	22.7		247.0	21	
	1.35	5.3		1546.0	22	
	7.63	0.2				

28 нс для образца 3а (рис. 8б) и 1370 нс для образца 3б (рис. 8в). Уменьшение среднего времени жизни при увеличении количества флуорофоров свидетельствует, по-видимому, о возрастании роли процессов гибели возбужденных состояний по мере увеличения степени агрегации. Можно предположить, что по мере увеличения размера агрегата, возрастает и расстояние, на которое возможна миграция энергии возбуждения, что приводит к возрастанию вероятности потери возбуждения на различных примесных ловушках. Альтернативным объяснением будет увеличение в агрегатах скорости интеркомбинационной конверсии [50]. Этот вопрос требует дальнейшего исследования.

При облучении полимера 3б интенсивность люминесценции выходит на стационарное значение за ~6 мкс, что связано с накоплением в образце долгоживущих, предположительно, триплетных состояний. При длительности вспышки возбуждающего света 6 мкс в образце 3б наблюдается люминесценция со средним временем жизни 4.6 мкс (рис. 8г). По аналогии с полидиметилсилоксанами, содержащими фрагменты дикетонатов дифторида бора, можно предположить, что наличие полосы флуоресценции с максимумом при 540 нм и временем жизни десятков наносекунд связано с агрегацией флуорофорных фрагментов и характерной для агрегатов эксимерной

флуоресценцией [46]. Появление длительной люминесценции с временами затухания в микросекундном диапазоне связано, скорее всего, с механизмом термически активируемой замедленной флуоресценции агрегатов, также характерной для агрегатов комплексов дикетонатов с бором [50–52].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые изучено образование сшитых полисилоксанов за счет реакции привитых  $\beta$ -дикетонных лигандов с трихлоридом бора с образованием флуоресцентного боратного комплекса  $[(DBM)_2B]^+Cl^-$ . Исследованы механические свойства полученных полимеров, которые продемонстрировали, что материалы проявляют эластичность ( $\epsilon = 120–140\%$ ), с невысоким напряжением разрыва: 0.33 МПа для полимера 3а и 0.19 МПа для 3б. Модули упругости соединений составили 0.44 МПа для 3а и 0.26 МПа для 3б. Установлено, что такие соединения обладают высокой термической и термоокислительной стабильностью, температурой стеклования  $-112^\circ C$  для полимера 3а и  $-127^\circ C$  для 3б и не способны к кристаллизации, характерной для полисилоксанов. Изучение оптических свойств показало, что полимеры 3а и 3б в конденсированном состоянии обладают интенсивной флуоресценцией в широком диапазоне длины волн (400–700 нм) с максимумом при 530 нм, это типично для эмиссии эксимеров борных комплексов, образующихся из агрегатов в возбужденном состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10152). Характеристика соединений с помощью методов ЯМР- и ИК-спектроскопии, ТГА и ДСК осуществлена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на оборудовании Центра изучения молекулярного состава Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (контракт № 075-03-2023-642). Измерение времени жизни люминесценции проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Структурная диагностика материалов” в рамках госзадания Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wei S., Li Z., Lu W., Liu H., Zhang J., Chen T., Tang B.Z. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2021. V. 60. № 16. P. 8608.
2. Ahumada G., Borkowska M. // *Polymers (Basel)*. 2022. V. 14. № 6. P. 1118.

3. *Cichosz S., Masek A., Zaborski M.* // Polym. Test. 2018. V. 67. P. 342.
4. *Calvino C., Guha A., Weder C., Schrettl S.* // Adv. Mater. 2018. V. 30. № 19. P. 1704603.
5. *Du X., Wang C., Wu G., Chen S.* // Angew. Chemie Int. Ed. 2021. V. 60. № 16. P. 8585.
6. *Birchall L., Foerster A., Rance G.A., Terry A., Wildman R.D., Tuck C.J.* // Sensors Actuators. A. 2022. V. 347. P. 113977.
7. *Alday J., Mazzeo A., Suarez S.* // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 510. P. 119696.
8. *Chen P.-Z., Niu L.-Y., Chen Y.-Z., Yang Q.-Z.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 350. P. 196.
9. *Tanaka K., Chujo Y.* // NPG Asia Mater. 2015. V. 7. № 11. P. e223.
10. *Loudet A., Burgess K.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 11. P. 4891.
11. *Frath D., Massue J., Ulrich G., Ziessel R.* // Angew. Chemie Int. Ed. 2014. V. 53. № 9. P. 2290.
12. *Li D., Zhang H., Wang Y.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 21. P. 8416.
13. *Yoshii R., Suenaga K., Tanaka K., Chujo Y.* // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. № 19. P. 7231.
14. *Sagawa T., Ito F., Sakai A., Ogata Y., Tanaka K., Ikeida H.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2016. V. 15. № 3. P. 420.
15. *Kononevich Y.N., Temnikov M.N., Korlyukov A.A., Volodin A.D., Dorovatovskii P.V., Sazhnikov V.A., Safonov A.A., Ionov D.S., Ivanov A.A., Surin N.M., Svidchenko E.A., Muzafarov A.M.* // Chempluschem. 2020. V. 85. № 6. P. 1111.
16. *Morris W.A., Kolpaczynska M., Fraser C.L.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 39. P. 22539.
17. *Louis M., Piñero García C., Brosseau A., Allain C., Métivier R.* // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. № 16. P. 4758.
18. *Zhang L., Ma L.-L., Wang X., Zhao X.-Y.* // J. Lumin. 2019. V. 214. № 2. P. 116560.
19. *Louis M., Sethy R., Kumar J., Katao S., Guillot R., Nakashima T., Allain C., Kawai T., Metivier R.* // Chem. Sci. Royal Soc. Chem. 2019. V. 10. № 3. P. 843.
20. *Poon C.-T., Lam W.H., Wong H.-L., Yam V.W.-W.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 40. P. 13992.
21. *Li Z., Wang D., Ramella D., Gao H., Cao H., Zhao Y., Miao Z., Yang Z., He W.* // Polym. Chem. Royal Soc. Chem. 2020. V. 11. № 17. P. 3046.
22. *Zhuang M., Joshi S., Sun H., Batabyal T., Fraser C.L., Kapur J.* // Sci. Rep. Nature Publ. Group UK. 2021. V. 11. № 1. P. 1076.
23. *Li Z., Pei Y., Hou S., Dai Y., Liu D., Zhu J., Zhu Y.-P., Liu X.* // Dye. Pigment. Elsevier Ltd. 2020. V. 179. № 4. P. 108419.
24. *Kononevich Y.N., Sazhnikov V.A., Belova A.S., Korlyukov A.A., Volodin A.D., Safonov A.A., Yurasik G.A., Ionov D.S., Muzafarov A.M.* // New J. Chem. 2019. V. 43. № 35. P. 13725.
25. *Ionov D., Yurasik G., Kononevich Y., Sazhnikov V., Muzafarov A., Alfimov M.* // Procedia Eng. 2016. V. 168. P. 341.
26. *Ionov D.S., Sazhnikov V.A., Yurasik G.A., Antonov A.V., Kononevich Y.N., Alfimov M.V.* // High Energy Chem. 2015. V. 49. № 3. P. 183.
27. *Brown N.M.D., Bladon P.* // J. Chem. Soc. A. 1969. № 526. P. 526.
28. *Reynolds G.A., Chen C.H.* // J. Heterocycl. Chem. 1985. V. 22. № 3. P. 657.
29. *Martin D.* // Chem. Rev. 1944. V. 34. № 3. P. 461.
30. *Gerrard W., Lappert M.F.* // Chem. Rev. 1958. V. 58. № 6. P. 1081.
31. *Barabás A., Isfan E., Roman M., Paraschiv M., Romaş E., Balaban A.T.* // Tetrahedron. 1968. V. 24. № 3. P. 1133.
32. *Sui Z., Salto R., Li J., Craik C., Ortiz de Montellano P.R.* // Bioorganic Med. Chem. 1993. V. 1. № 6. P. 415.
33. *Shao W.-Y., Cao Y.-N., Yu Z.-W., Pan W.-J., Qiu X., Bu X.-Z., An L.-K., Huang Z.-S., Gu L.-Q., Chan A.S.C.* // Tetrahedron Lett. 2006. V. 47. № 24. P. 4085.
34. *Shi L., Gao L., Cai S., Xiong Q., Ma Z.* // Eur. J. Med. Chem. 2021. V. 221. P. 113528.
35. *Banet P., Legagneux L., Hesemann P., Moreau J., Nicole L., Quach A., Sanchez C., Tranthi T.* // Sensors Actuators. B. 2008. V. 130. № 1. P. 1.
36. *Chen X., Zhang X., Zhang G.* // Chem. Commun. Royal Soc. Chem. 2015. V. 51. № 1. P. 161.
37. *Zhang X., Zhang G.* // Anal. Methods. 2012. V. 4. № 9. P. 2641.
38. *Liang Y., Xu L., Qu F., Tang K., Wang H., Yu W.W.* // Polym. Chem. 2019. V. 10. № 35. P. 4818.
39. *Touloukhonova I., Bjerke-Kroll B., West R.* // J. Organometal. Chem. 2003. V. 686. № 1–2. P. 101.
40. *Benniston A.C., Copley G., Harriman A., Ryan R.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 8. P. 2601.
41. *Kasprzyk W., Krzywda P., Bednarz S., Bogdał D.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 110. P. 90473.
42. *Chen J., Song L., Wu Y., Zhao B., Deng J.* // ACS Appl. Polym. Mater. 2022. V. 4. № 6. P. 4264.
43. *Pakhomov A.A., Kononevich Y.N., Stukalova M.V., Svidchenko E.A., Surin N.M., Cherkaev G.V., Shchegolikhina O.I., Martynov V.I., Muzafarov A.M.* // Tetrahedron Lett. 2016. V. 57. № 9. P. 979.
44. *Pakhomov A.A., Mironiuk V.B., Kononevich Y.N., Korlyukov A.A., Volodin A.D., Pryakhina T.A., Martynov V.I., Muzafarov A.M.* // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. № 4. P. 363.
45. *Pakhomov A.A., Kim E.E., Kononevich Y.N., Ionov D.S., Maksimova M.A., Khalchenia V.B., Maksimov E.G., Anisimov A.A., Shchegolikhina O.I., Martynov V.I., Muzafarov A.M.* // Dye. Pigment. 2022. V. 203. P. 110371.

46. *Belova A.S., Khechyan A.G., Il'ina T.M., Kononevich Y.N., Ionov D.S., Sazhnikov V.A., Khanin D.A., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Muzafarov A.M.* // *Polymers (Basel)*. 2022. V. 14. № 23. P. 5075.
47. *Kim E.E., Kononevich Y.N., Dyuzhikova Y.S., Ionov D.S., Khanin D.A., Nikiforova G.G., Shchegolikhina O.I., Vasil'ev V.G., Muzafarov A.M.* // *Polymers (Basel)*. 2022. V. 14. № 13. P. 2554.
48. *Kim E.E., Kononevich Yu.N., Anisimov A.A., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Korlyukov A.A., Ionov D.S., Khanin D.A., Shtykova E.V., Volkov V.V., Muzafarov A.M.* // *React. Funct. Polym.* 2021. V. 164. P. 104896.
49. *Eaton D.F.* // *Pure Appl. Chem.* 1990. V. 62. № 8. P. 1631.
50. *Sun X., Wang X., Li X., Ge J., Zhang Q., Jiang J., Zhang G.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2015. V. 36. № 3. P. 298.
51. *Fedorenko E.V., Behra M.K., Kanwishera N.* // *J. Fluoresc.* 2016. V. 26. № 5. P. 1839.
52. *Khrebtov A.A., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G.* // *Polymer (Guildf)*. 2022. V. 256. P. 125255.