

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А. Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Гончарова Ирина Константиновна

**АЭРОБНОЕ ОКИСЛЕНИЕ Si–H- И C–H-ГРУПП: МЕТОД
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) в группе при дирекции №134 «Функциональных соединений элементов IV группы».

Научный руководитель: **Арзумян Ашот Вачикович**
кандидат химических наук, руководитель группы при дирекции №134 «Функциональных соединений элементов IV группы» Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Официальные оппоненты: **Зайцев Кирилл Владимирович**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Ферштат Леонид Леонидович
доктор химических наук, заведующий лабораторией азотсодержащих соединений (№19) Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита диссертации состоится «14» ноября 2023 года в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.161.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат разослан « » _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.161.01
кандидат химических наук

Ольшевская В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Кремнийорганические соединения (КОС) нашли широкое применение в различных областях науки, техники и медицины. Это обусловлено уникальным комплексом физико-химических свойств, которыми они обладают: широкий рабочий интервал температур (от -120 до 500 °С) и малая зависимость вязкости от температуры; радиационная устойчивость; высокая гидрофобность, газопроницаемость и биосовместимость; низкое давление насыщенных паров и поверхностное натяжение; значительная сжимаемость; низкая диэлектрическая проницаемость и т.д. Однако, несмотря на все преимущества КОС, существует ряд проблем, которые сдерживают потенциал и ограничивают области их применения. Среди них можно выделить: узкий круг органических заместителей при Si-атоме, что снижает потенциал применимости КОС в органической, элементоорганической и полимерной химии в качестве катализаторов, реагентов и строительных блоков; низкую механическую прочность материалов на основе КОС; проблему получения амфифильных полиорганосилоксанов, имеющих в своем составе как гидрофобные органосилоксановые фрагменты, так и гидрофильные с функциональными группами. Одним из наиболее перспективных подходов для решения этих проблем является введение «полярной» функциональной группы в органический заместитель КОС либо непосредственно к Si-атому.

Можно выделить два основных подхода для получения функционализированных по органическому заместителю КОС (рисунок 1). Первый подход – это взаимодействие функционализированного органического или элементоорганического реагента с кремнийорганическим субстратом (по Si–H-, Si–Cl-, Si–OR- или Si–NR₂-группе). Данный подход можно реализовать либо с использованием промышленных методов получения КОС, либо с применением [M]-катализируемых реакций кросс-сочетания ([M]-металлоорганический комплекс), C–H-активации и т.д. (рисунок 1, (1)). Второй подход – химическая модификация органического заместителя при Si-атоме (рисунок 1, (2)).

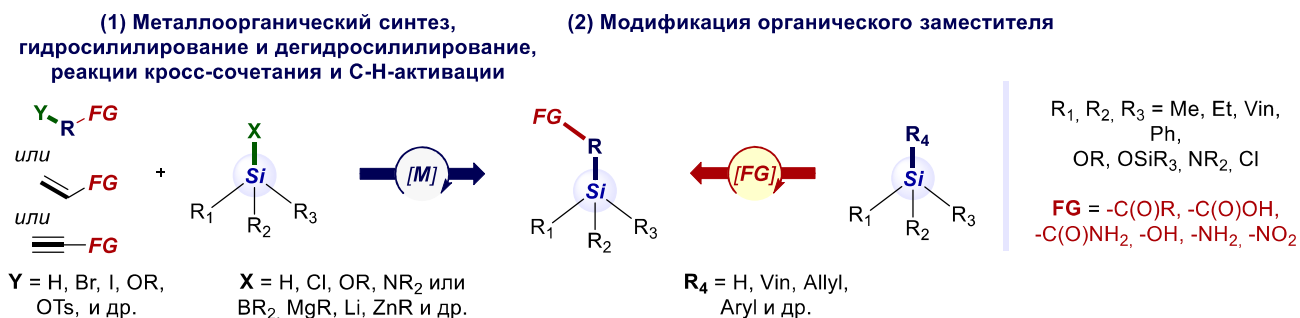


Рисунок 1. Подходы к введению функциональной группы в органическое обрамление при Si-атоме

Несмотря на значительные достижения в области создания Si–C-связи, подход (1) (рисунок 1) имеет существенные ограничения для синтеза функционализированных по органическому заместителю КОС и, как правило, не позволяет их получать. Такие методы не являются универсальными, т.к. они применимы к узкому кругу субстратов, энергозатратны и неселективны.

Говоря о подходе (2), следует отметить: во-первых, методы получения КОС с различными органическими заместителями (рисунок 1, подход (1)) известны, а некоторые из них являются промышленными; во-вторых, реакции получения функционализированных органических соединений хорошо отработаны, в том числе, известно много промышленных процессов. Следовательно, реакции функционализации органических соединений можно было бы

использовать для модификации органических заместителей в составе КОС (рисунок 1, подход (2)). Однако методы введения функциональных групп ($-\text{OR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{C(O)R}$, $-\text{C(O)OR}$, $-\text{C(O)NR}_2$ и др.) в органические соединения, как правило, требуют применения дорогих, токсичных и «агрессивных» реагентов (кислот, оснований, окислителей, переходных металлов и т.д.) и использования достаточно «жестких» условий (высоких температур и давления). Зачастую это приводит к низкой селективности и ряду других проблем. Использование таких методов для функционализации органического заместителя в составе КОС (рисунок 1, подход (2)), дополнительно осложняется низкой стабильностью Si-X - и Si-C -групп в присутствии окислителей, металлов переменной валентности, кислот и оснований, воды и других реагентов. В этих условиях КОС подвергаются распаду с расщеплением Si-O -, Si-Cl -, Si-N - и Si-C -связей, приводя к образованию трудно разделяемой смеси продуктов и в конечном счете к низким выходам целевого продукта. Поэтому применение классических методов получения функционализированных органических соединений является труднореализуемым для КОС. В этой связи необходим переход на «мягкие» каталитические методы функционализации, основанные на коммерчески доступных, дешевых и простых реагентах. Это необходимо для повышения эффективности и рентабельности процессов получения важных для развития современной химии функционализированных КОС и расширения их ассортимента.

Похожие проблемы встречаются и при введении функциональной группы, например, OH -группы, в КОС при Si -атоме, с получением Si-OH -группы. Несмотря на то, что известны различные типы промышленных КОС, функционализированных по Si -атому: органохлорсиланы (с Si-Cl -группой), которые получают прямым синтезом; органоалкоксиланы (с Si-OR -группой) или органосилазаны (с Si-NR_2 -группой), которые получают этерификацией или аминированием органохлорсиланов соответственно – более перспективные, экологичные и гидролитически стабильные силанолы (с Si-OH -группой) являются значительно менее доступными.

Степень разработанности темы исследования. Наиболее значимые успехи в функционализации органического заместителя КОС были достигнуты при получении таких функционализированных КОС, как *n*-карбоксифенилсиланы (с $\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-C(O)OH}$ -группой), реализуемые следующими основными подходами: (1) модификацией *n*-бромфенилсиланов; (2) окислением *n*-толилсиланов. Однако эти синтетические методы имеют ряд ограничений и недостатков. Например, они применимы для получения лишь симметричных *n*-карбоксифенилсилоксанов/-силанов относительно простого строения, но не применимы к наиболее практически ценным олиго- и полифункциональным производным циклического и разветвленного строения. К тому же они не реализованы в каталитическом варианте.

Введение Si-OH -группы в КОС с получением силанолов возможно реализовать двумя основными подходами: (1) гидролизом хлор-, алкокси- и аminosиланов (с Si-Cl -, Si-OR - или Si-NR_2 -группами, соответственно) в присутствии кислотных или основных катализаторов и (2) окислением гидридсиланов (Si-H -группы). Эти методы получения КОС с Si-OH -группой имеют ограниченную применимость и не являются препаративными. В большинстве работ представлена лишь оптимизация реакции с определением конверсии реагентов без выделения целевых продуктов в индивидуальном виде. Учитывая легкость гидролиза Si-X -групп или окисления Si-H -группы до Si-OH и низкую термическую и химическую стабильность Si-OH -групп, проблема скорее заключается в селективности реакции и особенно в возможности выделения целевых силанолов. Описанные методы применимы, главным образом, для получения органосиланолов, и только в нескольких работах представлено получение практически более ценных силокси- и алкокси-содержащих силанолов (силоксанолов и

алкоксисиланолов). Универсальных методов получения практически наиболее ценных типов Si–ОН-соединений – силоксанолов, алкоксисиланолов и их производных – к моменту начала наших исследований не было известно.

Кроме того, можно выделить и общие проблемы получения КОС, функционализированных по органическому заместителю (с Si–C₆H₄–C(O)ОН-группой), либо по Si-центру (с Si–ОН-группой). Во-первых, они основаны на довольно сложных и времязатратных экспериментальных методиках, а также «жестких» реакционных условиях, оказывающих деградирующее действие на органосилоксановый остов. Во-вторых, в качестве реагентов используются коммерчески недоступные, дорогостоящие и/или токсичные соединения в эквимольных или избыточных количествах.

Для решения этих проблем одним из наиболее перспективных путей является применение методов аэробной Si–Н- или С–Н-функционализации КОС. Способы аэробной функционализации С–Н-группы в органических соединениях достаточно хорошо изучены и позволяют получать широкий ряд О-содержащих органических соединений. Каталитические системы на основе комбинации [М]- и органо-катализаторов, в частности, сопровождающиеся формированием нитроксильного радикала в качестве ключевой каталитически активной частицы, позволяют проводить функционализацию в жидкофазных аэробных условиях при комнатной температуре и атмосферном давлении, без использования кислот, оснований и других «агрессивных» реагентов. Однако, эти подходы ранее не были изучены применительно к функционализации С–Н- или Si–Н-групп в составе КОС, в особенности, как препаративные и синтетические методы.

Цели и задачи работы. Цель исследования – разработка универсального, препаративного и селективного метода Si–Н- или С–Н-функционализации широкого ряда кремнийорганических соединений с применением [М]-/органокатализируемого аэробного окисления.

Задачи включали в себя:

- (1) поиск наиболее эффективных каталитических систем аэробного окисления на основе дешевых и коммерчески доступных [М]- и органо-катализаторов;
- (2) оптимизацию условий реакции жидкофазного аэробного окисления Si–Н- или С–Н-групп в составе кремнийорганических соединений с получением, соответственно, силанолов и *n*-карбоксифенилсиланов;
- (3) масштабирование метода и получение широкого ряда мономерных, олигомерных и полимерных продуктов линейной, разветвленной, циклической и каркасной (полициклической) структуры – силанолов (в том числе, силоксанолов, алкоксисиланолов и алкоксисилоксанолов) или *n*-карбоксифенилсиланов/-силоксанов (а также гидрокси- и карбонил-содержащих арилсилоксанов);
- (4) изучение физико-химических свойств полученных продуктов.

Научная новизна. В рамках исследования разработан общий подход [М]-/органокатализируемой аэробной Si–Н- или С–Н-функционализации КОС. Впервые аэробное окисление Si–Н- или С–Н-группы было использовано как препаративный метод получения функционализированных КОС: силанолов (в том числе, силоксанолов, алкоксисиланолов и алкоксисилоксанолов) и *n*-карбоксифенилсиланов/-силоксанов (а также гидрокси- и карбонил-содержащих арилсилоксанов). Показано, что метод применим для функционализации как мономерных, так и олигомерных и полимерных КОС различной структуры: линейной, разветвленной, циклической и каркасной. На основе силоксанолов и алкоксисиланов получены первые примеры гантелеобразных и привитых полимеров с полностью силоксановым остовом. Впервые показан синтетический потенциал *n*-карбоксифенилсилоксанов к химической

модификации до Si-содержащих производных бензойных кислот: амидов, сложных эфиров, сложных тиоэфиров и т.д.

Практическая и теоретическая значимость. Величина энергии, а также тип поляризации Si–H- и C–H-связей значительно отличаются друг от друга, что существенно влияет на реакционную способность Si–H- и C–H-групп. В связи с этим, разработка универсального подхода для активации обоих типов связей – Si–H и C–H – является фундаментально и практически значимым результатом.

Проведены исследования, которые позволили определить закономерности протекания реакции аэробного окисления Si–H- и C–H-групп, а также установить связь между типом каталитической системы (типом [M]- и органо-катализатора), условиями реакции и природой субстрата. Во-первых, это дало возможность применить методы [M]-/органокатализируемого аэробного окисления не только к мономерным, но и к олигомерным и полимерным субстратам для получения КОС различной степени функциональности и строения. Во-вторых, это позволило: (1) расширить применимость метода для окисления Si–H-группы с различным электронными и стерическим окружением (при Si–H-центре), для получения как наиболее известных и стабильных три(органосило)анолов, так и труднодоступных (или неизвестных) силоксанолов, алкоксисилоанолов и алкоксисилоксанолов; (2) получить не только *n*-карбоксифенилсиланы/-силоксаны, но и другие O-функционализированные производные: гидроксид- и карбонил-содержащие арилсилоксаны.

Предложенные методы аэробного окисления имеют высокий практический потенциал не только для функционализации КОС, но и для получения таких важных крупнотоннажных органических продуктов, как бензойная и терефталевая кислота.

Методология и методы диссертационного исследования основаны на анализе литературных данных по способам получения силоанолов и *n*-карбоксифенилсиланов, а также реакциям аэробного окисления органических соединений. Это позволило выявить проблемы получения функционализированных КОС, а также дало возможность выделить наиболее перспективные каталитические системы для аэробного окисления C–H-группы. Изучены различные типы [M]- и органо-катализаторов в аэробном окислении гидридсиланов и *n*-толилсилоксанов, что помогло определить наиболее эффективные каталитические системы в функционализации КОС.

Механистические исследования и оптимизационные эксперименты позволили выявить закономерности протекания реакции аэробного окисления Si–H- и C–H-групп, а также установить связь между типом каталитической системы (в зависимости от [M]- и органо-катализатора) и условиями реакции с природой субстрата. Это дало возможность применить условия [M]-/органокатализируемого аэробного окисления к КОС различной структуры, с получением широкого ряда силоанолов и *n*-карбоксифенилсилоксанов, а также их производных. Исследованы физико-химические свойства полученных продуктов.

Отработаны методики выделения продуктов в индивидуальном виде, структура и чистота соединений подтверждена с использованием комплекса современных методов анализа.

Основные положения, выносимые на защиту:

– Разработка препаративного метода функционализации кремнийорганических соединений различной структуры – жидкофазного аэробного окисления Si–H- или C–H-групп.

– Синтез и выделение широкого ряда мономерных, олигомерных и полимерных функционализированных кремнийорганических соединений линейной, разветвленной, циклической и каркасной структуры: силоанолов (в том числе, силоксанолов, алкоксисилоанолов

и алкоксисилоксанолов) или *n*-карбоксифенилсиланов/силоксанов (а также гидрокси- и карбонил-содержащих арилсилоксанов).

– Получение гантелеобразных и привитых (со)полимеров полностью силоксановой природы на основе силоксанолов и алкоксисилоксанолов.

– Синтез силоксан-содержащих амидов, сложных эфиров и тиоэфиров на основе *n*-карбоксифенилсилоксанов.

Личный вклад автора. Автор диссертации участвовал в анализе литературных данных, обсуждении и планировании задач, решаемых в диссертационной работе, подготовке и проведении экспериментов, разработке методик синтеза новых соединений, интерпретации полученных результатов и их обобщении, формулировке основных научных выводов, а также в написании научных публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях различного уровня.

Достоверность полученных результатов. Структура полученных соединений подтверждена с использованием комплекса физико-химических методов анализа: ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, с использованием 1D- и 2D-методик; ИК-спектроскопии; масс-спектрометрии (HRMS ESI); ГПХ и РСА. Противоречий между выводами, сделанными в результате выполнения работы, и известными литературными данными не обнаружено. Достоверность полученных результатов дополнительно подтверждается экспертной оценкой рецензентов журналов, в которых были опубликованы результаты данной работы, и рецензентов фондов РФ и РФФИ, при поддержке которых проводились исследования.

Апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в научных изданиях, рекомендованных ВАК, 2 патента РФ и 12 тезисов докладов. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: XIV Andrianov Conference «Organosilicon compounds. Synthesis, properties, applications» (Москва, Россия, 2018); 9th European Silicon Days (Саарбрюкен, Германия, 9-12 сентября 2018); 12th ISPO (Кириу, Япония, 2019); 7th Asian Silicon Symposium, (Сингапур, 2019); Phosphorus, Boron, Silicon, (Рим, Италия, 2019); Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров ИНЭОС Open Cup (Москва, Россия, 2019); Chemistry Of Organoelement Compounds and Polymers (Москва, Россия, 2019); XXIV Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XXIV Conference) (онлайн, 2021); 19th International Symposium on Silicon Chemistry (19th ISOS) (Тулуза, Франция, 2021); Silicon-Containing Polymers and Composites (онлайн, 2021); XV Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез. Свойства. Применение.» (Москва, Россия, 2022); VI North Caucasus Organic Chemistry Symposium (Ставрополь, Россия, 2022); 4th International Symposium “Modern Trends In Organometallic Chemistry and Catalysis” (Москва, Россия, 2023).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 230 страницах машинописного текста; включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, выводы, экспериментальную часть, и список литературы (272 наименования), содержит 35 рисунков, 39 схем и 45 таблиц.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН в группе при дирекции ИНЭОС РАН №134 «Функциональных соединений элементов IV группы» в период с 2018 по 2023 гг. при поддержке грантов Российского научного фонда (№ 19-73-10172, 19-73-10172-П) и Российского фонда фундаментальных исследований (№20-33-90257 Аспиранты).

Благодарности. Автор выражает особую благодарность научному руководителю к.х.н. Арзуманяну А.В., а также коллективу группы при дирекции ИНЭОС РАН №134 «Функциональных соединений элементов IV группы» и коллегам за участие в экспериментальной работе и обсуждении результатов работы, в частности Холодкову Д.Н., Силаевой К.П. и Ульяновой Е.А.,

к.х.н. Тухватшину Р.Ш. и Кутумову С.П. Отдельная благодарность акад., д.х.н. А.М. Музафарову за плодотворную научную дискуссию. Отдельная благодарность коллегам за помощь в установлении структуры и изучении физико-химических свойств полученных соединений, а именно к.х.н. Новикову Р.А. (ЯМР-исследования), д.х.н. Корлюкову А.А. и к.х.н. Володину А.Д. (РСА), а также д.х.н. Лахтину В.Г. и к.х.н. Миленину С.А. за разработку методов получения исходных гидрид- и толилсилоксанов и научную дискуссию.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Методы аэробной функционализации органических соединений достаточно хорошо изучены и позволяют получать широкий ряд O-содержащих органических соединений. Наиболее эффективные каталитические системы аэробного окисления основаны на комбинации [M]- и органо-катализаторов. Кооперация компонентов каталитической системы позволяет за счет постадийного переноса электронов от восстановителя (субстрата) к окислителю (O₂), снизить общую энергию активации процесса и тем самым смягчить условия и повысить регио- и хемоселективность реакции (рисунок 2, (1) и (3)). Однако, применимость этих методов к функционализации кремнийорганических соединений ранее не была исследована (рисунок 2, (1)).

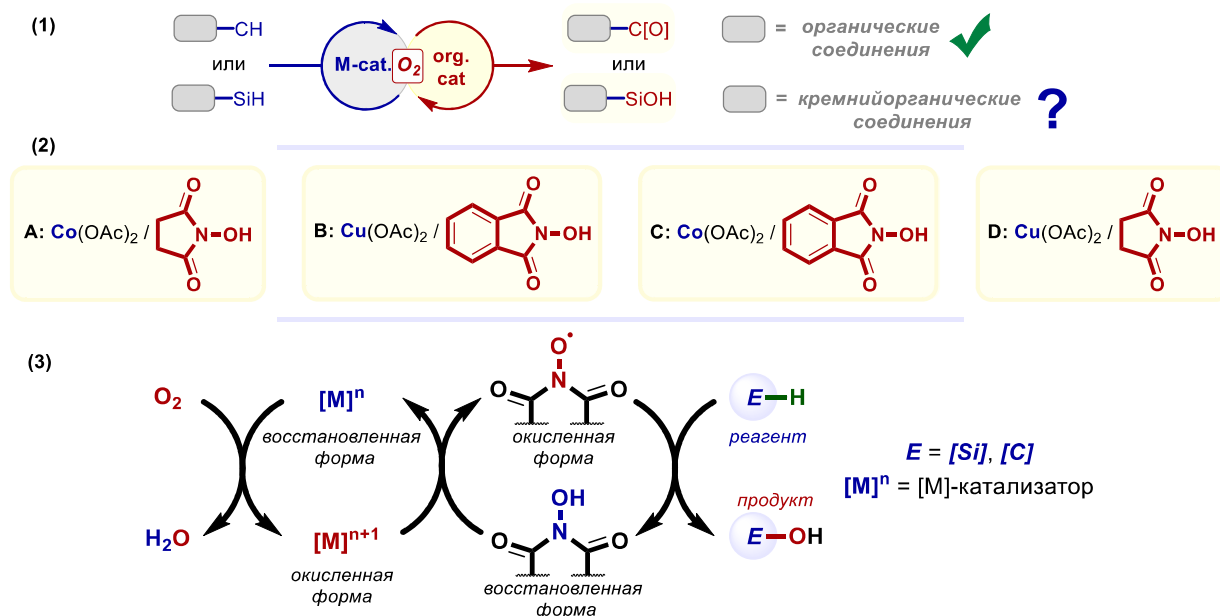


Рисунок 2. Аэробное [M]-/органокатализируемое окисление

На основе литературных данных выбран ряд коммерчески доступных органо-катализаторов (Ph₂P(O)H; PhSH; PhC(O)H; NHPI – N-гидроксифталимид; NHSI – N-гидрокси-сукцинимид), способных в мягких условиях образовывать радикал, который мог бы выступать в качестве каталитически активной частицы. Изучена активность этих соединений в комбинации с солями переходных металлов, которые имеют две или более устойчивые степени окисления (Crⁿ⁺, Mnⁿ⁺, Feⁿ⁺, Coⁿ⁺, Niⁿ⁺, Cuⁿ⁺, Ceⁿ⁺, n = 1-4), в реакциях аэробного окисления Si–H- или C–H-группы. В результате оптимизации условий окисления Si–H- или C–H-групп в составе КОС были выбраны четыре наиболее эффективные кооперативные каталитические системы: (A) Co(OAc)₂/NHSI, (B) Cu(OAc)₂/NHPI, (C) Co(OAc)₂/NHPI, (D) Cu(OAc)₂/NHSI (рисунок 2, (2)). Эти системы отличаются высокой эффективностью, доступностью компонентов каталитической системы, обеспечивают мягкие условия и простоту проведения эксперимента (атмосферное давление; температура, близкая к комнатной; отсутствие необходимости в специальном химическом оборудовании и т.д.). Процесс сопровождается *in situ* генерированием активной формы органо-

катализатора – нитроксильного радикала (SINO – сукцинимид-*N*-оксильный радикал или PINO – фталимид-*N*-оксильный радикал) – которая далее способна активировать Si–H- или C–H-группу (рисунок 2, (3)).

1. Аэробное [M]-/органокатализируемое окисление Si–H-группы.

В результате оптимизации условий жидкофазного аэробного окисления Si–H- до Si–OH-группы в составе широкого ряда субстратов показано, что каталитические системы **Co/NHSI (A)** (растворитель – MeCN) и **Cu/NHPI (B)** (растворитель – MeCN/PhH) при 60 °C являются наиболее эффективными благодаря высокой активности и селективности (рисунок 3-5). Система **Co/NHPI (C)**, несмотря на высокую активность, является значительно менее селективной, приводя к формированию продуктов конденсации Si–OH-групп с образованием (ди)силоксанов (с Si–O–Si-группой). Система **Cu/NHSI (D)** оказалось наименее активной.

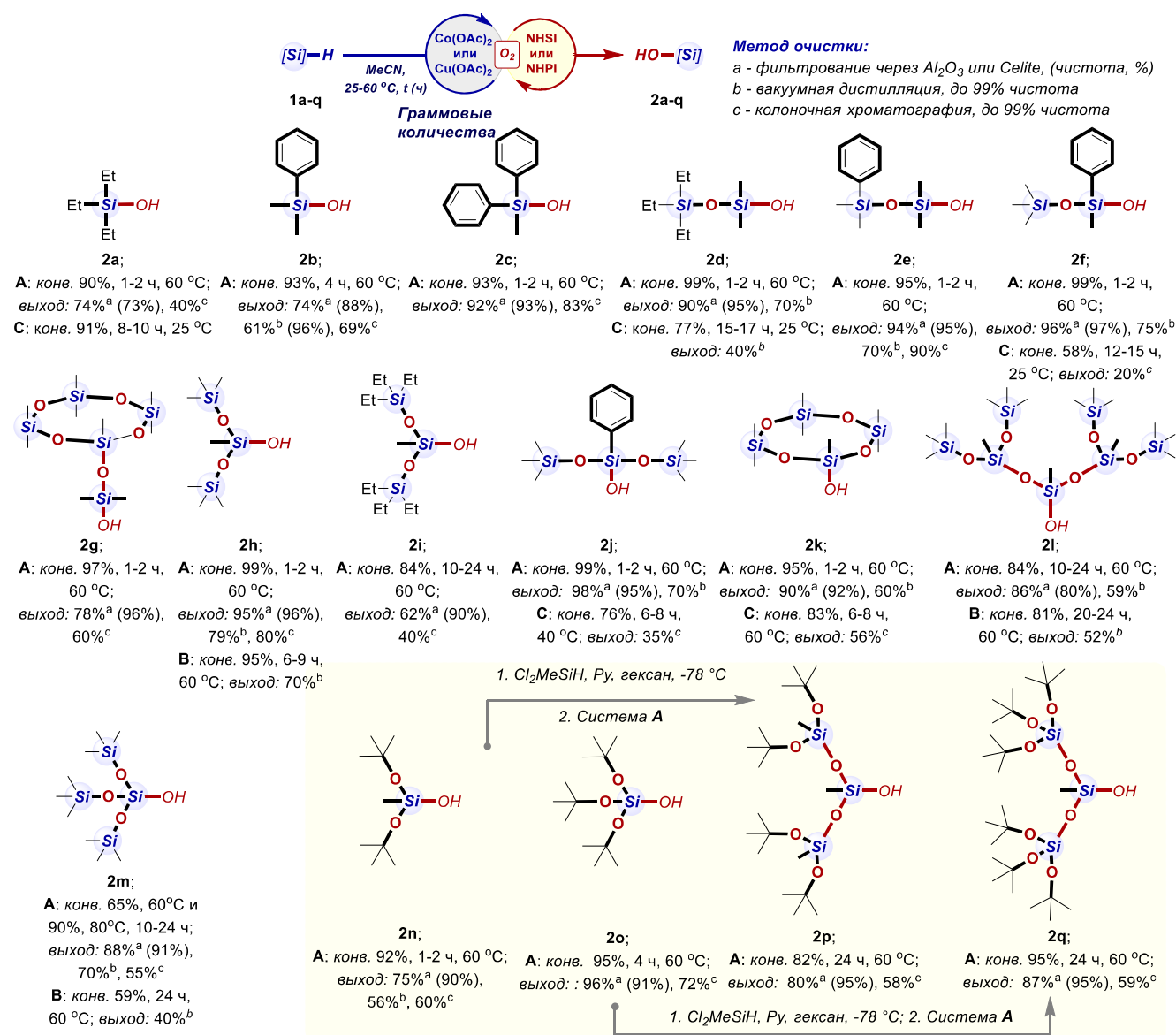


Рисунок 3. Синтез **2a-q** из **1a-q**. Силанолы, силоксанолы, алкоксисиланолы и алкоксисилоксанолы

Система (A) позволяет получать главным образом низкомолекулярные продукты, содержащие трис(органо)- (**2a-c**), бис(органо)-моно(силокси)- (**2d-g**), моно(органо)-бис(силокси)- (**2h-l**) и трис(силокси)-заместители (**2m**) при Si–OH-центре с линейной, циклической и разветвленной структурой (рисунок 3). На примере субстратов **1a,d,f,h,j,k-m**

было показано, что в системах **B** и **C** время реакции значительно выше, а конверсии и выходы продуктов **2a,d,f,h,j,k-m** до 2 раз ниже (рисунок 3).

Была также изучена возможность проведения аэробного окисления с использованием воздуха, а не 95-99% O₂, на примере гидридсилоксана **1h** в системе **A**. Хотя реакция замедляется, практически полная конверсия **1h** в **2h** (99%) наблюдается за 24 ч.

Кроме того, алкокси-содержащие гидридсиланы **1n,o** и **1p,q** с высокой эффективностью были окислены до соответствующих алкоксисиланолов **2n,o** и алкоксисилоксанолов **2p,q**, с использованием системы **A** (рисунок 3). В частности, получен коммерчески важный продукт – трис(*трет*-бутокси)силанол **2o** – и ранее неизвестные типы Si–OH-соединений – алкоксисилоксанолы **2p,q**. При использовании систем **B** и **C** наблюдается заметное разложение или конденсация алкокси-содержащих силанолов.

Увеличение количества реакционных Si–H-групп в составе субстрата еще больше затрудняет селективное получение целевого продукта с полной конверсией, а также его выделение из реакционной массы в индивидуальном виде. С использованием системы **Co/NHPI** (**A**) получены продукты с несколькими Si–OH-группами при одном (**2r**) или разных (**2s**) Si-центрах (рисунок 4). Дифенилсиландиол **2r** и каркасный силоксанол с восемью Si–OH-группами **2s** были выделены в индивидуальном виде колоночной хроматографией с выходами 20% и 22%, соответственно. Использование систем **Cu/NHPI** (**B**) и **Co/NHPI** (**C**) приводит к получению смеси линейных и циклических силоксанов.

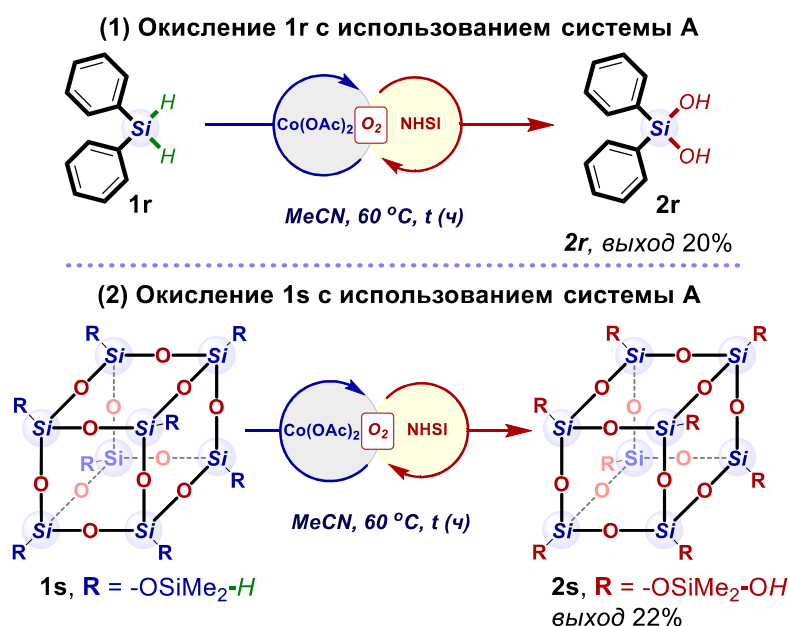


Рисунок 4. Синтез **2r,s** из **1r,s**. Силандиол и каркасный октасилоксанол

Однако система **Co/NHPI** (**A**) оказалась неприменима к высокомолекулярным субстратам (**3a-o**). Олигомерные и полимерные силоксанолы **4a-o** с концевыми и интернальными Si–OH-группами, а также Si–OH-содержащие разветвленные сшитые смолы получены с применением каталитической системы **Cu/NHPI** (**B**) (рисунок 5).

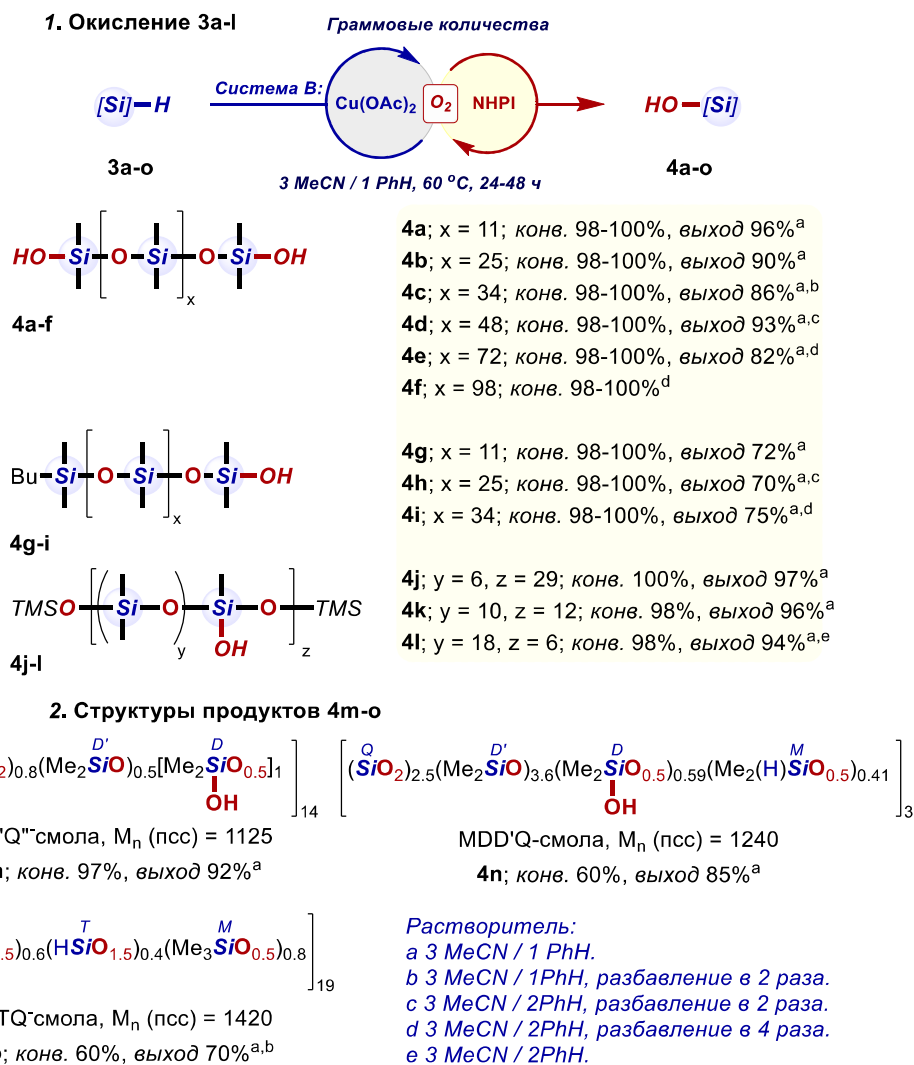


Рисунок 5. Синтез **4а-о** из **3а-о**. Олиго- и полиорганосилоксанола

Суммируя полученные результаты, можно отметить следующую зависимость «субстрат – реакционная способность – каталитическая система». Эффективность системы **Co/NHSI (A)** в меньшей степени зависит от электронных и стерических эффектов заместителей при Si–H-центре в субстрате, но в большей степени – от полярности реакционной смеси, особенно гидридсилана. Эффективность системы **Cu/NHPI (B)**, наоборот, в большей степени зависит от электронных и стерических эффектов заместителей при Si–H-центре в субстрате (КІЕ для систем **A** и **B** составляют 2.6 и 16, соответственно), чем от полярности реакционной смеси. Однозначное объяснение этому эффекту дать весьма затруднительно из-за сложного механизма и многофакторности процесса. Однако одна из основных причин может заключаться в более низкой растворимости и стабильности органо-катализатора и его каталитически активной формы в системе **A** (NHSI и SINO, соответственно), по сравнению с системой **B** (NHPI и PINO, соответственно), в менее полярной и более гидрофобной среде – MeCN/PhH для **B** – в сравнении с MeCN для **A**.

Таким образом, эта методология позволяет с помощью двух взаимодополняемых каталитических систем **Co/NHSI (A)** (растворитель – MeCN) и **Cu/NHPI (B)** (растворитель – MeCN/PhH) селективно окислять Si–H- до Si–ОН-группы в составе широкого ряда КОС с получением продуктов в граммовых количествах (до 50-100 г).

Продукты **2а-s** и **4а-о** выделены с помощью колоночной хроматографии, перегонки при пониженном давлении или фильтрования и получены с выходами 20-98%. Продукты **2а-n,p-q**,

4a-o представляют собой прозрачные маслянистые жидкости при 25 °С. Продукты **2o,r-s** – твердые вещества. Строение **2a-s** и **4a-o** подтверждены с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si и ^1H - ^{29}Si -НМВС; ИК-спектроскопии; масс-спектрометрии (ESI-HRMS) для **2a-s**; ГПХ для **4a-o**; РСА для **2h,m** (с кристаллизацией *in situ*) и **2o,q**.

2. Применение силанолов и силоксанолов для получения силоксановых структур заданной архитектуры.

Далее был изучен синтетический потенциал полученных силанолов и силоксанолов. Предложена методология синтеза ряда дендронов (гидридсилоксанов и силоксанолов) – первой ($\text{G}^1(\text{Me})\text{-H}$ и $\text{G}^1(\text{Et})\text{-H}$; $\text{G}^1(\text{Me})\text{-OH}$ и $\text{G}^1(\text{Et})\text{-OH}$; $\text{G}^1(\text{Me}(\text{tBuO})_2)\text{-OH}$) и второй генерации ($\text{G}^2(\text{Me})\text{-H}$ и $\text{G}^2(\text{Me})\text{-OH}$), с различными заместителями (Me, Et и tBuO). Она заключается в чередовании реакций аэробного окисления с использованием системы Co/NHSI (A), и последующей конденсации с метилдихлорсиланом. Продукты получены с выходами 40-80% в граммовых количествах (до 40 г, рисунок 6). На примере синтеза $\text{G}^2(\text{Me})\text{-H}$ (11) было показано, что реакцию конденсации возможно проводить по «one-pot» методике без выделения промежуточного силоксанола $\text{G}^1(\text{Me})\text{-OH}$ (2h).

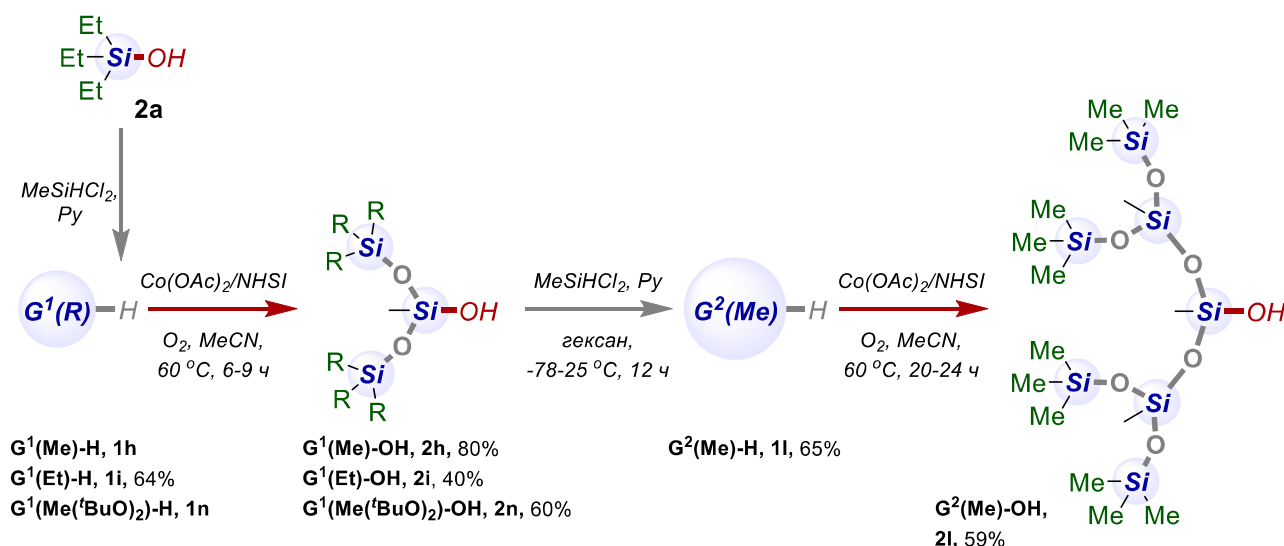


Рисунок 6. Методология синтеза разветвленных монодендронов силоксановой природы

В качестве полимерных матриц были выбраны силоксановые производные, содержащие терминальные (**1-Н**, **2-Н**, **3-Н**) и интернальные (**4-Н** – **10-Н**) функциональные Si–H-группы, которые получены по реакции метатезиса (цикло)силоксанов при катализе $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

С помощью реакции Каваками–Пирса–Рубинштейна, при взаимодействии Si–OH-содержащих дендронов и Si–H-содержащих матриц, получен ряд гантелеобразных и привитых полимеров. Гантелеобразные полимеры из поли(гидрид)силоксанов с терминальными Si–H-группами **1-Н–3-Н** (с различной длиной $(\text{Me}_2\text{SiO})_x$ -цепи, $x = 4, 11, 25$) и $\text{G}^1(\text{Me})\text{-OH}$, $\text{G}^1(\text{Et})\text{-OH}$ и $\text{G}^2(\text{Me})\text{-OH}$ были получены с высокими выходами: **1-G¹(Me)** – 82%, **1-G²(Me)** – 39%, **2-G¹(Me)** – 95%, **2-G¹(Et)** – 91%, **2-G²(Me)** – 93% и **3-G¹(Me)** – 87% (рисунок 7, (1)). При взаимодействии поли(гидрид)силоксана с интернальными Si–H-группами **4-Н** ($\text{Me}_2\text{SiO}/\text{MeHSiO} = 0.8/1$) с $\text{G}^1(\text{Me})\text{-OH}$ и $\text{G}^2(\text{Me})\text{-OH}$, конверсия Si–H-групп в составе **4-Н** составляет 90% и 74%, соответственно. Однако при взаимодействии **5-Н–8-Н** ($\text{Me}_2\text{SiO}/\text{MeHSiO} = 3/1$ (**5-Н**), $6/1$ (**6-Н**), $11/1$ (**7-Н**), и $18/1$ (**8-Н**)) с $\text{G}^1(\text{Me})\text{-OH}$, $\text{G}^1(\text{Et})\text{-OH}$ и $\text{G}^2(\text{Me})\text{-OH}$ конверсия Si–H-групп является практически количественной (99-100%) (рисунок 7, (1)). Выход привитых полимеров **4-G¹(Me)** – **8-G¹(Me)**, **5-G¹(Et)**, **7-G¹(Et)** и **4-G²(Me)** – **8-G²(Me)** составил 55-91%.

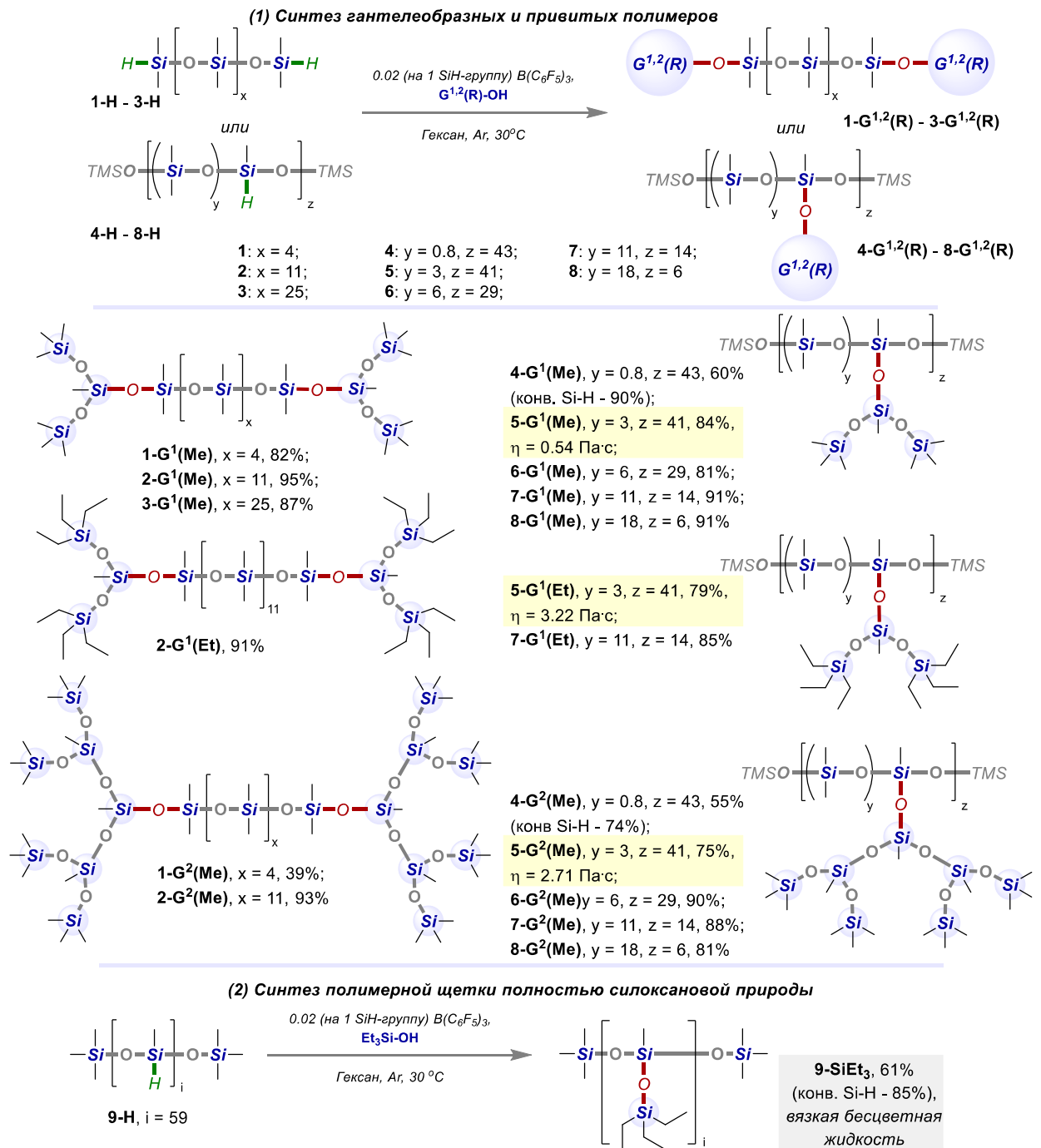


Рисунок 7. Гантелеобразные и привитые полимеры полностью силоксановой природы

Также исследована возможность получения полимерных «щеток» полностью силоксановой природы. Для оценки применимости предложенного подхода, коммерчески доступный полиметил(гидрид)силоксан **9-H** использовали в качестве полимерной матрицы, а синтетически доступный Et_3SiOH **2a** – в качестве привески (рисунок 7, (2)). Целевой силоксан **9-SiEt₃**, который представляет собой жидкость с вязкостью, близкой к ПДМС (с тем же числом структурных звеньев), был получен с выходом 61%.

Силоксановые гантелеобразные и привитые сополимеры являются термо- и морозостойкими: температура стеклования $\sim -130^\circ\text{C}$, температура разложения $\sim +350^\circ\text{C}$; кристаллизация не наблюдается. Реологические исследования привитых полимеров позволили обнаружить следующие закономерности (рисунок 8): при сравнении вязкости продуктов с разветвленными привесками первой ($\text{G}^1(\text{Me})$) и второй генерации ($\text{G}^2(\text{Me})$), с периферийными

Me-группами, с ПДМС (с тем же числом структурных звеньев) наблюдается 2.5- и 6.6-кратное увеличение вязкости. Однако еще большее увеличение вязкости – до 8 раз – наблюдается в случае аналогичных полимеров с разветвленными привесками с периферийными Et-группами уже на первой генерации ($G^1(\text{Et})$), что, вероятно, может свидетельствовать о более эффективных межмолекулярных взаимодействиях.

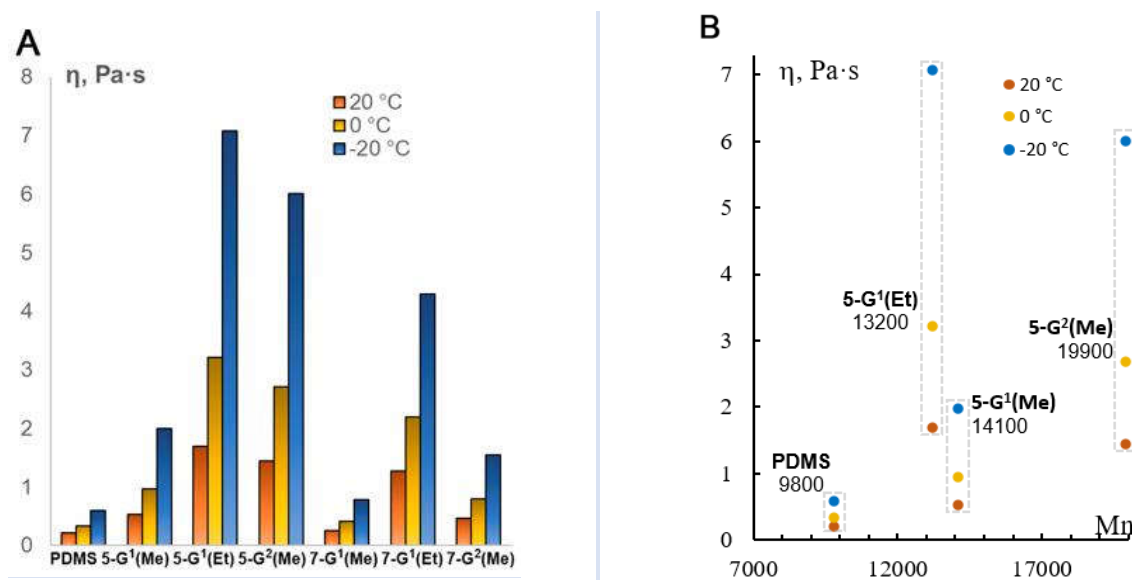


Рисунок 8. Реологические свойства привитых сополимеров

Интересным представлялось использование алкоксисиланолов в качестве строительных блоков, которые могут не только изменять и совершенствовать физико-химические свойства таких полимеров, как ПДМС, но и открыть новые возможности для их последующей химической модификации через алкокси-группы.

При взаимодействии алкоксисиланола **2n** и линейных силоксанов с терминальными (**3-H**) или интернальными (**10-H**) Si-H-группами, в присутствии $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -катализатора, получен гантелеобразный **3-SiMe(O^tBu)₂** и привитой **10-SiMe(O^tBu)₂** полимеры с алкоксисилильными привесками (рисунок 9). Реакция протекает с высокой селективностью, не затрагивая ^tBuO-группы, позволяя получать целевые продукты с высокими выходами. В данной работе впервые показана возможность селективной реакции Каваками-Пирса-Рубинштейна по Si-OH-группе в присутствии ^tBuO-Si-группы.

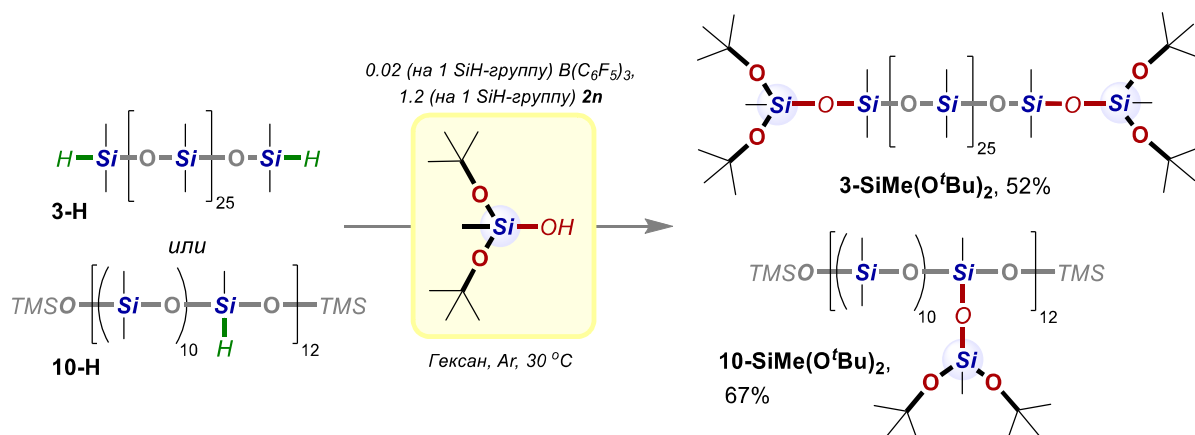


Рисунок 9. Гантелеобразный и привитой сополимеры с алкоксисилильными группами

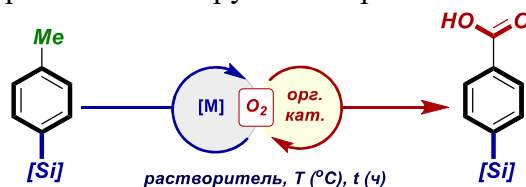
Строение гантелеобразных и привитых полимеров было подтверждено данными ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^1H - ^{29}Si HMBC, 2D и 3D DOSY ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии и ГПХ.

3. Аэробное [M]-/органокатализируемое окисление С–Н-группы в составе органических и кремнийорганических соединений

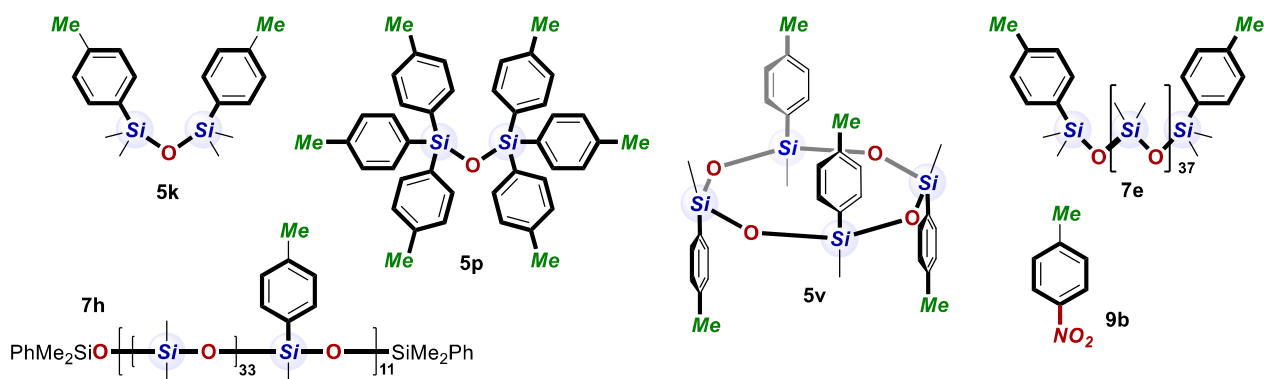
Для исследования процесса аэробного окисления С–Н-групп в составе КОС были выбраны алкиларилсиланы, в частности *n*-толилсиланы, в качестве ключевых субстратов. Во-первых, они являются коммерчески и синтетически доступными. Во-вторых, такие соединения являются ближайшими аналогами одного из наиболее промышленно важных классов КОС – фенилсиланов. С одной стороны, это может позволить адаптировать химию фенилсиланов для алкиларилсиланов и их функционализированных производных, а с другой – более рационально подойти к пониманию и настройке взаимосвязи «структура–свойство» таких соединений и материалов на их основе.

Попытки применить литературные условия окисления органических производных алкиларенов к функционализации С–Н-группы в составе *n*-толилсилоксанов (в том числе, ди-олиго- и полифункциональных) не увенчались успехом (таблица 1, строки 1 и 2).

Таблица 1. С–Н-функционализация *n*-толилсилоксанов различной структуры с использованием [M]-/органокатализируемого аэробного окисления



№	Условия	Конверсия					
		5k	5p	5v	7e	7h	9b
1	0.005 Co(OAc) ₂ / 0.1 NHPI, статичная атмосфера O ₂ , MeCN, 30 °С, 24 ч.	62%	10%	0%	0%	0%	35%
2	0.005 Co(OAc) ₂ / 0.1 NHPI, статичная атмосфера O ₂ , AcOH, 30 °С, 24 ч.	84%	50%	0%	0%	0%	4%
3	Условия А. 0.0075 Co(OAc) ₂ / 0.3 NHPI, барботирование O ₂ , MeCN, 60 °С, 24 ч.	99%	60%	0%	60%	10%	25%
4	Условия С. 0.0225 Co(OAc) ₂ / 0.3 NHPI, статичная атмосфера O ₂ , MeCN, 30 °С, 24 ч.	99%	65%	40%	2%	20%	50%
5	Отличие от условий С Условия С1. 5AcOH / 2.5CHCl ₃ / 2.5HFIP Условия С2. 4.5AcOH / 4.5CHCl ₃ / 1HFIP Условия С3. 0.045 Co(OAc) ₂ / 0.6 NHPI, 3DCE / 7HFIP	99-100%	99-100%	99-100%	99-100%	99-100%	92%



Важно отметить, что для ди-, олиго- и полифункциональных соединений необходимо достижение конверсии 95-100%. При меньшей конверсии продукт не может быть получен с удовлетворительным выходом, не говоря уже о том, что чаще его невозможно выделить в индивидуальном виде.

Поскольку система **Co/NHSI (A)** показала высокую эффективность при функционализации Si–H-групп в составе широкого ряда мономерных КОС, была исследована возможность ее использования для жидкофазного аэробного окисления *n*-толилсилоксанов до *n*-карбоксифенилсилоксанов (таблица 1, строка 3).

На первом этапе проведена подробная оптимизация условий аэробного окисления *n*-толилсилоксана **5k** до *n*-карбоксифенилсилоксана **6k**, а далее в оптимальных условиях были окислены другие *n*-толилсилоксаны (рисунок 10). Данный метод позволяет окислять *n*-толилсилоксаны **5a,c,k,m,n** и **7c,g** до *n*-карбоксифенилсилоксанов **6a,c,k,m,n** и **8c,g** (конверсия по ¹H ЯМР – 95-100%) с высокой регио-/хемо-селективностью и с сохранением органосилоксанового остова: не наблюдается расщепления Si–O–Si-, Si–Me- и Si–Ar-связей. *n*-Карбоксифенилсилоксаны **5a,c,k,m,n**, **7c,g** выделены в индивидуальном виде с высокими выходами (80-96%).

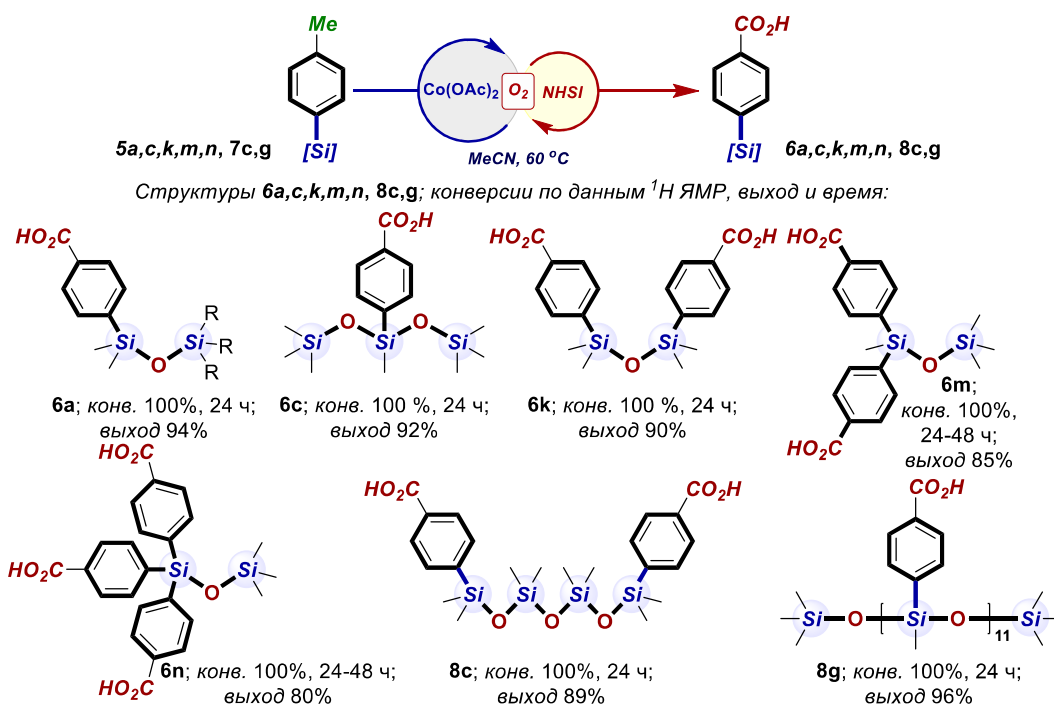


Рисунок 10. Синтез **6a,c,k,m,n** и **8c,g**. Карбоксифенил-содержащие органосилоксаны

Однако в случае более сложных субстратов (**5p,v** и **7e,h**) – тетра-, гекса- и поли(*n*-толил)силоксанов линейной, разветвленной и циклической структуры – даже ужесточение условий (повышение температуры, энергичное барботирование O₂ и увеличение времени реакции) не позволило достигнуть конверсии выше 60% (таблица 1, строка 3). Следует также отметить, что возникают проблемы при масштабировании метода: (1) максимально возможная загрузка *n*-толилсилоксана не превышает 5 г; (2) необходима более высокая температура реакции – до 80 °C и барботирование O₂ в реакционную массу (а не статичная атмосфера O₂); (3) требуется большой свободный объем (до 80-90%) реакционного сосуда (для O₂), что является высоко энергозатратным и создает технические проблемы.

С использованием системы **Co/NHPI (C)** (таблица 1, строка 4) были получены лучшие результаты, по сравнению с системами **Cu/NHPI (B)**, **Cu/NHSI (D)** и даже **Co/NHSI (A)**. Система **C** дает количественную конверсию *n*-толилсилоксана **5k** до *n*-карбоксифенилсилоксана **6k** в более мягких реакционных условиях, чем система **A** (таблица 1, строка 3 и 4). 10-кратное масштабирование реакции на примере окисления **6k** с участием системы **Co/NHPI (C)** также протекает в аналогичных мягких условиях (без барботирования O₂, при 30 °C). Однако попытки

использовать систему **Co/NHPI** (в условиях **C**: 0.045 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ / 0.6 **NHPI**, MeCN, 30 °C) для окисления более сложных олиго- и поли(*n*-толил)силоксанов (**5p,v** и **7e,h**), как и в случае **Co/NHSI**, не дали положительного результата (таблица 1, строки 3 и 4).

Для решения этих проблем была проведена подробная оптимизация условий реакции **Co/NHPI**-катализируемого аэробного окисления по природе растворителя, различных добавок и лигандов, со-окислителей, со-катализаторов (фото-, [M]- и органо-катализаторов); использованию света, механо-активации и др. Единственный параметр, позволивший значительно увеличить скорость реакции при сохранении «мягких» реакционных условий – это применение гексафторизопропанола (**HFIP**) в качестве добавки или растворителя.

Применение **HFIP** в качестве добавки и со-растворителя к тому же позволяет сократить время реакции и понизить загрузку компонентов каталитической системы в 1.5-2 раза, в сравнении условиями **C**. Таким образом, наиболее эффективные условия **Co/NHPI**-катализируемого аэробного окисления, установленные на примере *n*-толилсилоксана **5k**, следующие:

(1) условия **C1** – 0.015 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ / 0.2 **NHPI** (в расчете на толильную группу), система растворителей = 5 **AcOH** / 2.5 **CHCl₃** / 2.5 **HFIP**, статичная атмосфера O_2 (1 атм), при 30 °C за 1-2 ч конверсия составляет 99-100%;

(2) условия **C2** – 0.015 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ / 0.2 **NHPI** (в расчете на толильную группу), система растворителей = 4.5 **AcOH** / 4.5 **CHCl₃** / 1 **HFIP**, статичная атмосфера O_2 (1 атм.), при 30 °C за 7-10 ч конверсия составляет 99–100%.

В зависимости от строения окисляемого субстрата, тип и соотношение «более полярного», «менее полярного» растворителей и **HFIP** можно варьировать в широком диапазоне. Это говорит об универсальности данного подхода и возможности использовать его для решения широкого круга задач. Для наиболее трудно окисляемых субстратов (например **7e**; таблица 1, строка 5) предложена двухкомпонентная система растворителей: 3 **DCE** / 7 **HFIP** и двукратная загрузка каталитической системы – условия **C3**.

Таким образом, с использованием **Co/NHPI**-каталитической системы в присутствии **HFIP** удалось с высокой эффективностью окислить не только модельный *n*-толилсилоксан **5k**, но и наиболее трудно окисляемые субстраты (**5p,v** и **7e,h**), которые не удалось окислить другими методами (таблица 1, строка 5).

Проведена сравнительная оценка применимости **Co/NHPI**-катализируемого аэробного окисления C–H-группы для широкого ряда алкиларилсилоксанов/-силанов в условиях **C** (без **HFIP**) и **C1**, **C2**, **C3** (с использованием **HFIP**), систематизированы и определены наиболее эффективные условия для различных типов кремнийорганических субстратов.

Моно(*n*-толил)дисилоксаны (**5a,b**), моно(*n*-толил)трисилоксан **5c** и моно(*n*-толил)силан **5d** были селективно окислены – без затрагивания метильной или этильной группы при Si-атомах, а также Si–Ar- и Si–O–Si-групп – до соответствующих *n*-карбоксифенил-производных (**6a-d**) в условиях **C** с количественной конверсией и высокими выходами (50-89%) (рисунок 11). Изомерные *m*-толил- и *o*-толилдисилоксаны (**5e,f**) также были окислены с количественной конверсией и высокими выходами. Условия **C** позволили успешно ввести не только карбокси-, но и карбонил- (**6g**) и гидроксигруппу (**6h**) при окислении *n*-этилфенил- и *n*-изопропилфенилдисилоксанов (**5g,h**): **6g** – 76%, **6h** – 65% (рисунок 11). В условиях **C** силокси-замещенное производное ксилола (**5i**) окислялось с образованием основного продукта моноокисления – *m*-карбоксиирилдисилоксана **6i** (60%, загрузка каталитической системы в расчете на 1 группу) и 3,5-бис(карбоксиирил)дисилоксана **6j** (68%, загрузка каталитической системы в расчете на 2 группы).

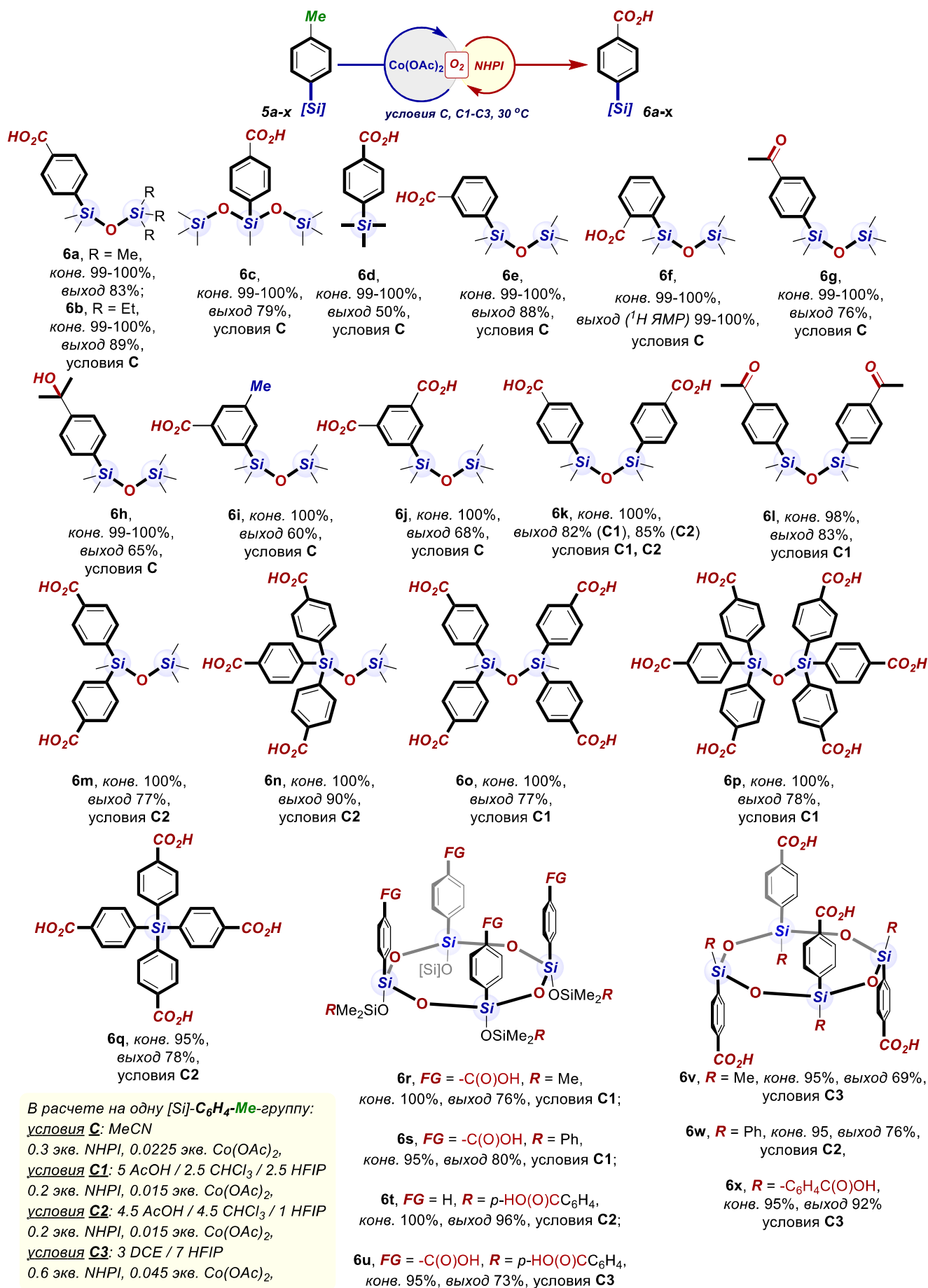


Рисунок 11. Синтез 6a-x. Карбокси-, карбонил- и гидроксо-содержащие арилсилоксаны

При переходе к бис-, трис-, тетра- и гекса(*n*-алкилфенил)дисилоксанам, уже условия **C1** и **C2** с использованием HFIP оказались значительно более эффективными, чем условия **C** (рисунок 11). Бис(*n*-карбоксифенил)дисилоксан **6k** может быть получен с выходами 82% и 85% в условиях **C1** и **C2**. Бис(*n*-этилфенил)дисилоксан **5l** также был селективно окислен в условиях **C1** до соответствующего силоксанового производного ацетофенона (**6l**) с высоким выходом (83%). Из несимметричных *гем*-замещенных бис(*n*-толил)- и трис(*n*-толил)дисилоксанов **5m,n** в условиях **C2** получены соответствующие *n*-карбоксифенил-производные с выходами 77-90%. Симметричные тетра(*n*-толил)-, гекса(*n*-толил)дисилоксан и тетра(*n*-толил)силан (**5o-q**) в условиях **C1** или **C2** были окислены до соответствующих тетра(*n*-карбоксифенил)- и гекса(*n*-карбоксифенил)-производных (**6o-q**) селективно и с высокими выходами (77-78%). Такие симметричные *n*-карбоксифенилдисилоксаны (**6o-q**) применяются в качестве лигандов для водородно-связанных каркасных полимеров (Hydrogen-Bonded Organic Framework – HOF) и металл-органических каркасных полимеров (Metal–Organic Framework – MOF).

Циклосилоксаны являются одними из основных реагентов и строительных блоков в силиконовой химии. В связи с этим необходимо было исследовать возможность получения *n*-карбоксифенил-содержащих циклосилоксанов (рисунок 11). Для циклических структур использование мягких условий окисления является крайне важным, поскольку кроме лабильной к окислению Si–Ar-группы, возможно раскрытие циклосилоксанового фрагмента в присутствии кислотных реагентов и влаги. Применение условий **C1** и **C2** к стереорегулярным циклосилоксанам (**5r-t**) с *цис*-ориентированными *n*-толил-группами показало высокую эффективность: конверсия *n*-толил- до *n*-карбоксифенил-групп составила 95-100%. Деструкции циклосилоксанового фрагмента не наблюдалось. Ряд тетра(*n*-карбоксифенил)силоксанов различной структуры (**6r-t**) получен с высокими выходами (76-96%). В условиях **C3** также удалось получить еще более проблемный циклотетрасилоксан **6u** с восемью *n*-карбоксифенильными группами с выходом 73%.

Кроме вышеупомянутых *цис*-производных, условия **C2** и **C3** применены и к *транс*-ориентированным *n*-толил-содержащим циклосилоксанам (**5v**) (рисунок 11). *n*-Толилсилоксан **5v** оказался одним из наиболее трудно окисляемых субстратов, однако в условиях **C3** его удалось успешно окислить с 95% конверсией. Циклосилоксан **6v** с четырьмя *транс*-ориентированными *n*-карбоксифенил-группами получен с высоким выходом (69%). Также синтезировано Ph-содержащее *n*-карбоксифенилсилоксановое производное **6w** в условиях **C2** с 76% выходом. В условиях **C3** селективно получен еще один проблемный субстрат с восемью *n*-карбоксифенил-группами (**6x**) с высоким выходом – 92%.

Еще одним важным типом силоксановых продуктов являются каркасные структуры заданного строения – полиэдрические силсесквиоксаны (POSS) или сферосиликаты. Такие органо-неорганические гибридные молекулы, содержащие Si₈O₁₂-ядра и заместители, присоединенные к каждой вершине ядра, привлекают внимание исследователей благодаря уникальному комплексу свойств и широким перспективам использования. С применением условий **C1** и **C2** силсесквиоксаны **7a,b** окислены с количественными конверсиями, а продукты **8a,b** получены с выходами 45-57% (рисунок 12).

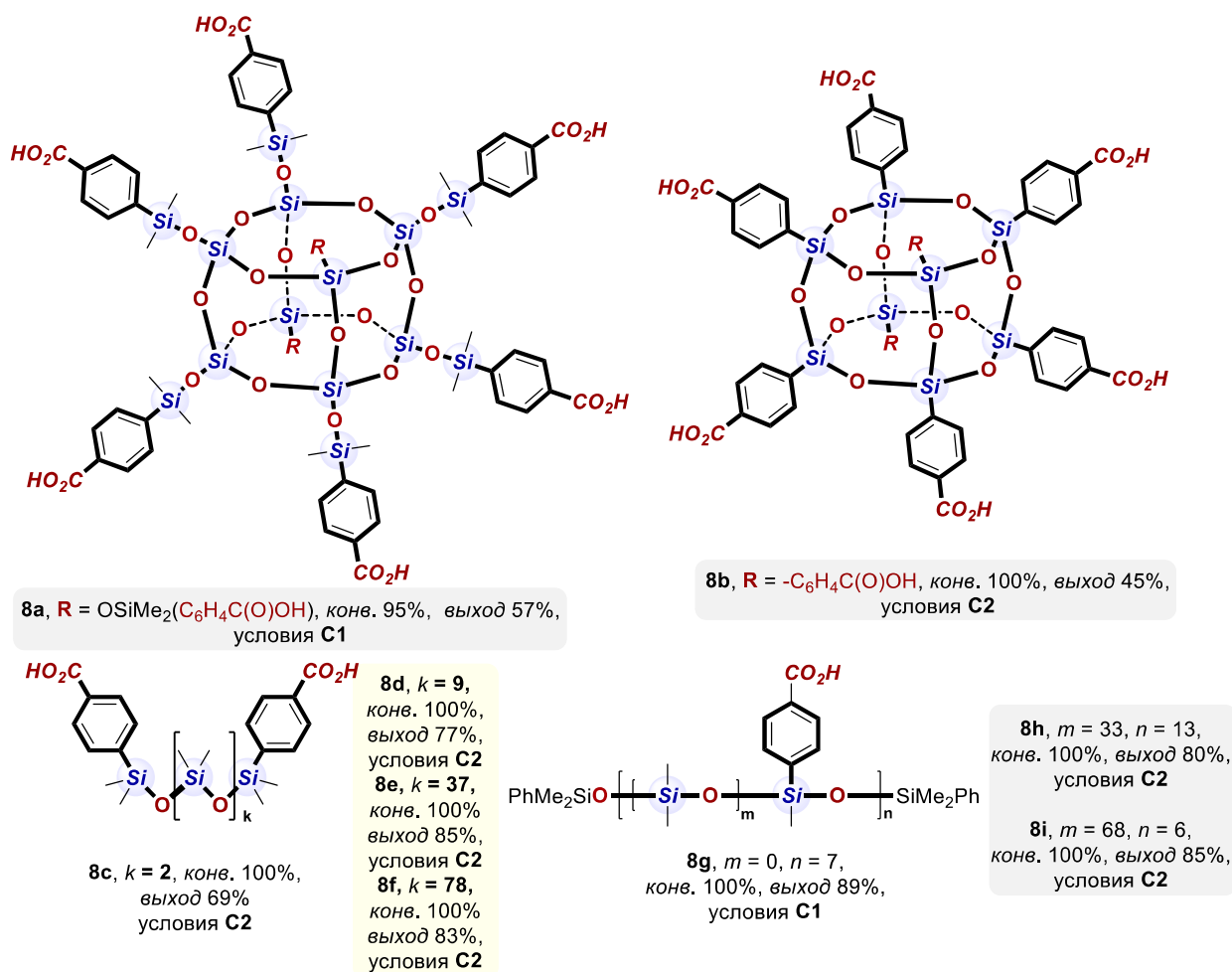


Рисунок 12. Синтез **8a-i**. Карбоксифенил-содержащие олиго- и полимерные органосилоксаны

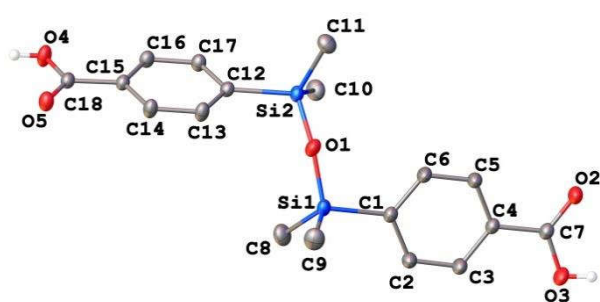
Далее были исследованы олигомерные и полимерные *n*-толил-содержащие ПДМС-производные (рисунок 12). В связи с рядом проблем, характерных для полимер-аналогичных превращений, такие субстраты оказались трудно окисляемыми в условиях C. Однако, в условиях C2 удалось с количественной конверсией и высокими выходами (69-85%) получить ряд олигомерных и полимерных ПДМС-производных **8c-f** с терминальными *n*-карбоксифенильными группами.

Также изучена применимость разработанной системы к силоксанам с интернальными *n*-толил-группами (**7g-i**) двух основных типов (рисунок 12): **7g**, где при каждом Si-атоме силоксановой цепи присутствуют *n*-толил-группы; **7h,i**, где *n*-толил-группы разделены $(\text{Me}_2\text{SiO})_m$ -фрагментами. С использованием условий C2 такие полисилоксаны, содержащие распределенные по цепи *n*-карбоксифенил-группы (**8g-i**), были получены с высокими выходами (80-89%). Все реакции протекают селективно, т.е. без характерного для таких соединений метатезиса (перераспределения) Si–O–Si-групп. Например, в поли(*n*-карбоксифенил)силоксанах (**8c-i**) не наблюдалось изменения длины силоксановой цепи (т.е. значений *k* для **8c-f** в сравнении с **7c-f**; значения *n* для **8g-i**, в сравнении с **7g-i**), а также соотношения между [*n*-HO(O)CC₆H₄]MeSiO- и Me₂SiO-фрагментами (т.е. значений *m* для **8h,i**, в сравнении с **7h,i**). Это в очередной раз подтверждает высокий потенциал применимости предложенных условий с использованием HFIP для функционализации КОС различной структуры.

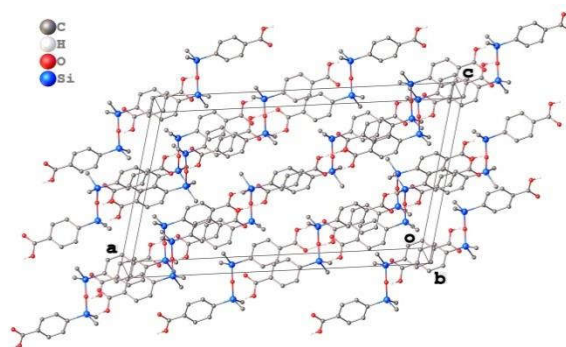
В условиях C1-C3 показана возможность масштабирования Co/NHPI-катализируемого жидкофазного аэробного окисления алкиларилсиллил-производных. Для всех субстратов

(рисунок 11 и 12) проведено 10- или 50-кратное масштабирование (до 5-10 г). Для бис(*n*-толил)дисилоксана **5k** также проведено успешное 1000-кратное масштабирование реакции (до 100 г) в условиях **C2**. В условиях **C1**, **C2** и **C3**, в отличие от **A**, не требуется барботирование O_2 – реакции протекают в атмосфере O_2 и даже на воздухе, при атмосферном давлении и комнатной температуре. Кроме того, HFIP позволяет более эффективно использовать объем реакционного сосуда, где достаточно всего 40-50% свободного объема реактора от реакционной массы (для O_2), в отличие от условий без использования HFIP (**C**), где необходимо не только до 80-90% свободного объема, но и барботирование O_2 в случае наиболее проблемных субстратов. Таким образом, HFIP даже в небольших количествах (5-25 объемных % от всей реакционной массы) может выступать в качестве со-катализатора, активатора и стабилизатора каталитически активных частиц, растворителя, переносчика O_2 и медиатора, позволяя решить проблемы тепло- и массообмена и понизить затраты энергии на реализацию процесса, которые особенно важны при масштабировании.

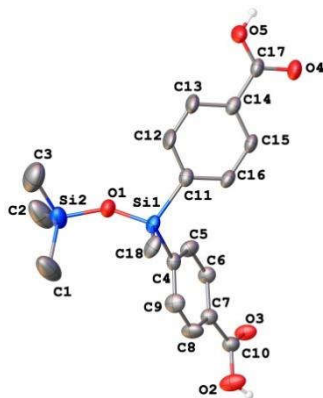
Строение полученных соединений подтверждено с использованием комплекса физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (HRMS-ESI), ГПХ, 1D и 2D ЯМР-спектроскопии на ядрах 1H , ^{13}C и ^{29}Si . *n*-Карбоксифенилсилоксаны **6a-e,i-k,m-x** и **8a-c** при 25 °C – твердые вещества, в отличие от исходных маслообразных *n*-толилсилоксанов **5a-e,i-k,m-x** и **7a-c**, что является дополнительным подтверждением усиления межмолекулярного взаимодействия. Данными PCA (рисунок 13) подтверждена склонность полученных *n*-карбоксифенилсилоксанов образовывать водородно-связанные системы (линейные полимеры), что подтверждает перспективность использования этих соединений для получения гибридных пористых материалов (например, HOF, MOF и др.).



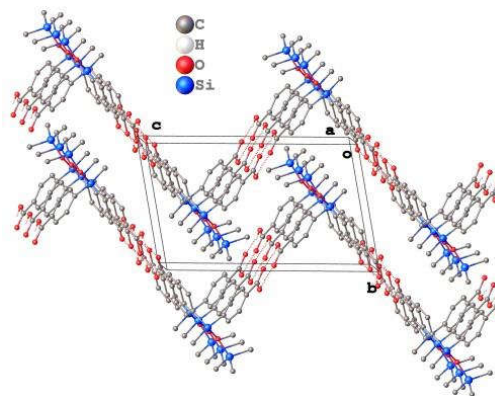
Молекулярная структура **6''k**
(псевдо-*транс*-конформация **6k**)



Кристаллическая упаковка **6''k** (водородно-связанный полимер, HOF-подобная структура)



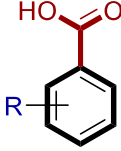
Молекулярная структура **6m**



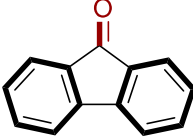
Кристаллическая упаковка **6m** (водородно-связанный полимер, HOF-подобная структура)

Рисунок 13. PCA. Молекулярные и надмолекулярные структуры **6k,m**

На следующем этапе была изучена каталитическая активность систем **Co/NHSI (A)** и **Co/NHPI (C)** в условиях **C**, **C1**, **C2** при окислении органических субстратов (рисунок 14). Как и ожидалось, условия **C1** и **C2** оказались значительно более эффективными, чем **A** и **C**, позволяя окислять ряд алкиларенов **9a-e**, всего лишь за 2-5 ч с конверсией 90-96%. *n*-Нитротолуол **9b** является одним из наиболее проблемных субстратов для окисления, однако в условиях **C1** и **C2** **9e** был успешно окислен с высокой конверсией – 90-92%.



10a-d



10e

	Условия A	Условия C	Условия C1	Условия C2
10a , R = H;	98%, 24 ч	95%, 24 ч	96%, 2 ч	96%, 3 ч
10b , R = 4-NO ₂ ;	75%, 72 ч	50%, 24 ч	92%, 5 ч	90%, 5 ч
10c , R = 4-Br;	95%, 24 ч	94%, 24 ч	94%, 2 ч	94%, 3 ч
10d , R = 4-I;	99%, 24 ч	95%, 24 ч	95%, 2 ч	95%, 3 ч
10e	95%, 24 ч	95%, 24 ч	93%, 2 ч	94%, 3 ч

Рисунок 14. Окисление органических субстратов **9a-e** до **10a-e**

3.4. Химические превращения *n*-карбоксифенилсилоксанов

Далее был изучен синтетический потенциал *n*-карбоксифенилсилоксанов. На первом этапе проведен поиск оптимальных условий для химической модификации карбокси-группы – на примере превращения *n*-карбоксифенилсилоксана **6a** в соответствующий метиловый эфир **12aa**. Стоит отметить, использование классических методов этерификации, с участием агрессивных реагентов в «жестких» реакционных условиях, неприменимо к *n*-карбоксифенилсилоксану **6a**. Однако, с использованием карбонилдиимидазола (CDI), в качестве промотора/активатора карбоксильной группы, продукт **12aa** образуется с высоким выходом (85%) и селективностью (более 99%).

Проведена оценка применимости данного метода для других *O*-нуклеофилов (рисунок 15). Так, с высокими выходами (77-92%) получены как аллиловый (**12ab**) и пропаргиловый эфир (**12ac**), так и *n*-метилфениловый (**12ad**) и *n*-метоксифениловый эфир (**12ae**), при взаимодействии аллилового (**11b**) и пропаргилового спирта (**11c**), а также *n*-крезола (**11d**) и *n*-метоксифенола (**11e**), соответственно. Непредельные фрагменты в эфирах **12ab-ae** открывают новые перспективы для дальнейшей модификации производных *n*-карбоксифенилсилоксанов.

Сложные эфиры, содержащие фталимидный фрагмент, широко используют в качестве реагентов в реакциях, сопровождаемых декарбоксилированием. В связи с этим были получены сукцинимид- (**12af**, выход 60%) или фталимид-производные (**12ag**, выход 65%) из *n*-карбоксифенилсилоксана **6a** и *N*-гидроксисукцинимида **11f** или *N*-гидроксифталимида **11g**.

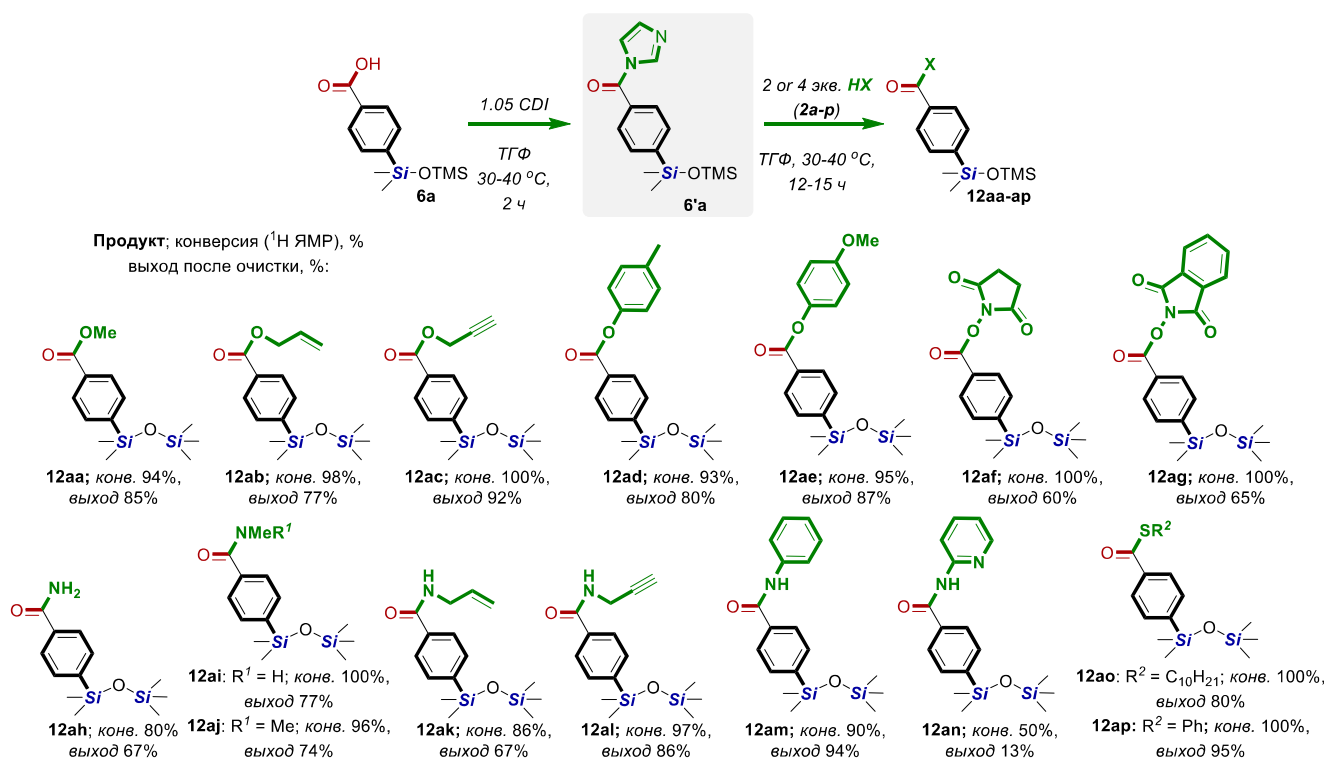


Рисунок 15. Синтез **12a(a-p)**. Силоксан-содержащие монофункциональные сложные эфиры, амиды, сложные тиоэфиры и их производные

На следующем этапе была изучена возможность получения амидов *n*-карбоксифенилсилоксана **6a**. Использование карбоната аммония в качестве источника аммиака (**11g**), позволило селективно получить амид **12ag** с выходом 67%, в то время как при использовании водного раствора аммиака образование продукта не наблюдается. При использовании водных растворов метиламина (**11i**) и ди(метил)амин (**11j**) соответствующие продукты **12ai,aj** были получены с выходами 77% и 74%. Кроме того, удалось синтезировать аллиламид **12ak**, пропаргиламид **12al**, фениламид **12am** с высокой селективностью и выходами (67-94%). Менее реакционноспособный аминопиридин **11n** также вступает в реакцию, однако конверсия в соответствующий пиридиниламид **12an** составляет не более 50%, а выход 13%. Непредельные фрагменты в амидах **12aj-am** открывают новые перспективы для дальнейшей модификации производных *n*-карбоксифенилсилоксанов, а в случае амида **12an** пиридиниламидная группа может служить в качестве направляющей группы в *o*-C–H-функционализации. Кроме того, были также получены дециловый (**12ao**) и фениловый (**12ap**) сложные тиоэфиры *n*-карбоксифенилсилоксана с выходами 80% и 95%.

Важно было оценить применимость предложенной методологии для синтеза бифункциональных производных, которые открывают перспективы для получения кремнийорганических полимеров и материалов на их основе, в том числе HOF-ов, MOF-ов, ковалентно-связанных каркасных полимеров (COF) и др. Введение органосилоксанового фрагмента может усовершенствовать физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики таких материалов, по сравнению с их органическими аналогами.

С использованием предложенной методологии возможно получение диметилового (**12ka**), диаллилового (**12kb**) и дипропаргилового (**12kc**) эфиров из *n*-карбоксифенилсилоксана **6k** с высокими выходами (70-90%) (рисунок 16). Затем были получены еще более перспективные бифункциональные продукты – диамиды **12kh-kn** – из соли аммония, а также моно- ди-замещенных аминов, с метильным, аллильным, пропаргильным, фенильным и 2-

пиридинильным заместителем. Все диамиды были синтезированы с высокими конверсиями и выходами от средних до высоких (44-97%, рисунок 16).

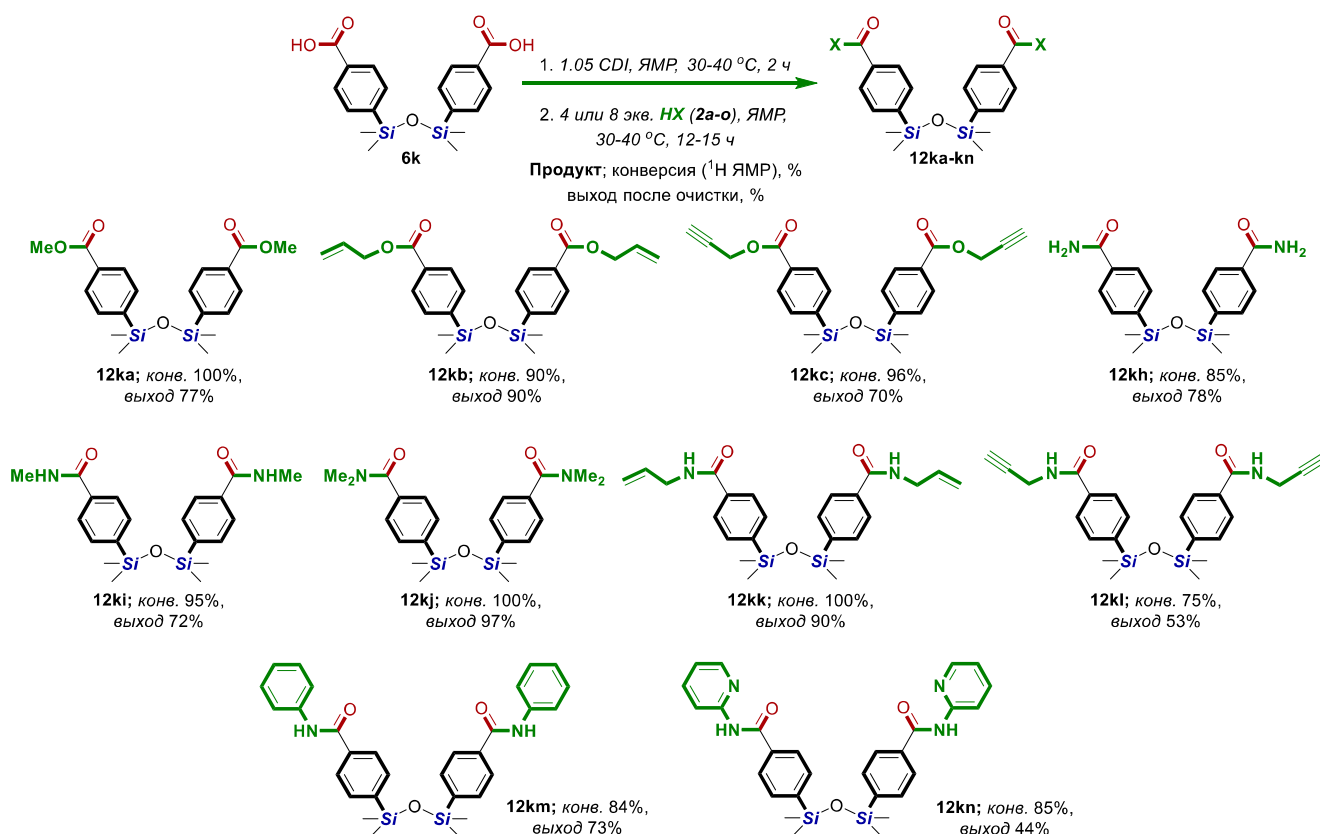


Рисунок 16. Синтез **12k(a-c,h-n)**. Силоксан-содержащие бифункциональные сложные эфиры и амиды

Строение полученных продуктов подтверждено с помощью комплекса физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, 1D и 2D ¹H/¹³C/²⁹Si ЯМР-спектроскопии и данных рентгеноструктурного анализа для **12ah,al,am,kb,kc,kj,ki,kn**. На примере некоторых из полученных продуктов (**12ah,al,am,ki,kn**) показано, что в кристаллическом состоянии они формируют HOF-подобные структуры.

ВЫВОДЫ

1. Разработан универсальный и масштабируемый метод жидкофазной аэробной [M]-/органокатализируемой функционализации Si–H- или C–H-группы в составе широкого ряда: (1) мономерных, олигомерных и полимерных кремнийорганических соединений линейной, разветвленной, циклической и каркасной (полициклической) структуры, а также (2) ароматических органических соединений с электроно-донорными или -акцепторными группами.

2. Показано, что каталитическая система на основе Co(OAc)₂, N-гидроксисукцинимид в растворе MeCN (**A**) наиболее эффективна в окислении мономерных гидридсиланов, а система на основе Cu(OAc)₂, N-гидроксифталимид в растворе MeCN/PhH (**B**) эффективна в окислении олиго- и полимерных гидридсиланов до соответствующих силанолов. Система на основе Co(OAc)₂, N-гидроксифталимид в растворе MeCN (**C**) эффективна в окислении монофункциональных *o*-, *m*-, *p*-толилсилоксанов, *n*-этилфенилсилоксанов и *n*-(изо-пропил)фенилсилоксанов до соответствующих карбокси-, карбонил- и гидрокси-содержащих производных. Каталитическая система на основе Co(OAc)₂, N-гидроксифталимид в трехкомпонентных (AcOH/CHCl₃/HFIP; **C1**, **C2**) и двухкомпонентной (DCE/HFIP; **C3**) системах растворителей эффективны в окислении ди-, олиго- и полифункциональных *n*-толилсиланов/-

силоксанов до соответствующих *n*-карбокси-производных. На примере систем А, С, С1 и С2 показана применимость разработанных условий аэробного окисления для получения практически ценных ароматических карбоновых кислот.

3. Отработаны методики выделения продуктов в индивидуальном виде, большинство из которых ранее не были описаны в литературе, и исследовано их строение с использованием современных методов анализа: ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, с использованием 1D- и 2D-методик; ИК-спектроскопии; масс-спектрометрии (HRMS ESI); ГПХ и РСА.

4. Изучены физико-химические свойства полученных функционализированных КОС, в частности, показан потенциал их применимости в органической, элементоорганической и полимерной химии. На основе силоксанолов и алкоксисиланов получены первые примеры гантелеобразных и привитых полимеров с полностью силоксановым остовом. Показана возможность химической модификации *n*-карбоксифенилсилоксанов с получением Si-содержащих производных бензойных кислот: амидов, сложных эфиров, сложных тиоэфиров.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Разработанный способ [M]-/органокатализируемого аэробного окисления может стать более эффективной и экологичной альтернативой существующим промышленным методам получения таких важных крупнотоннажных органических продуктов, как бензойная и терефталевая кислоты. В будущем этот подход может позволить упростить технологическую схему их производства, снизить энергетические затраты, а также расширить ряд выпускаемых промышленностью O-содержащих продуктов, включая функционализированные кремнийорганические соединения.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи:

1. Arzumanyan A.V. Aerobic Co or Cu/NHPI-catalyzed oxidation of hydride siloxanes: synthesis of siloxanols / Arzumanyan A.V., Goncharova I.K., Novikov R.A., Milenin S.A., Boldyrev K.L., Solyev P.N., Tkachev Y.V., Volodin A.D., Smol'yakov A.F., Korlyukov A.A. // Green Chem. – 2018. – Vol. 20. – № 7. – P. 1467-1471.

2. Goncharova I.K. Aerobic Co-/N-Hydroxysuccinimide-Catalyzed Oxidation of p-Tolylsiloxanes to p-Carboxyphenylsiloxanes: Synthesis of Functionalized Siloxanes as Promising Building Blocks for Siloxane-Based Materials / Goncharova I.K., Silaeva K.P., Arzumanyan A.V., Anisimov A.A., Milenin S.A., Novikov R.A., Solyev P.N., Tkachev Y.V., Volodin A.D., Korlyukov A.A., Muzafarov A.M. // J. Am. Chem. Soc. – 2019. – Vol. 141. – № 5. – P. 2143-2151.

3. Goncharova I.K. Dumbbell-Shaped, Graft and Bottlebrush Polymers with All-Siloxane Nature: Synthetic Methodology, Thermal, and Rheological Behavior / Goncharova I.K., Tukhvatshin R.S., Kholodkov D.N., Novikov R.A., Solodilov V.I., Arzumanyan A.V. // Macromol. Rapid Commun. – 2021. – Vol. 42. – № 5. – P. 2000645.

4. Goncharova I.K. Complementary Cooperative Catalytic Systems in the Aerobic Oxidation of a Wide Range of Si-H-Reagents to Si-OH-Products: From Monomers to Oligomers and Polymers / Goncharova I.K., Tukhvatshin R.S., Novikov R.A., Volodin A.D., Korlyukov A.A., Lakhtin V.G., Arzumanyan A.V. // Eur. J. Org. Chem. – 2022. – Vol. 2022. – № 35. – P. 202200871.

5. Goncharova I.K. Siloxane-containing derivatives of benzoic acid: chemical transformation of the carboxyl group / Goncharova I.K., Ulianova E.A., Novikov R.A., Volodin A.D., Korlyukov A.A., Arzumanyan A.V. // New J. Chem. – 2022. – Vol. 46. – № 37. – P. 18041-18047.

Патенты:

1. А.В. Арзуманян, А.М. Музафаров, И.К. Гончарова, А.А. Калинина. Способ получения силанолов из гидридсиланов, РФ патент 2633351, приоритет 12.10.2017.

2. А.В. Арзуманян, И.К. Гончарова, В.Г. Лахтин. Способ получения силанолов из гидросиланов, РФ патент 2022121256, приоритет 04.08.2022.

Тезисы конференций:

1. Goncharova I.K., Arzumanyan A.V., Novikov R.A., Milenin S.A., Boldyrev K.L., Solyev P.N., Volodin A.D., Smol'yakov A.F., Korlyukov A.A., Muzafarov A.M. Aerobic oxidation of hydride siloxanes: synthesis of siloxanols // XIV Andrianov Conference "Organosilicon compounds. Synthesis, properties, applications", June 3-6, 2018, Moscow, Russia, P. 41.
2. Goncharova I.K., Arzumanyan A.V., Novikov R.A., Milenin S.A., Solyev P.N., Volodin A.D., Smol'yakov A.F., Korlyukov A.A., Muzafarov A.M. Aerobic oxidation of hydride siloxanes: synthesis of siloxanols // 9th European Silicon Days, September 9-12, 2018, Saarbrücken, Germany, P.121.
3. Goncharova I.K., Arzumanyan A.V., Muzafarov A.M. Aerobic [M]-/Organo-Catalyzed Oxidation of Siloxanes – Perspective Way to the Functionalized Siloxanes // 12th ISPO, July 21-25, 2019, Kiryu, Japan, P. 90.
4. Goncharova I.K., Arzumanyan A.V., Muzafarov A.M. Aerobic [M]-/Organo-Catalyzed Oxidation of Siloxanes – Perspective Way to the Functionalized Siloxanes // 7th Asian Silicon Symposium, July 28-31, 2019, Singapore, Singapore, P. 51.
5. Goncharova I.K., Arzumanyan A.V., Muzafarov A.M. Aerobic [M]-/Organo-Catalyzed Oxidation of Siloxanes – Perspective Way to the Functionalized Siloxanes // Phosphorus, Boron, Silicon, December 2-4, 2019, Rome, Italy, P. 90.
6. Гончарова И.К., Арзуманян А.В. Аэробное [M]-органокатализируемое окисление C–H- и Si–H-групп: синтез функционализированных кремнийорганических соединений // ИНЭОС Open Cup, 16-19 декабря, 2019, Москва, Россия, С. 101.
7. Goncharova I.K., Arzumanyan A.V., Muzafarov A.M. Oxidation of hydride and p-tolylsiloxanes: development of catalytic approaches // Chemistry of organoelement compounds and polymers 2019, November 18-22, 2019, Moscow, Russia, P. 159.
8. Goncharova I.K., Tukhvatshin R.S., Arzumanyan A.V. [M]-organo-catalysed aerobic oxidation as the green way for the preparation of wide range of products with Si–OH-groups // XXIV Conference on Organometallic Chemistry (virtual), September 1-3, 2021, Madrid, Spain, P. 61.
9. Goncharova I.K., Kholodkov D.N., Tukhvatshin R.S., Novikov R.A., Arzumanyan A.V. Synthesis of Siloxanols and their Application for the Synthesis of Well-Defined Siloxanes // 19th International Symposium on Silicon Chemistry (virtual), July 5-7, 2021, Toulouse, France, P. 151.
10. Goncharova I.K., Arzumanyan A.V. [M]-Organo-Catalysed Aerobic Oxidation as the Green Way for the Preparation of Wide Range of Products with Si–OH-Groups // Silicon containing Polymers and Composites Workshop (Online Session), December 1-4, 2021, San Diego, USA, P. 45.
11. Goncharova I.K., Arzumanyan A.V. [M]-Organo-Catalysed Aerobic Oxidation as the Green Way for the Preparation of Wide Range of Products with Si–OH-Groups // VI North Caucasus organic chemistry symposium, April 18-22, 2022, Stavropol, Russia, P. 83.
12. Goncharova I.K., Arzumanyan A.V. [M]-Organo-Catalysed Aerobic Oxidation as the Green Way for the Preparation of Functionalized Organosilicon Compounds. // Modern trends in organometallic chemistry and catalysis, May 23-27, 2023, Moscow, Russia, P. 86.