

# **СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**

## **XV АНДРИАНОВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. СИНТЕЗ. СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ.»**

### **ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ ДЛЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ «БЕСХЛОРИНАЯ ХИМИЯ СИЛИКОНОВ»**

РОССИЙСКИЙ НАУЧНЫЙ ФОНД  
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ РАН  
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ  
ОБЩЕСТВЕННАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ «АКАДЕМИЯ СИЛИКОНОВ»  
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИМ. Н.С.  
ЕНИКОЛОПОВА РАН  
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н.НЕСМЕЯНОВА  
РАН

**31 октября – 02 ноября 2022 г.**

**Москва**

**Председатель конференции** — академик РАН Музафаров А.М.

#### **ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**

акад. РАН Егоров М.П.  
акад. РАН Анаников В.П.  
акад. РАН Ерёменко И.Л.  
акад. РАН Кукушкин В.Ю.  
акад. РАН Овчаренко В.И.  
акад. РАН Синяшин О.Г.  
акад. РАН Кучин А.В.  
чл.-корр. РАН Чвалун С.Н.  
чл.-корр. РАН Пономаренко С.А.  
чл.-корр. РАН Трифонов А.А.  
чл.-корр. РАН Максимов А.Л.  
д.ф.-м.н., проф. РАН Галлямов М.О.  
д.ф.-м.н., проф. РАН Крамаренко Е.Ю.  
д.х.н. Серенко О.А.  
к.ф.-м.н. Быстрова А.В.  
(ученый секретарь)  
к.х.н. Татаринова Е.А.

#### **ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ**

чл.-корр. РАН Чвалун С.Н.  
д.х.н. Агина Е.В.  
д.х.н. Бермешев М.В.  
д.х.н. Лахтин В.Г.  
к.х.н. Василенко Н.Г.  
к.х.н. Калинина А.А.  
к.х.н. Щеголихина О.И.

#### **РАБОЧАЯ ГРУППА**

к.х.н. Анисимов А.А.  
к.х.н. Калинина А.А.  
к.х.н. Темников М.Н.  
Болдырев К.Л.  
Хмельницкая А.Г.

Конференция проводится при поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-30030)

# **Пленарные доклады**

## Современное состояние химии силиконов в РФ

*А.М. Музафаров*

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН  
aziz@ispm.ru

Современное состояние химии силиконов в РФ характеризуется серьезными противоречиями между положением дел в производстве силиконов, уровнем их потребления и состоянием научных исследований в этой области. Если учесть, что в стране утрачены последние мощности производства мономеров, то промышленное производство силиконов в целом находится на низшей ступени развития. В то же время уровень потребления силиконов, а также производство готовых форм находится на стабильно высоком уровне и имеет определенную тенденцию к росту. Т.е. рынок силиконовой продукции находится в шатком равновесии и находится в полной зависимости от импортных поставок. Ситуация усложняется тем, что поставщики сырья все в большей степени стремятся торговать готовыми формами, значительно ослабляя сырьевую базу для продукции высоких переделов, еще существующей в России.

При таком положении дел фундаментальные и прикладные исследования, которые начиная с середины прошлого столетия и до наших дней всегда сохранялось на высоком уровне, также вступают в полосу турбулентности. Исторические примеры показывают, что даже самая высокоразвитая наука стагнирует без собственной промышленной базы. Примеры развития химии силиконов в ЧССР, а теперь и в Польше однозначно свидетельствуют, что без промышленной основы наука нежизнеспособна. И наоборот, там, где возникает промышленное производство, интерес к научным исследованиям неуклонно растет, примеры Южной Кореи и особенно Китая подтверждают это правило.

В докладе будут представлены примеры новых оригинальных научных достижений, опирающихся на огромное наследие Андриановской школы, которые позволяют не просто восстановить производство силиконов, ибо восстановление в рамках сегодняшнего уровня заведомо ведет к отставанию, но воссоздать его на новых научных основах, благо такие основы созданы и находятся на позитивной растущей ветви развития.

## **Использование кремнийорганических соединений для создания катализаторов: от гибридных материалов к иммобилизации металлокомплексов и наночастиц металлов**

*А.Л.Максимов*

Институт нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева РАН  
Москва, Ленинский проспект 29  
e-mail: [max@ips.ac.ru](mailto:max@ips.ac.ru)

Создание как традиционных, так и новых гетерогенных катализаторов неразрывно связано с химией кремния: многие носители для катализаторов и такие распространенные в промышленном катализе материалы как цеолиты содержат в своей структуре в качестве основного тетраэдрический фрагмент  $\text{SiO}_4$ . Синтез таких материалов как правило включает гидролиз органических (тетраалкоксисиланы), или реакцию неорганических источников (силикаты, наноразмерный оксид кремния) с соединениям других металлов с образованием как инертных носителей с упорядоченной структурой или систем, содержащих в кристаллической решетке атом другого элемента. Последний, находясь в окружении O-Si фрагментов как правило определяет каталитическую активность таких систем. Использование в синтезе и модификации таких материалов соединений, содержащих связь Si-C открывает широкие возможности по модификации свойств получаемых катализаторов и носителей, как за счет введения в них новых активных центров или формирования специфической регулярной структуры.

В докладе будет рассмотрено несколько подходов, которые могут быть использованы для создания новых катализаторов различных реакций с применением такого подхода:

1. Постсинтетическая модификация цеолитов и молекулярных сит и синтез иерархических цеолитсодержащих материалов с использованием алкоксиланов различного строения

2. Синтез гибридных материалов с иммобилизованными на поверхности активными в органокатализе группами и металлокомплексами. Получение иммобилизованных наночастиц металлов за счет взаимодействия с введенными с использованием кремнийорганических соединений стабилизирующими группами

3. Золь-гель синтез гибридных материалов, в том числе с регулярной структуры, содержащих органические фрагменты или металлокомплексы в «стенках» синтезированных материалов

Будут приведены примеры синтеза катализаторов различных процессов, в том числе селективного гидрирования, окисления, гидроформилирования и др.

## Новые подходы к синтезу кремнийсодержащих карбоциклических мономеров: селективное гидросилилирование и дисилилирование циклоалкенов

М.А. Гусева,<sup>1</sup> Д.А. Алентьев,<sup>1</sup> К.В. Зайцев,<sup>1,2</sup> М.В. Бермешев,<sup>1</sup> Е.Ш. Финкельштейн<sup>1</sup>

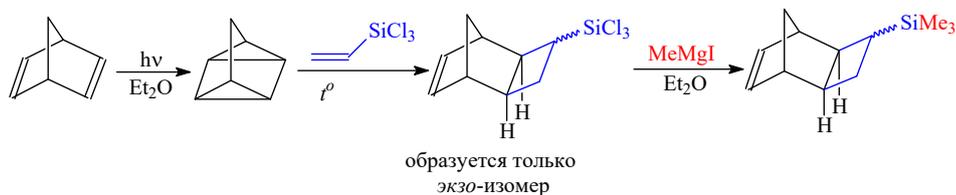
<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

<sup>2</sup>Московский Государственный Университет, Химический факультет

\*e-mail: [bmv@ips.ac.ru](mailto:bmv@ips.ac.ru)

Перспективными материалами для ряда современных высокотехнологичных областей, таких как опто- и микроэлектроника, мембранное разделение, являются полимеры с кремний- и германийорганическими группами в боковых заместителях. Такие полимеры, как правило, обладают уникальной комбинацией основных эксплуатационных характеристик с высокой термической и химической стабильностью, низким влагопоглощением. Варьирование природы кремний- и германийорганического заместителя позволяет более тонко регулировать свойства синтезируемых полимеров и, таким образом, получать полимеры с заданными параметрами. Однако доступность полимеров такого типа является ключевой проблемой. Так, например, «краеугольный камень» в получении таких полимеров – трудоёмкий и затратный синтез соответствующих мономеров с использованием металлоорганических реагентов и органохлорсиланов. Создание и развитие простых подходов к кремний- и германийсодержащим мономерам сделают соответствующие полимеры более доступными и привлекательными как для фундаментальных исследований, например, изучения взаимосвязей «структура – свойства», так и для практических применений в различных областях.

Ранее опубликованный подход к *экзо*-производным норборнена:



Одностадийный подход к синтезу *экзо*-производных норборнена:

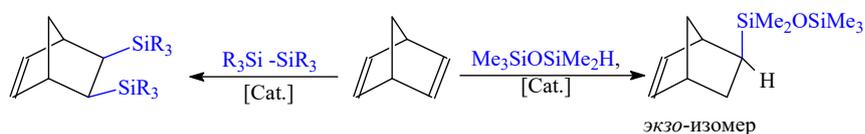


Рис. 1. Подходы к синтезу *экзо*-производных норборнена.

В докладе планируется рассмотреть одностадийные методы синтеза высокоактивных элементоорганических карбоциклических мономеров из коммерчески доступных исходных соединений на примере модельной реакции гидросилилирования/гидрогермирования норборнадиена-2,5 и малоисследованную в химии элементоорганических соединений реакцию каталитического бис-силилирования/бис-гермирования норборнадиена-2,5. Кроме того, в докладе будут представлены результаты по получению и изучению свойств полимеров на основе продуктов этих реакций.

## **Sticky architecture: Encoding pressure sensitive adhesion in polymer networks**

*S.S. Sheiko*

University of North Carolina at Chapel Hill

\*e-mail: [sergei@email.unc.edu](mailto:sergei@email.unc.edu)

The diverse viscoelastic behavior of pressure sensitive adhesives (PSAs) enables their ubiquitous use in devices from office supplies to biomedical devices. Current approaches to meet these wide-ranging viscoelastic properties rely on exploratory mixing of polymers and loose additives, such as tackifiers and plasticizers. This approach results in adhesives prone to property variation over time and imprecision due to chemical migration. We have developed an alternative, additive-free PSA design platform empowering topological control over adhesive performance without altering chemical composition. By leveraging brush polymer architecture, we can concurrently regulate elastic (softness and firmness) and viscoelastic (characteristic relaxation times) properties, which allows encoding work of adhesion within five orders of magnitude. This platform bridges the gap between nanoscale molecular structure and macroscale adhesion through relaxation dynamics as a pivotal step toward universal design of both UV-cured and hot-melt PSAs.

## Самоорганизующиеся ограничения роста кристаллов и их роль в синтезе оксидных наноматериалов методами «мягкой химии»

*В.В. Гусаров<sup>1\*</sup>, О.В. Альмяшева<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Физико-технический институт им А.Ф. Иоффе РАН

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

\*e-mail: [gusarov@mail.ioffe.ru](mailto:gusarov@mail.ioffe.ru)

На примере синтеза оксидных наночастиц различного состава и строения приводится физико-химическая классификация ограничений роста частиц. Особое внимание уделено самоорганизации таких ограничений в процессе фазообразования. Основными классификационными факторами выступают 1) выравнивание движущих сил для массопереноса между формирующимися частицами, 2) уменьшение движущей силы для массопереноса при увеличении размеров частиц (на примере формирования кристаллических наносвитков), 3) образование метастабильных кластеров при синтезе частиц объёмных фаз, 4) генетическое подобие структуры предзародышевых кластеров и формирующихся частиц новой фазы, 5) самоорганизация в процессе синтеза барьеров для переноса вещества<sup>1</sup>.

На примере процессов формирования наночастиц ряда простых оксидов анализируются причины стабилизации вещества в неравновесной для объёмной фазы структурной форме<sup>2</sup>. Анализируется роль строения предзародышевых кластеров, ограничений процессов массопереноса, безбарьерного зародышеобразования и размеров критических зародышей на механизм формирования нанокристаллов, их структуру и характер распределения частиц по размерам при фазообразовании в условиях методов «мягкой химии». Рассмотрен механизм зародышеобразования путём агрегации метастабильных кристаллических кластеров в подвижных средах с аккомодационной перестройкой их внутри агрегата<sup>3</sup>.

Проанализированы возможности самоорганизации ограничений роста оксидных частиц на различных этапах процессов их синтеза методами «мягкой химии». Рассмотрена возможность формирования оксидных наночастиц переменного состава в виде структур «кристаллическое ядро – аморфная оболочка» при дегидратации гидроксидов переменного состава со слоистым строением. Показано, что образование структур «ядро – оболочка» может быть следствием изменения пределов смесимости компонентов при переходе от квазидвумерных структур переменного состава к трёхмерным с перераспределением компонентов между объёмной фазой и квазидвумерной неавтономной фазой. Оболочка является барьером для роста частиц.

Проанализированы ограничения классической термодинамики при анализе формирования наночастиц и, в том числе, кристаллических наносвитков<sup>4</sup>. На примере синтеза наночастиц ортоферрита висмута показана решающая роль неавтономных поверхностных состояний в формировании магнитных свойств материалов<sup>5</sup>.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-13-00260).*

<sup>1</sup> Almjasheva O.V., et al. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2022, **13**(2), 164-180.

<sup>2</sup> Наноматериалы: свойства и перспективные приложения / Коллектив авторов, отв. редактор А.Б. Ярославцев. – М.: Научный мир, 2014. – 456 с.

<sup>3</sup> Almjasheva O.V., Gusarov V.V. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2014, **5**(3), 405-417.

<sup>4</sup> Almjasheva O.V., et al. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2022, **10**(4), 428-437.

<sup>5</sup> Lomanova N.A., et al. *Ferroelectrics*. 2020, **56**(1-9), 240-250.

## **Бионаноконпозиты: формирование методом золь-гель химии на темплатах из биополимеров**

*Ю. А. Щипунов\**

Институт химии, ДВО РАН

\*e-mail: [YAS@ich.dvo.ru](mailto:YAS@ich.dvo.ru)

К бионаноконпозитам относят конпозитные материалы, составленные из биополимеров и неорганических наночастиц. Золь-гель метод является одним из основных для их получения. Однако при использовании традиционного прекурсора – тетраэтоксисилана – возникают существенные ограничения, обусловленные добавлением кислоты или щелочи, органического растворителя и нагревом. Это приводит к денатурации белков, осаждению полисахаридов или окислению полифенолов.

В докладе рассматриваются результаты по формированию бионаноконпозитов с прекурсором, в котором остатки спирта заменены на этиленгликоль. Этиленгликоль совместим как с белками, так и полисахаридами. В его присутствии они не денатурируют и не выпадают в осадок. Установлено, что биополимеры ускоряют реакцию гидролиза, включая нейтральные растворы. Это позволило проводить золь-гель процесс с высокой скоростью во всем диапазоне рН.

Биополимеры в золь-гель синтезе выступают в качестве темплата, определяя структуру формирующегося силиката (частично обезвоженных поликремниевых кислот или silica). В докладе рассматриваются особенности процессов, структура, свойства и функциональные характеристики получаемых бионаноконпозитов. Они синтезируются в водных растворах без добавления органических растворителей, кислот/щелочей при нормальных условиях, что позволяет отнести их получение к методам зеленой химии.

Показано, что полисахариды, выступая в роли темплата, регулируют пористость материалов. Они также приносят различные функциональные группы и придают биологическую активность. Формирующийся силикат обуславливает сшивку макромолекул, что приводит к гелеобразованию в случае полисахаридов, которые не обладают способностью образовывать гидрогели. Нанесение покрытия из силиката используется также для регулирования гидрофильности/гидрофобности и усиления механической прочности полисахаридных структур.

Белки, конформация которых зависит от рН раствора, позволяют управлять структурой бионаноконпозитов в широких пределах простым подкислением/подщелачиванием. Имобилизация ферментов в оптимальных для них условиях, а не диктуемых золь-гель процессом, привела к созданию биокатализаторов, которые не удавалось получить другими способами.

В последнее время в качестве темплата и функционального компонента стали использовать танины, относящиеся к полифенолам. В докладе приводятся данные по оптически прозрачным материалам с каталитическими свойствами, обусловленными включением наночастиц золота и серебра.

*Часть работы выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-13-00337).*

## Фазовое многообразие в упаковке мягких сфер

*А.В. Бакиров<sup>1,2\*</sup>, С.Н. Чвалун<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

\*e-mail: [bakirov.artem@gmail.com](mailto:bakirov.artem@gmail.com)

В докладе рассмотрен общий подход к формированию упорядоченных структур из аморфного неупорядоченного состояния. Переходя от задачи равномерного разбиения пространства на равные многоугольники Вороного, проблемы Quantizer к простейшим примерам решения задачи Кельвина становится ясно, что проблема упаковки «мягких» сфер имеет длинную историю и фундаментальную подоплеку. Далее описано разнообразие фаз Франка-Каспера и на различных примерах показано существование таких фаз не только в области материаловедения сплавов, но и в области «гигантских» молекул, таких как блок-сополимеры, полиолигосилсисквеоксаны (POSS) и дендримеры, а также самоорганизованные мицеллы различной природы. Рассмотрены различные подходы к математическому моделированию блок-сополимеров и дендримеров различных генераций, приводящие к появлению фаз Франка-Каспера, и их структурный и энергетический анализ.

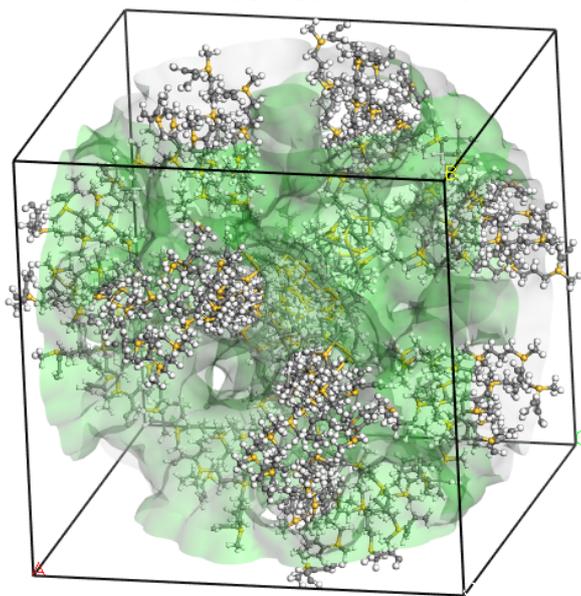


Рис. 1. Упаковка карбосилановых дендримеров в ВСС фазу.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-73-20236).*

## Олиго- и полисилоксаны с концевыми и распределенными функциональными группами для создания новых материалов

*Дроздов Ф.В.<sup>1,2\*</sup>, Рыжков А.И.<sup>1,2</sup>, Шкинев П.Д.<sup>1,2</sup>, Тарасенков А.Н.<sup>1</sup>, Миленин С.А.<sup>1</sup>, Ардабьевская С.Н.<sup>1</sup>, Безлепкина С.А.<sup>1</sup>, Черкаев Г.В.<sup>1</sup>, Музафаров А.М.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН)

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)

\*e-mail: drozdov@ispm.ru

Благодаря своим уникальным свойствам, таким как широкий диапазон рабочих температур, химическая и термическая стабильность, биосовместимость и биоинертность, высокая газопроницаемость, полисилоксаны используются для производства различных материалов: силиконовых каучуков, термостойких смазок, пеногасителей, для производства косметических средств, в фармакологии и медицине. Однако за последние десятилетия получено большое количество полисилоксанов, модифицированных как по концевым группам, так и по цепи, что значительно расширило их применение в качестве поверхностно-активных веществ, биоразлагаемых блок-сополимеров, сополимеров с низкой поверхностной энергией и нелинейными оптическими свойствами.

В данном сообщении представлены достижения нашей научной группы за последние годы в области функциональных полиорганосилоксанов для использования в различных областях (Рис. 1)<sup>1-5</sup>. Будут показаны новые подходы к синтезу и функционализации силоксановых полимеров и возможность использования природных соединений.

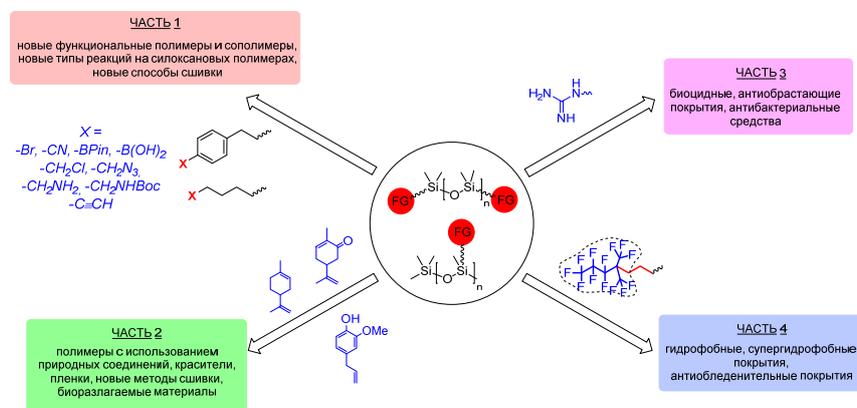


Рис. 1. Способы функционализации полидиметилсилоксанов с концевыми и распределенными группами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №22-13-00459).

<sup>1</sup> F.V. Drozdov, G.V. Cherkaev, M.I. Buzin, A.M. Muzafarov. *J. Organomet. Chem.*, 2018, **871**, 135-139

<sup>2</sup> F.V. Drozdov, G.V. Cherkaev, A.M. Muzafarov. *J. Organomet. Chem.*, 2019, **880**, 293-299.

<sup>3</sup> F.V. Drozdov, A.N. Tarasenkov, G.V. Cherkaev, N.V. Demchenko, M.I. Buzin, L.A. Leites, A.M. Muzafarov. *Polym. Int.*, **2019**, 68, 2017-2023

<sup>4</sup> F.V. Drozdov, A.N. Tarasenkov, M.S. Parshina, G.V. Cherkaev, M.I. Buzin, A.M. Muzafarov. *ChemistrySelect*, 2020, **5**, 11534–11539.

<sup>5</sup> A.I. Ryzhkov, F.V. Drozdov, G.V. Cherkaev, M.I. Buzin, E.A. Svidchenko, A.M. Muzafarov. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2022, e52340.

## Реакция азид-алкинового циклоприсоединения для синтеза и модификации кремнийорганических полимеров

*Миленин С. А.<sup>1</sup>, Баканов К. К., Безлепкина К. А., Ардабьевская С.Н., Клокова К. С., Черкаев Г.В., Мигулин Д. А., Дроздов Ф. В., Музафаров А. М.*

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
\*e-mail: [cephe@mail.ru](mailto:cephe@mail.ru)

Развитие химии и других естественных наук в 20 веке привело к их глубокому взаимопроникновению и мощному междисциплинарному взаимодействию. Одним из ярких примеров такого развития является появление в начале 21 века так называемых реакций «клик» химии. Такие реакции проходят без образования побочных продуктов за короткий отрезок времени, толерантны к функциональным органическим группам и позволяют в простых условиях, как правило не требующих высокой температуры, давления и т.п, объединять органические и органо-неорганические фрагменты молекул с минимальным количеством стадий и с выдающимися выходами реакций.

В свою очередь, все большее значение в промышленности и академических исследованиях в 21 веке получают органо-неорганические молекулы на основе кремния.

Очевидно, что процессы на основе «клик» реакций не могли обойти стороной химию элементоорганических соединений, и, в частности, процессы создания кремнийорганических мономеров, полимеров и гибридных материалов на их основе.

В нашей работе мы попытались развить методы функционализации кремнийорганических молекул различного строения с использованием одной из наиболее удобной реакции «клик» химии – азид-алкинового циклоприсоединения. Мы считаем, что такой процесс может существенно упростить и удешевить создание важных промышленных кремнийорганических молекул и полимеров, а также позволит создавать новые перспективные соединения, материалы, в том числе гибридные, для различных отраслей промышленности и высокотехнологичных применений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-20183.*

## **О роли кремнийорганических добавок в получении и свойствах пряжильных растворов ПАН и композитных волокон-прекурсоров углеродных волокон**

*В.Г.Куличихин\*, Л.А.Варфоломеева, И.Ю.Скворцов*

Институт нефтехимического синтеза РАН

\*e-mail: [klch@ips.ac.ru](mailto:klch@ips.ac.ru)

С целью функционализации текстильных волокон на основе полиакрилонитрила (ПАН), а также реализации возможности получения углерод-карбидокремниевых волокон, рассмотрены пути введения кремнийорганических компонентов в пряжильные растворы ПАН в ДМСО, морфология и реологические свойства композитных пряжильных растворов, наиболее приемлемые способы формования волокон (мокрый, сухо-мокрый и механотропный) с реализацией либо градиентного, либо равномерного распределения кремнийорганических добавок в готовом волокне, и его термолиз с получением, фактически, нового армирующего материала. Особое внимание было уделено оценке взаимодействия между компонентами комплексного формовочного раствора. В качестве кремнийорганических соединений использовали ТЭОС, серию полидиметилсилоксанов различной молекулярной массы, поликарбосиланы и аэросил.

Показано, что ТЭОС растворяется в растворе ПАН до 10%-ной концентрации, а в дальнейшем выделяется в дисперсную фазу эмульсий. В присутствии воды происходит гидролитическая диссоциация ТЭОС с формированием частиц SiO<sub>2</sub>, а эмульсия трансформируется в гель через стадию золь-гель синтеза. Комплекс реологических характеристик кардинально изменяется при переходе через предельную концентрацию растворимости ТЭОС.

Введение силоксановых соединений в ПАН-ДМСО всегда приводит к образованию сложных эмульсий, степень дисперсности которых снижается с повышением молекулярной массы вводимого соединения, причем в случае СКТН всегда формируются двойные стабильные эмульсии с реализацией реологических свойств, типичных для гетерофазных систем, включая скольжение, реализуемое при определенных скоростях сдвига.

Наиболее сложная ситуация складывается с равномерным распределением в пряжильном растворе твердых компонентов: поликарбосиланов и аэросила. Так, для последнего были протестированы несколько путей его введения в раствор и выбран наилучший, позволяющий не только распределить частицы равномерно, но и предотвратить их агрегацию путем приготовления сначала дисперсии аэросила в ДМСО с использованием механического перемешивания и ультразвуковой обработки с последующим растворением в ней ПАН.

Выбором режимов формования и обработки удалось получать волокна с различным распределением частиц по сечению волокна: градиентным, равномерным или накоплением в поверхностном слое. Полученные композитные волокна обладают высокими механическими характеристиками с прочностью на разрыв от 700 до 900 МПа. При термообработке до 1500°C определенных композитных волокон зарегистрировано образование карбида кремния, в углеродной матрице. Для ПАН волокон, пропитанных раствором поликарбосиланов, при карбонизации формируется углеродное волокно с карбидокремниевой оболочкой.

В заключение сделан обзор аналогичных исследований и оценена перспективность использованных подходов к совмещению карбоцепных полимеров с кремнийорганическими соединениями.

**Полимерные покрытия для борьбы с атмосферным обледенением:  
типы, механизмы противообледенительного действия, области  
применимости**

*Бойнович Л.Б.*

ИФХЭ РАН  
[boinovich@mail.ru](mailto:boinovich@mail.ru)

В докладе будут рассмотрены свойства материалов, приводящие к стойкости этих материалов к обледенению или накоплению снега в условиях атмосферной эксплуатации. Будут обсуждены наиболее перспективные направления получения таких материалов и проанализированы механизмы противообледенительного действия различных полимерных материалов, включая водоотталкивающие полимеры, гидрофильные полимеры, скользкие текстурированные покрытия, пропитанные смазкой. Особое внимание в докладе будет уделено обсуждению подходов к снижению адгезии кристаллизующейся воды к полимерным материалам и вопросам долговечности противообледенительных покрытий в условиях периодического контакта с твердыми и жидкими водными средами.

## Кремнийсодержащие стимул-чувствительные полимеры

*А.П. Филиппов, С.В.Родченко*

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
afil@imc.macro.ru

Анализируется влияние химического строения и архитектуры макромолекул на свойства термочувствительных кремнийсодержащих полимеров в растворах.

В качестве объектов исследования выбраны звездообразные четырех- и восьмилучевой поли-2-изопропил-2-оксазолины, ядром которых служили карбосилановые дендримеры первой и второй генерации и привитые сополимеры с полидиметилсилоксановыми основными цепями и боковыми цепями поли-2-изопропил-2-оксазолина. Для сравнения рассмотрены свойства линейных поли-2-изопропил-2-оксазолинов, моделирующих боковые цепи привитых сополимеров или лучи звездообразных образцов.

Показано, что конформация макромолекул привитых сополимеров в разбавленных растворах определяется как параметрами архитектуры, так и термодинамическим качеством растворителя по отношению к основной и боковым цепям. В селективных растворителях макромолекулы рассматриваемых молекулярных щеток подобны по форме многолучевой полимерной звезде, ядром которой служит сильно свернутая основная полидиметилсилоксановая цепь, а в качестве лучей, экранирующих ядро от растворителя, выступают цепи поли-2-изопропил-2-оксазолина.

Установлено, как химическая структура и архитектура поли-2-изопропил-2-оксазолинов влияет на набор и размеры частиц, присутствующих в их водных растворах. Формирование агрегатов в водных растворах звездообразных полимеров и привитых сополимеров при низких температурах обусловлено гидрофобными взаимодействиями центров ветвления – карбосилановых дендримеров и основных полидиметилсилоксановых цепей.

Показано, что основными факторами, определяющими характер процессов самоорганизации в водных растворах кремнийсодержащих полимеров сложной архитектуры с поли-2-изопропил-2-оксазолиновыми цепями, являются мольная доля гидрофобного центра ветвления и внутримолекулярная плотность. Например, температура фазового разделения и нижняя критическая температура растворения (НКТР) привитых сополимеров с полидиметилсилоксановой основной цепью и боковыми цепями поли-2-изопропил-2-оксазолина снижаются при уменьшении отношения длины привитых цепей к расстоянию между ними, так как при этом гидрофобная основная цепь становится более доступной для растворителя. При близких значениях указанных параметров значения НКТР привитых сополимеров совпадают, несмотря на существенное различие молекулярных масс образцов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственной программы поддержки ведущих научных школ (грант № 14.W03.31.0022).*

## Регулярные органоциклоксилосилосаны - прекурсоры получения силиконов с четко определенной структурой

А.А. Анисимов<sup>1\*</sup>, О.И. Щеголихина<sup>1</sup>, А.М. Музафаров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н.Несмеянова РАН

<sup>2</sup> Институт синтетических полимерных материалов РАН

\*e-mail: [anisimov.ineos@gmail.com](mailto:anisimov.ineos@gmail.com)

Макроциклические соединения – универсальные строительные блоки для создания новых макромолекулярных систем. Они нашли применение в различных областях химии, биологии и материаловедения. Большое количество работ посвящено использованию каликсаренов, циклодекстринов, краун-эфиров, порфиринов в супрамолекулярной химии. Стоит отметить, что работ по использованию силоксановых макроциклов небольшое количество. Это обусловлено сложностью селективного синтеза таких соединений.

В Лаборатории кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН был разработан направленный синтез стереорегулярных органоциклоксилосилосанов из соответствующих металлосилоксанов<sup>1</sup>. Данный подход позволяет селективно получать макроциклы различного размера и структуры, что не было достижимо с использованием классических синтетических методов кремнийорганической химии.

В данной работе будут представлены данные по синтезу новых металлосилоксанов<sup>23</sup> и стереорегулярных органоциклоксилосилосанов<sup>4567</sup>. Также будут рассмотрены пути синтеза полимерных материалов на основе силоксановых макроциклов – звездообразных полидиметилсилоксанов<sup>8</sup> и лестничных полифенилсилосилосанов<sup>9</sup>. Особенности физико-химических свойств и потенциальное практическое применение полученных полимеров также будут рассмотрены в докладе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-73-10178).*

<sup>1</sup> A. A. Anisimov, Y. N. Kononevich, M. I. Buzin, A. S. Peregudov, O. I. Shchegolikhina, and A. M. Muzafarov. *Macroheterocycles*, 9(4):442–452, 2016.

<sup>2</sup> A. A. Anisimov, P. V. Zhemchugov, S. A. Milenin, A. S. Goloveshkin, U. S. Tsareva, I. S. Bushmarinov, A. A. Korlyukov, R. U. Takazova, Y. A. Molodtsova, A. M. Muzafarov, and O. I. Shchegolikhina. *Journal of Organometallic Chemistry*, 823:103–111, 2016.

<sup>3</sup> A. A. Anisimov, Y. N. Kononevich, P. V. Zhemchugov, S. A. Milenin, A. A. Korlyukov, U. S. Tsareva, A. S. Peregudov, P. V. Dorovatovskii, Y. A. Molodtsova, R. U. Takazova, O. I. Shchegolikhina, and A. M. Muzafarov. *RSC Advances*, 6(26):22052–22060, 2016.

<sup>4</sup> Y. Vysochinskaya, A. Anisimov, F. Krylov, M. Buzin, A. Buzin, A. Peregudov, O. Shchegolikhina, and A. Muzafarov. *Journal of Organometallic Chemistry*, page 122072, 2021.

<sup>5</sup> . Anisimov, M. Temnikov, I. Krizhanovskiy, E. Timoshina, S. Milenin, A. S. Peregudov, F. M. Dolgushin, and A. Muzafarov. *New Journal of Chemistry*, 2021.

<sup>6</sup> A. A. Anisimov, F. V. Drozdov, Y. S. Vysochinskaya, E. O. Minyaylo, A. S. Peregudov, F. M. Dolgushin, O. I. Shchegolikhina, and A. M. Muzafarov. *Chemistry - A European Journal*, page chem.202001676, 2020.

<sup>7</sup> M. V. Shchemelinina, O. I. Shchegolikhina, Y. A. Molodtsova, A. A. Anisimov, A. S. Goloveshkin, E. G. Kononova, M. A. Pigaleva, I. V. Elmanovich, M. O. Gallyamov, and A. M. Muzafarov. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 9(1):69–75, 2016.

<sup>8</sup> . S. Vysochinskaya, A. A. Anisimov, A. S. Peregudov, A. S. Dubovik, V. N. Orlov, Y. N. Malakhova, A. A. Stupnikov, M. I. Buzin, G. G. Nikiforova, V. G. Vasil'ev, O. I. Shchegolikhina, and A. M. Muzafarov. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 57(11):1233–1246, 2019.

<sup>9</sup> T. O. Ershova, A. A. Anisimov, M. N. Temnikov, M. A. Novikov, M. I. Buzin, G. G. Nikiforova, Ю. С. Дюжикова, I. E. Ushakov, O. I. Shchegolikhina, and A. M. Muzafarov. *Polymers*, 13(24):4452, 2021.

## Катализ – подход к функционализации кремнийорганических соединений и созданию Si–С-связи

И.К. Гончарова<sup>1,2</sup>, Д.Н. Холодков<sup>1</sup>, Т.Ю. Ширяева<sup>1</sup>, С.П. Кутумов, Е.А. Ульянова,  
А.В. Арзуманян<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, РАН

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, РАН

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

Катализ сыграл решающую роль в развитии химии. Современную органическую химию и вовсе нельзя представить без использования кислотно-основного, органо-, фото- и металлокомплексного катализа, который позволяет конструировать как природные, так и ранее неизвестные сложные архитектуры заданного строения. Говоря же о применении катализа в более молодой элементоорганической химии, главным образом, для решения таких важных задач, как создание М–С-связи (М – металл или металлоид) и функционализация элементоорганических соединений, то эта область химии развита куда слабее. Объяснений этому много. Исторически так сложилось, что элементоорганические соединения, как правило, используются в качестве инструмента (катализаторов, материалов, приборов и т.д.), а органические соединения являются целью и объектом исследования (реагенты и целевые продукты). К тому же, элементоорганические соединения, в отличие от своих органических аналогов, не распространены в природе и, как правило, являются полностью синтетическими, коммерчески малодоступными, имеют высокую стоимость, химически менее стабильные и т.д. Однако, комплекс уникальных свойств, который присущ исключительно элементоорганическим соединениям и материалам на их основе, делает их незаменимыми и требует развития новых синтетических, в особенности, каталитических подходов для их получения и функционализации.<sup>1</sup>

Среди элементоорганических соединений особое место занимают кремнийорганические производные, которые находят применение практически во всех сферах человеческой деятельности – от авиации и космоса до медицины, сельского хозяйства, строительства и, в целом, для создания комфортной среды для жизни человека. В настоящем докладе будут рассмотрены основные проблемы получения и функционализации элементоорганических соединений и пути их решения, на примере кремнийорганических производных.<sup>2,3,4,5,6,7,8,9,10</sup>

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-73-10172-П.

<sup>1</sup> G.A. Abakumov, A.V. Piskunov, V.K. Cherkasov et al. *Russ. Chem. Rev.* 2018, **87**, 393.

<sup>2</sup> A.V. Arzumanyan, I.K. Goncharova, et al. *Green Chem.* 2018, **20**, 1467-1471.

<sup>3</sup> I.K. Goncharova, K.P. Silaeva, A.V. Arzumanyan, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2019, **141**, 5, 2143–2151

<sup>4</sup> I.K. Goncharova, D.N. Kholodkov, A.V. Arzumanyan, et al. *Macromol. Rapid Commun.* 2020, **42**, 5, 2000645.

<sup>5</sup> D.N. Kholodkov, A.V. Arzumanyan, et al. *Macromolecules.* 2021, **54**, 4, 1961–1975.

<sup>6</sup> D.N. Platonov, D.N. Kholodkov, I. K. Goncharova, et al. *Organometallics.* 2021, **40**, 23, 3876–3885.

<sup>7</sup> I.K. Goncharova, A.V. Arzumanyan, et al. *Eur. J. Org. Chem.* 2022, **2022**, 35, e202200871.

<sup>8</sup> I.K. Goncharova, E.A. Ulianova, A.V. Arzumanyan, et al. *New J. Chem.* 2022, **46**, 18041-18047.

<sup>9</sup> I.K. Goncharova, S.P. Kutumov, A.V. Arzumanyan, et al. *J. Organomet. Chem.* 2022, **978**, 122482.

<sup>10</sup> I.K. Goncharova, I.P. Beletskaya, A.V. Arzumanyan. *ChemRxiv.* 2022. DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-7f475

## **Поликонденсация алкоксисиланов в активной среде как метод получения функциональных кремнийорганических олигомеров различного строения**

*А.А. Калинина, Е.В. Егорова, И.Б. Мешков, Е.А. Татарина, Е.Ю. Катаржина, Е.В. Талалаева, А.М. Музафаров*

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН  
\*e-mail: [kalinina@ispm.ru](mailto:kalinina@ispm.ru)

Многообразие кремнийорганических продуктов и популярных в использовании силиконов не ограничивается только герметиками и силиконовыми резинами. На самом деле в тени находится огромный класс материалов, без которых немислимо развитие новых отраслей техники. Это связующие, жидкости, масла, основы смазок и реакционноспособные олигомеры - огромный класс полимеров, регулирование свойств которых до самого последнего времени проводилось эмпирическими методами, что подразумевало использование каталитической перегруппировки, усреднения и оптимизации свойств по выходным данным.

Наряду с переходом на зеленые методы синтеза к основным современным тенденциям полимерной химии относится и регулирование свойств за счет управления структурой. В этом плане метод поликонденсации алкоксисиланов в активной среде имеет широкие перспективы.

В докладе будут представлены основные закономерности процессов поликонденсации алкоксисиланов различного строения в избытке уксусной кислоты и продемонстрированы возможности метода с точки зрения управления структурой образующихся олигомеров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-30030).*

## Прямой синтез алкоксисиланов – третье поколение производства силиконов. Современное состояние, проблемы и перспективы.

*М.Н. Темников<sup>1\*</sup>, И.Н. Крижановский<sup>1</sup>, А.А. Анисимов<sup>1</sup>, Чистовалов С.М.<sup>1</sup>, А.М. Музафаров<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений РАН

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН

\*e-mail: temnikov88@gmail.com

Практическому применению силиконов уже более 80 лет. В наши дни бессмысленно перечислять области практической деятельности, в которых применяются силиконы. Они охватывают такие сферы, как авиационное и космическое аппаратостроение, медицина и фармакология, строительство зданий и дорог, производство текстиля и бумаги.<sup>1-3</sup> Легче было бы назвать области, в которых силиконы не применяются, но и их поиск потребовал бы серьезных усилий.

Как и многие другие области техники, производство силиконов по своим технологическим укладам можно представить в виде поколений<sup>4</sup> (Рис. 3):

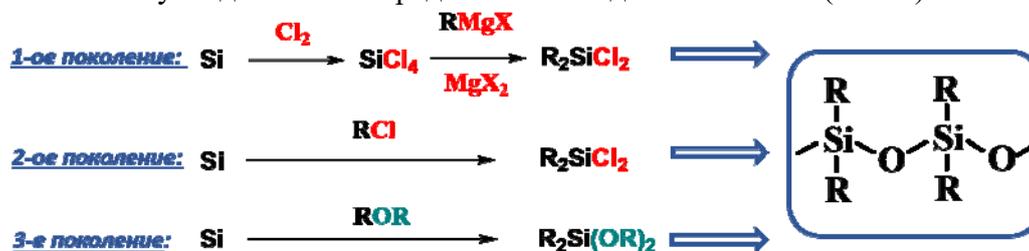


Рис. 1: Схема поколений производства силиконов.

Первое поколение – это синтез четыреххлористого кремния и последующий магниорганический синтез органохлорсиланов (Рис. 1, I). Второе поколение – прямой синтез органохлорсиланов. Переход к нему был революционным, мгновенным в наших масштабах времени. Этот второй технологический уклад (Рис. 1 II) стал доминирующим на всех производственных площадках во множестве вариаций [4]. И тем не менее второе поколение производства силиконов уже исчерпывает себя. Это связано с экологическими и экономическими ограничениями процесса. Данные недостатки отсутствуют в третьем поколении производства силиконов - прямом синтезе алкоксисиланов (Рис. 1, III).

В настоящем докладе проанализировано современное состояние в области прямого синтеза алкоксисиланов. Освещены основные подходы, проблемы и перспективы данного процесса. Рассмотрен предполагаемый механизм реакции, а также факторы, оказывающие существенное влияние ход процесса. Среди таких факторов: температура, тип и содержание катализатора, промотирующие добавки, метод проведения процесса и пр. Акцент сделан на возможности производства органоалкоксисиланов методом прямого синтеза.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 18-73-10153).*

<sup>1</sup> D. E. Katsoulis, R. G. Schmidt and G. A. Zank, in *Organosilicon Compounds*, Elsevier, 2017, pp. 301–322.

<sup>2</sup> J. E. Mark, in *ACS Symposium Series*, 2000, vol. 729, pp. 1–10.

<sup>3</sup> M. P. Wolf, G. B. Salieb-Beugelaar and P. Hunziker, *Prog. Polym. Sci.*, 2018, **83**, 97–134.

<sup>4</sup> А. М. Музафаров, Ed., *БЕСХЛОРНАЯ ХИМИЯ СИЛИКОНОВ – ДОРОГА В БУДУЩЕЕ*, Москва, 'Перо', 2018.

## Интенсификация процессов синтеза силиконов с использованием современных реакторов

Р.Ш. Абиев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

\*e-mail: abiev.rufat@gmail.com

Одно из перспективных и экологически чистых («зеленых») направлений получения полиорганосилоксанов основано на гидролитической поликонденсации (ГПК) алкоксисиланов, например, метилдиэтоксисилана<sup>1</sup>. Выполненные в указанной работе исследования показали, что при ГПК водой или в среде угольной кислоты образуется смесь циклических и линейных продуктов различной молекулярной массы. Условия проведения ГПК довольно мягкие – температура не выше 180°C, давление не более 0,2 МПа. Показаны возможности управления составом продукта вариацией условий процесса.

Одним из ключевых факторов проведения данного и других подобных процессов в оптимальных условиях является качество смешения реагентов, в том числе на микромасштабном (молекулярном) уровне. Кроме того, сопутствующая интенсификация теплообмена способствует выравниванию температурного поля в реакторе, что также может способствовать получению продуктов с требуемыми свойствами, в том числе с узким молекулярно-массовым распределением.

В докладе обсуждаются классификация, принципы функционирования, области применения, недостатки и преимущества некоторых типов современных высокоэффективных проточных реакторов-смесителей. Рассмотрены методы исследования качества микросмешения и основные факторы, влияющие на эффективность и технологические показатели реакторов-смесителей. Приведены примеры синтеза органических и неорганических продуктов в проточных микро- и макрореакторах (рис. 1). Продемонстрирована перспективность применения новых реакторов в промышленном масштабе.

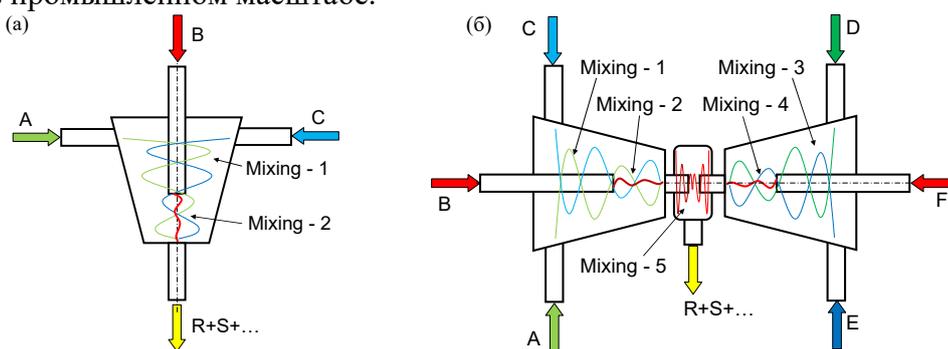


Рис. 1. Схемы микрореакторов с закрученными потоками (а) и встречными закрученными потоками (б)

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290091-8)

<sup>1</sup>Калинина А. А., Пряхина Т.А., Талалаева Е.В., Василенко Н.Г., Пигалёва М.А., Эльманович И.В., Галлямов М.О., Музафаров А.М. *Изв. Академии наук. Серия химич.*, 2022, № 8, 1648-1655.

## Поколение II+: "Разделение смеси метилэтоксисиланов методом ректификации"

*Демченко А.И., Музафаров А.М.*

ИНЭОС РАН

В настоящее время наблюдается бурный рост производства кремнийорганических соединений и материалов на их основе. На данном этапе рост производства вызван открытием Ю. Роховым реакции прямого синтеза органохлорсиланов из кремния и хлористых алкилов. Это открытие послужило появлению "Поколения II" в развитии химии и технологии кремнийорганических соединений. Данный метод основан на переработке продуктов прямого синтеза органохлорсиланов в огромную номенклатуру соединений и материалов, широко используемых во всех сферах деятельности человека, и выделяющих в окружающую среду большого количества агрессивных хлор-содержащих отходов.

Наиболее тоннажные кремнийорганические мономеры - метилхлорсиланы, мощности по производству которых непрерывно растут и к настоящему времени составляют уже более 4 млн. тонн в год

В соответствии с применяемой к настоящему времени технологией в результате прямого синтеза выделяется конденсат, состоящий из набора метилхлорсиланов, который разделяют на индивидуальные мономеры высокой степени чистоты методом ректификации. Существующая ректификация метилхлорсиланов весьма затратная и металлоемкая из-за близких температур кипения компонентов - от 1,1 до 4,9° градусов.

С целью снижения затрат на ректификацию продуктов прямого синтеза продуктов нами был рассмотрен вариант переработки метилхлорсиланов в этоксисиланы, поскольку большая разница температур кипения метилэтоксисиланов (более, чем 30 градусов) позволяет разделять с меньшими затратами и с большим эффектом.

В работе проведены исследования по оптимальной технологии переработки продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, выявлена фракция из смеси товарных метилхлорсиланов, направляемая на этерификацию, Рассчитаны параметры колонн ректификации с целью выделения всех требуемых для переработки мономеров необходимой чистоты и разработана принципиальная схема ректификации с указанием потоков.

В связи с тем, что на территории России к началу наших исследований не было действующего производства метилхлорсиланов, все расчеты были выполнены на основе состава продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, достигнутого на Данковском химическом заводе при мощности 10 тысяч тонн в год.

Реализация предложенного метода переработки продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов в метилэтоксисиланов дает возможность весь выделяющийся при этерификации хлористый водород направлять на производство хлористого метила для синтеза метилхлорсиланов.

Представленные результаты наших исследований позволяют отнести данный метод к "Поколению II+" в кремнийорганической химии, уменьшающему выбросы агрессивных отходов в окружающую среду и снижающему затраты на производство мономеров.

# **Устные доклады**

## Бесхлорный прямой синтез органоалкоксисиланов – третье поколение основополагающего процесса кремнийорганической химии

*И.Н. Крижановский<sup>1\*</sup>, М.Н. Темников<sup>1</sup>, А.А. Анисимов<sup>1</sup>, А.К. Ратников<sup>1,2</sup>, И.В. Франк<sup>1,2</sup>, С.М. Чистовалов<sup>1</sup>, А.М. Музафаров<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений РАН

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт

<sup>3</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН

\*e-mail: [ilya.krizhanovskiy@mail.ru](mailto:ilya.krizhanovskiy@mail.ru)

Силиконы (полиорганосилоксаны) – общий класс синтетических полимеров, цепочка которых состоит из соединенных между собой атомов кремния и кислорода. Широкому использованию силиконов в различных сферах деятельности способствует разнообразие свойств, выгодно отличающее их от органических и неорганических полимеров. Сырьём для их производства служат хлор- и органохлорсиланы. Однако при их гидролизе выделяется большое количество HCl, из-за чего сильно затруднена их переработка и хранение. Зелёной альтернативой для этих соединений являются алкокси- и органоалкоксисиланы, однако их прямой синтез пока не реализован и находится на стадии разработки.

Главная особенность нашего подхода к данному процессу – в использовании механоактивации. Это позволяет вести процесс напрямую из кремния минуя подготовку контактной массы. Таким образом, процесс сокращается на несколько стадий. На данный момент нами уже отработан процесс прямого механохимического синтеза алкоксисиланов полунепрерывном<sup>1</sup> и периодическом<sup>2</sup> режимах.

Ещё более востребованными продуктами являются органоалкоксисиланы. Применение механохимического подхода и в этом случае позволило нам достичь весьма значительных результатов. Органоалкоксисиланы могут быть получены в механохимическом реакторе высокого давления по реакции кремния с диметил- и диэтилкарбонатами (ДМК и ДЭК) с достаточно высокими конверсиями (до 70% по кремнию) и селективностями (до 80% по диметилдиметоксисилану).

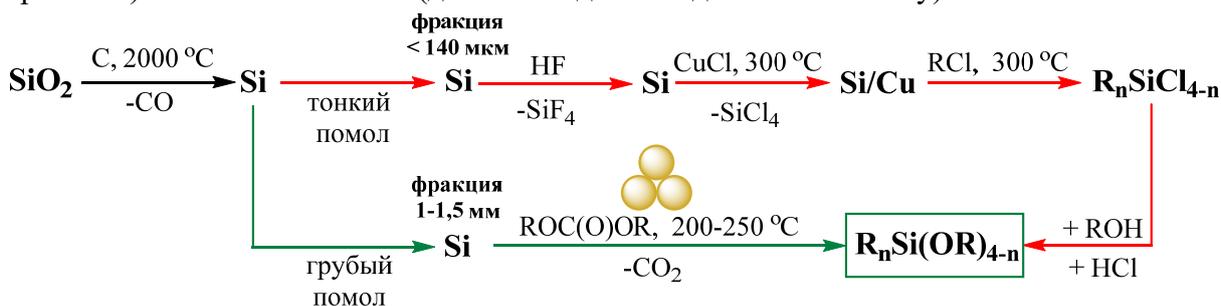


Рис. 2. Реакции кремния с ДМК и ДЭК

Ближайший аналог данного процесса из известных в литературе реализован на  $\text{Cu}_5\text{Si}$  и деметилкарбонате, с очень низкими (меньше 1%) выходами продуктов<sup>3</sup>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-13-00279).

<sup>1</sup> Temnikov M.N., Anisimov A.A. et al. *Green Chem.*, 2018, **20**, 1962-1969.

<sup>2</sup> Krizhanovskiy I.N., Temnikov M.N. et al. *Chem. Eng.* 2022, **7**(3), 769-780.

<sup>3</sup> Katsoulis D.E., Pushkarev V.V. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020, **59**, 7457-7465.

## Последовательное гидротиирование и гидросилилирование – новый подход к получению полифункциональных силоксановых соединений

И.Н. Крижановский<sup>1\*</sup>, А.А. Анисимов<sup>1</sup>, М.Н. Темников<sup>1</sup>, И.В. Франк<sup>1,2</sup>, А.К. Ратников<sup>1,2</sup>,  
А.М. Музафаров<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений РАН

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт

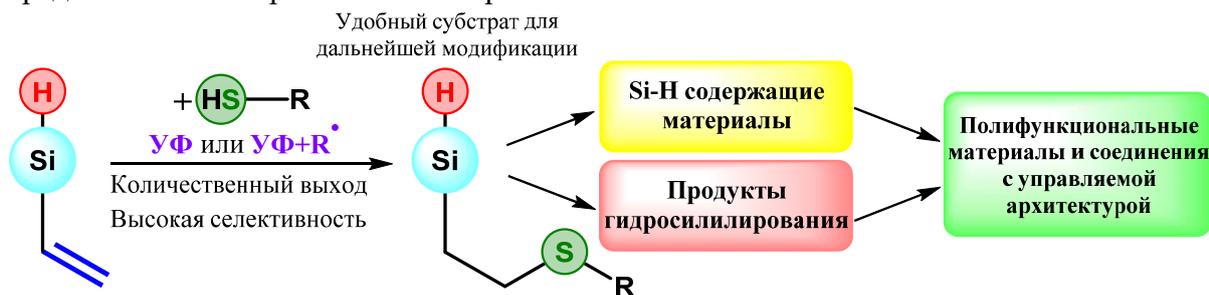
<sup>3</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН

\*E-mail: [ilya.krizhanovskiy@mail.ru](mailto:ilya.krizhanovskiy@mail.ru)

Поверхностно-активные и функциональные вещества на основе силоксанов в настоящее время – предмет большого количества исследований. Например, кремнийорганические ПАВ по некоторым свойствам превосходят органические. Они лучше понижают поверхностное натяжение воды, способны стабилизировать эмульсии как в водных, так и в неводных средах, действуют в более низких концентрациях<sup>1</sup>.

Также сегодня активно исследуется влияние пространственной структуры амфифильных и полифункциональных соединений на их коллоидно-химические свойства. Например, Гемини-ПАВы, пара-сульфонатокаликсарены и т.д.<sup>2</sup>. Синтез таких сложных упорядоченных структур – задача достаточно нетривиальная. Кремнийорганическая химия предоставляет весьма широкие возможности по созданию соединений с управляемой архитектурой и функциональностью.

Ранее в нашей лаборатории был разработан способ получения стереорегулярных силоксановых макроциклов с функциональными группами<sup>3</sup>. Несколько позже мы показали, что при гидротиировании соединений с Si-H связью – последняя сохраняется<sup>4</sup>. Последовательное проведение процессов гидротиирования и гидросилилирования позволяет создавать полифункциональные материалы и амфифилы с настраиваемыми свойствами. Данный метод отработан на нескольких различных объектах: силанах, дисилоксанах и силоксановых стереорегулярных макроциклах с использованием различных заместителей. Рассмотрены ограничения метода, сделаны предположения о причинах некоторых из них.



Разработанный метод позволяет синтезировать широкий ряд амфифильных и функциональных соединений с гибко настраиваемой структурой и функциональностью. Среди них, например, стереорегулярные макроциклы с «Янус»-структурой, в которой с разных сторон цикла расположены заместители с различной природой. Все соединения охарактеризованы методами ЯМР-, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 18-73-10153.*

<sup>1</sup> Ahn D., Dhinojwala A. *Silicone Surface Science*. Dordrecht: Springer Netherlands. 2012, 23–58.

<sup>2</sup> Basilio N., Francisco V., Garcia-Rio L. *Int. J. Mol. Sci.* 2013, **14**(2), 3140-3157.

<sup>3</sup> Anisimov A.A. et al. *Macroheterocycles*. 2016, **9**(4), 442–452.

<sup>4</sup> A. Anisimov, M. Temnikov et al. *New Journal of Chemistry*. 2021, **45**(13), 5764-5769.

## Новый метод синтеза узкодисперсных телехелевых полидиметилсилоксанов в среде аммиака

*Миняйло Е.О.<sup>1</sup>, Темников М.Н.<sup>1</sup>, Анисимов А.А.<sup>1</sup>, Щеголихина О.И.<sup>1</sup>, Музафаров А.М.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений РАН

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН

\*e-mail: [ekaminyaylo1995@mail.ru](mailto:ekaminyaylo1995@mail.ru)

Развитие новых технологий требует все более тонкого контроля свойств получаемых материалов. Один из способов достижения этой цели – использование узкодисперсных олигомеров и полимеров. Такие соединения позволяют направленно варьировать свойства за счет контролируемого изменения молекулярной массы. На данный момент основным методом получения узкодисперсных полидиметилсилоксанов (ПДМС) является анионная полимеризация гексаметилциклотрисилоксана ( $D_3^{Me_2}$ ), иницируемая металлоорганическими соединениями, преимущественно алкиллитиевыми солями. Однако, при этом необходим жесткий контроль за чистотой используемого мономера и растворителей, а также полное отсутствие влаги в системе и проведение реакции в инертной атмосфере. Также данный процесс, как правило, ведут не до конца. Это связано с тем, что при глубоких степенях конверсии  $D_3^{Me_2}$  активно протекают побочные процессы переноса цепи и деполимеризации, что приводит к уширению молекулярно-массового распределения (ММР) и образованию циклических продуктов. Эти сложности сильно ограничивают использование данного метода в промышленности.

В данной работе представлен новый экологичный способ получения линейных узкодисперсных телехелевых полидиметилсилоксанов, основанный на проведении полимеризации  $D_3^{Me_2}$  с раскрытием цикла в среде аммиака, иницируемой водой (рисунок 1)<sup>1</sup>. В этом случае аммиак выступает как в качестве растворителя, так и в качестве катализатора процесса полимеризации. Было изучено влияние таких факторов, как температура, время проведения реакции и концентрация реагентов на процесс полимеризации  $D_3^{Me_2}$ .

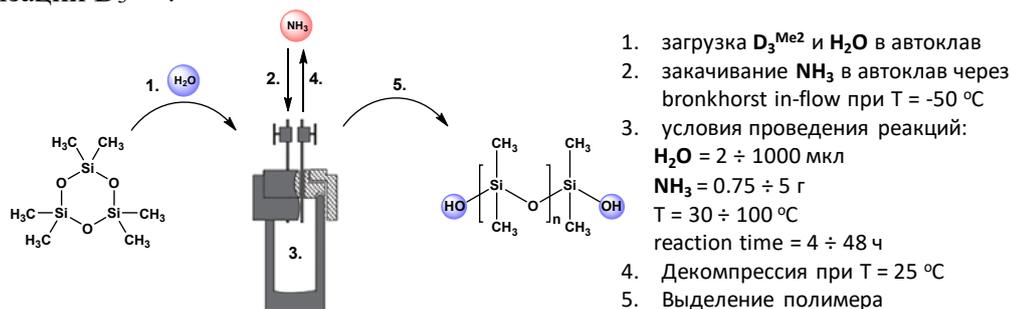


Рис. 1. Общая схема синтеза ПДМС в среде аммиака

Такой метод позволяет получать узкодисперсные полимеры без дополнительных стадий очистки и выделения при практически полной конверсии циклического мономера. Также нами продемонстрирована возможность масштабирования данного процесса и рецикла используемого аммиака, что показывает перспективность данного метода с промышленной точки зрения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-20225).*

<sup>1</sup> Minyaylo E.O., Temnikov M.N., Anisimov A.A., Peregudov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2022, **4**(8), 5696–5707.

## Синтез и свойства мультихромофорных систем на основе силоксановых матриц и органических флуорофоров с мономер-эксимерной флуоресценцией

*А.С. Белова<sup>1</sup>, Ю.Н. Кононович<sup>1</sup>, Д.С. Ионов<sup>2</sup>, В.А. Сажников<sup>2</sup>, О.И. Щеголихина<sup>1</sup>,  
А.М. Музафаров<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

<sup>2</sup> Центр фотохимии, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

<sup>3</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

\*e-mail: belova.asya@gmail.com

Соединения, обладающие эксимерной флуоресценцией, являются перспективными объектами для создания различных материалов на их основе. Флуоресцентные зонды на основе эксимеров могут найти широкое применение в различных областях науки и техники. В частности, они могут использоваться в качестве селективных флуоресцентных сенсоров для обнаружения ионов металлов, в процессах биосенсинга, в качестве флуоресцентных зондов для обнаружения ДНК, аминокислот, ферментов и биоимиджинга живых клеток и бактерий, а также для OLED-приложений.

Функциональные силоксаны различной архитектуры (линейные, циклические, полиэдрические и полимерные) являются универсальными матрицами, позволяющими расположить несколько флуорофоров в одной молекуле на близком расстоянии, способствуя межфлуорофорному  $\pi$ - $\pi$  взаимодействию. В таких системах с высокой эффективностью могут быть получены флуоресцентные комплексы в возбужденном состоянии, такие как эксимеры и эксиплексы. В данной работе нами были получены мультихромофорные системы с мономер-эксимерной флуоресценцией на основе силоксановых матриц линейного, циклического и полимерного строения с распределёнными по цепи и терминальными органическими флуорофорами – производными нафталина (Naph), и дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF<sub>2</sub>)<sup>1-4</sup>.

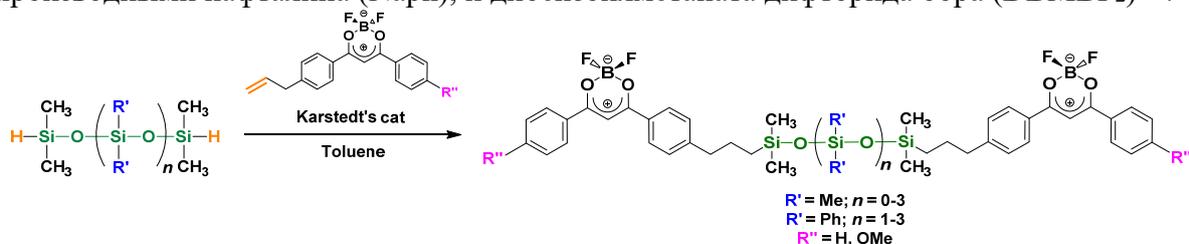


Рисунок 1. Синтез бисхромофорных систем на основе линейных силоксанов и функциональных органических флуорофоров.

Строение полученных соединений подтверждено данными <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>29</sup>Si ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI). Фотофизические свойства мультихромофорных систем с производными Naph и DBMBF<sub>2</sub> были изучены в различных растворителях. Для всех соединений были рассчитаны коэффициенты молярной экстинкции, квантовые выходы флуоресценции и соотношение эксимер/мономер. Было установлено влияние длины силоксанового спейсера и полярности растворителя на процесс эксимеризации в изучаемых системах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-73-10152).*

<sup>1</sup>Y. N. Kononevich, A. S. Belova, V. A. Sazhnikov et al. // *Tetrahedron Letters*. — 2020. — P. 152176.

<sup>2</sup>A. S. Belova, Y. N. Kononevich, V. A. Sazhnikov et al. // *Tetrahedron*. — 2021. — P. 132287.

<sup>3</sup>Y. N. Kononevich, A. S. Belova, D. S. Ionov et al. // *New Journal of Chemistry*. — 2022. — P. 12739.

<sup>4</sup>A. S. Belova, Y. N. Kononevich, D. S. Ionov et al. // *Dyes and Pigments*. — 2022. — P. 110852.

## **Функциональные сверхразветвлённые полиорганосилоксаны для стабилизации наноразмерных металлических частиц и формирования нанокомпозитных покрытий**

Мигулин Д. А.<sup>1</sup>, Розанова Ю.В.<sup>1</sup>, Зезин А.А.<sup>1,2</sup>, Борисов К.М.<sup>1</sup>, Мешков И.Б.<sup>1</sup>,  
Музафаров А.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова  
Российской академии наук, Москва, Россия.*

<sup>2</sup>*Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.  
Ломоносова*

*E-mail: [migulinda@ispm.ru](mailto:migulinda@ispm.ru)*

Доклад посвящён описанию получения и характеристике серии функциональных полиорганосилоксанов, обладающих сверхразветвлённым молекулярным строением и способных к координации и стабилизации узкодисперсных металлических наночастиц [1-3]. Продемонстрирована возможность использования полученных металл импрегнированных функциональных полимеров для химической модификации поверхностей различных материалов (стекло, хлопок, кремнезём) и получения, таким образом, наноструктурированных покрытий.

*Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ № 21-13-00437*

1. Dmitry Migulin, Sergey Milenin, Georgy Cherkaev, Alexey Zezin, Elena Zezina, Aziz Muzafarov. *Reactive and Functional Polymers*, **2020**, 154, 104648-104656.
2. Dmitry A. Migulin, Julia V. Rozanova, Vasily A. Migulin, Georgy V. Cherkaev, Ivan B. Meshkov, Alexey A. Zezin and Aziz M. Muzafarov. *Soft Matter*, **2022**, 18, 2441-2451
3. Dmitry Migulin, Sergey Milenin, Georgy Cherkaev, Evgeniya Svidchenko, Nikolay Surin, Aziz Muzafarov. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2018**, 859, 24-32.

## Получение сшитых силоксанов на основе азозвгенола и исследование их комплексообразования с ионами тяжелых металлов

*А.А. Васильева<sup>1\*</sup>, Ф.В. Дроздов<sup>2</sup>, А.И. Рыжков<sup>2</sup>, Д.А. Мигулин<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Московский Государственный Университет, Химический факультет

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН

\*e-mail: [6490351@gmail.com](mailto:6490351@gmail.com)

Широкое распространение силиконов в различных отраслях связано с их особенными свойствами: высокой стабильностью, низкой токсичностью по сравнению с обычными органическими полимерами. Особый интерес представляют функциональные силоксаны, в том числе содержащие молекулы азокрасителей, которые используются в качестве светочувствительных элементов в умных материалах. Также известны примеры образования комплексов молекул азокрасителей с ионами тяжелых металлов, которые помимо применения для окрашивания тканей и изготовления оптических носителей записи, могут быть использованы для спектрофотометрического определения катионов данных металлов. Таким образом, сшитые силоксаны, модифицированные азокрасителями, могут стать полимерной матрицей для создания индикаторов на тяжелые металлы.

В данной работе проведен синтез азокрасителей на основе эвгенола, получены модифицированные молекулами азокрасителей силоксановые олигомеры и сополимеры. Впервые получены сшитые силиконовые пленки по реакции гидросилилирования с использованием функционализированных сополимеров и гидридсилильных телехеликовых олигомеров. Отдельное внимание уделено изучению способности полученных соединений к комплексообразованию с ионами тяжелых металлов и показано, что и азокраситель (рис. 1а), и модифицированные сшитые пленки (рис. 1б) образуют комплексы с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  с изменением окраски (рис. 1в), предложена структура образующегося комплекса (рис. 1г) и проведены первые исследования его устойчивости.

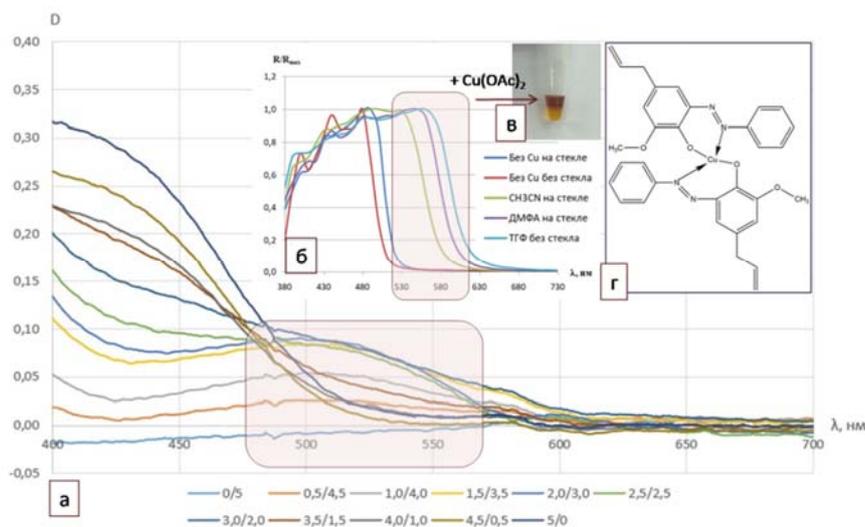


Рис. 1. Зависимость оптической плотности поглощения смесей растворов АЕ и  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  от соотношения АЕ/ $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  (а); нормированные спектры диффузного отражения сшитых плёнок (б); изменение окраски раствора красителя при добавлении соли  $\text{Cu}^{2+}$  (в); предполагаемая структура комплекса (г).

## Получение материалов на основе полисилоксанов, сшитых за счет координационных взаимодействий

*Ким Э.Е.<sup>1</sup>, Кононевич Ю.Н.<sup>1</sup>, Дюжикова Ю.С.<sup>1</sup>, Щеголихина О.И.<sup>1</sup>, Ханин Д.А.<sup>1</sup>, Васильев В.Г.<sup>1</sup>, Никифорова Г.Г.<sup>1</sup>, Бузин М.И.<sup>1</sup>, Музафаров А.М.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

\*e-mail: [ela-kim@mail.ru](mailto:ela-kim@mail.ru)

В настоящее время интерес исследователей привлекают системы на основе высокомолекулярных соединений, содержащих ионы металлов. Эти гибридные материалы находятся на стыке между полимерной химией, металлорганической химией и материаловедением. Повышенное внимание к данным соединениям обусловлено наличием комплекса свойств, которые позволяют использовать их в качестве «умных материалов»<sup>1</sup>.

Одним из подходов для получения полимерных материалов нового поколения является структурирование цепей высокомолекулярных соединений путем координационных взаимодействий между органическими лигандами и металлами с валентностью больше 1. Для этого полимерные цепочки модифицируют таким образом, чтобы некоторые из повторяющихся звеньев содержали ковалентно связанный лиганд. При взаимодействии таких соединений с ионами металлов образуются сшивки, состоящие из координационных узлов.

Варьируя количество лигандов в полимерной цепи, а также ионы металлов, возможно получение материалов с различными физическими и механическими характеристиками.

В данной работе сшитые материалы были получены при взаимодействии полисилоксанов, содержащих  $\beta$ -дикетонные лиганды, с ацетом никеля и с органоευропейскими силиксанами. Стоит отметить, что органоευропейские силиксаны обладают лучшей совместимостью с полисилоксановой матрицей, а также выступают не только как источник ионов металлов, но и в качестве наполнителя.

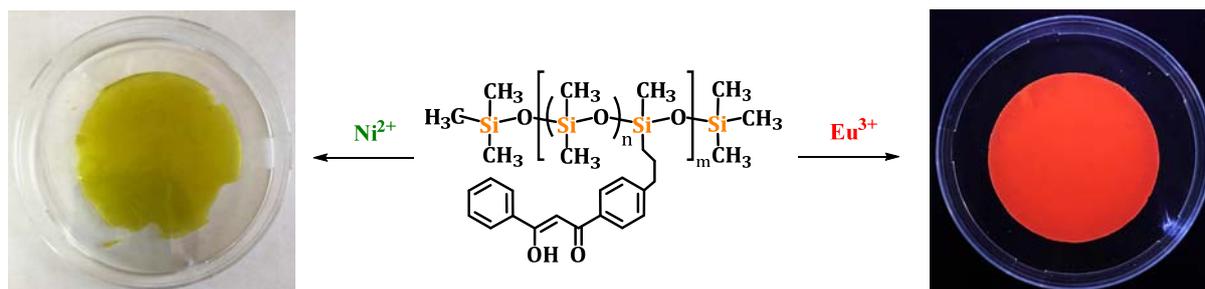


Рис. 1. Получение сшитых материалов на основе полисилоксанов, содержащих органический лиганд

Строение всех полученных соединений подтверждено комплексом физико-химических методов. Также изучены их термические, механические, оптические, реологические и другие свойства.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 18-73-10152).*

<sup>1</sup> Yi B., Liu P. *Appl. Mater. Interfaces*. 2019, **11**, 47382–47389.

# **Стендовые доклады**

## Синтез карбосилановых дендримеров с азидными и ацетиленовыми функциональными группами

Ардабьевская С.Н.<sup>1,2</sup>, Миленин С.А.,<sup>1,2</sup> Музафаров А.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

<sup>2</sup>Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого

\*e-mail: ardabsof@gmail.com

Интерес к функционализации дендримеров вызван их уникальными свойствами и дальнейшим применением. Среди дендримеров выделяются карбосилановые дендримеры, поскольку они имеют некоторые преимущества: простую схему получения, химическую инертность скелета, при этом высокую реакционную способность функциональных групп<sup>1</sup>. Азид-алкиновое циклоприсоединение, выбранное нами в качестве основной реакции для функционализации и построения различных структур, является простым и эффективным процессом.

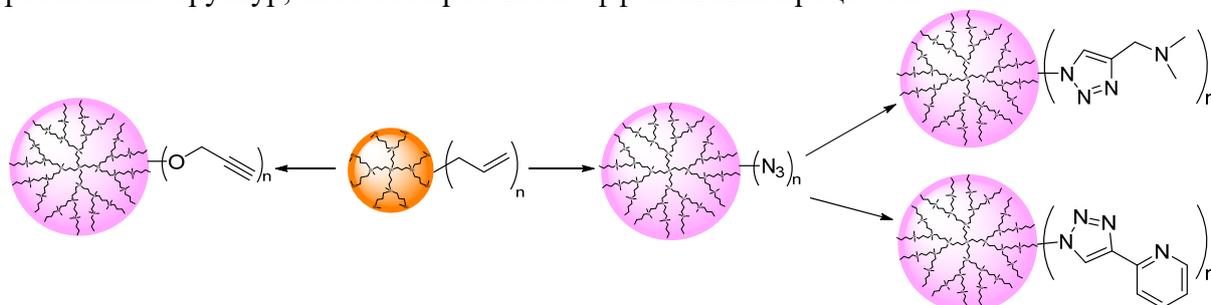


Рис. 1. Схема функционализации карбосилановых дендримеров

В данной работе мы получили полифункциональные карбосилановые дендримеры с азидными группами и ацетиленовыми группами в оболочке. Также показали возможность последующей функционализации азидных групп в оболочке N,N – диметилпропаргиламином и 2-этинилпиридином по реакции азид-алкинового циклоприсоединения для получения наночастиц. Все полученные соединения охарактеризованы методами ЯМР и ГПХ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-13-00437).

<sup>1</sup> Ivanov I.I., Zuzin R.V. *Organomet. Chem.* 2003, **21**(1), 144-150. Vasil'ev, Viktor G., et al. *Polymer*, 2018, **146**, p 1-5.; Rabiee, N., Ahmadvand, S., Ahmadi, S., Fatahi, Y., Dinarvand, R., Bagherzadeh, M., Rabiee, M., Tahriri, M., Tayebi, L. and Hamblin, M.R.. *J. of Drug Delivery Science and Technology*, 2020, **59**, p.101879

## Получение функциональных органоалкоксисиланов по реакции азид-алкинового циклоприсоединения в условиях зеленой химии

*Аристова В.А.<sup>1</sup>, Безлепкина К.А.<sup>1</sup>, Миленин С.А.<sup>1</sup>, Клокова К.С.<sup>1</sup>, Черкаев Г.В.<sup>1</sup>,  
Музафаров А.М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Институт синтетических полимерных материалов РАН  
e-mail: vasilissa.aristova7@gmail.com

Органотриалкоксисиланы являются важнейшим классом органо-неорганических молекул, которые имеют широкое практическое значение и используются в академических исследованиях. Эти соединения являются эффективными модификаторами различных поверхностей для придания им специфических свойств, а также исходными мономерами для синтеза широко класса олигомерных и полимерных соединений – силсесквиоксанов.<sup>1,2</sup>

Традиционными методами получения таких алкоксисиланов на данный момент являются реакции кросс-сочетания, гидросилилирование, трансметаллирование и реакции замещения.<sup>3,4</sup> Однако, известные способы получения органотриалкоксисиланов со специальными органическими фрагментами, являются многостадийными процессами, чаще всего предполагающими использование дорогих катализаторов, а также отличаются низкой толерантностью к функциональным группам. Одним из перспективных методов решения задачи получения органоалкоксисиланов является использование реакций «клик»-химии, в частности, реакции азид-алкинового циклоприсоединения. Такие реакции уже отлично зарекомендовали себя в органическом синтезе, полимерной химии и многих других отраслях, в том числе в химии силиконов.<sup>5</sup>

В нашей работе мы усовершенствовали метод получения органоалкоксисиланов различного строения по реакции азид-алкинового циклоприсоединения в экологически обоснованных условиях, без использования растворителей, аминов, а также лигандов для катализатора.

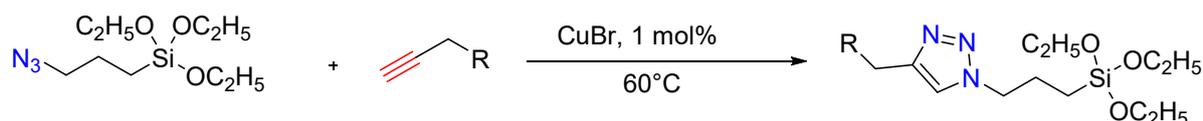


Рис. 1. Получение функциональных органоалкоксисиланов по реакции азид-алкинового циклоприсоединения

<sup>1</sup> Limin Wang, Ulrich S. Schubert and Stephanie Hoeffner, *Chem. Soc. Rev.* 2021, **50**, 6507-6540

<sup>2</sup> Kazuyoshi Kanamoria and Kazuki Nakanishi, *Chem. Soc. Rev.* 2011, **40**, 754-770

<sup>3</sup> R. Wakabayashi, Y. Sugiura, T. Shibue, K. Kuroda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, **50**, 10708-10711

<sup>4</sup> Miki Murata et al. *Organic Letters*. 2002, **4** (11), 1843-1845

<sup>5</sup> Bezlepkina K. A. et al. *ACS Applied Polymer Materials*. 2022, **4**, 9, 6770-6783

## Синтез полидиметилсилоксанов с триазольными фрагментами в основной полимерной цепи

*К.К. Баканов<sup>1,2\*</sup>, С.Н. Ардабьевская<sup>1</sup>, К.С. Клокова<sup>1</sup>, К. А. Безлепкина<sup>1</sup>, С.А. Миленин<sup>1</sup>,  
А.М. Музафаров<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт МФТИ

\*e-mail: [bakanov@ispm.ru](mailto:bakanov@ispm.ru)

Полидиметилсилоксаны обрели огромное значение благодаря ряду своих уникальных особенностей, а именно: очень низким температурам стеклования, хорошей термической и окислительной стабильности, хорошими оптическими свойствами, высокой газопроницаемости, отличным диэлектрическим свойствам и физиологической инертности или биосовместимости. Сегментированная структура полиуретановых сополимеров позволяет варьировать механические и терморезистивные свойства, благодаря чередующимся блокам твердых и мягких сегментов<sup>1</sup>.

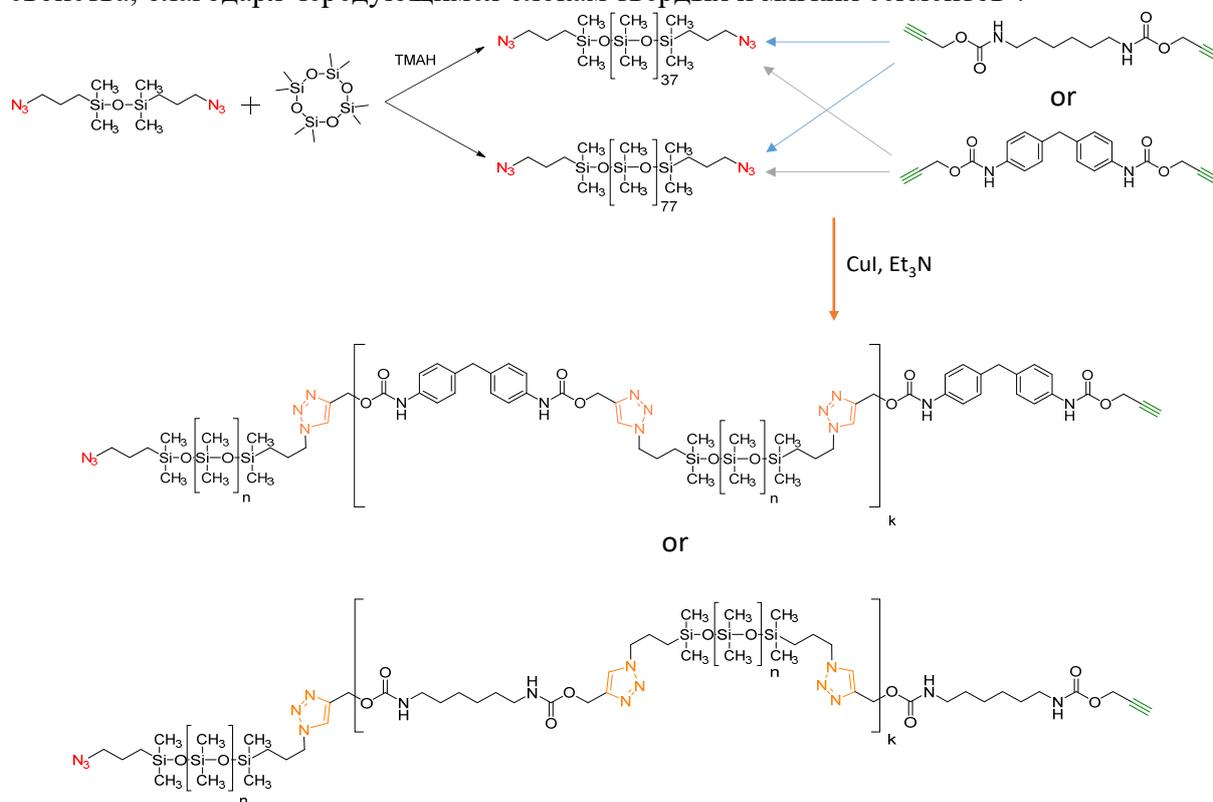


Рис. 1. Общая схема синтеза полидиметилсилоксанов с триазольными фрагментами в основной полимерной цепи.

В результате работы были синтезированы и охарактеризованы полидиметилсилоксаны с триазольными фрагментами. Все структуры были охарактеризованы ЯМР спектроскопией и ГПХ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-10082)*

<sup>1</sup> Riehle, N., Athanasopulu, K., Kutuzova, L., Götz, T., Kandelbauer, A., Tovar, G. E. M., Lorenz, G. *Polymers*. 2021, **13**(2), 212.

## Полимеризация в среде аммиака - новый подход к синтезу звездообразных силоксановых полимеров

*Башкова Е.В.<sup>1,2</sup>, Ершова Т.О.<sup>1</sup>, Анисимов А.А.<sup>1</sup>, Музафаров А.М.<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений РАН

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

<sup>3</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН

evbashkova@gmail.com

Звездообразные полимеры (ЗП) – класс разветвленных полимерных структур, среди которых особый интерес представляют силоксановые ЗП благодаря ряду ценных физико-химических свойств, которыми обладают силиконы.

В лаборатории кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН для синтеза силоксановых ЗП применяется метод «grafting-onto», заключающийся в раздельном синтезе ПДМС-лучей и многофункционального ядра с последующей сборкой полимера. Метод перспективен для получения силоксановых звездообразных полимеров благодаря легкости регулирования структуры полимера на всех этапах. Однако, несмотря на представленные преимущества, данный подход является сложным, многостадийным, а также экономически невыгодным в силу использования дорогих реагентов. Поэтому, в настоящее время, актуальной задачей является упрощение метода получения таких полимеров.

В данной работе будет представлен разработанный нами новый способ получения силоксановых ЗП методом «core-first», а также результаты исследования свойств ЗП, полученных в среде аммиака путем полимеризации исходных мономеров (гексаметилциклотрисилоксана и *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола), где аммиак выступает в качестве растворителя и катализатора процесса. Метод является эффективной и простой альтернативой методу «grafting-onto», с помощью которого был получен ряд ЗП с хорошим выходом. Все полученные соединения были исследованы комплексом физико-химических методов анализа.

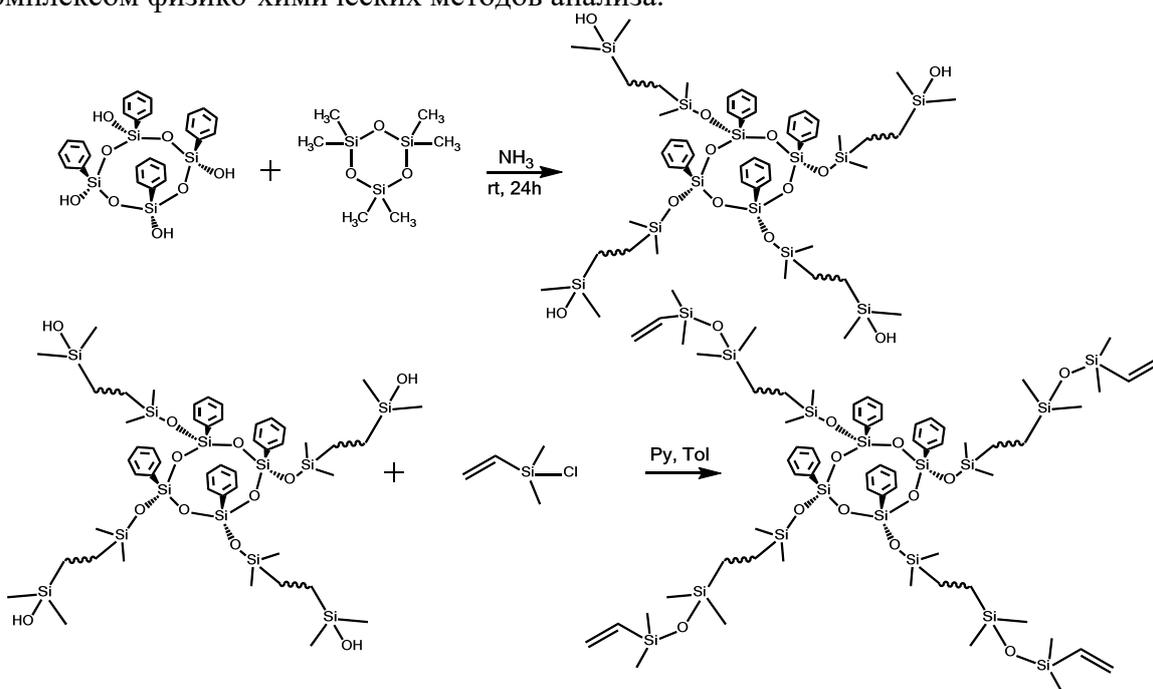


Рисунок 1. Схема синтеза силоксановых ЗП в среде аммиака.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №21-73-20225)

## Функционализация азидосодержащих ПДМС по реакции азид-алкинового циклоприсоединения

*К.А. Безлепкина<sup>1\*</sup>, С.Н. Ардабьевская<sup>1</sup>, К.С. Клокова<sup>1</sup>, А.И. Рыжков<sup>1</sup>, Ф.В. Дроздов<sup>1</sup>, Г.В. Черкаев<sup>1</sup>, С.А. Миленин<sup>1</sup>, А.М. Музафаров<sup>1</sup>,*

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН

\*e-mail: Bezlepkina\_ka@ispm.ru

Исходя из мировых тенденций развития «клик»-химии, реакция катализируемого медью азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC) является одной из наиболее привлекательных для использования в функционализации полимеров, так как она может эффективно работать в мягких условиях, в среде любых растворителей или в их отсутствии, толерантна практически к любым видам субстратов, требует в основном коммерчески доступных реагентов и позволяет проводить взаимодействия с количественными выходами.

В последнее время появляется все больше публикаций о введении азидных и этинильных функциональных групп в структуру полиорганосилоксанов и их постполимеризационной модификации по реакции CuAAC.<sup>1,2</sup> Однако, в литературе отсутствуют примеры введения широкого числа функциональностей в структуру ПДМС посредством данной реакции, а в существующих работах реакцию проводят в присутствии трудноотделяемых растворителей или используют большие избытки реагентов.

В нашей работе показана возможность постполимеризационной функционализации азидосодержащих ПДМС по механизму CuAAC в «зеленых» условиях, без использования растворителей и аминов. Все важнейшие функциональные фрагменты вводились в структуры кремнийорганических полимеров по единому механизму, в простых условиях, без применения дорогостоящих катализаторов, облучения и опасных растворителей. В результате исследования создана новая платформа функциональных полидиметилсилоксановых олигомеров, позволяющих перейти к созданию на их основе новых материалов с улучшенным комплексом свойств, востребованных в различных областях науки и техники.<sup>3</sup>

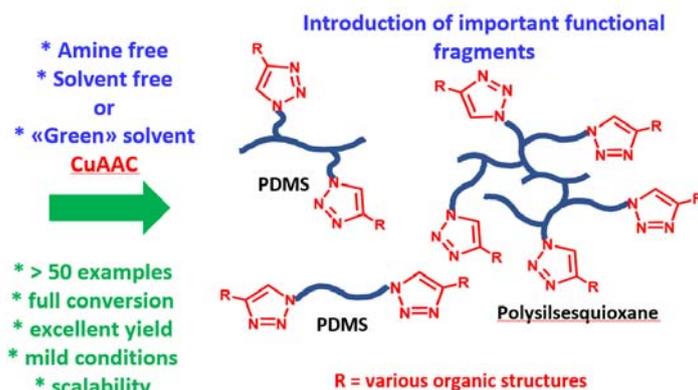


Рис. 1. Функционализация азидосодержащих ПДМС по реакции CuAAC

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-10082).

<sup>1</sup> Luo Y. et al. *Macromolecules*. 2003, 48 (11), 3422–3430.

<sup>2</sup> Gonzaga F., Yu, G., Brook, M. A. *Chem. Commun.* 2009, 13, 1730–1732.

<sup>3</sup> Bezlepkina K. A. et al. *ACS Applied Polymer Materials*. 2022, 4 (9), 6770-6783.

## Функциональные метилсилсесквиоксанные олигомеры в качестве эффективных гидрофобизаторов для текстильных изделий

Д.М. Борисова<sup>1\*</sup>, И.Б. Мешков<sup>1</sup>, А.А. Калинина<sup>1</sup>, А.М. Музафаров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

\*e-mail: borisova@ispm.ru

Материалы, обладающие гидрофобными свойствами, необходимы при разработке и создании износостойкой спецодежды, камуфляжной формы, верхней одежды и т.д. Для придания гидрофобных свойств ткани и текстильные изделия обрабатывают агентами с низкой поверхностной энергией<sup>1</sup>.

Широкое применение для заключительной отделки текстильных материалов и изделий нашли препараты на основе силоксанов (ПЕНТА различных марок, ГКЖ-94) или фторсодержащих полимеров (Скотчгард, латексы ЛФМ-2, ЛФМ-3)<sup>2</sup>. В настоящее время основное внимание исследователей сосредоточено на разработке и получении гидрофобизаторов нового поколения.

В качестве гидрофобизаторов в нашей работе использовали полиметилсилсесквиоксаны, различающиеся молекулярной массой, структурой (разветвленные и наногелевые), содержанием гидроксильных групп, синтезированные с использованием различных вариантов гидролитической поликонденсации метилтриэтоксисилана: в активной среде и в нейтральных условиях под давлением<sup>3,4</sup>. По сравнению с промышленными аналогами, выбранные гидрофобизаторы менее токсичные, не требуют особых условий хранения и эксплуатации, а также более дешевые.

Цель настоящей работы является исследование сравнительной гидрофобизирующей эффективности полиметилсилсесквиоксанов различной структуры.



Рис.1. Схематическое изображение водонепроницающих способности гидрофобизированной ткани

В работе будут представлены результаты исследования выбранных гидрофобизаторов, а, именно, уровень гидрофобности поверхности, адгезионной прочности, а также паропроницаемости. В качестве сравнения использовался промышленный гидрофобизатор ГКЖ-94. Кроме того, изучено влияние структуры-свойства на уровень гидрофобности поверхности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-73-30030).*

<sup>1</sup> Киселев А.М. Экологические аспекты процессов отделки текстильных материалов. // *ЖВХО*, 2002, Т. XLVI, №1, С.20-30.

<sup>2</sup> Евсюкова Н. В. и др. Фторсодержащие силоксановые препараты-перспективные гидрофобизаторы текстильных материалов // *Швейная промышленность*. – 2008. – №. 3. – С. 33-34.

<sup>3</sup> Калинина А. А. и др. Гидролитическая поликонденсация метилтриалкоксисиланов под давлением // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2016. – №. 4. – С. 1104-1109.

<sup>4</sup> Егорова Е. В. и др. Поликонденсация алкоксисиланов активной среде-универсальный метод получения полиорганосилоксанов // *Доклады академии наук*. – 2009. – Т. 424. – №. 2. – С. 200-204.

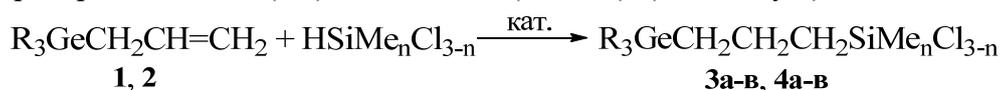
## Гидросилилирование аллилгерманов метилхлоргидридсиланами

*Д.А.Ефименко, В.Г.Лахтин, И.Б.Сокольская, А.М.Филиппов,  
А.К.Шестакова, П.А.Стороженко*

ГНЦ РФ АО ГНИИХТЭОС «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

E-mail: [dmitriy.efimenko94@mail.ru](mailto:dmitriy.efimenko94@mail.ru)

Исследованы реакции гидросилилирования аллилгерманов (АГ)  $R_3GeAll$  ( $R_3 = Cl_3, Me_3$ ) в присутствии платинового катализатора (катализатора Карstedта) метилхлоргидридсиланами (ГС)  $Me_nCl_{3-n}SiH$  ( $n = 0-2$ ), (см. схему 1):



где **1** : R = Cl; **2** : R = Me;

**3а** : R = Cl, n = 0; **3б** : R = Cl, n = 1; **3в** : R = Cl, n = 2;

**4а** : R = Me, n = 0; **4б** : R = Me, n = 1; **4в** : R = Me, n = 2.

Схема 1. Схема реакции гидросилилирования аллилгерманов

Установлено, что образуются исключительно 1,3-аддукты. В некоторых случаях замена у кремния всего одной метильной группы на Cl или наоборот приводит не просто к снижению выходов получаемых продуктов, а к полному отсутствию реакции. Результаты представлены в таблице.

Таблица Гидросилилирование аллилгерманов **1, 2** ( $T = 100 \div 110$  °C)

№ п/п	Исходные реагенты	Продукты реакции	Время реакции, ч.	Соотношение АГ : ГС, мольное	Выход, (%)
1	<b>1</b> + HSiCl <sub>3</sub>	<b>3а</b>	7	1 : 1.2	75.5
2	<b>1</b> + HSiMeCl <sub>2</sub>	<b>3б</b>	10	-«-	74.2
3	<b>1</b> + HSiMe <sub>2</sub> Cl	<b>3в</b>	16	-«-	-
4	<b>2</b> + HSiCl <sub>3</sub>	<b>4а</b>	14	-«-	-
5	<b>2</b> + HSiMeCl <sub>2</sub>	<b>4б</b>	6	-«-	73.5
6	<b>2</b> + HSiMe <sub>2</sub> Cl	<b>4в</b>	5	-«-	81.0

Для объяснения полученных результатов предложена следующая схема<sup>1</sup> (схема 2)

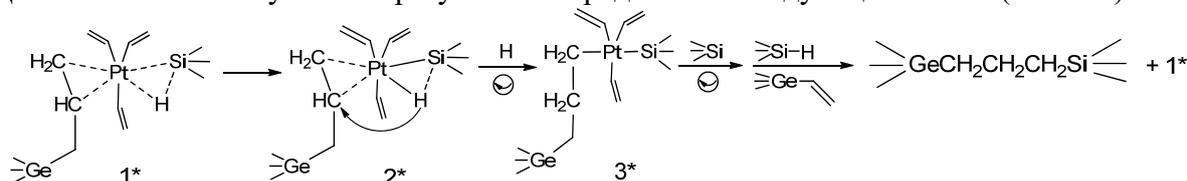


Схема 2. Схема возможного протекания реакции гидросилилирования аллилгерманов

Проведенные эксперименты позволяют предположить, что независимо от характера заместителей у атома германия (Cl или Me) относительно больший отрицательный заряд будет все равно находиться на крайнем  $\gamma$ -атоме углерода, что предопределяет преимущественную координацию с ним электрофильного металла в первоначально образующемся  $\pi$ -комплексе  $1^*$  и, как следствие, образование исключительно  $\gamma$ -аддуктов.

<sup>1</sup>Chalk A.J., Harrod J.F. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1965. Vol. 87. No 1. P. 21.

## Кремнийзамещенные трициклодека-диены и -триены – новый класс кремнийорганических мономеров и метатезисные полимеры на их основе

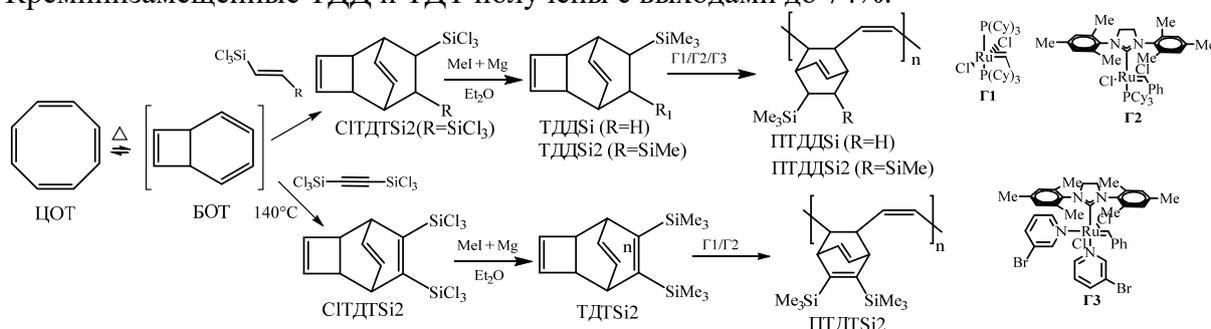
*В.А. Жигарев<sup>1\*</sup>, Р.Ю. Никифоров<sup>1</sup>, Г.А. Шандрюк<sup>1</sup>, В.Г. Лахтин<sup>2</sup>, М.Л. Грингольц<sup>1</sup>, Н.А. Белов<sup>1</sup>, [Е.Ш. Финкельштейн<sup>1</sup>]*

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза РАН

<sup>2</sup> ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

\*e-mail: [zhigarev@ips.ac.ru](mailto:zhigarev@ips.ac.ru)

Поиск новых мономеров и полимерных структур с перспективными свойствами, а также закономерностей строения полимера – свойства остается актуальной задачей химии кремнийорганических соединений. В данной работе впервые изучена реакция 1,3,5,7-циклооктатетраена (ЦОТ) – тетрамера ацетилена – с моно- и бис-кремнийзамещенными этиленами/ацетиленами. Процесс включает термоиницируемую изомеризацию ЦОТ в бицикло[4.2.0]окта-2,4,7-триен (БОТ) с сопряженными двойными связями в цисоидной конформации, который вступает в диеновую конденсацию с кремнийсодержащими диенофилами и образует новые кремнийзамещенные трицикло[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]дека-3,9-диены (ТДД) и трицикло[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]дека-3,7,9-триены (ТДТ) (схема). Активность диенофила бис(трихлорсилил)ацетилена оказалась значительно выше, чем 1,2-бис(трихлорсилил)этилена, что свидетельствует о существенном влиянии стерического фактора в процессе. Метилированием хлорадуктов реактивом Гриньяра синтезированы новые мономеры ТДД и ТДТ с одним и двумя Me<sub>3</sub>Si-заместителями. Кремнийзамещенные ТДД и ТДТ получены с выходами до 74%.



Изучена их метатезисная полимеризация с раскрытием цикла в присутствии Ru-карбеновых катализаторов Граббса. Показано, что она протекает с селективным раскрытием циклобутенового фрагмента. Подобраны условия полимеризации, выделены и охарактеризованы новые высокомолекулярные полимеры – моно- и бис-кремнийзамещенные политрициклодекадиены (ПТДД) и политрициклодекатриен (ПТДТ) с выходами 77-96%. Обнаружено, что метатезисная полимеризация кремнийзамещенного трициклодекатриена сопровождается ретродиеновым распадом образующегося полимера с выделением 1,2-бис(триметилсилил)бензола и формированием цепи полиацетилена. Изучены термические и газоразделительные свойства синтезированных полимеров. Найдены новые закономерности, свидетельствующие о высокой жесткости основной цепи и экранированности двойных связей в кремнийзамещенных ПТДД.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90158)*

## Синтез и исследование свойств карборансодержащих полидиметилсилоксанов различного строения

*Зубова В.Ю.<sup>1\*</sup>, Миняйло Е.О.<sup>2</sup>, Анисимов А.А.<sup>2</sup>, Зайцев А.В.<sup>2</sup>, Ольшевская В.А.<sup>2</sup>, Бузин М.И.<sup>2</sup>, Музафаров А.М.<sup>2,3</sup>.*

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, факультет технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов  
<sup>2</sup>ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН  
<sup>3</sup>ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

\*[valera.zubova.2002@mail.ru](mailto:valera.zubova.2002@mail.ru)

Полидиметилсилоксаны (ПДМС) – наиболее крупнотоннажные и используемые полиорганосилоксаны. Они характеризуются высокой степенью регулярности полимерных цепей, содержащих одинаковые заместители при атоме кремния, что приводит к появлению кристаллизации. Это определяет снижение механических характеристик ПДМС [1]. Поэтому одной из важнейших проблем современного материаловедения является придание новых ценных свойств таким полимерам.

Одним из способов решения данной проблемы представляется введение в структуру ПДМС карборанильных заместителей. Это оказывает стабилизирующий эффект на силоксановую цепь за счет чрезвычайно высокой термической и термоокислительной стабильности карборанового полиэдра [2].

В данной работе на первом этапе были получены ПДМС с различным соотношением метилгидридсилильных и диметилсилильных звеньев по реакции равновесной катионной полимеризации (Рис. 1).

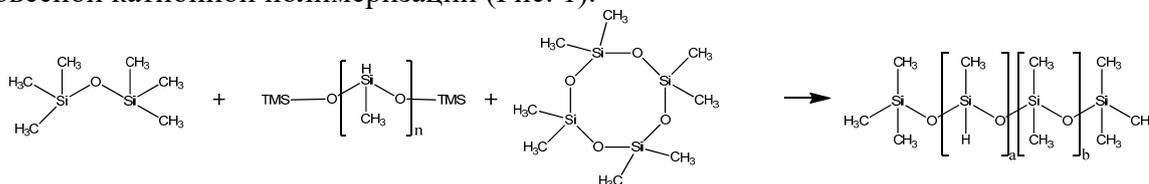


Рис. 1. Схема получения распределённых ПДМС

Далее по реакции гидросилилирования полученных полимеров 9-аллил-м-карбораном были синтезированы соответствующие карборансодержащие полисилоксаны (Рис.2).

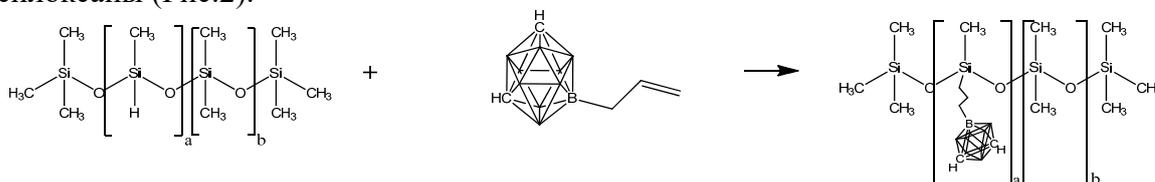


Рис. 2. Схема получения карборансодержащих ПДМС

Термические свойства полученных поликарборансилоксанов были изучены методами ДСК и ТГА, исследованы их реологические свойства в блоке.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-10178).*

[1] Воронков М. Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. *Силоксановая связь*, 1976.

[2] R. N. Grimes. *Carboranes. Sec. Ed.* 2011

## Получение полисилоксанов с $\beta$ -дикетоном в основной цепи

*Ильина Т.М.<sup>1,2</sup>, Ким Э.Е.<sup>2</sup>, Кононович Ю.Н.<sup>2</sup>, Музафаров А.М.<sup>2,3</sup>*

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

<sup>3</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН

\*e-mail: [Tatiana.ilina.work@mail.ru](mailto:Tatiana.ilina.work@mail.ru)

Полисилоксаны являются широко распространенными соединениями кремния, на их основе получают смазочные масла или покрытия, которые применяются в разных отраслях науки и техники. Полисилоксаны термически стабильны, обладают высокими диэлектрическими характеристиками, биосовместимостью и многими другими ценными свойствами<sup>1</sup>.

Полисилоксаны часто применяют в качестве высокомолекулярной составляющей для получения координационных полимеров. Первым этапом данной работы было получение гидридных полисилоксанов с различным содержанием силлилгидридных групп реакцией катионной полимеризации октаметилциклотетрасилоксана и смеси циклов различного строения, содержащих гидридные группы (Рис.1.). Полученные соединения затем были введены в реакцию гидросилилирования с  $\beta$ -дикетоном, содержащим аллильный фрагмент. Реакция проводится в среде толуола, в присутствии катализатора Карстеда. Применение  $\beta$ -дикетонов обусловлено наличием у них таких свойств, как высокая активность в комплексообразовании, высокая стабильность, контролируемый размер и разнообразие методов синтеза<sup>2</sup>. В результате данной работы были получены полисилоксаны с различным содержанием лигандов в цепи. Взаимодействие данных соединений с ионами металлов позволяет получать полимерные структуры, сшитые за счет координационных взаимодействий. Такие структуры могут применяться в качестве «умных» материалов<sup>3</sup>.

Все полученные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов.

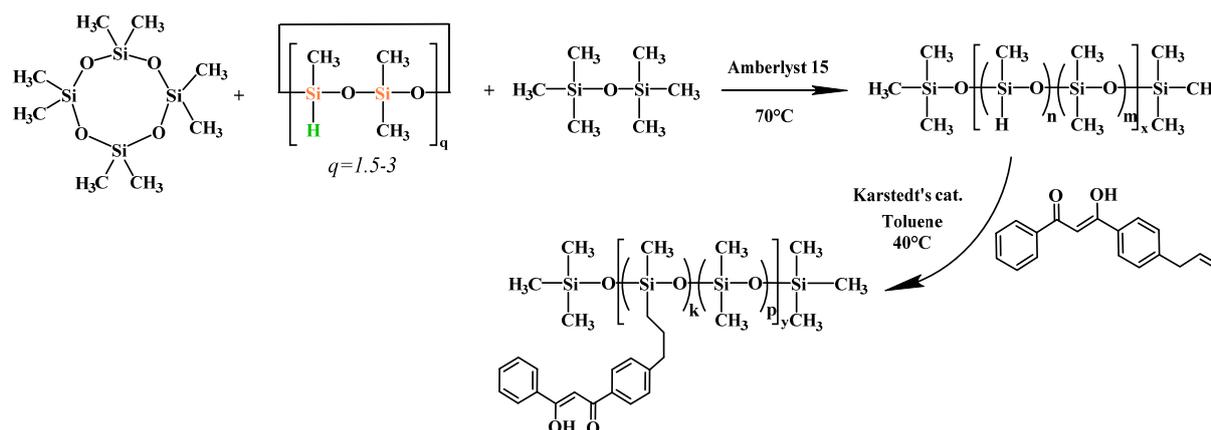


Рис. 1. Схема синтеза

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-73-10152).*

<sup>1</sup> Yi B., Wang Sh., *ect. Chem.Eng.J.*, 2021, **405**, 127023.

<sup>2</sup> Nardo L., Maspero A., *Pharmaceuticals*, 2021, **14**(11), 1189.

<sup>3</sup> Liu L., Liang Sh., *ect. Chem.Com.*, 2017, **53**, 12088-12091.

## Люминесцентные полимерные композиции на основе неизоцианатных полисилоксануретанов и фенилeuropийсилоксанов

*А.Ю. Казанцева<sup>1</sup>, Е.С. Транкина<sup>2</sup>, Н.В. Польщикова<sup>2</sup>, Н.В. Сергиенко<sup>2</sup>, А.С. Белова<sup>2</sup>,  
Ю.С. Дюжикова<sup>2</sup>, Э.Е. Ким<sup>2</sup>, Г.Г. Никифорова<sup>2</sup>, М.И. Бузин<sup>2</sup>,  
О.И. Щеголихина<sup>2</sup>, А.М. Музафаров<sup>2,3</sup>*

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, ИТХТ им. М.В. Ломоносова

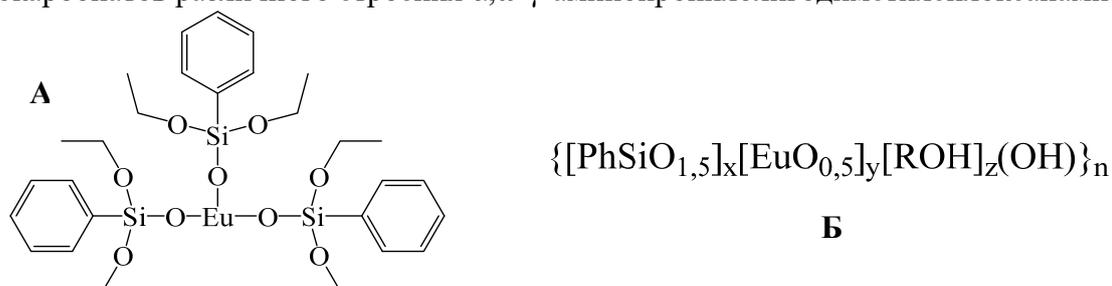
<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

<sup>3</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

\*e-mail: [kazantseva2132000@yandex.ru](mailto:kazantseva2132000@yandex.ru)

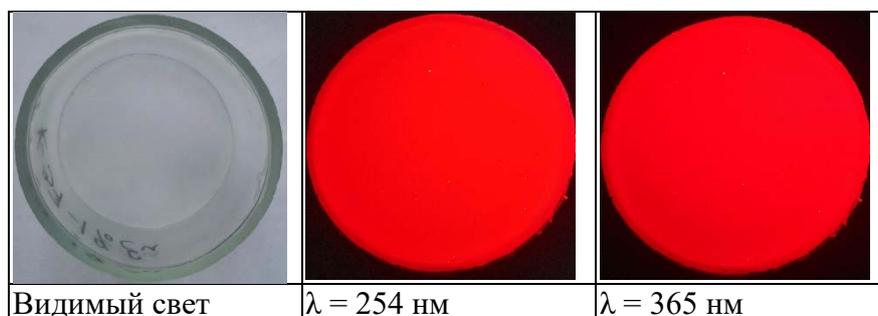
В настоящее время люминесцентные материалы привлекают большое внимание исследователей в связи с широким спектром их потенциального применения в таких областях, как электроника, фотоника, биомедицина и т.п.

Представленное исследование направлено на создание люминесцентных полимерных композиций, содержащих в качестве люминесцентных молекулярных наполнителей фенилeuropийсилоксаны различного строения (рис.1), способных совмещаться с полимерной матрицей, в качестве которой нами были выбраны неизоцианатные полисилоксануретаны (НИПСУ) полученные методом аминолитизации циклокарбонатов различного строения  $\alpha,\omega$ - $\gamma$ -аминопропилолигодиметилсилоксанами.



**Рисунок 1.** Строение исходных фенилeuropийсилоксанов (А – функциональный фенилeuropийсилоксан, Б – полимерный фенилeuropийсилоксан)

Люминесцентные полимерные композиции были получены в виде пленок, которые готовились методом полива на целлофановую подложку толуольных растворов синтезированных полимерных матриц, допированных фенилeuropий-силоксанами, а также органическим лигандом 2,2-бипиридиллом и кремнийорганическими лигандами (КОЛ) на основе дибензоилметана и полидиметилсилоксана или гептметилтрисилоксана. Для всех полученных полимерных композиций исследованы оптические (спектры флуоресценции плёнок), механические и термические свойства.



**Рис. 2.** Фото пленки, полученной на матрице из разветвленного НИПСУ, содержащего олигомерный фенилeuropийсилоксан и КОЛ при освещении различных длин волн  
*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-29-13014 МК).*

## Гидролитическая поликонденсация метилтриэтоксисилана в активной среде

*Е.Ю. Катаржнова*<sup>\*1</sup>, *Е.А. Татарина*<sup>1</sup>, *А.А. Калинина*<sup>1</sup>, *А.М. Музафаров*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений РАН

\*e-mail: [elena.katarzhnova@ispm.ru](mailto:elena.katarzhnova@ispm.ru)

Продукты гидролиза трифункциональных алкоксисиланов используются в различных областях промышленности – от наполнителей полимерных материалов до жидкостей для получения защитных слоев и связующих. Растворимые полиметилсилсесквиоксаны обладают рядом уникальных характеристик, таких как, например, термостабильность и высокие электроизоляционные свойства.

Получение растворимых полиметилсилсесквиоксанов является сложной задачей из-за высокой (>2) функциональности исходных реагентов, обуславливающей возможность образования сшитых продуктов, и сложности контроля за ходом процесса в случае использования традиционных подходов на основе метилтрихлорсилана<sup>1</sup>.

Развиваемые в настоящее время «зеленые» методы проведения гидролитической поликонденсации метилтриалкоксисиланов под давлением и воздействием УЗИ позволяют контролируемо получать низкомолекулярные полигидроксильные метилсилсесквиоксаны разветвленной структуры<sup>2,3</sup>, но возможности регулирования молекулярной массы образующихся олигомеров в этом случае ограничены. Другой подход - поликонденсация метилтриэтоксисилана в активной среде уксусной кислоты<sup>4</sup> – в свою очередь позволяет получать полициклические полиметилсилсесквиоксаны с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками. Но недостатками этого метода является использование избыточного количества уксусной кислоты, а также длительность проведения процесса поликонденсации, что делает актуальным исследование, направленные на устранение этих недостатков. В частности, снижение количества уксусной кислоты позволит решить проблему ее последующего использования и утилизации, а проведение процесса в каталитических условиях позволит существенно сократить время проведения процесса.

В докладе будут представлены результаты исследования поликонденсации метилтриэтоксисилана в уксусной кислоте в соотношении от 1:0,5 и до 1:1 в присутствии серной кислоты. Молекулярно-массовые характеристики и структура полученных продуктов охарактеризованы совокупностью методов ЯМР спектроскопии и ГПХ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №21-73-30030.*

<sup>1</sup> Хананашвили Л.М., Андрианов К.А. *Химия*, 1983, 416 с.

<sup>2</sup> Kalinina A.A., Kholodkov D.N., Meshkov I.B., Pigaleva M.A., Elmanovich I.V., Molodtsova Y.A., Muzafarov A.M. *Russian Chemical Bulletin*, 2016, **65**(4), 1104-1109.

<sup>3</sup> Yakhontov N.G., Gorbatshevich O.B., Kalinina A.A., Demchenko N.V., Kazakova V.V., Muzafarov A.M. *Mendeleev Communications*, 2020, **30**(3), 336-338.

<sup>4</sup> Egorova E.V., Vasilenko N.G., Demchenko N.V., Tatarinova E.A., Muzafarov A.M., *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)*, **424**, 15

## ГИБРИДНЫЕ ДЕНДРИМЕРЫ С «ЖЕСТКИМ» ЯДРОМ И «ГИБКОЙ» ОБОЛОЧКОЙ

*Клокова К.С.<sup>1</sup>, Миленин С.А.<sup>1</sup>, Гончарова И.К.<sup>2</sup>, Арзуманян А.В.<sup>2</sup>, Краснова И.Ю.<sup>2</sup>, Чамкина Е.С.<sup>2</sup>, Шифрина Е.Б.<sup>2</sup>, Музафаров А.М.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

*E-mail: ksenyklc@gmail.com*

Пространственное расположение, жесткость, гидрофобность и размер строительных сегментов являются важнейшими параметрами, которые определяют свойства конечных материалов на основе гибридных дендримеров, включая самосборку, принципы морфологического контроля и физические свойства. [1]

Склонность к упорядочению в типе гибридной системы – «жесткая» сердцевина и «мягкая» оболочка уменьшается с увеличением размера периферии, в то время как для карбосилановых гомодендримеров она увеличивается. [2]

В данном исследовании нами были синтезированы гибридные дендримеры на основе «жесткого» фенилированного ядра и «мягкой» силоксановой оболочки. При синтезе гибридных дендримеров, сконструированных из жесткого полифениленового ядра первой и второй генерации и гибкой оболочки силоксанового монодендрона второй генерации, были использованы реакции полиприсоединения, такие как реакция гидросилилирования и азид-алкиновое циклоприсоединение.

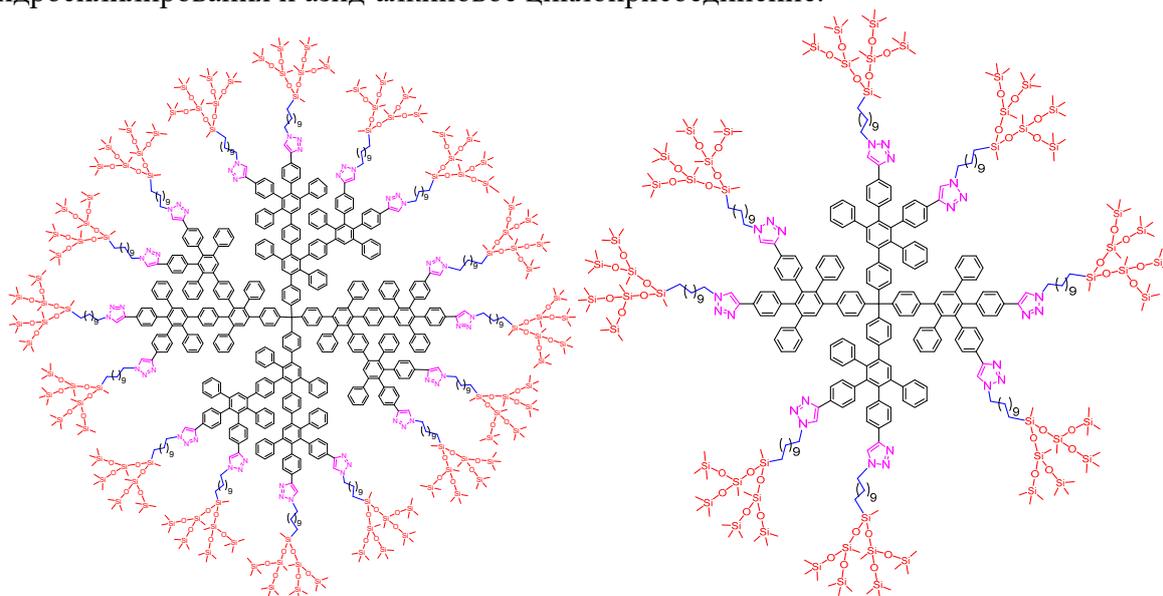


Рис. 1. Гибридные дендримеры  
ЛИТЕРАТУРА

1. Milenin S.A. et al. Influence of the growing flexible shell on the molecular behavior of hybrid dendrimers // *Macromolecules*. 2020. Vol. 53, № 22. P. 9706–9716.
2. Bakirov A. V. et al. Close-packed polybutylcarbosilane dendrimers of higher generations // *Soft Matter*. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 14, № 48. P. 9755–9759.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №20-13-00025*

## Композиты на основе полидиметилсилоксана и многостенных углеродных нанотрубок

*Кубинская Д.Я.<sup>1</sup>, Хмельницкая А.Г.<sup>2</sup>, Безсуднов И.В.<sup>2</sup>, Калинина А.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, лаборатория элементоорганических полимеров, Москва, Россия

\*e-mail: [daryana.kubinskaya@googlemail.com](mailto:daryana.kubinskaya@googlemail.com)

Создание устройств для гибкой электроники обуславливает получение совместимых электродов (compliant electrodes). Существуют различные типы таких электродов, которые могут применяться как датчики, сенсоры, а также приводы в робототехнике и медицине. Подобные материалы получают в основном модификацией полимерной матрицы различными проводящими веществами, такими как наночастицы металлов<sup>1</sup> и аллотропные модификации углерода. Модификация полимеров углеродными нанотрубками (УНТ), графеном, техническим углеродом повышает проводящие и механические свойства композитов<sup>2</sup>. Современный подход к получению подобных композитов – введение в полимерную матрицу модифицирующего агента, взаимодействующего с УНТ и позволяющего, таким образом, управлять энергией взаимодействия между УНТ и полимерной матрицей<sup>3</sup>. Как было показано, фторсодержащие соединения, используемые в качестве модифицирующего компонента проводящих композиций, способствуют эффективному распределению многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в матрице эпоксидного полимера, что приводит к росту проводимости композита.

Целью нашей работы является получение композитов на основе полидиметилсилоксана и МУНТ, а также исследование влияния фторсилоксанового модификатора на проводимость образующихся композитов. Синтез фторсодержащего органосилоксанового сополимера проводился по известной методике<sup>3</sup>.

В докладе будут представлены результаты исследования влияния модификатора на механические и проводящие свойства полученных композитов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-73-30028).*

---

<sup>1</sup> Ritu Gupta. *Bull. Mater. Sci.* 2018, **41**, 114.

<sup>2</sup> Tianyun Dong et al. *Sensors and Actuators A: Physical.* 2019, **296**, 383-391.

<sup>3</sup> Kondrashov S. V. et al. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, **135**(16), 46108.

## Разложение полиметилсилоксана в среде аммиака.

*А.И. Кудрявцева<sup>1,2\*</sup>, Е.О. Миняйло<sup>2</sup>, А.А. Анисимов<sup>2</sup>, А.М. Музафаров<sup>2,3</sup>*

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений РАН

<sup>3</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН

\*e-mail: anskudrsten@yandex.ru

Полиметилсилоксаны (ПМС) – органосилоксаны, которые нашли практическое применение в различных областях промышленности и материаловедения за счет их уникальных физико-химических свойств, а именно: вязкости, диэлектрических свойств, зависимость которых от температуры конкретно у данного класса соединений выражена крайне слабо, высокой термостойкости, низкой температуры стеклования, малой летучести, высокого давления затвердевания и т.д. Особенно хорошо ПМС зарекомендовали себя в качестве основы для смазочных материалов и демпферных жидкостей, поскольку имеют широкий температурный интервал эксплуатации, значительно превосходящий аналогичный у минеральных масел.<sup>1</sup>

Постоянно возрастающие технологические потребности в данном классе кремнийорганических соединений приводят к накоплению большого количества отходов. Таким образом, проблема утилизации ПМС на сегодняшний день является одной из важнейших в области вторичной переработки полимерных материалов.<sup>2</sup>

В данной работе была проведена серия экспериментов по разложению ПМС-200 в среде сжиженного аммиака. Было изучено влияние таких факторов, как время проведения, температура, количество добавляемой воды на процесс деполимеризации ПМС-200. Также была проведена частичная идентификация продуктов деструкции полимера.

Те же результаты были получены при масштабировании процесса в 4,25 раза и при проведении 3 параллельных реакций с одинаковыми условиями, что говорит об очень высокой воспроизводимости процесса вне зависимости от количества исходного ПМС.

Варьированием условий реакции была проведена оптимизация химического процесса. В ходе проведения опытов совокупностью методов ГПХ и ГЖХ установлены наиболее подходящие температура (150 °С), время (12 часов), объем воды (0,5 мл) для разложения 1 грамма ПМС.

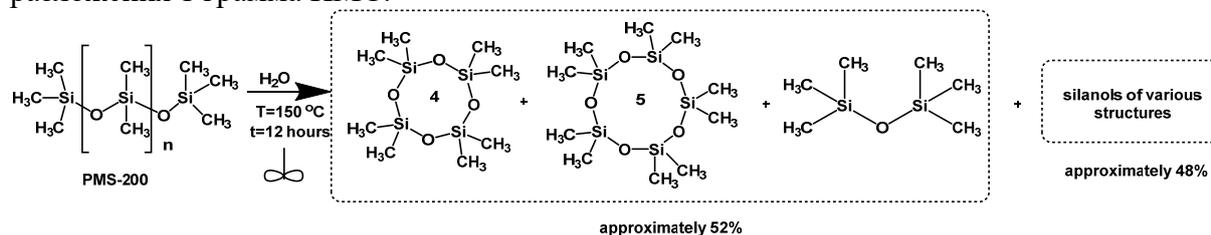


Рис. 1. Схема реакции деполимеризации ПМС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ (проект № МК-3534.2022.1.3.).

<sup>1</sup> Орлова О.В., Фомичева Т.Н., "Технология лаков и красок : Учебник для техникумов. – Москва : Химия, 1990. – 384 с. с.131

<sup>2</sup> Rupasinghe, B., & Furgal, J. C. (2022). Degradation of silicone-based materials as a driving force for recyclability. *Polymer International*, 71(5), 521-531.

## Синтез сополимеров на основе дивинилбензола и дибензоциклобутилдиметилсилана

*А.В. Лобанова<sup>1\*</sup>, К.С. Левченко<sup>2</sup>, Г.Е. Адамов<sup>2</sup>, П.С. Шмелин<sup>2</sup>,*

*Е.П. Гребенников<sup>2</sup>, А.Д. Кирилин<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»,  
Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова

<sup>2</sup> АО Центральный научно-исследовательский технологический институт «Техномаш»  
\*e-mail: anilovand@mail.ru

Новые фото- и термоотверждаемые материалы на основе кремнийорганических производных бензоциклобутена в электронике и микроэлектронике могут играть исключительно важную роль для создания изоляционных структур в арсенид-галлиевых, кремниевых и керамических устройствах, в том числе СВЧ диапазона; изоляции мезоструктур (вместо окиси кремния) с низкотемпературным (не более 300°C-400° С) нанесением, слоев в многофункциональных высокоплотных электронных модулях, созданных по технологии 3D-микросистем; а также покрытий высокочастотных печатных плат для телекоммуникаций, фоторезистов для плазмохимического и ионного травления при получении прецизионных элементов топологии микросхем и коммутационных плат.

Поэтому разработка новых кремнийорганических производных бензоциклобутена для применения в микро- и СВЧ-электронике является актуальной задачей.

В данной работе были синтезированы и исследованы сополимеры различного состава дибензоциклобутил-диметилсилана (ди-(бицикло[4.2.0]окта-1(6),2,4-триен-3-ил)диметилсилана) и дивинилбензола с выходом 81,5% согласно представленной схеме.

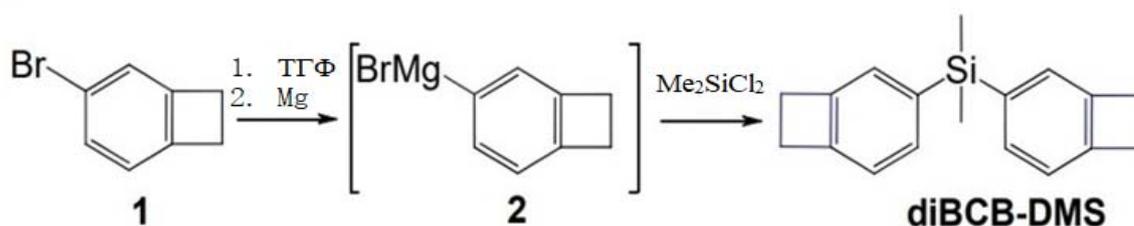


Рисунок 1 – схема получения diBCB-DMS

Состав и строение мономера **diBCB-DMS** и его сополимеров с дивинилбензолом были подтверждены совокупностью результатов физико-химических исследований, включающих данные <sup>1</sup>H ЯМР и ИК-спектров.

## Получение новых сшитых полиорганосилоксанов реакцией тиол-ен присоединения

*Д.А. Локтева*<sup>1,2\*</sup>, *Ю.Н. Кононович*<sup>2</sup>, *М.Н. Темников*<sup>2</sup>, *Д.А. Ханин*<sup>2</sup>, *А.М.Музафаров*<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт, ФЭФМ

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений РАН

<sup>3</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН

\*e-mail: [lokteva.daria@gmail.com](mailto:lokteva.daria@gmail.com)

Одной из важнейших задач материаловедения и полимерной химии является получение материалов с улучшенными физико-химическими свойствами. Сочетание органической и неорганической компоненты в гибриде приводит к получению ценных и уникальных свойств<sup>1</sup>, поэтому создание и систематическое изучение материалов данного строения является актуальной задачей.

Реакция тиол-ен присоединения относится к семейству клик-реакций, что означает простое, быстрое и эффективное взаимодействие между компонентами<sup>2</sup>. Такие реакции открывают новые горизонты в области синтетической химии<sup>3</sup>.

В данной работе реакцией фотохимического тиол-ен присоединения были созданы новые сшитые полиорганосилоксаны. Для их синтеза были использованы винилсилоксаны различного строения и тиольное производное силсесквиоксана. У полученных материалов были определены краевые углы смачивания, исследованы термические свойства методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, а также изучены механические свойства на растяжение и сжатие.

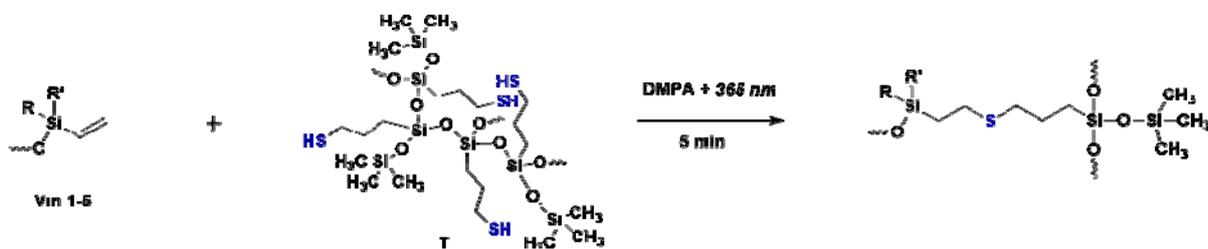


Рис. 1. Схема получения полиорганосилоксанов

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение №075-15-2021-622).

<sup>1</sup>Faustini M., Nicole L. *Adv. Funct. Mater.* 2018, **28**, 1704158.

<sup>2</sup>Hoyle C.E., Lowe A.B., Bowan C.N., *Chem. Soc. Rev.* 2010, **39**, 1355–1387.

<sup>3</sup>Hoyle C. E., T.Y. Lee, T. Roper. *Polym. Chem.* 2004, **42**(21), 5301-5338.



## Получение термоморозостойких силоксановых каучуков на основе метилбензилсилоксанов

*Е.А. Оленич<sup>а,в,\*</sup>, В.В. Городов<sup>а,б</sup>, С.А. Миленин<sup>а,б</sup>, Д.А. Ханнин<sup>б</sup>, М.И. Бузин<sup>б</sup>,  
А.М. Музафаров<sup>а,б</sup>*

<sup>а</sup>Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова

<sup>б</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

<sup>в</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

\*E-mail: [ekaterina.olenich@gmail.com](mailto:ekaterina.olenich@gmail.com)

Большая часть используемых низкотемпературных эластичных материалов сейчас имеет зарубежное происхождение. И такие марки морозостойких каучуков и резин импортируемых в Россию имеют показатели морозостойкости намного хуже, а российские марки не производятся. Разработка и внедрение технологии получения термоморозостойких каучуков на основе отечественного сырья имеет важное значение для целого ряда ответственных машин и механизмов.

В настоящей работе синтезирован ряд полидиметилсилоксанов с различным содержанием метилбензильных звеньев в составе сополимера (рис. 1). Методами ДСК и ТМА исследованы термические свойства синтезированных образцов. Установлено минимальное содержание метилбензильных звеньев, необходимое для подавления кристаллизации цепей ПДМС. Кривые ДСК полученных сополимеров представлены на рис. 2.

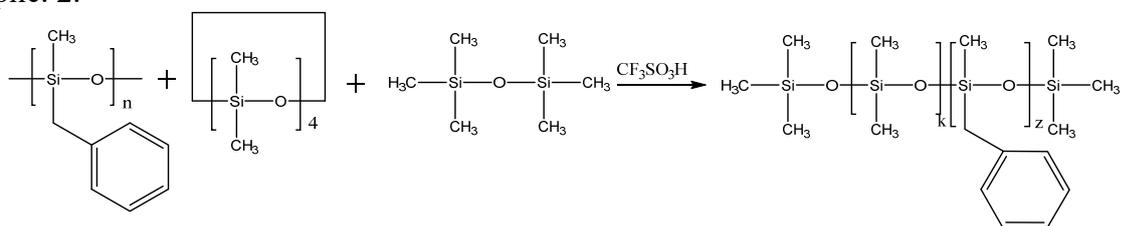


Рис. 1

Схема получения сополимеров

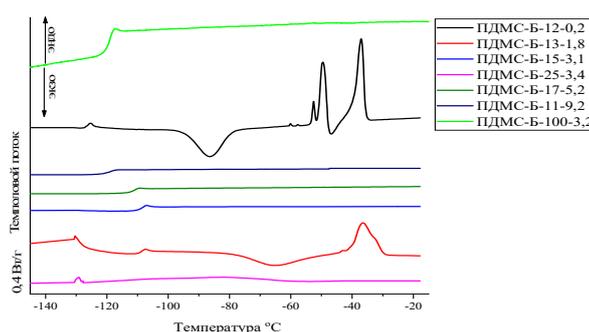


Рис.2 Кривые ДСК полученных полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке грант РФФ 21-73-30030

## Гибридные материалы на основе эпоксидных и функциональных металлосилоксановых олигомеров

*М.С. Паршина<sup>1,2\*</sup>, А.Н. Тарасенков<sup>1</sup>, О.А. Серенко<sup>2</sup>, А.М. Музафаров<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений РАН

\*e-mail: maria.parshina@list.ru

Эпоксидная смола является не только одной из распространенных полимерных матриц, но и интересна также тем, что свойства конечного материала на ее основе изменяются в зависимости от способа отверждения и вводимых добавок. Материалам, в частности, покрытиям на основе отвержденных эпоксидных смол, свойственны низкая усадка, высокая адгезия к целому ряду материалов, теплостойкость и устойчивость к коррозии, что делает их весьма востребованными на мировом рынке.

Оптимизация состава и способа отверждения может не только улучшить сам технологический процесс формирования эпоксидного материала, но и напрямую повлиять на его свойства, поэтому поиск качественно новых подходов к отверждению эпоксидных смол является актуальной проблемой до сих пор.

Металлооргано(алкокси)силоксаны сочетают в себе свойства кремнеземных наполнителей и металлоорганических соединений при наполнении материалов. Они способны равномерно распределяться в объеме смеси и, гидролизуясь, формировать не только узлы шивки, но и наноразмерные металлоксидные кластеры.

В настоящей работе был проведен целый ряд экспериментов по подбору состава, режима отверждения, а так же исследование полученных композиций различными физико-химическими методами. Были представлены сравнительные данные гибридных материалов, полученных с помощью полностью и не полностью силоксизамещенных металлосилоксанов.

На рис. 1 представлена предполагаемая схема формирования материала.

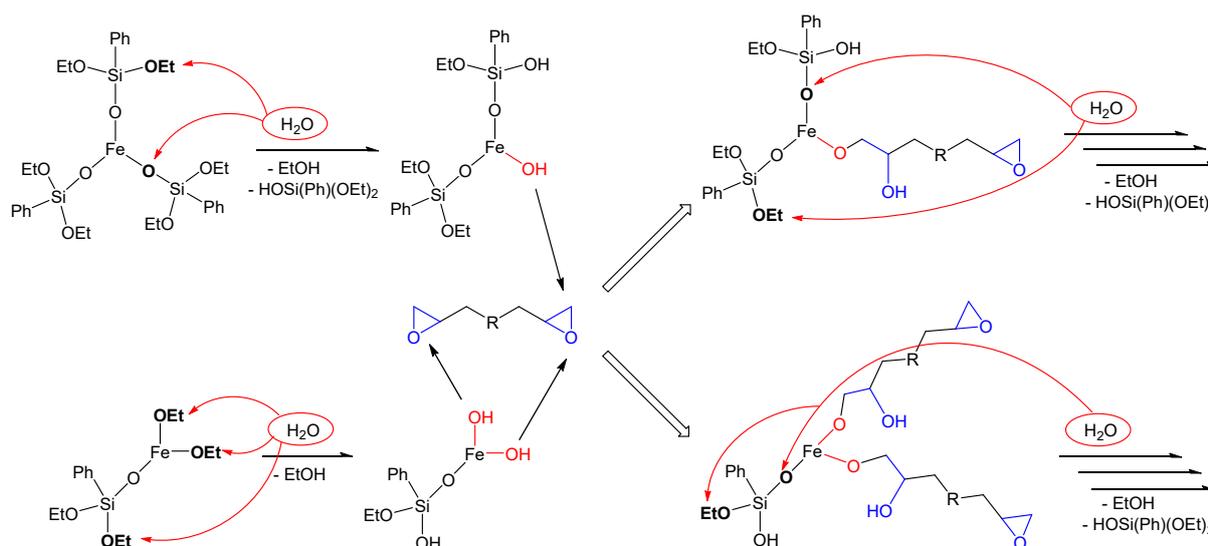


Рис. 1. Схема формирования материала при отверждении эпоксидной смолы металлосилоксанами различного строения

## Модификация нефтеполимерных смол с помощью гидротииолирования и гидросилилирования

*Ратников А.К.<sup>1,2\*</sup>, Крижановский И.Н.<sup>1</sup>, Темников М.Н.<sup>1</sup>, Франк И.В.<sup>1,2</sup>,  
Мельчаков И.С.<sup>3</sup>, Ковалев А.О.<sup>4</sup>, Музафаров А.М.<sup>1,5</sup>*

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений РАН

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт

<sup>3</sup>Институт нефтехимического синтеза РАН

<sup>4</sup>Российский химико-технологический университет

<sup>5</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН

\*e-mail: [ratnikovak147@yandex.ru](mailto:ratnikovak147@yandex.ru)

Нефтеполимерные смолы (НПС) – синтетические термопластичные низкомолекулярные сополимеры, получаемые полимеризацией жидких продуктов пиролиза. Благодаря наличию двойных связей у НПС есть возможность модификации, позволяющей улучшать имеющиеся и добавлять новые свойства покрытиям на их основе<sup>1</sup>. На данный момент для модификации НПС не использовали реакции гидротииолирования и гидросилилирования. Известно, что покрытия на основе кремнийорганических соединений обладают некоторыми уникальными свойствами<sup>2</sup>, что, в свою очередь, позволяет нам предположить, что модификация НПС кремнийорганическими соединениями позволит улучшить свойства конечного покрытия.

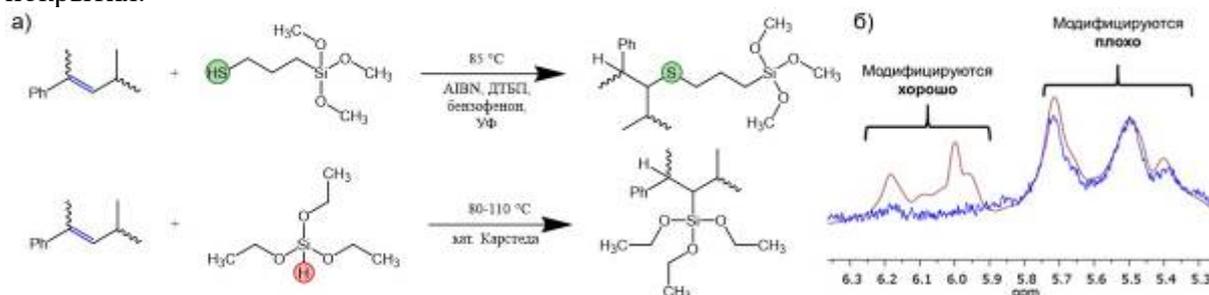


Рис. 1. а) Реакции гидротииолирования и гидросилилирования смолы С9;

б) наложенные сигналы двойных связей исходной смолы и модифицированной

В качестве модификаторов были использованы коммерчески доступные соединения. Для реакции гидротииолирования использовался меркаптопропилтриметоксисилан, а для реакции гидросилилирования – триэтоксисилан. Модифицировали смолы С5 и С9, степень протекания реакции определяли по уменьшению сигналов двойных связей на ЯМР-<sup>1</sup>Н спектре.

Реакции радикального гидротииолирования и каталитического гидросилилирования для модификации НПС были использованы впервые. Их сравнение показало, что более перспективным является гидротииолирование. Также было исследовано влияние различных растворителей и инициаторов на процесс модификации. Методами капли и импедансной спектроскопии была определена защитная способность модифицированных покрытий. Результат этих исследований показал положительный эффект модификации.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 18-73-10153.

<sup>1</sup>Царева Е. Е. Нефтеполимерные смолы в полимерной промышленности. *Вестник Казанского технологического университета*, 2012, **15**(7), 163-167.

<sup>2</sup>М.А. Petrunin, N.A. Gladkikh, M.A. Maleeva, L.B. Maksaeva and T.A. Yurasova. The use of organosilanes to inhibit metal corrosion. A review. *Int. J. Corros. Scale Inhib*, 2019, **8**(4).

## Синтез полимерных щеток с боковыми полидиэтилсилоксановыми цепями

*В.К. Ревенко<sup>1,2,\*</sup>, А.А. Селифонова<sup>2</sup>, М.А. Обрезкова<sup>2</sup>, А.М. Музафаров<sup>2,3</sup>*

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, химическая технология

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений РАН

\*e-mail: [viktoriarevenko99@mail.ru](mailto:viktoriarevenko99@mail.ru)

В настоящее время органо-неорганические гибридные материалы вызывают всё больший интерес у исследователей. Из всех возможных архитектур мы остановимся на полимерных щетках. На сегодняшний день для получения таких соединений были разработаны три основных метода: «прививка к», «прививка от» и «прививка через». Данные методы позволяют синтезировать полимеры с регулируемой архитектурой молекулы и, как следствие, их свойствами.

Наиболее интересным представителем полидиорганосилоксанов является полидиэтилсилоксан (ПДЭС). Такая заинтересованность связана с тем, что полидиэтилсилоксан является первым членом ряда поли(ди-*n*-алкилсилоксанов), способных образовывать мезофазу [1]. Также стоит отметить, что данный полимер имеет самую низкую температуру стеклования среди всех известных полимеров,  $T_g = -140^\circ\text{C}$  [2].

В данной работе мы рассмотрим синтез полимерных щеток с боковыми полидиэтилсилоксановыми цепями методами «прививка через» и «прививка к» (рис. 1).

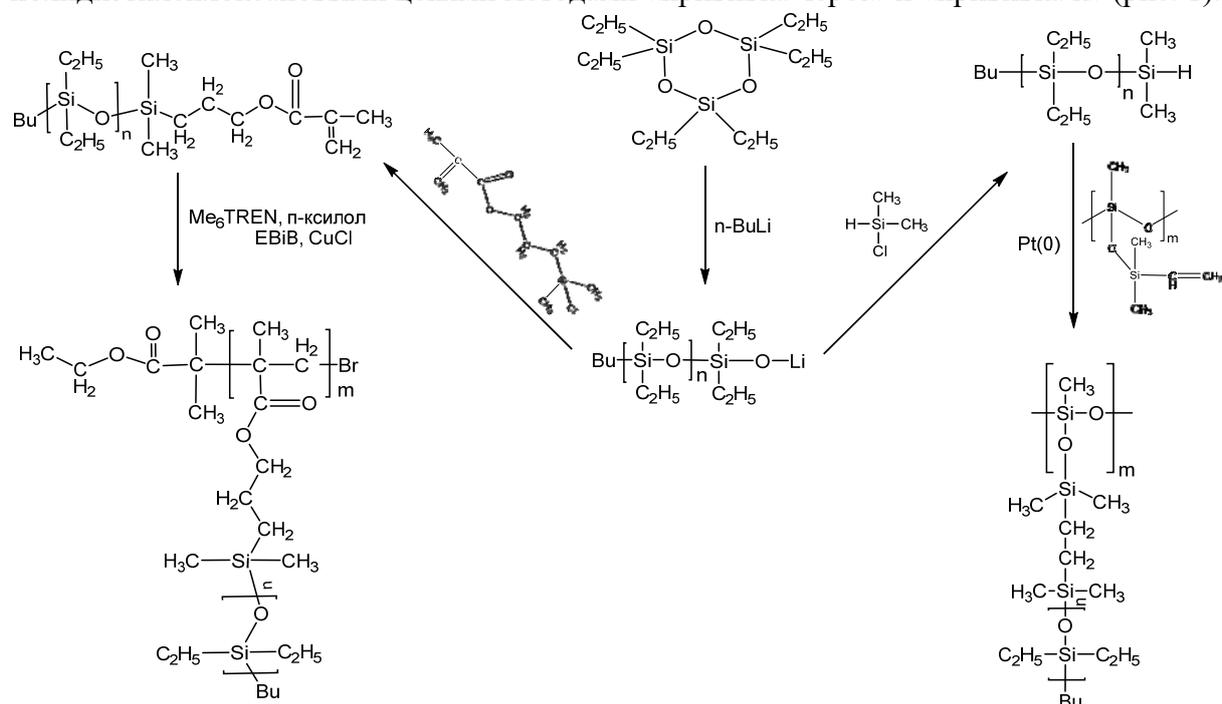


Рис.1. Схема синтеза молекулярных щеток с боковыми полидиэтилсилоксановыми цепями методами «прививка через» и «прививка к»

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 21-73-30030)*

1 A. Molenberg, M. Möller. *Macromolecules*, 1997, **30**, 8332–8337.

2 A. Zlatanovic, D. Radojicic, X. Wan, J. M. Messman, P. R. Dvornic. *Macromolecules*, 2017, **50**, 3532–3543.

## Синтез сверхразветвленных 1,2,3-триазолорганоксисилоксанов для стабилизации металлических наночастиц с последующей импрегнацией поверхностей материалов

*Розанова Ю.В.<sup>1,2\*</sup>, Мигулин Д. А.<sup>1</sup>, Зезин А.А.<sup>1,3</sup>, Музафаров А.М.<sup>1,4</sup>*

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт, ФЭФМ

<sup>3</sup>Московский Государственный Университет, Химический факультет

<sup>4</sup>Институт элементоорганических соединений РАН

\*e-mail: [julia.rozanova.2000@mail.ru](mailto:julia.rozanova.2000@mail.ru)

Получен ряд функциональных координационноспособных полиорганоксисилоксановых полимеров со сверхразветвлённой молекулярной структурой [1-3]. Синтезированные матрицы были использованы для синтеза и стабилизации серебряных наночастиц и получения нанокомпозитных покрытий на их основе.

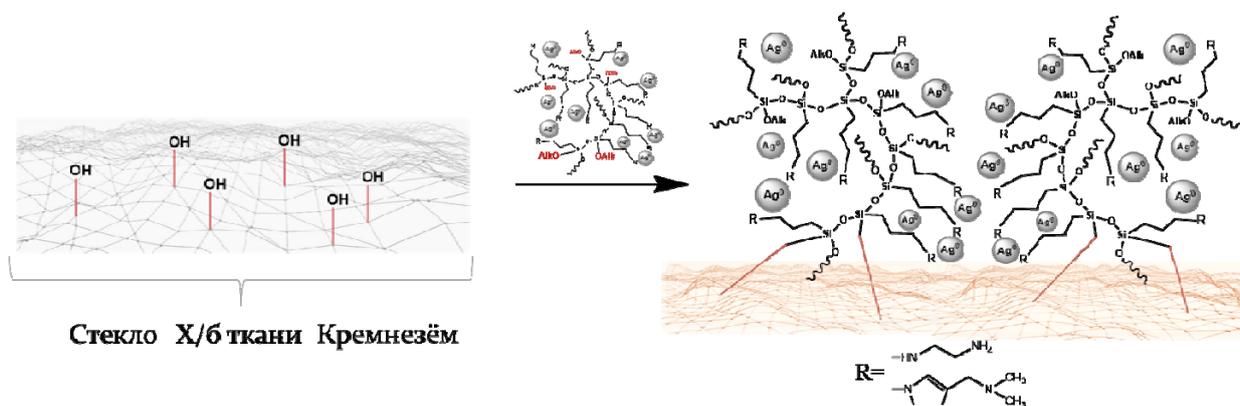


Рис 1. Модификация поверхности наночастицами серебра, стабилизированными полиорганосилоксановой матрицей

*Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-13-00437).*

1. Dmitry Migulin, Sergey Milenin, Georgy Cherkaev, Evgeniya Svidchenko, Nikolay Surin, Aziz Muzafarov. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2018**, 859, 24-32.
2. Dmitry Migulin, Sergey Milenin, Georgy Cherkaev, Alexey Zezin, Elena Zezina, Aziz Muzafarov. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, **154**, 104648-104656.
3. Dmitry Migulin, Julia Rozanova, Vasily Migulin, Georgy Cherkaev, Ivan Meshkov, Alexey Zezin, Aziz Muzafarov. *Soft Matter*, 2022, **18**(12), 2441-2451

## Синтез и исследование свойств нового класса амфифильных карбосилановых Янус-дендримеров с использованием природных соединений

*Рыжков А.И.<sup>1</sup>, Дроздов Ф.В.<sup>2</sup>, Черкаев Г.В.<sup>2</sup>, Музафаров А.М.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,

<sup>2</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
E-mail: alexeiruzhkov55@yandex.ru

Янус-дендримеры представляют собой молекулы, получаемые посредством соединения двух дендронов различных размеров или обладающих различными химическими свойствами, в результате чего образующиеся дендримеры обладают амфифильностью и мультифункциональностью. Благодаря особенностям строения, амфифильные дендримеры способны к самосборке с образованием различных структур, представляющих интерес в качестве систем доставки лекарств.

Целью работы является получение библиотеки карбосилановых амфифильных Янус-дендримеров и изучение процесса их самоорганизации.

В качестве базового вещества для получения Янус-дендримеров был выбран природный терпеноид, лимонен, который представляет собой уникальную платформу, позволяющую формировать как гидрофобные, так и гидрофильные ветви дендронов и затем, впоследствии, соединять их. В работе<sup>1</sup> была показана возможность селективного проведения реакции гидросилилирования лимонена. Доказано, что при проведении гидросилилирования затрагивается только изопренильная двойная связь, в то время как циклогексеновая в реакцию гидросилилирования не вступает. Данный факт позволяет использовать циклогексеновую двойную связь в качестве скрытой функции для дальнейших химических превращений.

В данной работе представлены методы синтеза карбосилановых дендронов с различными функциональными группами в фокальной точке и на периферии. Показаны синтетические приемы для соединения частей Янус-дендримера (Рис.1).

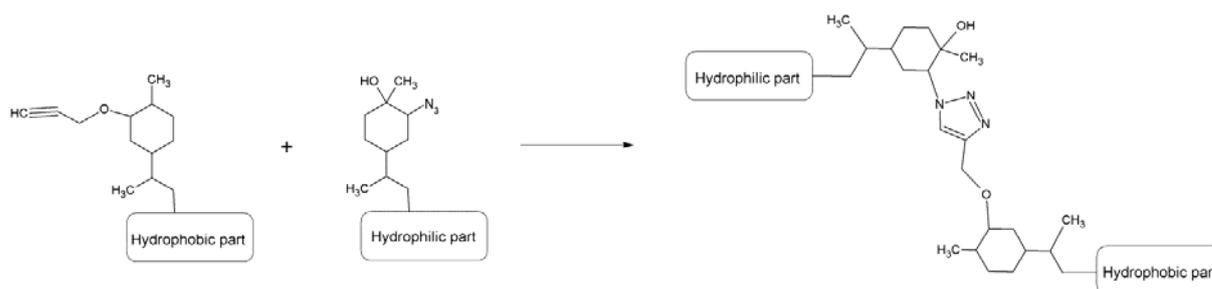


Рис. 1. Общая схема получения карбосилановых Янус-дендримеров на основе лимонена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00818 А).

<sup>1</sup> Drozdov F.V., Cherkaev G.V., Muzafarov A.M. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2019, **880**, 293-299.

## Универсальная полифункциональная полимерная матрица - поли(натрийокси)метилсилсесквиоксан: синтез и применение.

*А.А. Селифонова<sup>1\*</sup>, В.К. Ревенко<sup>1,2</sup>, М.А. Обрезкова<sup>1</sup>, А.М. Музафаров<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН

<sup>2</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, химическая технология

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений РАН

\*e-mail: [alina-selifonova@mail.ru](mailto:alina-selifonova@mail.ru)

Спрос на полиорганосилоксаны интенсивно растет, а перед учеными встают вопросы по синтезу универсальной полимерной матрицы, при модификации которой можно было бы получить полимеры с определенными физико-химическими характеристиками. На сегодняшний день можно отметить лишь несколько попыток синтеза силоксановых матриц, основным недостатком которых является их маленькая молекулярная масса. Также сам синтез представленных матриц является достаточно трудоемким.

Ранее в ИСПМ РАН был разработан метод<sup>1</sup> синтеза уникальной высокофункциональной полимерной матрицы - поли(натрийокси)метилсилоксана, однако, предложенный метод был сложен в техническом исполнении поскольку гидролитическую поликонденсацию проводили в высококипящем растворителе с очень медленным введением воды и одновременной отгонкой спирта.

Конкретной целью работы является синтез поли(натрийокси)метилсилоксанов различной молекулярной массы методом гидролитической поликонденсации моно(натрийокси)метилдиэтоксисилана в максимально технологически простых и мягких условиях с достижением высокой ММ линейного поли(натрийокси)метилсилсесквиоксана, при этом не содержащего дефектных звеньев.

Ниже представлена общая схема синтеза поли(натрийокси)метилсилоксана, в основе которой лежит реакция гидролитической поликонденсации моно(натрийокси)метилдиэтоксисилана, проведенная при комнатной температуре в среде разных органических растворителей, таких как этиловый, изопропиловый и бутиловый спирты с варьированием количества вводимой воды (Рис. 1).

Также на основе синтезированной полимерной матрицы был получен поли(гидрокси)метилсилсесквиоксан, который может быть использован в качестве порошкового покрытия и кремнийорганических наполнителей с регулируемым содержанием гидроксильных групп.

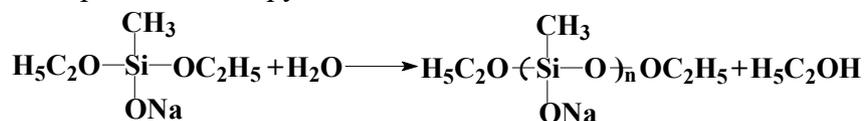


Рис. 1. Общая схема реакции ГПК натрийокси(метил)диэтоксисилана.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-30030).*

<sup>1</sup> Obrezkova M. A., Kalinina A. A., Pavlichenko I. V., Vasilenko N. G., Mironova M. V., Semakov A. V., Kulichikhin V. G., Buzin M. I., Muzafarov A. M. *Silicon*. 2015, 7(2), 177-189.

## Синтез силоксановых каучуков с перфторалкильными заместителями

*Солодухин Д. А.<sup>1</sup>, Шкинёв П. Д.<sup>2</sup>, Дроздов Ф. В.<sup>3</sup>, Музафаров А. М.<sup>4</sup>*

*<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия*

*solodukhin.da@phystech.edu*

Полиорганосилоксаны – это большой класс соединений, которые обладают химической и биологической инертностью, имеют большой интервал рабочей температуры, а также их свойства зависят от заместителей, поэтому полиорганосилоксаны можно использовать в различных сферах и варьировать их свойства за счет заместителей под условия их применения.

Широко известны такие ценные свойства фторуглеводородов как термостойкость, смазывающая способность и гидрофобность. В свою очередь, полиорганосилоксаны обладают низкой температурой застывания и малой зависимостью вязкости от температуры. Поэтому интерес представляет сочетание свойств указанных классов органических веществ в таких соединениях как фторорганосилоксаны. Подобные вещества используются в промышленности, но, к сожалению, все фторорганосилоксаны производятся за рубежом, в основном в Китае [1].

Целью работы было получение силоксановых каучуков с перфторалкильными заместителями и сравнение их с известными аналогами. После проведения реакции полимеризации с раскрытием силоксанового цикла с перфторалкильными заместителями были получены силоксановые пленки на основе полученных полимеров [2].

Также было изучено влияние условий на реакцию полимеризации с раскрытием цикла и изучены молекулярно-массовые характеристики, полученных полимеров.

---

### ЛИТЕРАТУРА

1. Riley M. O. Journal of Fluorine Chemistry, 1977, 10, 85-110.
2. Bai Y. Journal of Fluorine Chemistry, 2011, 132, 123–127.



## Синтез неизоцианатных полисилоксануретанов на основе циклокарбонатов различного строения и $\alpha,\omega$ -аминопропилолигодиметилсилоксанов

*Е.С. Транкина<sup>1</sup>, А.Ю. Казанцева<sup>2</sup>, Г.Г. Никифорова<sup>1</sup>, С.Е. Любимов<sup>1</sup>, Д.А. Ханин<sup>1</sup>,  
А.М. Музафаров<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

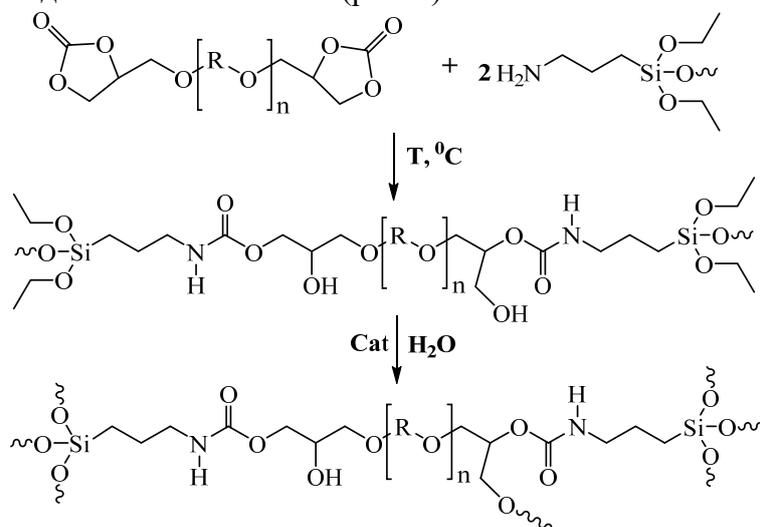
<sup>2</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, ИТХТ им. М.В. Ломоносова

<sup>3</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

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

Полиуретаны представляют собой высокомолекулярные соединения с уретановыми группами – NHС(O)O – в основной цепи. В зависимости от структуры исходных компонентов и условий синтеза можно получать полиуретаны различного строения с разнообразными свойствами, что определяет их применение во многих отраслях промышленности. Однако промышленный метод синтеза полиуретанов с экологической точки зрения не является безупречным, так как основан на реакции взаимодействия токсичных ди- и полиизоцианатов с полифункциональными гидроксилсодержащими соединениями. В связи с этим весьма актуальными являются исследования по разработке альтернативных путей синтеза данных полимеров.

Настоящее исследование посвящено синтезу полисилоксануретанов без использования токсичных изоцианатов. В качестве альтернативного подхода был изучен процесс аминолита циклокарбонатов различного строения  $\alpha,\omega$ -аминопропилолигодиметилсилоксанами (рис. 1).



**Рисунок 1.** Схема синтеза неизоцианатных полисилоксануретанов

На основе новых неизоцианатных полисилоксануретанов (НИПСУ) были получены пленочные материалы и изучены их физико-механические и термические характеристики. Анализ полученных данных показал, что новые НИПСУ обладают сегментированной структурой; строение органического сегмента оказывает существенное влияние на прочностные характеристики (модуль Юнга, величина относительного удлинения); процессы терморазложения начинаются при температуре выше 200 °С. Таким образом, можно утверждать, что синтез неизоцианатных полиуретанов взаимодействием циклокарбонатов с аминами (аминолиз), является перспективным направлением для зеленой химии уретанов. Реакции, лежащие в его основе, можно осуществлять в экологически безопасном режиме.

## Полисилоксан(алкиленоксид)уретаны на основе алифатических диизоцианатов. Синтез и изучение свойств.

*Л.В. Филимонова<sup>1\*</sup>, Е.С. Афанасьев<sup>1</sup>, К.Л. Болдырев<sup>1</sup>, М.И. Бузин<sup>1</sup>, И.О. Волков<sup>1</sup>, Г.Г. Никифорова<sup>1</sup>, Р.У. Таказова<sup>1</sup>, Е.С. Транкина<sup>1</sup>, Д.А. Ханин<sup>1</sup>, А.М. Музафаров<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

\*e-mail: lufilia@inbox.ru

Полисилоксануретаны – уникальные полимеры, сочетающие в себе свойства полисилоксанов (гидрофобность, высокая газопроницаемость, низкая поверхностная энергия, биоинертность, тромборезистентность) и полиуретанов (высокая механическая прочность, устойчивость к истиранию, относительно низкая стоимость).

В настоящей работе синтезированы новые сетчатые полисилоксан(алкиленоксид)уретаны (ПСАОУ) на основе олигобутиленоксидов, олигопропиленоксидов и  $\alpha,\omega$ -бис[(3-аминопропил)-диэтокси]-олигодиметилсилоксанов<sup>1,2</sup> различной молекулярной массы. В качестве диизоцианатов использовали 4,4'-дициклогексилметандиизоцианат (Н12-МДИ) и изофорондиизоцианат (ИФДИ). Получение ПСАОУ проводили по двухстадийной методике. С целью оптимизации процесса синтез проводили в среде нескольких растворителей и в присутствии ряда катализаторов (диэтилдикаприлат и дибутилдилаурат олова и неогексаноат висмута). Получены бесцветные прозрачные пленки. Для выравнивания поверхности образцов от эффекта «апельсиновой корки» и стабилизации раствора от преждевременного гелеобразования в некоторые ПСАОУ добавляли  $\text{VinSi}(\text{OMe})_3$ <sup>3</sup>. В рамках проведенного исследования синтезированы и охарактеризованы линейные поли(алкиленоксид)уретаны на основе Н12-МДИ и ИФДИ, что позволило смоделировать процесс уретанообразования на более простых объектах и установить температуры стеклования органической фазы. Также синтезирован ряд модельных сетчатых полисилоксануретанов на основе  $\alpha,\omega$ -бис[(3-аминопропил)-диэтокси]-олигодиметилсилоксанов, Н12-МДИ или ИФДИ, что позволило определить температуру стеклования силоксановой фазы и зависимость предела прочности при разрыве от молекулярной массы  $\alpha,\omega$ -бис[(3-аминопропил)-диэтокси]-олигодиметилсилоксанов. Проведены механические испытания полученных пленок ПСАОУ, определены экстремальные зависимости предела прочности при разрыве от массового содержания силоксанового фрагмента с максимумом 15 МПа при 60 % для полисилоксан(пропиленоксид)уретанов и 15 МПа при 41 % для полисилоксан(бутиленоксид)уретанов на основе Н12-МДИ соответственно. Образцы на основе ИФДИ имели несколько меньшую прочность. Так, для полисилоксан(пропиленоксид)уретана с содержанием 48 % силоксана предел прочности составил 12 МПа. Данный вопрос требует дальнейшего исследования.

Методом РФЭС установлено, что состав поверхности полимерных пленок, в целом, коррелирует с объемным составом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-29-13031 мк.*

<sup>1</sup> Kalinina A., Strizhiver N., Vasilenko N., Perov N., Demchenko N., Muzafarov A. *Silicon*. 2015. 7(2), 95-106.

<sup>2</sup> Meshkov I.B., Kalinina A.A., Gorodov V.V., Bakirov A.V., Krashennnikov S.V., Chvalun S.N., Muzafarov A.M. *Polymers*. 2021, 13(17), 2848.

<sup>3</sup> Шабалина М.С., Антипова Е.А., Хлебов Г.А. *Каучуки*, 2014, 6, 46.

## Синтез и свойства функциональных силоксановых матриц для создания диэлектрических эластомеров на их основе

*А.Г. Хмельницкая<sup>1</sup>, А.А. Калинина<sup>1</sup>, А.М. Музафаров<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН

\*e-mail: [akazaeva@ispm.ru](mailto:akazaeva@ispm.ru)

Создание функциональных полисилоксанов является перспективной областью исследований. Такие матрицы могут применяться для создания материалов, применяемых в различных областях: лакокрасочные покрытия, оптика, герметики и в том числе создание искусственных мышц на их основе. Однако не все подходы позволяют точно регулировать соотношение звеньев в полимерной цепи. Развитие современных методов химии позволяет контролируемо проводить модификацию компонентов системы в широком диапазоне. В этой работе будут представлены результаты по получению винилсодержащих сополидиметилсилоксанов с контролируемым содержанием функциональных групп в цепи и молекулярно-массовыми характеристиками путем сополиконденсации метилвинилдиметоксисилана и диметидиэтоксисилана в активной среде (Рисунок 1).

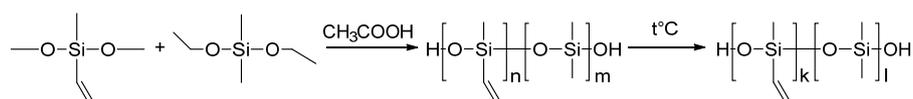


Рис. 1. Общая схема получения функциональных сополимеров

В работе исследовалось влияние соотношения исходных мономеров, температуры и продолжительности конденсации полученных сополимеров в вакууме на молекулярно-массовые характеристики продукта. Также будут показаны результаты модификации матрицы различными методами (гидросилилирование и гидротиирование). Анализ полученных продуктов проводился с использованием комбинации физических и химических методов исследования (ЯМР-спектроскопия, ГПХ, ГЖХ).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-73-30030)*

## Синтез аллильного производного 9,10-дифенилантрацена и его прививка на силоксановые матрицы

*А.Г. Хчоян<sup>1,2</sup>, Т.М. Ильина<sup>1,2</sup>, А.С. Белова<sup>1</sup>, Ю.Н. Кононевич<sup>1</sup>, Д.С. Ионов<sup>3</sup>,  
А.М. Музафаров<sup>1,4</sup>*

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

<sup>3</sup>Центр фотохимии, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

<sup>4</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

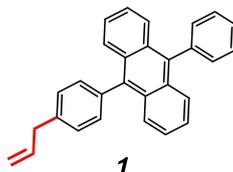
\*e-mail: [khchoyan.arevik@mail.ru](mailto:khchoyan.arevik@mail.ru)

Методы исследования, основанные на использовании флуоресцентных красителей, привлекают значительное внимание из-за широкого диапазона применений данных веществ в различных областях науки и материаловедения.

Соединения на основе 9,10-дифенилантрацена (ДФА) часто используются как флуоресцентные зонды в биологических исследованиях [1], в качестве компонентов металлоорганических структур (МОС) [2], а также как излучатели в системах с апконверсионной флуоресценцией [3]. Такой широкий спектр применений производных ДФА обусловлен их уникальными свойствами: флуоресценцией с высоким квантовым выходом, высоким коэффициентом экстинкции и фотостабильностью.

В данной работе нами было получено монофункциональное производное 9,10-дифенилантрацена, содержащее аллильную группу **1**, которое затем было привито на различные силоксановые матрицы для последующего использования в системах с апконверсионной флуоресценцией. В качестве исходных матриц были выбраны дифункциональный гексаметилтрисилоксан **2**, а также полимеры с распределенными по цепи гидридными группами **3, 4** (рис.1).

Аллильное производное ДФА



Силоксановые матрицы

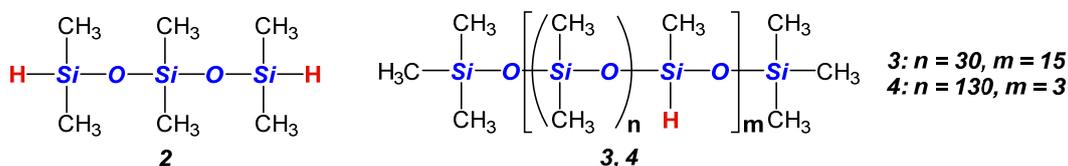


Рис. 1. Функциональное производное ДФА **1** и исходные силоксановые матрицы **2-4**.

Строение полученных соединений подтверждено данными <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI). Для полученных соединений также были изучены фотофизические свойства в различных растворителях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-73-10152).*

<sup>1</sup> Lv, X., Xu, X., Miao, T., Zang, X., Geng, C., Li, Y., Fang, Y. *ACS Appl. Bio Mater.*, 2020, **3**(12), 8933-8942.

<sup>2</sup> Hu, X., Wang, Z., Su, Y., Chen, P., Chen, J., Zhang, C., Wang, C. *Inorg. Chem.*, 2020, **59**(7), 4181-4185.

<sup>3</sup> Poznik, M., Faltermeier, U., Dick, B., König, B. *RSC Adv.*, 2016, **6**(48), 41947-41950.

## «Создание бактерицидных покрытий на основе силиконовых олигомеров и полимеров»

*Чепурнова С. Ю.<sup>1,2\*</sup>, Шкинёв П. Д.<sup>1</sup>, Дроздов Ф. В.<sup>1</sup>, Музафаров А. М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт

\*e-mail: [chepurnova.su@phystech.edu](mailto:chepurnova.su@phystech.edu)

Биообрастание способствует коррозии металла и бетона, выходу из строя двигателей судов, теплообменников и других морских сооружений, а также ежегодно приносит многомиллиардные убытки [1].

На данный момент актуальна разработка малотоксичных антиобрастающих и антибактериальных покрытий. Известно, что перспективными для данной проблемы ЛКМ являются кремнийорганические и фторированные полимеры. Покрытия на их основе обладают низкой поверхностной энергией, а также они устойчивы в среде морской воды. Помимо этого, полимерную цепь достаточно просто модифицировать различными биоцидными добавками, а также на их основе можно получать композиты [2].

Целью работы было получение бактерицидных покрытий на основе силоксанов, модифицированных перфторалкильным соединением для понижения свободной поверхностной энергии и гуанидиналькильным для придания бактерицидных свойств. Методом гидролитической поликонденсации в активной среде получали силсеквиоксидные смолы типа МТ, модифицированные триэтоксисиланом с аллилоксипроизводным тримера гексафторпропилена и гуанидинопропилтриэтоксисиланом. Полученными смолами были использованы для создания композитов с использованием телехеликового ПДМС с концевыми этоксигруппами.

Данные покрытия обладают низкой свободной поверхностной энергией и хорошими гидрофобизирующими свойствами, обеспечивая краевой угол смачивания в  $120^{\circ}$ , что прогнозирует хорошие антибактериальные и антиобрастающие свойства.

Было изучено влияние условий отверждения данных композитов на шероховатость поверхности и отработана методика получения поверхностей с шероховатостью менее 70 нм.

1. Chen L. et al. Biomimetic surface coatings for marine antifouling: Natural antifoulants, synthetic polymers and surface microtopography // *Sci. Total Environ.* 2021. **Vol. 766**. P. 144469
2. Meshkov I.B. et al. New principles of polymer composite preparation. Mq copolymers as an active molecular filler for polydimethylsiloxane rubbers // *Polymers (Basel)*. 2021. **Vol. 13**, № 17. P. 1–14

## Синтез и исследование свойств лестничных полифенилсилсесквиоксанов, полученных из прекурсоров различного строения

*Шакирова А.Р.,<sup>1,2</sup> Ершова Т.О.,<sup>1</sup> Анисимов А.А.,<sup>1</sup> Манохина Е.А.,<sup>1</sup> Щеголихина О.И.<sup>1</sup> и Музафаров А.М.<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений РАН, г. Москва

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт, ФЭФМ, г. Москва

<sup>3</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН, г. Москва

\*e-mail: [albina.shakirova@yandex.ru](mailto:albina.shakirova@yandex.ru)

Полифенилсилсесквиоксаны – важный класс кремнийорганических соединений, обладающий рядом ценных физико-химических свойств, благодаря которым их можно использовать в качестве термостойких, защитных и гидрофобных покрытий, а также материалов для оптоэлектроники. Наибольший интерес среди таких полимеров вызывают полифенилсилсесквиоксаны лестничного строения (л-ПФСС). Классический способ получения л-ПФСС представляет собой трехстадийный процесс, который требует проведения реакции в жестких условиях с использованием различных органических растворителей и катализаторов [1].

Ранее в лаборатории КОС №304 был впервые разработан и оптимизирован метод синтеза л-ПФСС путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака, который выступает в качестве растворителя и катализатора процесса [2-3].

Целью данной работы является синтез и исследование свойств л-ПФСС, полученных из прекурсоров различного строения.

В качестве исходных мономеров нами были выбраны *цис*-гексафенилциклогексасилоксангексаол, *трис-цис-трис-транс*-додекафенилциклододекасилосанододекаол и фенилсилантриол (Рис 1). В результате работы были получены растворимые высокомолекулярные лестничные полифенилсилсесквиоксаны, способные образовывать прозрачные, прочные пленки. Структура и свойства синтезированных полимеров были исследованы комплексом физико-химических методов анализа.

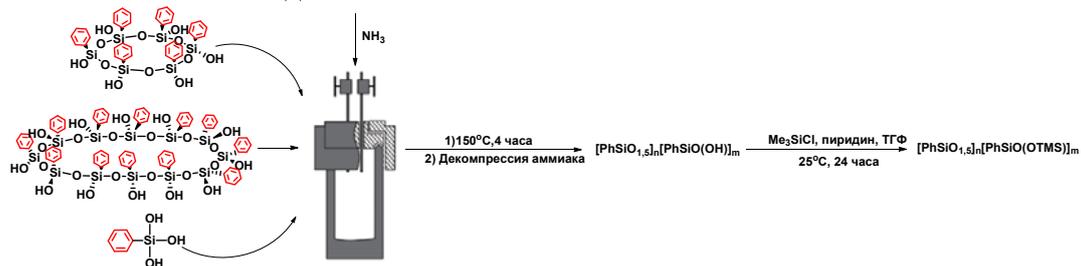


Рис.1. Общая схема синтеза л-ПФСС в среде аммиака.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ № МК-3534.2022.1.3.

1. Brown J.F. et al. Double chain polymers of phenylsilsesquioxane // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. **Vol. 82**, № 23. P. 6194–6195.
2. A. A. Anisimov et al. Condensation of all-cis-tetraphenylcyclotetrasiloxanetetraol in ammonia: new method for preparation of ladder-like polyphenylsilsesquioxanes// *Mendeleev Commun.*, 2019, **Vol. 29**, P. 421–423.
3. T.O. Ershova et al. A Versatile equilibrium method for the synthesis of high-strength, ladder-like polyphenylsilsesquioxanes with finely tunable molecular parameters // *Polymers*. 2021, **Vol. 13**. P. 4452.

## Синтез полиорганосилоксанов с регулярным распределением функциональных групп и их последующие модификации.

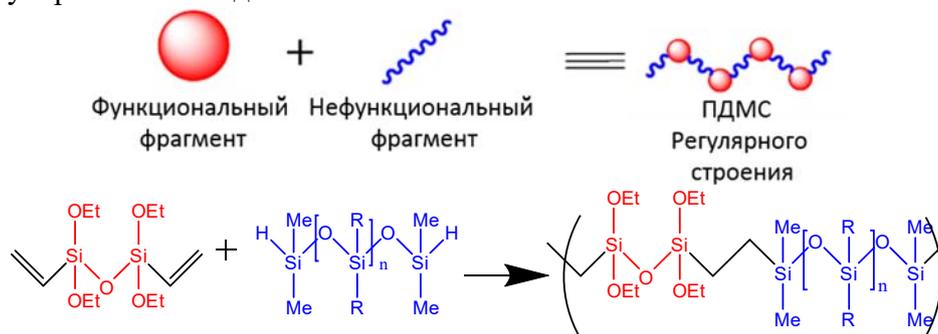
*И.И. Шакуров, М.Н. Темников, А.М. Музафаров*

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

\*e-mail: [ivan-shakurov@mail.ru](mailto:ivan-shakurov@mail.ru)

Полисилоксаны - один из важнейших видов элементоорганических полимеров, объем производства которых неуклонно растет с каждым годом ввиду широкого применения материалов на их основе в различных областях науки и техники. Это обусловлено ценными эксплуатационными характеристиками: высокая термо- и термоокислительная стабильность, широкий диапазон рабочих температур, хорошие диэлектрические свойства, стойкость к УФ-излучению, биологическая инертность и др. Тем не менее силиконовые каучуки имеют ряд недостатков, которые ограничивают их применения: кристаллизация, плохая совместимость с органическими полимерами, которая обусловлена слабым межмолекулярное взаимодействием цепей. Решить эти проблемы можно развивая новые методы синтеза. Исследования свойств полисилоксановых полимеров позволяет получать покрытия, пленки, композиционные материалы и прочее, с заданными физико-химическими характеристиками.

В данной работе рассматриваются методы химической модификации, которые позволяют ввести в молекулярную цепь функциональные группы тем самым увеличить межмолекулярное взаимодействие. Например, введение в полимер заместителя, (способного к образованию водородных связей) позволяет решить проблему со слабым межмолекулярным взаимодействием.



**Рисунок 1.**

Были синтезированы Дивинилтетраэтоксидисилоксан (ДВТЭДС) и дивинилдиметилдиэтоксидисилоксан (ДВДМДЭДС). Их строение было подтверждено ЯМР спектроскопией.

Были синтезированы ПДМС и короткие нефункциональные блоки для синтеза кремнийорганических смол.

Были получены монофункциональные соединения, чтобы потом провести функционализацию этоксильных групп реакцией Пирса-Рубинштейна.

Проведена реакция гидросилилирования для получения ПДМС с функциональными группами. ЯМР спектроскопией подтвердили состав продукта и увидели, что этокси-группы в конечном продукте сохраняются количественно, а с помощью ГПХ отследили изменение молекулярной массы. Молекулярная масса возросла в 5 раз, соответственно в таком ПДМС содержится по меньшей мере 5 функциональных блоков.

При введении в качестве нефункционального блока, короткого спейсера получены кремнийорганические смолы. При этом выбор спейсера определяет свойства смолы. Строение смол и молекулярную массу подтвердили ЯМР спектроскопией и с помощью ГПХ. Две смолы отвердили и сдали на ТГА. Из ТГА видно, что полученные смолы обладают высокой термостойкостью.

## Создание экологичных силоксановых гидрофобизаторов с перфторалкильными заместителями на основе димера и тримера гексафторпропилена

Шкинев П.Д.<sup>1</sup>, Дроздов Ф.В.<sup>1</sup>, Крапивко А.Л.<sup>2</sup>, Гервиц Л.Л.<sup>3</sup>, Музафаров А.М.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук*

<sup>2</sup> *МИРЭА-Российский технологический университет*

<sup>3</sup> *Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук*

*E-mail: petor.shkinov@yandex.ru*

Димер и тример гексафторпропилена-коммерчески доступные продукты, которые полностью удовлетворяют требованиям Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях.<sup>1</sup> На их основе были синтезированы ди- и трифункциональные алкоксисиланы, которые затем конденсированы в активной среде уксусной и трифторуксусной кислот с целью получения гидрофобизаторов, обладающих хорошими адгезионными свойствами силоксанов и крайне низкой свободной поверхностной энергией за счет перфторалкильных заместителей.

Определено влияние условий проведения синтеза и состава активной среды, а также перфторалкильного заместителя на молекулярно-массовые и структурные характеристики получаемых полимеров.

Была выявлена прямая зависимость гидрофобизирующих свойств полученных полимеров от их молекулярной массы, количества остаточных силанольных групп, а также разветвленности перфторалкильного заместителя при атоме кремния.

Кроме гомополимеров в ходе работы были получены сополимеры с перфторалкильными заместителями и функциональными группами различной природы (-COOH, -SH, NH<sub>2</sub>), а также сополимеры с перфторалкильными заместителями и фенильными заместителями при атоме кремния.

Были исследованы гидрофобизирующие свойства сополимеров с различными функциональными группами на различных поверхностях. Сополимер с тиольными функциональными группами показал наилучшие гидрофобизационные характеристики на всех типах поверхностей.

Сополимеры с фенильными и перфторалкильными заместителями при атоме кремния были использованы для гидрофобизации эпоксидной смолы марки ЭД-20. Исследование показало, что при содержании силоксанового полимера с перфторалкильными 1,5 % массовых долей краевой угол смачивания эпоксидных смол достигает 115°.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-29-05227)*

---

### Литература

1. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Addendum to the risk management evaluation on perfluorooctanoic acid (PFOA), its salts and PFOA-related compounds UNEP/POPS/POPRC.14/6/Add.2, Rome, 17-21 September 2018.

## Некаталитическая гидролитическая поликонденсация тетраэтоксисилана под воздействием СВЧ излучения

*Н.Г. Яхонтов<sup>1,2\*</sup>, Калинина А.А.<sup>1,2</sup>, Казакова В.В.<sup>1</sup>, Музафаров А.М.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

\*e-mail: yahontov@ispm.ru

Тенденция к развитию технологий получения силиконов третьего поколения, отвечающих принципам «Зелёной химии» и требованиям к технологичности, безопасности и эффективности создаёт необходимость поиска новых подходов к гидролитической поликонденсации (ГПК) алкоксисиланов. Одним из главных ограничений существующих подходов к ГПК является необходимость использования катализаторов<sup>1,2</sup> для интенсификации процесса, что в свою очередь осложняет контроль за ходом реакции и приводит к образованию большого количества отходов. На основе предыдущих работ, посвящённых некаталитической гидролитической поликонденсации (НГПК) алкоксисиланов под давлением<sup>3,4</sup>, и с использованием ультразвукового излучения<sup>5</sup>, нами разработан метод проведения НГПК тетраалкоксисиланов с использованием микроволнового излучения (СВЧ излучения).

В работе исследована гидролитическая поликонденсация тетраэтоксисилана под воздействием СВЧ излучения в отсутствие катализатора и растворителя при разных мольных соотношениях реагентов. Рассмотрено влияние на ход процесса мощности излучения, температуры и продолжительности воздействия. Определены границы использования такого подхода к синтезу полисилоксанов различного строения, которые были охарактеризованы совокупностью физико-химических методов анализа (1Н ЯМР спектроскопия, ИК-спектроскопия, элементный анализ, гель-проникающая хроматография).

На примере тетраэтоксисилана было показано, что использование СВЧ излучения является перспективным способом проведения НГПК в отсутствие растворителя, обеспечивающим образование широкого спектра продуктов. Важным преимуществом НГПК тетраалкоксисиланов под воздействием СВЧ излучения в отсутствие катализаторов и растворителей является возможность контроля молекулярной массы и содержания остаточных гидроксид- и этокси- групп в образующемся продукте в широких пределах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 22-43-04439).*

<sup>1</sup> К. А. Андрианов, *Методы элементноорганической химии. Кремний* (Organoelemental chemistry methods. Silicon.), Nauka, Moscow, 1968 (in Russian).

<sup>2</sup> A. A. Issa and A. S. Luyt, *Kinetics of Alkoxysilanes and Organoalkoxysilanes Polymerization: A Review*, *Polymers*, Basel, 2019, **vol. 11**, pp. 537-578.

<sup>3</sup> Kalinina A. A. et al. Non-catalytic hydrolytic polycondensation of dialkoxidiorganosilanes under elevated pressure // *Russian Chemical Bulletin*. – 2017. – **Т. 66**. – №. 2. – С. 355-361.

<sup>4</sup> Kalinina A. A. et al. Hydrolytic polycondensation of methylalkoxysilanes under pressure // *Russian Chemical Bulletin*. – 2016. – **Т. 65**. – №. 4. – С. 1104-1109

<sup>5</sup> Nikita G. Yakhontov, et al. Hydrolytic polycondensation of trimethoxymethylsilane under ultrasonic irradiation. *Mendeleev Communications*. 2020, 30, 336–338.



## Эпоксидно-уретано-силоксановые матрицы в разработке защитных антикоррозионных покрытий

*Н.К. Голубева<sup>1,2\*</sup>, Ю.А. Кондратенко<sup>1</sup>, Т.А. Кочина<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

\*e-mail: [Ngolubeva99@yandex.ru](mailto:Ngolubeva99@yandex.ru)

Защита конструкционных материалов от обрастания и воздействия коррозии является одной из важнейших задач современного материаловедения. В настоящее время широко применяются эпоксидные композиционные материалы, однако их недостатком является высокая хрупкость. Перспективным подходом к улучшению эксплуатационных и антикоррозионных свойств эпоксидных покрытий является химическая модификация полимерной матрицы различными функциональными группами.

Цель настоящего исследования заключалась в разработке новых гибридных антикоррозионных покрытий с гидрофобными свойствами на основе циклоалифатической эпоксидной смолы, модифицированной полиуретановыми группами и диметилсилоксановым каучуком.

Методом химической модификации был синтезирован ряд гибридных эпоксидно-уретано-силоксановых связующих. Синтез был осуществлен в две стадии. На первой стадии эпоксидную смолу модифицировали с помощью метилдифенилдиизоционата (MDI) в количестве 5, 7 и 10 мас. %. Гидроксильные группы -ОН, присутствующие в эпоксидной матрице, взаимодействуют с изоционатными группами -N=C=O MDI с образованием уретановой связи. На следующем этапе полученную эпоксидно-уретановую смолу EP-MDI модифицировали с помощью низкомолекулярного диметилсилоксанового каучука (PDMS) в количестве 5, 10 и 15 мас. %. Для образования единой сшитой структуры и повышения совместимости между EP-MDI и PDMS эпоксидный олигомер предварительно модифицировали аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9).

Взаимодействие эпоксидной смолы с полиуретановыми группами и диметилсилоксановым каучуком было исследовано с помощью ЯМР и ИК-спектроскопии. Появление пиков  $1728\text{см}^{-1}$  и  $1595\text{см}^{-1}$  подтверждает наличие уретановых групп в модифицированной эпоксидной смоле. Максимум в области  $1593\text{см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям ароматического кольца, присутствующего в MDI. Пик в области  $1100\text{см}^{-1}$  становится более выраженным, в связи с образованием связи Si-O-Si.

Синтезированные гибридные связующие отверждали с помощью изофорондиамин. Покрытия характеризовались скользящей и гладкой поверхностью. Наиболее выраженный гидрофобный характер (угол смачивания  $>90^\circ$ ) имеют составы с массовым соотношением MDI-PDMS, равным 5:10 ( $92^\circ$ ), 7:5 ( $99^\circ$ ), 7:10 ( $96^\circ$ ), 7:15 ( $96^\circ$ ), 10:5 ( $97^\circ$ ) и 10:10 ( $98^\circ$ ). Для повышения физико-механических и антикоррозионных свойств в полученные составы были введены наполнители: слюда-мусковит и  $\text{TiO}_2$ . Практически все покрытия характеризуются высокой адгезией к металлической подложке (1-2 балла, ГОСТ 31149–2014). Значения прочности при ударе покрытий с массовым соотношением, равным 5:15, 7:10, 7:15 и 10:10 варьировались от 35 до 45 см (ГОСТ 4765–73). В данный момент проводятся испытания разработанных покрытий на биобрастание и атмосферную коррозию в условиях влажного тропического климата (СР Вьетнам).

## Универсальный метод синтеза силоксанов

*А.Г. Иванов, Н.В. Климова\*, А.В. Лебедев*

ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»  
\*e-mail: nk20160412@gmail.com

В последнее десятилетие нами успешно применяется ацидогидролитическая поликонденсация (АГПК) как универсальный метод синтеза широкого спектра силоксанов с заданным составом и структурой под действием органической кислоты на смеси алкоксидов различных элементов ( $R^1_nM(OR^2)_{4-n}$ ), ди- ( $[R^1_3Si]_2O$ ) и цикло- ( $[R^1_2SiO]_x$ ) силоксаны, где М – Si, Ti или Zr;  $n = 0 \div 3$ ;  $R^1$  - алкил C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, винил, фенил, трифторпропил, глицидоксипропил, метакрилоксипропил, при  $n = 2, 3$   $R^1$  может быть одинаковым или разным;  $R^2$  - метил или этил).

Данный метод, в зависимости от соотношения исходных реагентов, позволяет синтезировать полисилоксаны линейного<sup>3</sup>, разветвлённого и лестничного<sup>1</sup> строения, смолы лестничной<sup>1</sup>, спироциклической<sup>2</sup> и полиэдрической (QM-смолы) структуры.

Метод является малоотходным, в нём не используются растворители, а образующиеся в ходе АГПК алкилацетаты могут использоваться в качестве растворителей в лакокрасочном производстве, а спирты – для получения алкоксидов кремния.

АГПК алкоксисиланов, ди- ( $[R^1_3Si]_2O$ ) и цикло- ( $[R^1_2SiO]_x$ ) силоксанов получены такие жидкости как Сополимер-3, Сополимер-5, ПМС – 20р, 50р, 100р и пр. Гидролизом 3х-функциональных алкоксисиланов водой, выделяющейся в ходе реакции этерификации органической кислоты со спиртами, синтезированы смолы К-9, К-9-0, К-101, К-101-0, К-40, К-42 и др.

Ацидогидролитической сополиконденсацией 4х- и 2х- функциональных алкоксисиланов получен лак МФСС-8, который успешно применяется для пропитки пористых материалов с целью увеличения их влагостойкости и прочности при температурах до 600-700°C.

Вышеуказанный метод продемонстрировал высокую эффективность для синтеза QM-смолы с различным соотношением Q и M – звеньев. Они широко используются для повышения физико-механических свойств силиконовых резин.

На основе QM-смол предложен катализатор, представляющий собой наноразмерные частицы Pt<sup>0</sup> равномерно распределённые в них. Он предназначен для гетерогенного катализа реакции гидросилилирования винилсодержащих полисилоксанов с гидридсилоксанами и синтеза мономеров присоединением различных органических соединений с кратными связями к Si-H группам. Такой катализатор позволяет исключить летучие и другие примеси, которые могут вызвать побочные реакции, такие как, дегидроконденсация ≡Si-H групп, гидрохлорирование ≡Si-CH=CH<sub>2</sub> групп с образованием ≡SiCH<sub>2</sub>=CHCl групп, β-элиминирование последних с выделением этилена и ≡Si-Cl групп, тем самым подавляющих реакцию присоединения.

<sup>1</sup> Патент RU № 2444540. 2010.

<sup>2</sup> Патент RU № 2647586. 2017.

<sup>3</sup> Патент RU № 2712931. 2020.

## Особенности синтеза поликарбосиланов (прекурсоров SiC-керамики) реакцией Гриньяра из (хлоралкил)триалкоксисиланов

*Горбачев О.Б.<sup>1</sup>, Папков В.С.<sup>2</sup>, Музафаров А.М.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. Н.А. Несмеянова РАН

e-mail: olborg@list.ru

Разветвленные поликарбосиланы (РПКС) представляют большой интерес как прекурсоры SiC-керамики. Классический способ получения РПКС с терминальными аллильными группами – реакция Гриньяра с (хлорметил)трихлорсиланом в качестве мономера с последующим алкилированием оставшихся хлорсилильных групп аллилхлоридом. В данной работе предпринята попытка синтезировать РПКС с терминальными группами различной природы реакцией Гриньяра из (хлоралкил)триалкоксисиланов (схема 1).

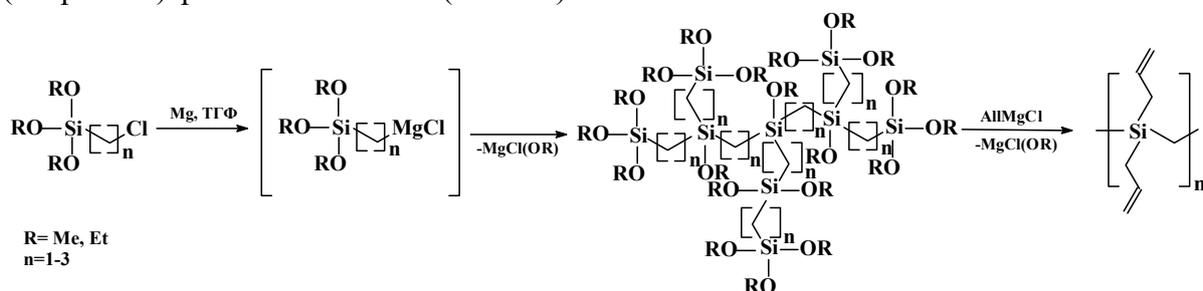


Рис. 1. Схема синтеза РПКС реакцией Гриньяра из (хлоралкил)триалкоксисиланов.

В результате проведенных исследований получены олигомерные РПКС с терминальными аллильными, винильными и этинильными группами из (хлоралкил)триметокси- и этоксисиланов с различной длиной хлоралкильного заместителя при атоме кремния ( $n_c=1-3$ ). Структура и свойства синтезированных РПКС исследованы методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии и ГПХ-хроматографии. Установлено, что:

1. активность алкокси-групп в реакции Гриньяра значительно ниже активности хлорсилильных групп, и поэтому процесс полимеризации (хлоралкил)триалкоксисиланов осложнен протеканием побочной реакции Вюрца, снижающей молекулярную массу целевого продукта;
2. на свойства разветвленных поли(хлоралкил)триалкоксисиланов, полученных реакцией Гриньяра, оказывает влияние активность хлоралкильного заместителя при атоме кремния, которая снижается с увеличением длины алкильного заместителя;
3. замена в мономерах метокси-групп на этокси-группы не снижает активность мономеров в реакции Гриньяра;
4. низкая активность алкокси-групп в реакции Гриньяра не позволяет синтезировать поликарбосиланы one-pot из-за интенсивного протекания реакции Вюрца. Процесс получения поликарбосиланов из (хлоралкил)триалкоксисиланов проводится в три этапа – синтез поли(хлоралкил)триалкоксисиланов, синтез реактива Гриньяра (VinMgBr, AlMgCl, EthynylMgBr), блокирование алкокси-групп реактивом Гриньяра;
5. активность блокирования метокси-групп поли(хлоралкил)триметоксисиланов увеличивается в ряду реагентов  $\text{AlMgCl} < \text{VinMgBr} < \text{EthynylMgBr}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00726 А).*

## Синтез дикатионных ионных жидкостей с пентасилоксановым линкером

В.Г. Красовский<sup>1\*</sup>, О.Б. Горбачевич<sup>2</sup>, Е.В. Талалаева<sup>2</sup>, Л.М. Глухов<sup>1</sup>, Е.А. Черникова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии РАН

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН

\*e-mail: [miyusha@mail.net](mailto:miyusha@mail.net)

Дикатионные ионные жидкости (ИЖ) характеризуются ярко выраженными специфическими свойствами ИЖ – более высокой по сравнению с монокатионными ИЖ вязкостью, термостойкостью и более низкой летучестью. С целью увеличения гидролитической стойкости, снижения вязкости и летучести впервые синтезированы дикатионные ИЖ с пентасилоксановым линкером между катионами (схема 1).

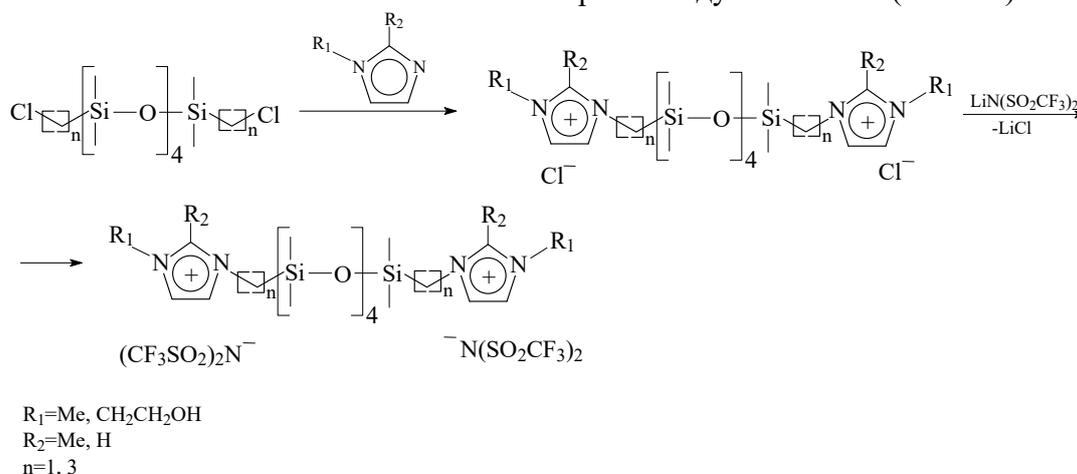


Рис. 1. Схема синтеза дикатионных ИЖ с пентасилоксановым линкером.

Пента(диметилсилоксан)овый линкер получали блокированием три(диметилсилоксан)овых динатровых солей<sup>1</sup> соответствующими диметил(хлоралкил)хлорсиланами. Свойства синтезированных ИЖ исследовали методами ИК-спектроскопии, ЯМР-спектрометрии, ТГА, ДСК и вискозиметрии (таблица 1). Показано, что пентасилоксановые дикатионные ИЖ характеризуются большей гидролитической стойкостью и меньшей вязкостью, чем дисилоксановые ИЖ аналогичной структуры<sup>2</sup>, при одинаковой термостойкости ~400°C.

Таблица 1. Свойства дикатионных ИЖ с пентасилоксановым линкером.

ИЖ	Структура катиона (схема 2)	T <sub>d</sub> , °C (ТГА)	T <sub>g</sub> , °C (ДСК)	Вязкость, сСт (30°C)
1	R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> , n=1	445	48*	-
2	R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> , n=3	417	-61	485
3	R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub> , R <sub>2</sub> =H, n=1	422	-66	172
4	R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub> , R <sub>2</sub> =H, n=3	398	-68	201
5	R <sub>1</sub> =CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH, R <sub>2</sub> =H, n=1	Разложение при кватернизации		
6	R <sub>1</sub> =CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH, R <sub>2</sub> =H, n=3	407	-62	399

<sup>1</sup>Talalaeva E. V., Kalinina A. A., Vasilenko N. G., Demchenko N. V., Cherkaev G. V., Goloveshkin A. S., Muzafarov A. M. *J. Organomet. Chem.* 2020, 906, 12105

<sup>2</sup>Krasovskiy V.G., Gorbachevich O.B., Talalaeva E.V., Glukhov L.M., Chernikova E.A., Kustov L.M. *Mend. Com.* 2022, 32, 551-553

