

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

На правах рукописи

Ким Элеонора Егоровна

**КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНА:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА**

1.4.7. Высокмолекулярные соединения

1.4.3. Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2023

Работа выполнена в лаборатории кремнийорганических соединений им. К.А. Андрианова
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научные руководители:

Музафаров Азиз Мансурович, доктор химических наук, профессор, академик РАН,
главный научный сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений им. К.А.
Андрианова Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Кононевич Юрий Николаевич, кандидат фармацевтических наук, старший научный
сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений им. К.А. Андрианова
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Содержание

1. Введение.....	5
2. Литературный обзор	10
2.1 β -Дикетоновые лиганды и комплексы на их основе.....	10
2.1.1 Общая характеристика	10
2.1.2 Синтетические подходы к получению β -дикетонов.....	11
2.1.2.1 Конденсация Кляйзена.....	11
2.1.2.2 Другие подходы к синтезу β -дикетонов.....	13
2.1.2.3 Синтез поли- β -дикетонов	14
2.1.3 Кремнийорганические производные β -дикетонов.....	15
2.1.4 Комплексные соединения на основе β -дикетонов, их свойства и применение.....	20
2.2 Металлосупрамолекулярные координационные полимеры	28
2.2.1 Линейные металлосупрамолекулярные координационные полимеры	28
2.2.2 Координационно-сшитые полимеры	33
2.2.2.1 Двойное сшивание.....	43
2.2.2.2 Гидрогели	45
2.2.3 Координационно-сшитые полимеры на основе силоксанов	46
2.2.4 Свойства и потенциальное применение металлосупрамолекулярных координационных полимеров	55
2.2.4.1 Самозалечивание	56
2.2.4.2 Люминесценция.....	58
2.2.4.3. Память формы.....	60
2.2.4.4 Сенсоры, проводники, датчики.....	62
2.3 Выводы из литературного обзора.....	65
3. Обсуждение результатов	66
3.1 Синтез исходных соединений.....	66
3.1.1 Синтез производных дибензоилметана	66
3.1.2 Синтез силоксановых прекурсоров.....	69
3.1.3 Синтез дибензоилметан-содержащих силоксанов	71
3.1.4 Синтез органометаллосилоксанов.....	73
3.2 Модельные комплексы	74
3.3 Биядерные комплексы	78
3.4 Макроциклические комплексы.....	85
3.5 Металлосупрамолекулярные координационно-сшитые полисилоксаны.....	88
3.5.1 Полисилоксаны, сшитые ацетатом никеля.....	88

3.5.2 Полисилоксаны, сшитые ацетатами различных металлов.....	102
3.5.3 Полисилоксаны, сшитые трихлоридом бора.....	107
3.5.4 Полисилоксаны, сшитые органометаллосилоксанами.....	114
3.5.4.1 Сшитые структуры на основе олигоэтилцинксилосана.....	115
3.5.4.2 Сшитые структуры на основе олигоорганоевропейсилосанов.....	117
3.6 Перспективы практического применения	128
3.6.1 Получение люминесцентных композиционных материалов.....	128
3.6.2 3D-Печать силиконовых материалов.....	132
4. Экспериментальная часть.....	137
4.1 Реагенты и методы исследования.....	137
4.2 Синтез аллильного производного дибензоилметана 8.....	141
4.3 Синтез бис- β -дикетона 13.....	143
4.4 Синтез силоксановых прекурсоров	144
4.5 Синтез дибензоилметан-содержащих силоксанов.....	146
4.6 Синтез органометаллосилоксанов.....	149
4.7 Синтез модельных комплексов.....	150
4.8 Синтез циклических комплексов.....	151
4.9 Синтез макроциклов	152
4.10 Синтез координационных полимеров, сшитых ацетатами металлов	153
4.11 Синтез модельного сшитого полимера	154
4.12 Синтез дважды-сшитого полимера 42	155
4.13 Синтез координационных полимеров, сшитых трихлоридом бора	156
4.14 Синтез координационных полимеров, сшитых органометаллосилоксанами	156
4.15 Синтез люминесцентных композиционных материалов на основе лестничного полифенилсилсесквиоксана.....	157
4.16 Синтез люминесцентных композиционных материалов на основе поли(силоксан-уретана).....	157
4.17 Синтез молекулярных композитов.....	158
5. Выводы	159
6. Список использованной литературы.....	161
7. Список публикаций автора по теме диссертации	183

1. Введение

Актуальность работы. Развитие современного материаловедения требует адекватного синтетического сопровождения для придания наиболее востребованным полимерным матрицам тех или иных специфических свойств. Так, например, повышение физико-механических параметров полимерных композиций требует увеличения степени межмолекулярного взаимодействия в системе. Более сложные требования предъявляются к материалам, используемым в аддитивных технологиях, в этом случае важную роль играет регулирование кинетики процессов отверждения полимеров со скоростями, недоступными в рамках традиционных методов вулканизации. Введение в состав полимера органических лигандов позволяет существенно повысить скорость взаимодействия модифицированных систем с контрагентами, способными к быстрым взаимодействиям. Среди органических лигандов особое место занимают β -дикетоны, поскольку такие характеристики, как контролируемый размер, стабильность, высокая реакционная способность по отношению к ионам многих металлов и образование незаряженных хелатных комплексов делают их очень популярными субстратами для генерирования быстрых координационных взаимодействий

Таким образом, сочетание свойств кремнийорганических полимеров со свойствами β -дикетонов делает возможным получение уникальных гибридных систем, обладающих новыми специфическими характеристиками, а изучение строения и свойств различных архитектур, полученных на их основе, позволит расширить понимание природы данных систем и перспективных областей их практического применения.

Степень разработанности темы исследования. Модификация полидиметилсилоксанов с использованием функциональных органических структур не имеет под собой заранее прописанного протокола. В каждом конкретном случае разрабатывается собственная стратегия, учитывающая специфику используемых объектов и полидиметилсилоксана, используемого в качестве наиболее универсальной полимерной матрицы. Конкретные этапы стратегии подразумевают использование инструментов тонкого органического синтеза с учетом специфики полимераналогичных превращений. В данной работе стратегия синтеза разрабатывалась с учетом недавних достижений в области введения сложных молекулярных ансамблей органических красителей в различные кремнийорганические субстраты. β -Дикетоны являются одними из хорошо изученных органических лигандов, обладают широким разнообразием структур и образуют хелатные комплексы со многими элементами Периодической таблицы. Вскоре после своего открытия β -дикетоны стали широко применяться для фотометрического и люминесцентного обнаружения ионов металлов, и в настоящее время области применения дикетонатных

комплексов достаточно обширны. Несмотря на существование множества описанных в литературе производных β -дикетонатов, кремнийорганические производные не так распространены и недостаточно изучены.

За последние несколько лет появилось большое количество публикаций, посвященных синтезу металлосупрамолекулярных координационных полимеров. Основные представители данного класса соединений – это координационно-сшитые структуры. Одними из самых распространенных полимеров, используемых для их получения, являются производные полиакриловой кислоты, полиуретаны и полисилоксаны. Однако, в большинстве работ в качестве лигандов чаще всего используются такие соединения как терпиридины различного строения, пиридиндикарбоксамид, 2,6-бис(1'-метилбензимидазол)пиридин и другие азотсодержащие молекулы, а использование β -дикетонатов в качестве лигандов встречается крайне редко. В настоящее время отсутствует систематический подход к синтезу координационных систем на основе кремнийорганических соединений и комплексов β -дикетонатов и изучению влияния строения исходных субстратов на структуру и свойства итоговых координационных структур.

Цель работы. Целью данного диссертационного исследования является разработка методов получения кремнийорганических соединений различной архитектуры на основе производных дибензоилметана различного строения и изучение влияния строения лиганда и природы комплексообразователя на структуру и свойства итоговых систем.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Синтез функциональных силоксановых прекурсоров (олигомерного и полимерного типа, монофункциональных, телехелиевых и со статистически распределенными функциональными группами) и функциональных производных дибензоилметана;
2. Синтез кремнийорганических производных дибензоилметана различного строения;
3. Синтез модельных кремнийорганических соединений и изучение их свойств;
4. Синтез силоксановых систем и анализ влияния кремнийорганических прекурсоров на их структуру;
5. Изучение свойств полученных силоксановых систем.

Научная новизна. Разработан метод синтеза силоксановых систем различного строения на основе кремнийорганических производных дибензоилметана. Впервые получены соединения биядерного циклического, геликатного и макроциклического строения на основе кремнийорганических β -дикетонатов переходных металлов, а также быстро вулканизирующиеся координационно-сшитые полимеры на основе полисилоксанов и дибензоилметанатов различных элементов. Впервые показано применение олигомерных органометаллосилоксанов

для синтеза силоксановых полимеров, сшитых ионами металлов; разработан метод получения молекулярных композитов для повышения механических характеристик полимеров на основе функциональных металлосилоксанов, MQ-сополимеров и полисилоксанов, содержащих органические лиганды. Изучено строение и оптические, термические, механические и другие свойства полученных систем.

Теоретическая и практическая и значимость. Продемонстрировано влияние строения кремнийорганических прекурсоров на структуру и свойства итоговых соединений. Показано, что, варьируя длину кремнийорганического спейсера между β -дикетонами, возможно получать соединения различной архитектуры. Разработан метод получения сшитых полисилоксанов с высокой скоростью вулканизации, показано, что путем изменения типа сшивающего агента можно настраивать термические, механические, оптические свойства полимеров. Разработан метод синтеза дважды-сшитых полисилоксановых полимеров и композиционных материалов с повышенными механическими характеристиками для применения в аддитивных технологиях. Мономерные силоксановые соединения перспективны в качестве наполнителей для получения люминесцентных композиционных материалов на основе различных кремнийорганических матриц. Полученные знания имеют важное значение для развития химии силиконовых полимеров и синтеза производных β -дикетонов.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология и методы диссертационного исследования основаны на анализе литературных данных, разработке методов синтеза соединений из коммерчески доступных реагентов. Строение и состав полученных соединений были подтверждены комплексом физико-химических методов анализа, такими как ИК- и ЯМР-спектроскопия (на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si), масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ и гель-проникающая хроматография. Термические свойства полимеров исследованы методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Механические свойства изучены методом динамометрии, вязкоупругие свойства – методом реометрии в блоке. Изучение оптических свойств проводилось методами электронной абсорбционной, стационарной и время-разрешенной люминесцентной спектроскопии.

Личный вклад автора. Автор диссертационной работы непосредственно участвовал во всех этапах диссертационного исследования, включающих поиск и анализ научной литературы, обсуждение задач, поиск и разработку методик синтеза исходных соединений и координационных систем, подготовку и проведение экспериментов, интерпретацию полученных результатов, их обобщение и формулирование выводов работы, а также

подготовку научных публикаций и представление докладов по теме диссертации на конференциях.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Синтез функциональных силоксанов различного строения на основе функционализованного дибензоилметана, получение модельных мономерных и олигомерных систем;
- Получение циклических биядерных и геликатных, а также макроциклических кремнийорганических систем с использованием ионов переходных и непереходных металлов, изучение их свойств;
- Получение дибензоилметан-содержащих полисилоксанов, способных к быстрой вулканизации при взаимодействии с ионами металлов, синтез сшитых полимеров на их основе, изучение реологических, оптических, термических, механических свойств полученных систем;
- Разработка методики получения молекулярных композитов для увеличения механических характеристик сшитых полисилоксанов, оценка потенциальной применимости полученных систем.

Достоверность полученных результатов определяется использованием комплекса современных физико-химических методов исследования и сертифицированного научного оборудования, а также экспертной оценкой редакционных коллегий научных журналов, в которых были опубликованы результаты данной работы. Противоречия между выводами, сделанными в результате выполнения работы, и известными литературными данными отсутствуют.

Апробация работы. По материалам диссертационного исследования опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах и 12 тезисов докладов. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: 14th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (Лечче, Италия, 2019), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», «Ломоносов-2022» (Москва, 2020, 2022), X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2020), Восьмая Всероссийская Каргинская Конференция. Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020» (Москва, 2020), VIII Бакеевская всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Москва, 2020), XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (п. Эльбрус, 2021), XII Международная Конференция Молодых

Ученых «Менделеев 2021» (Санкт-Петербург, 2021), Школа-конференция для молодых ученых «Бесхлорная химия силиконов» (Москва, 2021), XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2022), XV Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез. Свойства. Применение.» (Москва, 2022), IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные композиты» (Тула, 2023).

Объем и структура работы. Диссертационная работа общим объемом 184 страницы состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка публикаций автора по теме диссертации. Работа содержит 20 таблиц и 180 рисунков. Список литературы включает 386 наименований.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН в лаборатории кремнийорганических соединений №304 в период с 2018 по 2023 гг.

Благодарность. Автор выражает искреннюю благодарность научным руководителям Кононевичу Ю.Н. и Музафарову А.М. за неоценимый вклад в диссертационную работу, а также коллегам, оказывавшим помощь автору при выполнении исследования, и соавторам публикаций: Ильиной Т.М., Щеголихиной О.И., Никифоровой Г.Г., Васильеву В.Г., Ханину Д.А., Ионову Д.С., Франк И.В., Ратникову А.К., Андроповой У.С., Николаеву А.Ю., Корлюкову А.А., Володину А.Д., Штыковой Э.В., Волкову В.В., Яровой О.В. Отдельная благодарность – всему коллективу лаборатории кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН и заведующему лабораторией Анисимову А.А.

2. Литературный обзор

2.1 β -Дикетоновые лиганды и комплексы на их основе

2.1.1 Общая характеристика

β -Дикетоны и их производные являются широко известными соединениями, которые используются в различных областях науки и техники. Дикетоны, или дионы, это соединения, содержащие две карбонильные группы. В зависимости от строения различают α -дикетоны, в которых карбонильные группы находятся в положениях 1,2-; β -дикетоны, в которых карбонильные группы находятся в положениях 1,3; γ -дикетоны, в которых карбонильные группы находятся в положениях 1,4- и другие различные дикетоны. В данной работе значительное внимание уделяется β -дикетонам и их производным.

Значение β -дикетонов для синтетической органической химии сложно переоценить. Они стабильны, обычно нетоксичны и удобны для хранения и применения. В то же время данные соединения обладают широким спектром полезных и зачастую уникальных химических свойств, которые делают их весьма привлекательными для использования в органическом синтезе. β -Дикетоны применяют для синтеза большого количества ароматических и гетероциклических соединений, но в большей степени – для конструирования металлокомплексов. Хорошо известна способность β -дикетонов образовывать комплексы благодаря отрицательному заряду β -дикетонатного аниона, который легко координируется со многими металлами. Также, они часто используются для экстракции ионов металлов из загрязненной воды [1].

Химические свойства β -дикетонов тесно связаны с их структурой. В твердой фазе или в растворе β -дикетоны обычно существуют как кето-енольные таутомеры (рисунок 1). Соотношение енольной и кето-форм зависит от температуры [2–4], давления [5; 6], полярности растворителя [7; 8] и характера заместителей R_1 , R_2 и R_3 [9; 10]; таким образом, ряд свойств можно регулировать, варьируя эти параметры. Содержание енола увеличивается с увеличением размера заместителей R_1 и R_3 , тогда как количество дикето-формы увеличивается с размером заместителя R_2 .

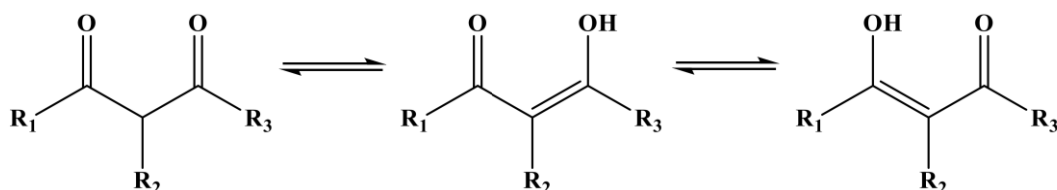


Рисунок 1. Кето-енольная таутомерия β -дикетонов

Н. Белова с соавторами пришли к выводу, что такие заместители, как H, CH_3 , CF_3 и $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ сильно сдвигают равновесие в сторону енольного таутомера, тогда как F, Cl, OCH_3 и NH_2 группы стабилизируют кето-форму [11].

Кето-енольное равновесие и структура таутомеров в твердом виде могут быть определены с помощью 1-D или 2-D ЯМР-спектроскопии [12] и рентгеноструктурного анализа [13–15].

В β -дикетонах, находящихся в енольной форме, существует водородная связь, которая носит название резонанс-обусловленной водородной связи (resonance-assisted hydrogen bond (RAHB)) и сильно зависит от природы заместителей: она увеличивается в присутствии заместителей, вносящих дополнительную резонансную стабилизацию. Данную водородную связь так же называют «сильной» или «низкобарьерной». Характер такой связи отличается от внутримолекулярной водородной связи в других соединениях, например, в альдолях: в дикетонах она в два раза выше по энергии, а расстояние между атомами кислорода короче (рисунок 2) [16]. В спектрах ЯМР сигнал енольного водорода находится в области более слабого поля [17].

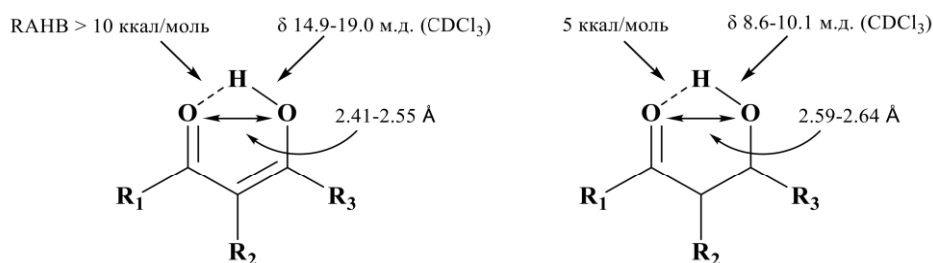


Рисунок 2. Параметры водородной связи в β -дикетонах и альдолях

Многие β -дикетоны, встречающиеся в природе, обладают биологической активностью. Они могут выступать в роли антиоксидантов, обладать противораковыми, антимикробными, противовирусными и противогрибковыми свойствами [18]. Во многих β -дикетонных антибиотиках у центрального атома углерода находятся α -гидрокси- или α -алкокси-заместители.

2.1.2 Синтетические подходы к получению β -дикетонов

2.1.2.1 Конденсация Кляйзена

Простейший алифатический представитель β -дикетонов, ацетилацетон, был получен в 1889 году Л. Кляйзеном [19]. Конденсация Кляйзена заключается в реакции между соединением, содержащим активированную метиленовую группу, и сложным эфиром в основных условиях. Несколькими десятилетиями позже Г. Меервейн разработал более эффективный путь синтеза ацетилацетона, состоящий в реакции между ацетоном и уксусным ангидридом в присутствии кислоты Льюиса – трифторида бора [20].

Классическая конденсация Кляйзена, в которой применяют металлический натрий, в настоящее время редко применяется для получения дикетонов. Данный метод малоприменим для ароматических или гетероциклических кетонов из-за отсутствия региоселективности, а

также для этилацетата, который используют в качестве растворителя. Для ацилирования ароматических метилкетонов простыми эфирами используют метоксид или этоксид натрия, или *трет*-бутоксид калия. Этоксид натрия также применяют для конденсации алкилметилкетонов, в которых ацилирование может пойти как по метильной, так и по алкильной группе [21].

В настоящее время в качестве агентов для конденсации широко используют гидриды натрия или калия. Гидрид натрия является весьма эффективным агентом для конденсации замещенных ацетофенонов с ароматическими эфирами, однако, его применение ограничено для соединений, чувствительных к гидридам [22].

Для алкилметилкетонов, у которых может возникнуть проблема региоселективности, самыми подходящими агентами конденсации являются объемные алкиламида лития. Такие реакции обычно протекают в две стадии: на первой происходит депротонирование метильной группы, на второй – конденсация полученного енолята лития с эфиром (рисунок 3) [23].

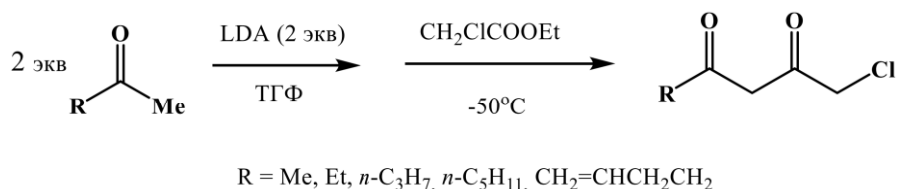


Рисунок 3. Конденсация с использованием алкиламида лития

Получение β -дикетонов путем конденсации Кляйзена можно осуществить, используя различные ацилирующие агенты, такие как эфиры, амиды, карбоновые кислоты, их ангидриды и цианиды. Одними из часто используемых ацилирующих агентов являются ацилхлориды, однако, при их использовании могут возникнуть трудности с региоселективностью, возникающие вследствие возможности протекания как *O*-, так и *C*-ацилирования [24]. При этом, депротонирование кетонов литийалкиламидами и последующее взаимодействие с ацилхлоридами может быть полезным, если субстраты являются крайне стерически затрудненными и стандартную конденсацию Кляйзена провести не удастся [25]. Применение бис(триметилсилил)амида лития в качестве мягкого нуклеофильного депротонирующего агента также приводит к хорошим результатам.

β -Дикетоны, содержащие (пер)галогенированные группы, получают конденсацией Кляйзена между 1,1,1-трифторацетоном и соответствующими перфторалкилэфирами, а также путем конденсации галогенированных ацетонов и этил-2,2,2-трифторацетата в присутствии различных алкоксидов с использованием *n*-пентана в качестве растворителя (рисунок 4) [26].

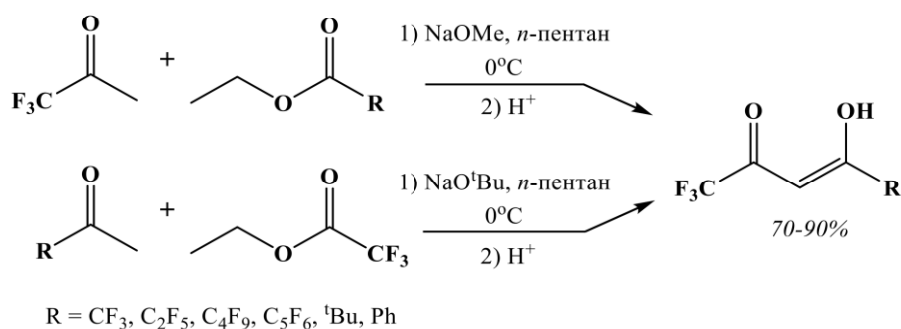


Рисунок 4. Получение перфторалкилзамещенных β -дикетонов

Для β -дикетонов, содержащих чувствительные к основаниям заместители в качестве электрофилов в процессе конденсации использовали хлорангидриды [27]. Для снижения вероятности образования побочного продукта *O*-ацилирования, реакции также проводят в присутствии ZnBr₂ или NaBr.

Для получения α -алкенил- β -дикетонов из β,γ -ненасыщенных кетонов мягкую енолизацию можно осуществить путем образования координационного комплекса между бромидом магния и β,γ -ненасыщенным кетоном (рисунок 5) [28].

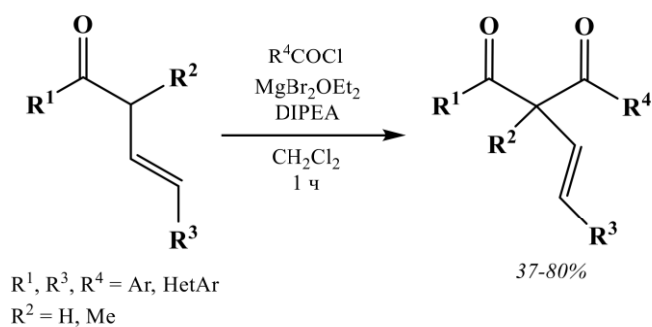


Рисунок 5. Синтез α -алкенил- β -дикетонов

2.1.2.2 Другие подходы к синтезу β -дикетонов

Известен метод получения 1,3-дикетонов путем гидратации алкинонов, например, ряд ароматических и гетероароматических 1,3-дикетонов недавно был получен региоселективной гидратацией алкинонов, катализируемой комплексом PPh₃AuCl (рисунок 6) [29]. Этот метод позволяет получать 1,3-дикетоны в граммовых количествах с выходом около 90%, даже при использовании небольших количеств катализатора.

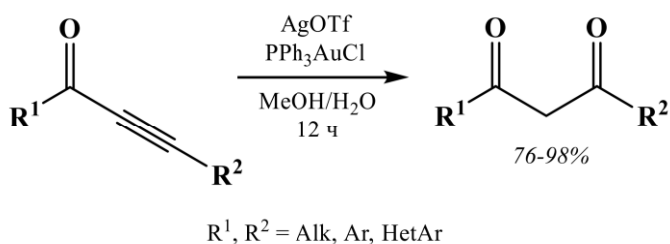


Рисунок 6. Получение β -дикетонов гидратацией алкинонов

Реакции декарбосилирующего сочетания, катализируемые переходными металлами, являются полезным методом образования С-С связей. Взаимодействие 2-оксофенилацетата калия с α -бромкетонами приводит к образованию β -дикетонов без использования переходных металлов (рисунок 7) [30]. Помимо калиевых солей α -оксокарбоновых кислот также могут применяться и метиловые эфиры [31].

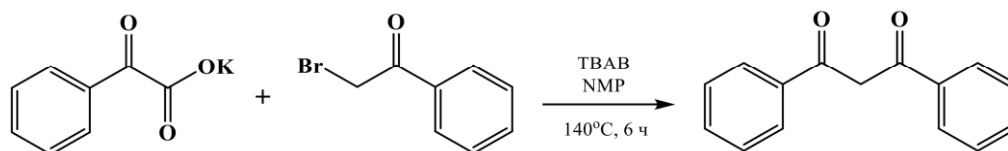


Рисунок 7. Синтез β -дикетонов сочетанием α -оксокарбоксилатов с α -бромкетонами

Также для получения β -дикетонов разработаны методы каталитического синтеза, включающие использование металлических катализаторов [32], органокатализаторов [33; 34] и даже биокатализаторов [35; 36].

2.1.2.3 Синтез поли- β -дикетонов

Как было отмечено ранее, структуру β -дикетонов можно легко варьировать в широких пределах. Однако, их функционализация может происходить не только в контексте варьирования заместителей и введения различных дополнительных функциональных групп, но и путем включения в молекулу дополнительных β -дикетонных фрагментов (рисунок 8).

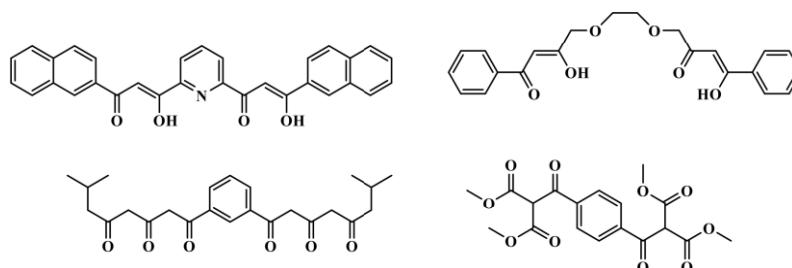


Рисунок 8. Разнообразие структур поли- β -дикетонов

Это приводит к тому, что полученные структуры приобретают свойства полидентантных лигандов, то есть они способны к образованию большого количества координационных связей. Соединения, имеющие две β -дикетонные группировки в своей структуре, называются бис- β -дикетонами, три – трис- β -дикетонами, и так далее. Все β -дикетоны такого типа объединены в класс поли- β -дикетонов. Наличие данной структурной особенности позволяет применять эти соединения для комплексообразования в случаях, когда необходимо наличие нескольких одинаковых или различных металлов в составе одной молекулы для образования полиядерных комплексов. Такая необходимость возникает при дизайне соединений, обладающих магнитными свойствами [37]. Также поли- β -дикетоны применяют для конструкции координационных полимеров и металлоорганических структур.

Чаще всего поли- β -дикетоны получают с помощью стандартных методик органического синтеза, например, путем конденсации по Кляйзену. Эффективность данной реакции может быть настроена путем подбора агентов конденсации, растворителей и условий протекания процесса.

Другой синтетический подход к поли- β -дикетонам заключается в алкилировании β -дикетонов ароматическими дигалогенопроизводными в основных условиях (рисунок 9) [38].

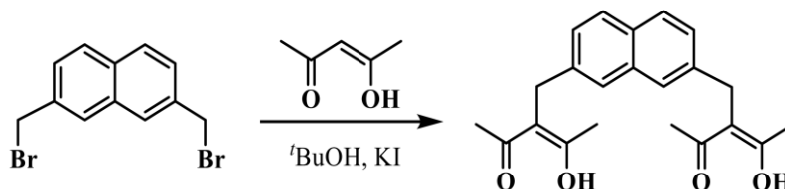


Рисунок 9. Получение бис- β -дикетонов ацилированием дигалогенопроизводных

Еще один метод основан на реакции диамина с одной из карбонильных групп 1,3,5-трикетона с образованием бис- β -дикетонного соединения (рисунок 10) [39].

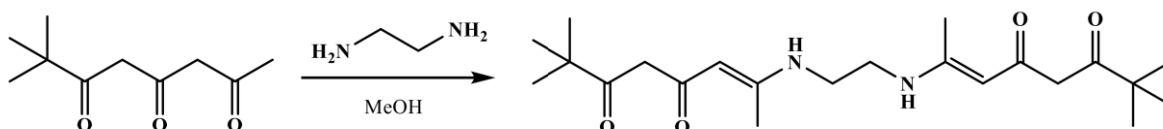


Рисунок 10. Получение бис- β -дикетонов из диаминов

Существует также несколько нераспространённых способов получения поли- β -дикетонов. К ним относится церий-катализируемое окислительное сочетание, с помощью которого получают бис-ацетилацетон; декарбоксилирование дегидроуксусной кислоты с раскрытием цикла, для получения 1,3,5-трикетона; реакция диалкилмалеатов и оксалилхлорида, гидролиз енаминов [40].

Исходя из многообразия синтетических способов получения β -дикетонов, можно заключить, что данные соединения обладают довольно богатым разнообразием структур, форм и свойств. Синтетическая гибкость позволяет вводить в строение молекул различные функциональные или координирующие группы, расширяя возможности применения данных соединений. Хорошо известно, что наиболее распространенным методом синтеза 1,3-дикетонов является конденсация Кляйзена, однако, в настоящее время существует большое количество его модификаций, а также новых, совершенно отличных от него методов, которые продолжают развиваться.

2.1.3 Кремнийорганические производные β -дикетонов

За счет огромного разнообразия строения и подходов к получению, количество производных β -дикетонов достаточно велико. Помимо введения дополнительных дикетонных фрагментов, функциональных групп, алифатических, ароматических и гетероциклических заместителей, распространено также получение элементарноорганических

производных β -дикетонoв. Например, кремнийорганические β -дикетонoны являются промежуточными соединениями в синтезе сложных органических структур, а также могут применяться в качестве лигандов для получения металлических или неметаллических комплексов.

В одной из ранних публикаций, посвященной синтезу α,β -незамещенных ацилсиланов, β -кетоацилсиланы применяются для определения склонности к енолизации родственных триметилсилилированных енаминокетонoв путем взаимодействия ацетоуксусного эфира с системой Li-ТГФ- Me_3SiCl [41].

Получение комплекса силильного производного с переходным металлом впервые описано в работе [42]. Реакция изоцианидного сочетания проходит через расщепление группы $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ и перегруппировку, вызванную металлом. Карбонилирование в неполярных растворителях приводит к получению бис- β -дикетонoвого комплекса Sc^{2+} (рисунок 11).

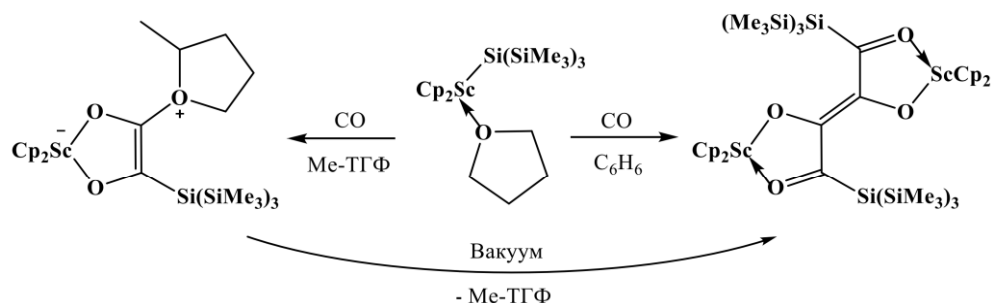


Рисунок 11. Получение кремнийорганического комплекса скандия

Экзометиленовые β -дикетонoны, используемые для синтеза природных соединений, могут быть получены из ацетиленовых силилкетонoв [43]. Взаимодействие этинил трифенилсилилкетонoна с трибутилстаннилкупратом приводит к образованию соответствующего бисметаллированного интермедиата, который при дальнейшей обработке электрофильными реагентами *in situ* позволяет получать замещенные силилированные дикетонoны с необходимыми функциональными группами (рисунок 12).

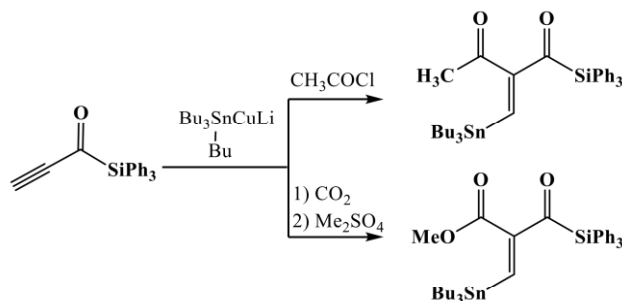


Рисунок 12. Синтез β -дикетонoв из ацетиленовых силилкетонoв

Данный подход был расширен в последующей работе А. Капперуччи с соавторами, описывающей применение полифункциональных винилстаннанов для синтеза диеновых кремнийорганических дикетонoвых структур [44].

Катализируемое хлоридом титана присоединение силил-еноловых эфиров к циклобутендиону с последующей термической перегруппировкой полученного продукта было разработано в 1994 году [45]. В результате этих реакций были синтезированы различные силилзамещенные фураноновые β -дикетоны, или тетронаты.

В том же году был описан синтез ряда функционализированных ацилсиланов [46]. Так, литирование 2-триметилсилил-1,3-дитиана с последующим удалением дитианового цикла приводит к получению β -гидроксиацилсиланов, окислением которых получают соответствующие β -дикетоны (рисунок 13). Данный синтетический подход был использован для получения кремнийорганических β -дикетоновых производных глюкозы. В 2000 году те же исследователи разработали получение 3-триалкилсилилпиразолов из β -оксоацилсиланов [47], синтезируемых по той же методике.

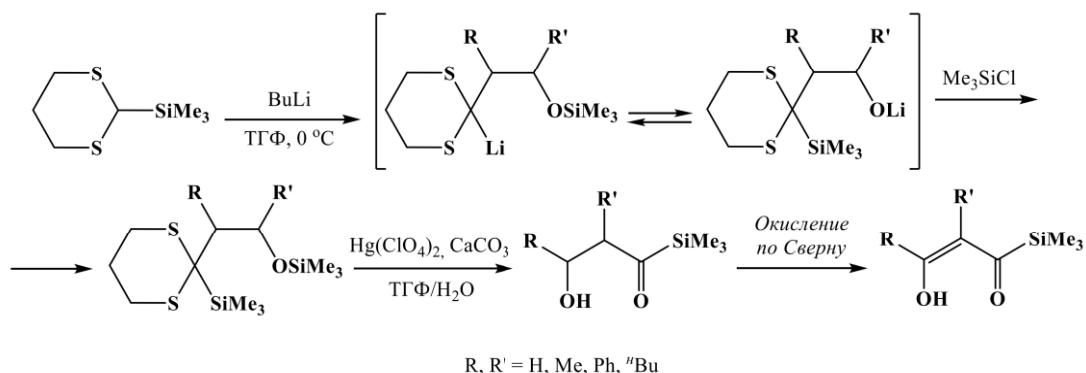


Рисунок 13. Синтез β -дикетонов с использованием дитианов

Еще один подход, основанный на использовании дитианов, применяется для получения триметилсилилированного трикетона. В данной работе дитиановый цикл удалялся с использованием йода и карбоната кальция [48]. Дитиановый метод используется также как один из вариантов получения изо-пропилзамещенного силилированного дикетона [49].

В работах К. Бангера с соавторами силилированные β -дикетоны получали конденсацией ацилтриалкилсилана с различными ацетилхлоридами (рисунок 14) [50–52]. В результате был получен ряд дикетонов с различными алифатическими заместителями и комплексы с ионами Cu^{2+} [50] и Ag^+ [51] для осаждения металлов из газовой фазы.

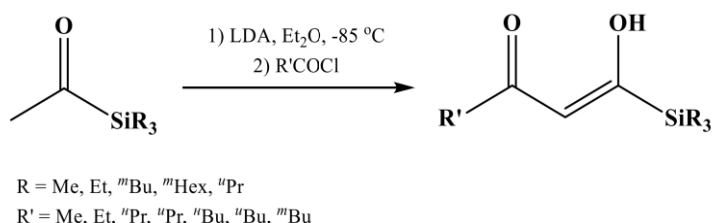


Рисунок 14. Получение β -дикетонов конденсацией ацилсиланов с ацетилхлоридами

Фторированные кремнийорганические производные β -дикетонов так же используются для получения комплексов, подходящих для эффективного осаждения металлов из газовой

фазы [53; 54]. Еноляты ацилсиланов различного строения вводили в реакцию с эфирами или галогенангидридами карбоновых кислот, содержащих фторированные заместители различной длины (рисунок 15). На основе синтезированных лигандов получали комплексы Cu^{2+} .

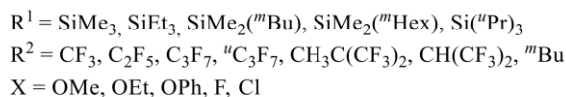
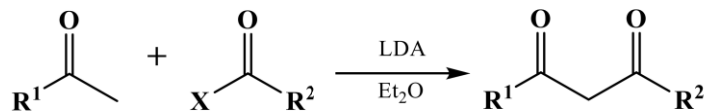


Рисунок 15. Синтез фторированных кремнийорганических β -дикетон

Бис-, трис- и тетракис- β -дикетоны были получены в работе [55] с использованием подходов кремнийорганической химии. Варьируя исходный хлорсилан, авторы получили серию соединений с различным количеством бензальдегидных фрагментов, которые затем вводили в реакцию с замещенным диоксафосфолоном для получения целевых соединений с двумя, тремя и четырьмя дикетонными функциями (рисунок 16).

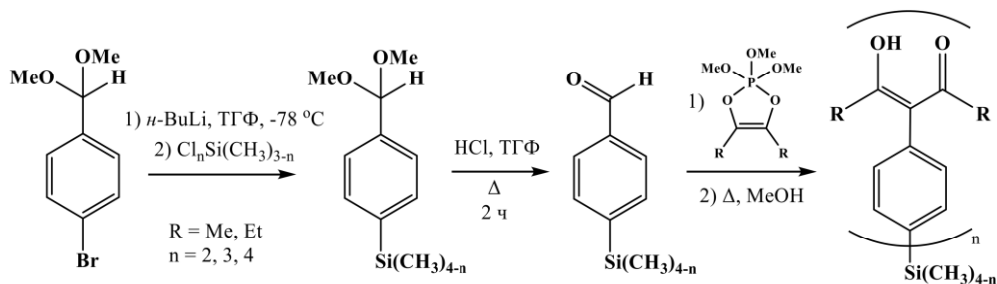


Рисунок 16. Получение кремнийорганических поли- β -дикетон

На основе синтезированных лигандов были получены тетраэдрические комплексы родия и иридия для конструирования металл-органических каркасов. Разрабатывая этот синтетический подход, авторы предполагали, что он будет полезен для дизайна молекул, содержащих несколько β -дикетонных, либо других функциональных групп, с помощью кремнийорганических методов.

Данный подход действительно оказался удобным для получения multifunctional структур. В 2020 году была опубликована работа, посвященная получению флуоресцентных красителей, в которых фрагменты флуорофоров были связаны в одной молекуле через атом кремния [56]. Кремнийорганические соединения с различным количеством фрагментов ацетофенона вводили в реакцию конденсации с бензоилхлоридом для получения соответствующих дикетон, координация которых с трифторидом бора приводила к получению комплексов с интенсивной флуоресценцией, оптические свойства которых зависели от количества дикетонных фрагментов, содержащихся в молекуле (рисунок 17). Полученные в данной работе соединения проявляли механофлуорохромные свойства.

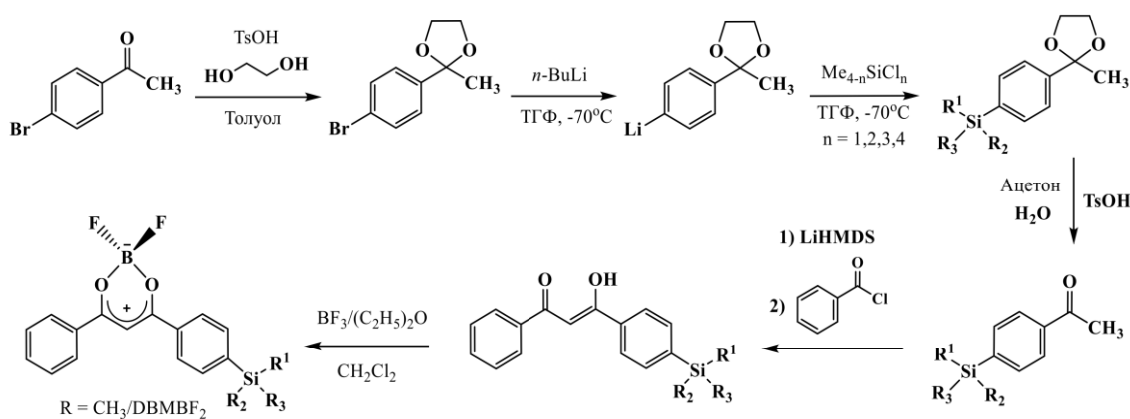


Рисунок 17. Получение мультихромофорных комплексов $\text{Si}(\text{DBMBF}_2)_n$

Триметилсилилированные дибензоилметанаты дифторида бора также были получены в работе [57], однако, здесь заместители варьировали для изучения их влияния на агрегацию, упаковку и флуоресцентные свойства красителей. Кремнийорганические производные демонстрируют более полное перекрывание и длительное время жизни возбужденного состояния по сравнению с соединениями, не содержащими кремнийорганические группы.

Комплекс Fe^{3+} с ацетилацетоном, ковалентно связанным с силикагелем, был разработан в качестве катализатора для синтеза 2,3-дигидрохиназолин-4-(1H)-онов, используемых в медицине [58]. Целевой комплекс был получен из лиганда, привитого на носитель путем реакции с γ -пропилйодид-триэтоксисиланом. Гетерогенный катализатор, полученный в данной работе, демонстрирует активность даже при использовании миллионных долей Fe^{3+} , а также может применяться в водных средах для получения широкого набора хиназолинонов с высоким выходом.

Дифункциональный лиганд, содержащий β -дикетоновый и фосфатриптиценовый мотивы, также был получен путем модификации по атому кремния (рисунок 18) [59]. Сочетание в одном лиганде мягкого и жесткого координационного центра привело к его высокой селективности по отношению к ионам различных металлов: ацетилацетон селективно связывается с Cu^{2+} и Fe^{3+} , а фосфорный фрагмент координирует катионы одновалентных металлов – Cu^+ , Ag^+ и Au^+ . Также данный лиганд использовался для получения двумерного координационного полимера на основе ионов Fe^{3+} и Ag^+ .

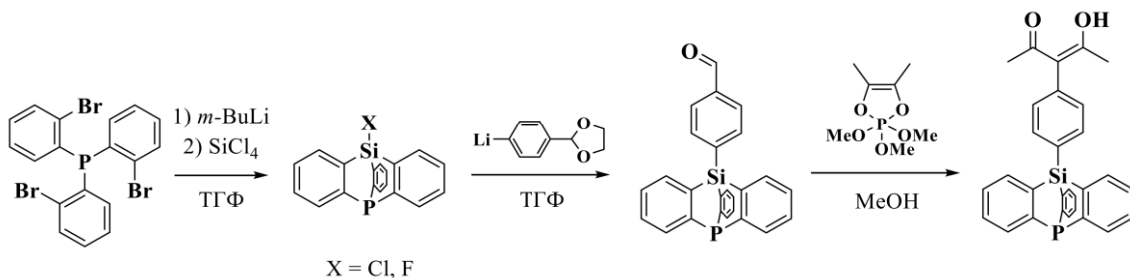


Рисунок 18. Синтез ион-селективного дифункционального лиганда

2.1.4 Комплексные соединения на основе β -дикетонатов, их свойства и применение

β -Дикетонаты металлов строения $M(\text{RCOCHCOR})_x$ (где R = алкил; арил и т. д., и группы R не обязательно эквивалентны) являются одними из хорошо изученных координационных соединений, а их химический состав был исследован для большинства металлов периодической таблицы. Координационная способность данных лигандов, то есть образование хелатов металлов и делокализация отрицательного заряда в металлоцикле, также широко известны [60]. Варьирование групп R часто влияет на свойства итоговых соединений.

Одной из наиболее примечательных характеристик хелатных соединений является их термодинамическая и химическая стабильность. Стабильность хелатного кольца сравнима со стабильностью ароматического цикла. Ацетилацетонаты металлов имеют высокую температуру пиролиза, например, для комплекса циркония она составляет 197°C [61].

В настоящее время появляется все больше работ, посвященных применению β -дикетонатов в качестве компонентов молекулярных устройств или в качестве прекурсоров для синтеза новых материалов. Полученные на их основе люминофоры и высокоэффективные электролюминесцентные устройства для светодиодов, контрастные вещества для медицинской магнитно-резонансной томографии, реагенты для сдвига ЯМР, транспортные носители для проникновения ионов щелочных металлов через биологические мембраны, люминесцентные зонды для белков и аминокислот, светоизлучающие датчики для флуороиммунологических анализов, метки для люминесцентной микроскопии с временным разрешением, жидкие кристаллы, сверхпроводящие материалы, специальные окислительно-восстановительные реагенты для химических превращений, кислотные катализаторы для органических реакций или для расщепления фосфодиэфирных мостиков в РНК, полностью оправдывают усилия, прилагаемые для избирательного введения определенных ионов металлов в молекулярные ансамбли [62].

Простые β -дикетонаты, такие как ацетилацетон, проявляют тенденцию к образованию нейтральных комплексов, причем геометрия образующегося комплекса обычно зависит от типа металла. Например, Cu^{2+} образует квадратные плоские комплексы типа $\text{Cu}(\beta\text{-дикетонат})_2$. С другой стороны, Co^{2+} и Ni^{2+} , взаимодействуя с ацетилацетоном, образуют тетрамерные и тримерные октаэдрические комплексы типа $\text{Co}_4(\text{ацетилацетонат})_8$ и $\text{Ni}_3(\text{ацетилацетонат})_6$. Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} и Co^{3+} образуют дискретные октаэдрические комплексы вида $M(\beta\text{-дикетонат})_3$, как и некоторые другие ионы трехвалентных металлов, включая рутений, родий, алюминий, галлий и лантаноиды, при этом ионы лантаноидов также образуют заряженные анионные частицы типа $[M(\text{ацетилацетонат})_4]^-$ [63].

Строение β -дикетонатов металлов может быть самым различным. Например, известно большое количество комплексов, содержащих несколько различных лигандов типа $M(\beta\text{-$

дикетонат) $_2L_n$, где L – простой монодентантный лиганд: амин, спирт, эфир или вода. Чем больше основность со-лиганда по Льюису, тем более устойчивым получается итоговый комплекс.

Смешанные комплексы могут иметь различное строение и свойства. Так, соединение, изображенное на рисунке 19, обладает ферромагнитными свойствами. Здесь β -дикетон, 1,1,2,2-тетраацетилэтан, выступает в качестве мостикового лиганда, соединяющего два иона кобальта, координированных молекулами бипиридиламина [64].

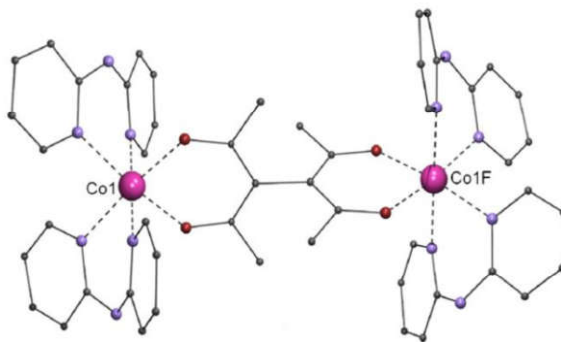


Рисунок 19. Молекулярная структура биядерного комплекса Co^{2+}

Одними из распространенных структур, образуемых β -дикетонатами металлов, являются металломакроциклы. Это циклические соединения, в которых атомы металлов координированы двумя и более бис- β -дикетоновыми лигандами. Например, реакция галогенида ванадия с тетраметилэтилендиамином и соответствующим бис- β -дикетоном в тетрагидрофуране приводит к формированию комплекса, изображенного на рисунке 20. Это соединение относится к числу очень немногих когда-либо зарегистрированных низковалентных ванадиевых комплексов на основе β -дикетонов [65].

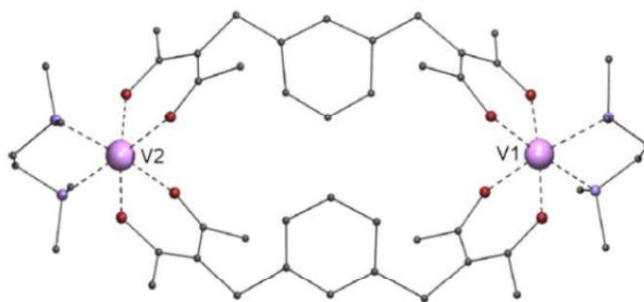


Рисунок 20. Молекулярная структура металломакроцикла на основе V^{2+}

Циклические комплексы могут содержать со-лиганды как снаружи цикла, так и внутри него, при условии наличия в со-лиганде двух координирующих участков. Такое взаимодействие относится к типу «хозяин-гость». На рисунке 21 приведены комплексы, содержащие со-лиганды внутри цикла. Размер молекулы-гостя, которая может быть включена во внутреннюю полость молекулы-хозяина, определяется размером цикла, на который влияет размер исходного лиганда. Так, комплекс, образованный β -дикетоновым производным

нафталина, способен включить только небольшую молекулу 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (рисунок 21, слева), в то время как цикл на основе терфенил-бисметилена содержит крупный 4,4'-бипиридил (рисунок 21, справа) [66].

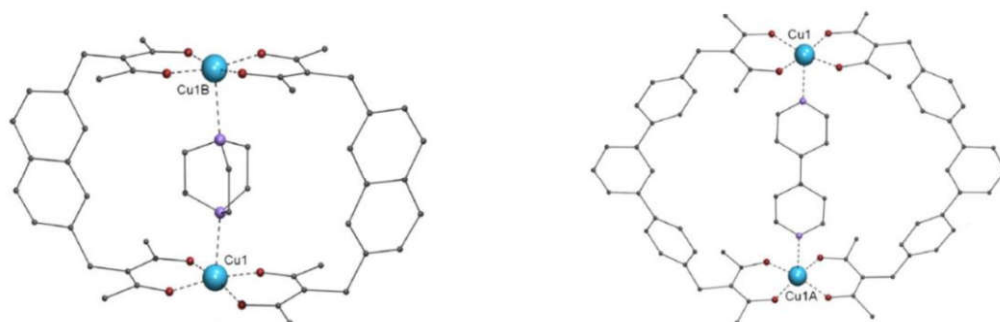


Рисунок 21. Металломакроциклы, содержащие молекулу-гость: 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (слева) и 4,4'-бипиридил (справа)

Циклические комплексы, содержащие три иона металла, могут иметь треугольную форму, как соединение, приведенное на рисунке 22. Данный комплекс был получен реакцией между хлоридом меди и 1,1'-(1,4-фенилен)бисгексан-1,3-дионом [67].

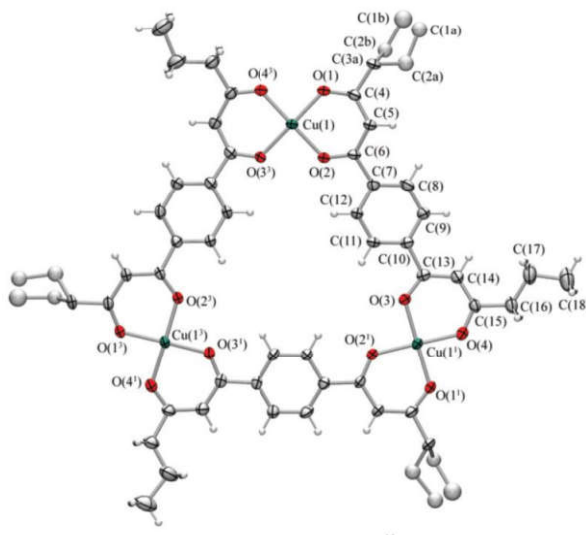


Рисунок 22. Молекулярная структура трехъядерного металломакроцикла

Другой распространенной формой координационных соединений являются металлогеликаты, которые представляют собой спиралевидные соединения, в которых лиганды скручены вокруг ионов металлов. Особенно интересны многоцепочечные, кольцевые и двуядерные спирали на основе металлов [68]. Такие структуры характеризуются специфическими стереохимическими, магнитными или оптическими свойствами, применяемыми в биологии, медицине, химии и материаловедении.

Геликаты различного строения на основе ионов Dy^{3+} были получены группой П. Чена [69]. На основе лиганда, в котором β -дикетонные фрагменты, содержащие терминальные трифторметильные группы, соединены через атом азота, были получены два комплекса:

четырёхцепочечный (рисунок 23, сверху) и трёхцепочечный, дополнительно координированный фенантролином (рисунок 23, снизу). Полученные комплексы проявляют медленную магнитную релаксацию.

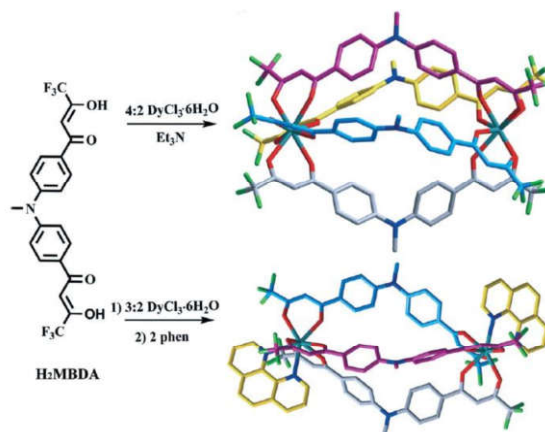


Рисунок 23. Образование четырехцепочечного (сверху) и трехцепочечного (снизу) геликата на основе ионов Dy³⁺

Несмотря на то, что на основе β-дикетонатов получены комплексы с большим количеством элементов, определенные координационные соединения являются особенно распространенными.

Интересными свойствами обладают β-дикетонаты никеля. Они могут быть использованы в качестве магнитных ионных жидкостей [70; 71], мономолекулярных магнетиков [72], катализаторов для региоселективного 1,4-гидроборирования N-гетероаренов [73] и как перспективные материалы для квантовой обработки информации [74; 75].

β-Дикетонаты представляют собой один из наиболее широко используемых классов лигандов для хелатирования ионов лантаноидов, особенно Eu³⁺. Переходы f – f, которые приводят к излучению света лантаноидов, запрещены в соответствии с правилами отбора, что обуславливает их низкие коэффициенты экстинкции и интенсивность люминесценции [76].

Увеличение интенсивности люминесценции ионов лантанидов при образовании координационных соединений с органическими лигандами было обнаружено А. Вайссманом в 1942 году и получило название «эффект антенны» [77]. При поглощении кванта света молекула органического лиганда переходит в возбужденное синглетное состояние, из которого она в результате безызлучательных переходов попадает в низшее возбужденное синглетное состояние S₁. Из состояния S₁ молекула может вернуться в основное состояние либо перейти в одно из триплетных состояний T с большей продолжительностью жизни за счет того, что переход из него в основное состояние запрещен. С триплетного уровня возбуждение может быть перенесено на центральный ион лантаноида. Перенос энергии с триплетного уровня лиганда на соответствующий по энергии 4f-уровень иона лантаноида является специфической особенностью их комплексов с органическими лигандами. При

поглощении энергии, переданной с триплетного уровня органического лиганда, ион лантаноида переходит в возбужденное состояние. Интенсивность люминесценции ионов лантанидов в комплексных соединениях определяется, с одной стороны, процессами передачи энергии с триплетного состояния лиганда на резонансный уровень иона лантанида, с другой – процессами безызлучательной дезактивации возбужденных синглетных или триплетных уровней лиганда, и излучательных процессов иона лантанида, обусловленных природой лиганда, влиянием растворителя и температуры [78]. β -Дикетоны являются одними из важных «антенн» в силу их высокой способности к поглощению света и эффективности передачи энергии ионам Eu^{3+} . Кроме того, они образуют нейтральные люминесцентные комплексы лиганд-лантаноид состава 3:1. Фотофизические свойства комплексов лантаноидов с β -дикетонами широко исследованы [79; 80].

Одними из самых известных комплексов β -дикетонов с неметаллами являются дибензоилметанаты бора. Комплексы бора проявляют флуоресцентные свойства, и в настоящее время большое количество исследований посвящено их разработке для применения в качестве флуоресцентных красителей. Дибензоилметановые комплексы могут иметь различное строение: при взаимодействии с трифторидом бора или борорганическими соединениями образуется комплекс типа DBMBX_2 (где $\text{X} = \text{F}, \text{Ph}, \text{Alk}$ и т.д.) а при взаимодействии с трибромидом или трихлоридом бора – комплекс типа $(\text{DBM})_2\text{B}$ (рисунок 24) [81].

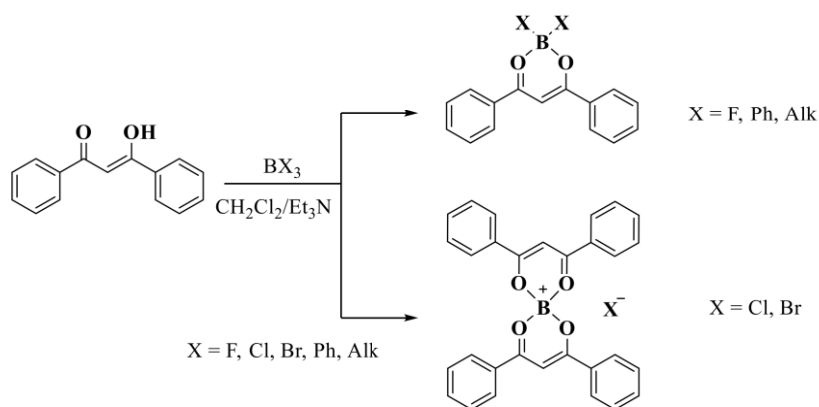


Рисунок 24. Получение β -дикетонатов бора различного строения

Несмотря на то, что бис- β -дикетонаты бора были получены еще в середине двадцатого века путем взаимодействия β -дикетонов с трихлоридом бора [82; 83], они мало изучены и до сих пор вызывают интерес исследователей. В частности, это обусловлено тем, что бис- β -дикетонаты бора обладают высоким коэффициентом экстинкции, флуоресценцией в широком диапазоне длин волн, а также многими другими характеристиками, имеющими большой потенциал для применения [84]. Так, бис- β -дикетонные комплексы бора на основе производных куркумина используются в качестве основных [85] или промежуточных

соединений для получения биологически активных куркуминов [86; 87]. Мезоструктурированные тонкие пленки на основе диоксида кремния, модифицированные дибензоилметаном, используются в качестве селективного сенсора на BCl_3 и BF_3 в газообразном состоянии [88]. Бис- β -дикетоновые комплексы бора с алифатическими заместителями у лиганда проявляют сильные термохромные свойства в диапазоне температур от 25 до -196 °C [89]. Комплексы авобензона с бором обладают сольватохромной флуоресценцией в растворе, а в твердом состоянии эмиссия комплексов меняет цвет в присутствии паров воды [90].

Оптические свойства дибензоилметанатов дифторида бора также весьма многогранны, например, варьирование заместителей в дибензоилметане, или изменение среды приводит к флуоресценции соединений в различных диапазонах длин волн; помимо этого, они склонны к образованию агрегатов в растворах с образованием интенсивно флуоресцирующих эксимеров [91; 92]. Данные флуорофоры могут найти применение в качестве различных оптических [93], механохромных [56; 94; 95] и фотохромных [96; 97] материалов, материалов с агрегационно-индуцированной эмиссией [98; 99], в качестве компонентов солнечных элементов [100], люминесцентных проб для детекции O_2 [101], аминов [102] и цианид-ионов [103], органических термометров [99], pH-сенсоров [104] и так далее. Ранее было показано, что одним из наиболее перспективных применений производных DBMBF_2 является их использование в качестве сенсоров для селективного обнаружения следовых количеств паров бензола, толуола и ксилолов [110–112]. Также они являются одними из потенциальных флуорофоров для производства белых органических светоизлучающих диодов, поскольку способны образовывать эксимеры и эксиплексы в возбужденном состоянии [92].

Фторированные производные β -дикетонов также являются весьма распространенными лигандами. Как было сказано выше, их часто применяют для получения комплексов, используемых в процессах химического осаждения металлов из газовой фазы, за счет их повышенной летучести. Также такие лиганды широко применяют для получения различных гетерометаллических комплексов [108]. Например, Л. Линдой и др. описали гетерометаллический комплекс, полученный на основе β -дикетонатов европия и кобальта. В этом случае атомы кислорода нефторированного β -дикетона действовали как мостиковые атомы между двумя ионами металлов [109]. При синтезе полиядерных гетерометаллических комплексов ионы щелочных металлов иногда выступают в качестве связующих между двумя фрагментами β -дикетонатов переходных металлов [110; 111]. Замена одной группы CF_3 во фторированном лиганде на стерически объемную *трет*-бутильную группу позволяет увеличить число атомов металла в комплексе с трех до пяти (рисунок 25).

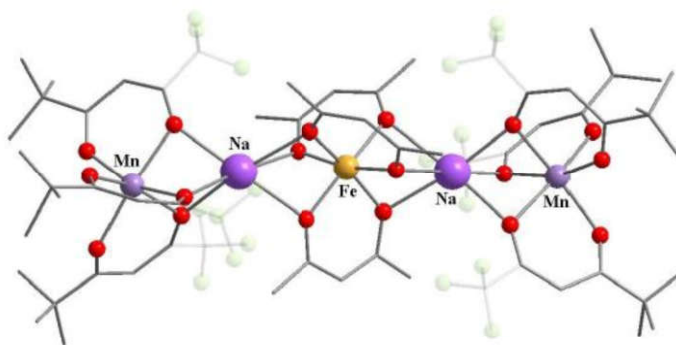


Рисунок 25. Молекулярная структура полиядерного гетерометаллического комплекса на основе фторсодержащего β -дикетона [111]

Фторированные β -дикетоны с 2,2'-бипиридинильными или 9,10-фенантролиньными заместителями используют для синтеза биметаллических комплексов Ir-Eu [112; 113]. Полученные соединения являются редкими примерами семикоординированных ионов Ln^{3+} и демонстрируют высокие значения времени жизни флуоресценции (до 440 с) [114]. Теноилтрифторацетон и его производные широко применяются для экстракции металлов из растворов, поскольку теноилтрифторацетон легче, чем ацетилацетон, образует комплексы с ионами многих металлов [115].

β -Дикетонаты металлов могут быть использованы как катализаторы, например, ацетилацетонаты и гексафторацетилацетонаты переходных металлов катализируют полимеризацию с раскрытием цикла 1,3-бензоксазинов [116], ацетилацетонат марганца катализирует автоокисление этиллинолеата [117], а платины – гидросилилирование [118], ацетилацетонат ванадила – известный катализатор для эпоксицирования аллиловых спиртов [119]. Известно применение дикетонатов различных металлов в фотовольтаике [120]. На основе β -дикетонатов также могут быть получены магнитные комплексы, причем варьирование заместителей в лиганде может вызвать эффект стерических затруднений, изменить способ упаковки, и, следовательно, повлиять на общую структуру и магнитные свойства [121].

β -Дикетоны, их производные и комплексы играют значительную роль в разработке биологически активных соединений, лекарств для терапии многих заболеваний, антимикробных препаратов и других агентов [122]. Например, комплекс Cd^{2+} , координированного с аналогом тетрамовой кислоты (рисунок 26, слева) и рутениевый комплекс производного бис- β -дикетона (рисунок 26, в центре) обладают высокой активностью против бактерий и грибов [123; 124]. Антибактериальной активностью также обладают смешанные комплексы Cu^{2+} с дибензоилметаном, содержащие в качестве дополнительных лигандов 2,2'-бипиридил или 9,10-фенантролин и различные противоions (рисунок 26, справа) [125].

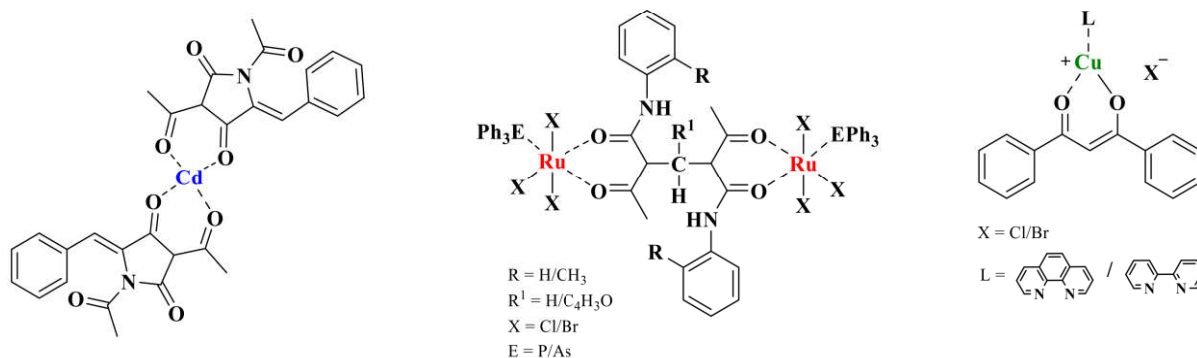


Рисунок 26. Структуры биологически активных β -дикетонных комплексов

Одной из самых обширных областей разработки лекарственных средств является дизайн противоопухолевых препаратов, и комплексы на основе β -дикетонатов играют и здесь существенную роль. Большое количество разработок посвящено комплексам, проявляющим противоопухолевую активность в отношении многих видов рака, полученных на основе β -дикетонатов платины [126], титана [127], рутения [128; 129] и других металлов.

Самым известным биологически активным β -дикетонном является куркумин, который обладает противовоспалительными, антиоксидантными, ранозаживляющими, гипогликемическими и антибактериальными свойствами [130]. Несмотря на огромную биологическую активность куркумина, у него все же есть некоторые недостатки, такие как нерастворимость в воде и плохая биодоступность. Поэтому синтез производных куркумина, лишенных данных недостатков, является важной задачей [131].

Создание комплексов куркумин-металл влияет не только на физические и химические свойства куркумина, но и на биологическую активность металлов. В целом, образование комплекса снижает токсичность металлов [132], а также улучшает фармакологические эффекты куркумина [133]. Известно огромное количество куркуминовых комплексов со всевозможными металлами, обладающих широким набором биологически активных свойств. Например, комплекс куркумина с Zn^{2+} может быть антиоксидантом [134]; противовоспалительным [135], противомикробным средством [136]; может проявлять противоопухолевые свойства в отношении клеток рака груди [137], простаты, нейробластомы [138]; а в исследованиях на мышах предотвращает вызванное этанолом образование язвенных поражений [139], блокирует поражения желудка [134], оказывает гипогликемическое действие [140] и предотвращает нарушения репродуктивной системы [141].

Таким образом, можно заключить, что β -дикетонаты металлов представляют собой весьма широкий класс соединений, характеризующийся всевозможными формами структур и имеющий большой потенциал для применения в самых различных областях за счет своих интересных и уникальных свойств.

2.2 Металлосупрамолекулярные координационные полимеры

Координационные полимеры представляют собой бесконечные системы, состоящие из органических лигандов, связывающих ионы металлов или другие элементы за счет координационных связей. Также данные структуры можно описать как полимеры, в которых повторяющимися звеньями являются координационные комплексы.

Координационные полимеры классифицируют различными способами в зависимости от их структуры, состава и строения. Различают кристаллические координационные полимеры и металлосупрамолекулярные. Кристаллические координационные полимеры могут образовывать одно- двух- и трехмерные структуры. Последние чаще называют металлорганическими каркасами, и их разработка является одной из самых популярных тематик для исследований в области координационной химии в последние десятилетия. Это связано с тем, что такие структуры имеют потенциальное применение в качестве гетерогенных катализаторов, ионообменных агентов, систем для хранения газов и абсорбции, обусловленной их высокой пористостью и большой удельной поверхностью. Данный класс полимеров хорошо изучен, каждый год выходит огромное количество публикаций, обзорных статей, монографий, посвященных им [142–150], поэтому данной работе кристаллические координационные полимеры не будут рассматриваться.

Металлосупрамолекулярные координационные полимеры представляют собой системы, состоящие из полимерных или олигомерных молекул, содержащих координирующие функциональности, чаще всего, органические лиганды, связанные с ионами металлов. В зависимости от расположения лигандов в полимерной цепи, различают линейные и сшитые координационные полимеры.

2.2.1 Линейные металлосупрамолекулярные координационные полимеры

Линейные металлосупрамолекулярные координационные полимеры представляют собой системы, содержащие в основной цепи макромолекулы ионы металлов, координированных с органическими лигандами. Чаще всего исходными соединениями здесь выступают телехелиевые полимеры, содержащие лиганды по концам цепи, а координационное число металла должно быть равно двум (рисунок 27). При синтезе структур из различных телехелиевых полимеров возможно получение блок-сополимеров [151; 152].

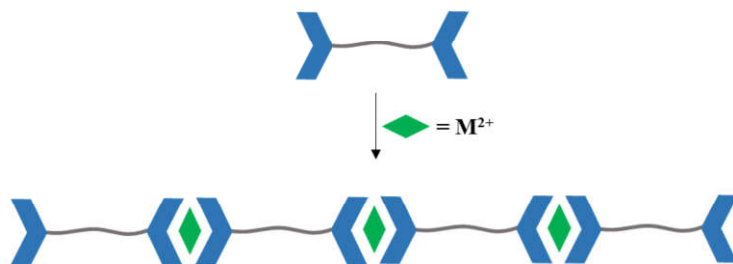


Рисунок 27. Схематическое строение линейного металлосупрамолекулярного полимера

Данное направление – не самое популярное в сфере металлосупрамолекулярных полимеров, и все же именно с него началось активное ее развитие. Основное количество публикаций, посвященных линейным координационным полимерам, приходится на первое десятилетие 21-го века. Условно данные соединения можно разделить на два класса: системы, построенные из жесткоцепных или из гибкоцепных полимеров. Эти классы различаются по свойствам, областям применения и типам материалов, которые можно из них получить.

Чаще всего в качестве жесткоцепных полимеров используются полифенилен-этинилены с различными органическими заместителями [153–157]. Их получают путем реакции Соногаширы из ди-йод- и ди-ацетилен-замещенных фенолов и функциональных лигандов (рисунок 28), которая приводит к образованию сопряженных структур. В качестве лигандов обычно используют 2,6-бис(1-метилбензимидазолил)пиридин или 2,2';6',2''-терпиридин. Из таких полимеров формуют тонкие твердые пленки, нити и волокна.

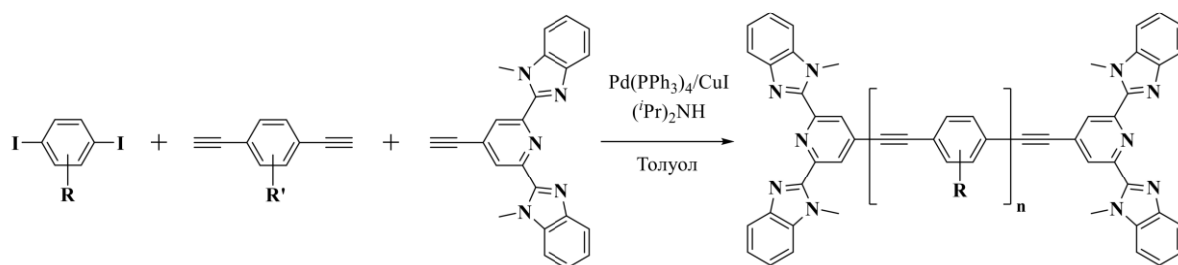


Рисунок 28. Схема синтеза линейных жесткоцепных полимеров

Сопряженные полимерные системы используют для придания итоговым материалам фотолюминесцентных свойств. Однако, введение ионов металлов, например, Zn^{2+} и Fe^{2+} , приводит к батохромному сдвигу и тушению люминесценции в результате сильного электронного взаимодействия между полимерным ядром и металлическим комплексом [153]. Для сохранения свойств материалов лиганды отделяют от сопряженной цепи спейсерами, обеспечивая так называемую «оптическую изоляцию», в результате которой комплексообразование не приводит к изменению оптических свойств материалов, а работает лишь для увеличения цепи полимера [154].

В работе [156] была получена серия терпиридин-терминированных сопряженных полимеров различного строения, включающая не только замещенные полифенилен-этинилены, но и полифенилен-этилены, флуорен- и тиофенсодержащие цепочки, полимеры с длинными алифатическими заместителями и т.д., и изучено их взаимодействие с ионами Zn^{2+} . Коэффициенты экстинкции соединений в основном уменьшались при взаимодействии с ионами металла, однако, полного тушения люминесценции не происходило, а квантовые выходы составили от 12 до 81%, причем максимальное значение продемонстрировал образец, содержащий фрагменты флуорена в цепи.

9,9-Дипропилфлуорен также вводили в полифенилен-этиниленовую цепь при создании

металлосупрамолекулярных полимерных светоизлучающих диодов с улучшенными термическими и люминесцентными характеристиками за счет координации с ионами Zn^{2+} [157].

Более распространены линейные координационные полимеры, построенные из гибкоцепных полимеров, таких как, например, полиалкиленоксиды. Итоговые продукты в этом случае в основном представляют собой гели.

Политетрагидрофуран, терминированный дифенилфосфинами, при взаимодействии с $PdCl_2$ образует высокомолекулярный полимер, связанный стабильными палладиевыми комплексами (рисунок 29) [165].

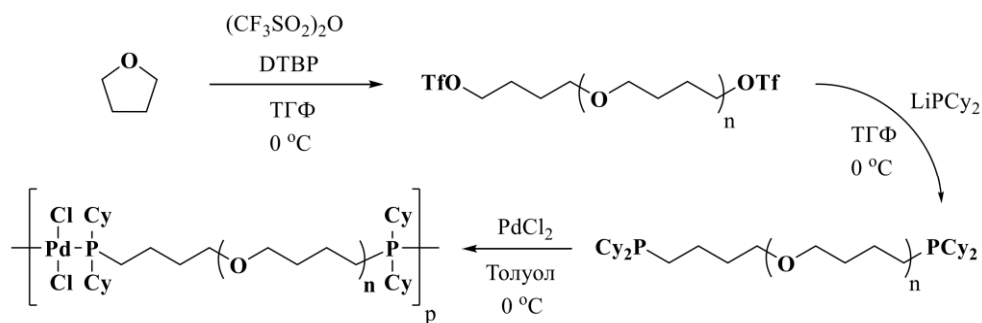


Рисунок 29. Получение координационного полимера на основе политетрагидрофурана

Дж. Паулус с коллегами исследовали деполимеризацию данных систем под действием ультразвука и установили, что с данным процессом конкурируют процессы перераспределения, рекомбинации и циклизации [158; 159]. Поэтому в дальнейшей работе авторами были получены обратимые системы на основе комплексов родия и иридия с золь-гель переходом, контролируемым ультразвуковым воздействием [160]. Предполагалось, что такие системы могут найти применение в катализе за счет промежуточного образования координационно-ненасыщенных комплексов.

Водорастворимые полимеры с обратимыми координационными связями разрабатывались Т. Вермонден с соавторами на основе полиэтиленоксидов, содержащих пиридин-2,6-дикарбоновые кислоты в качестве концевых групп [161–163]. Ими изучалось равновесие между линейными и циклическими формами макромолекул, а также условия их трансформации (рисунок 30). При низких концентрациях и эквимольном соотношении металл : лиганд, большая часть полимеров образует небольшие циклы, проявляющие невысокую вязкость. При более высоких концентрациях, избытке одного из реагентов или повышении температуры равновесие сдвигается в сторону линейных полимеров. Также было установлено, что увеличение длины полимерного спейсера между лигандами увеличивает вероятность внутримолекулярного взаимодействия, следовательно, образование циклов можно минимизировать уменьшением количества звеньев в полиэтиленоксиде.



Рисунок 30. Равновесие между линейными цепями и циклами в растворах полимеров [161]

Однако, более распространенными лигандами для полиалкиленоксидов, как и в случае жесткоцепных полимеров, являются 2,6-бис(1-метилбензимидазолил)пиридин или 2,2';6',2''-терпиридин [164–169]. Б. Беком с соавторами изучались системы на основе политетрагидрофурана, терминированного 2,6-бис(1-метилбензимидазолил)пиридином и продукты их взаимодействия с различными металлами. В случае данных систем, к образованию макроциклов приводило использование полимеров с небольшим количеством звеньев. Из высокомолекулярных образцов формовали эластомерные пленки, обладающие фазовым разделением, состоящим из «мягких» полимерных сегментов и «жестких» ионных. В зависимости от иона металла варьировались механические характеристики образцов [164]. Также Б. Беком исследовались процессы стимул-чувствительного отклика систем, содержащих ионы как переходных, так и редкоземельных элементов [165; 166].

В работе [167] была получена серия линейных координационных полимеров на основе полиэтиленгликоля с концевыми терпиридиновыми лигандами и ионов Fe^{2+} и Ru^{2+} . Исследователи изучали влияние растворителя, концентрации, длины полимерного спейсера и режима добавления ионов металлов на строение и вязкость полученных систем. Введение двукратного избытка FeCl_2 , а также использование комплекса $[\text{Ru}((\text{CH}_3)_2\text{CO})_6](\text{BF}_4)_3$ способствует образованию более высокомолекулярных полимеров, а увеличение концентрации исходного полимера в растворе приводит к повышению вязкости продукта.

Исследование образования циклических продуктов наряду с линейными проводилось также в работе [168]. Здесь образование полимерных комплексов изучали методами вискозиметрии, вольтамперометрии, потенциометрического титрования. Было установлено, что образование циклов преобладает при низких концентрациях и при молярном отношении, равном единице.

Интересный подход к получению линейных металлосупрамолекулярных координационных полимеров применяли в работе [170]. Полиэтиленоксид с концевыми пиридинами вводили в реакцию не с солью металла, а с пинцерным платиновым комплексом (рисунок 31). Полученные материалы с обратимыми координационными взаимодействиями обладали растворимостью в органических растворителях, из их концентрированных растворов получали прочные эластомерные волокна. Данные координационные полимеры обладают высокой молекулярной массой и высокими механическими свойствами, а также их легко формовать и перерабатывать за счет обратимости основной цепи.

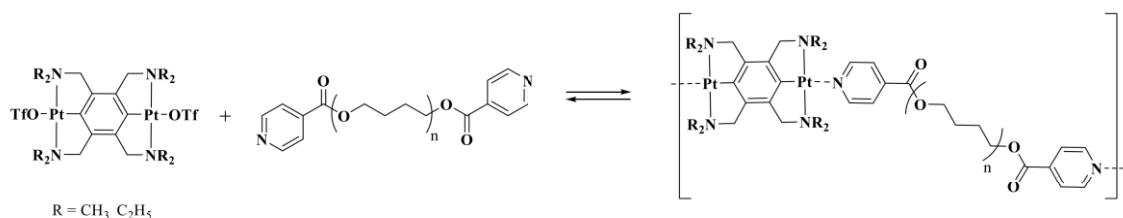


Рисунок 31. Взаимодействие полиэтиленоксида с платиновым комплексом [170]

Помимо полиалкиленоксидов для получения линейных координационных полимеров применяют и другие макромолекулы. Например, группой Р. Эванса был разработан подход, позволяющий получать координационные полимеры со сверхвысокими молекулярными массами на основе полиакриламида путем полимеризации с передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (RAFT-полимеризация) (рисунок 32) [171]. Терпиридиновый лиганд встраивался в полиакриламидную цепь из агента переноса функциональной цепи. Таким способом в полимер могут быть введены и другие лиганды [172]. В результате взаимодействия данных макромолекул с ионами Fe²⁺ или Ni²⁺ были получены самозалечивающиеся координационные полимеры с молекулярной массой более 1000 кДа, способные к восстановлению до 90% своих характеристик за 5 дней при использовании ионов Fe²⁺ и за 24 часа в случае ионов Ni²⁺. Данные полимеры проявили себя как эффективные адъюванты контроля распыления для опрыскивания сельскохозяйственных культур, уменьшающие образование мелких капель во время испытаний.

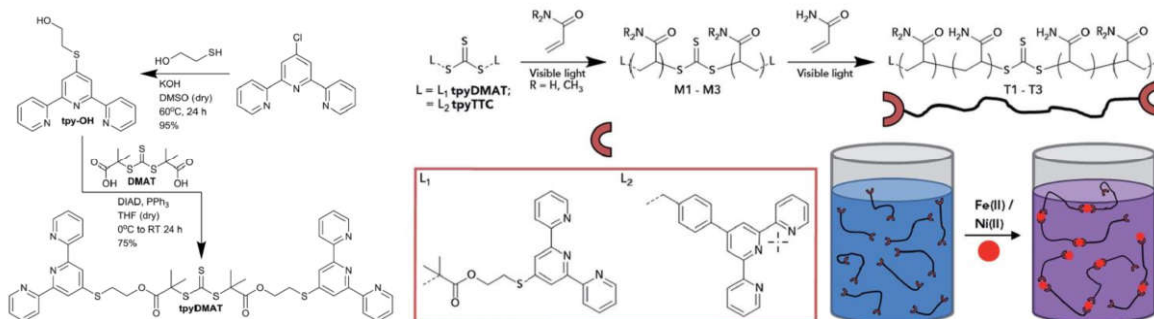


Рисунок 32. Получение высокомолекулярных телехелиевых полимеров по RAFT-механизму

Системы, построенные на основе как координационных взаимодействий, так и водородных связей, были получены в работе [173]. Для этого были синтезированы поли-ε-капролактоны, содержащие с одного конца цепи 2,2';6',2"-терпиридин, а с другого – 2-уреидо-4-пиримидинон. Таким образом, полимерная цепь растет за счет чередования взаимодействия терпиридинов с ионами Fe²⁺ и Zn²⁺, и квадрупольных водородных связей между фрагментами пиримидинона. Из полученных образцов можно получить эластичные окрашенные тонкие пленки, которые после обработки конкурирующим лигандом (гидроксиэтилэтилендиаминтриуксусная кислота) становятся растворимыми. Таким образом можно добиться обратимого раскрытия металлического комплекса, что позволяет получать перерабатываемые функциональные полимеры.

Один из немногих примеров использования силоксанов для синтеза линейных металлосупрамолекулярных координационных полимеров рассмотрен в работе [174]. Бис-гидразид-терминированные олигодиметилсилоксаны были введены в реакцию с тремя типами карбоксальдегидов, а затем – с солями Zn^{2+} и Ni^{2+} для получения «металлодинамеров (рисунок 33). При совмещении и нагревании двух пленок, полученных из разных координационных полимеров, содержащих различные лиганды, при 50 °С в течение 24 часов без растворителей или катализаторов, путем лигандного обмена образуется новый полимер, физические свойства которого можно назвать промежуточными между двумя исходными материалами. На оптические и механические свойства образцов влияют тип исходного лиганда в полимере и природа иона металла.

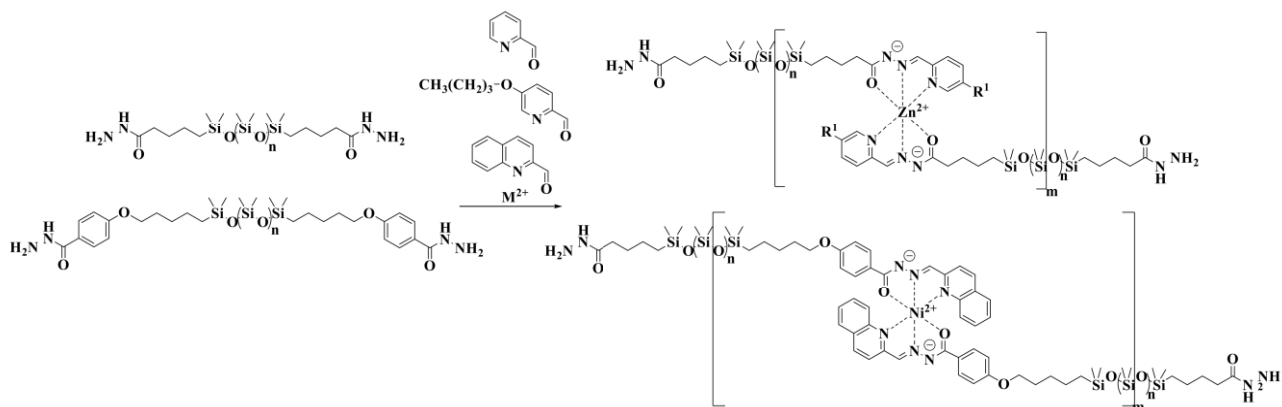


Рисунок 33. Получение линейных координационных полимеров на основе силоксанов

Таким образом, исходя из рассмотренной выше литературы, можно сделать вывод, что направление, посвященное получению линейных металлосупрамолекулярных координационных полимеров, является весьма интересным и перспективным в силу разнообразных свойств, которыми могут обладать итоговые материалы, а также широкому разнообразию методов синтеза, которые продолжают появляться в современной полимерной химии.

2.2.2 Координационно-сшитые полимеры

К другому классу металлосупрамолекулярных полимеров относятся координационно-сшитые полимеры. В случае, если координационное число металла больше одного, он выступает в качестве сшивающего агента за счет взаимодействия с лигандами, включенными в разные полимерные цепи. Варьируя количество лигандов, можно изменять степень сшивки получаемого полимера, влияя тем самым на его физико-химические свойства. Органические лиганды могут по-разному располагаться в макромолекуле. На рисунке 34 приведена схематичная структура координационно-сшитого полимера, содержащего лиганды в основной цепи.

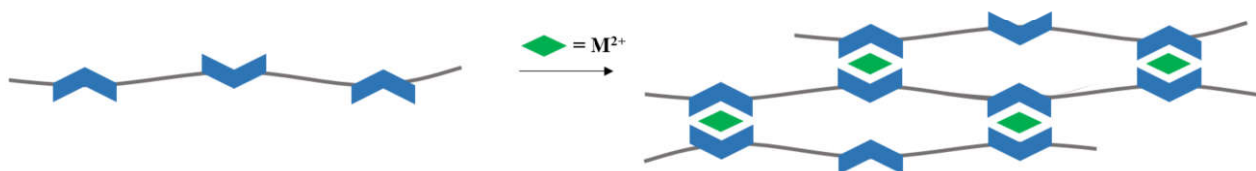


Рисунок 34. Схематическое строение координационно-сшитого полимера, содержащего лиганды в основной цепи

Также лиганды могут находиться в полимере в качестве боковых заместителей (рисунок 35). В данном случае появляется возможность управлять свойствами систем, варьируя длину спейсера между лигандом и полимерной цепью: они могут быть жесткими, или, наоборот, более лабильными, что будет влиять на гибкость итоговых полимеров.

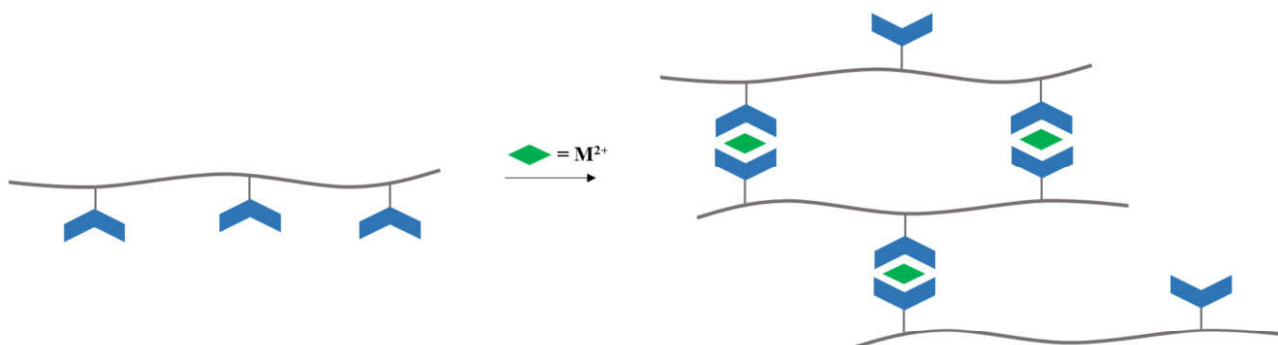


Рисунок 35. Схематическое строение координационно-сшитого полимера, содержащего лиганды в качестве боковых заместителей

Еще одним способом получения координационно-сшитых полимеров является сшивание телехелиевых макромолекул, содержащих лиганды по концам цепи, ионами трехвалентных металлов (рисунок 36). В данном случае образование трехмерной структуры происходит только в случае металлов с большой валентностью или координационным числом, поскольку при использовании двухвалентных металлов образуются только линейные или циклические продукты.

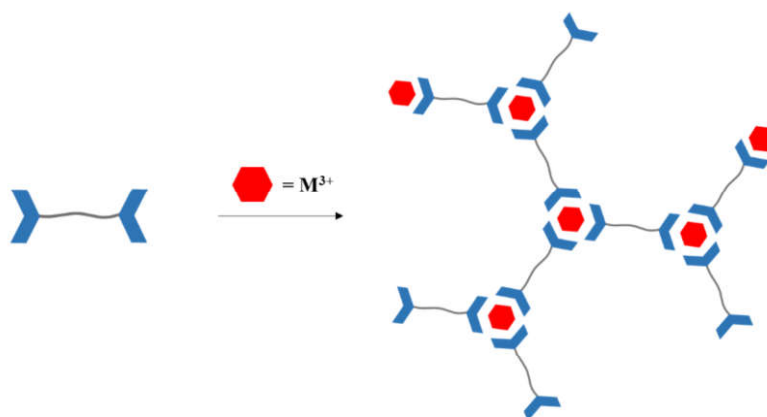


Рисунок 36. Координационное сшивание телехелиевых макромолекул

Таким образом, можно заключить, что строение исходных макромолекул и расположение лигандов в них оказывает большое влияние на строение и свойства

координационно-сшитых полимеров. Характерной особенностью металлосупрамолекулярных координационных систем является их лабильность, они поддаются достаточно тонкой настройке, поскольку на их свойства оказывают влияние довольно большое число параметров. Специфические характеристики и области применения таких структур, также зависят от типа исходной полимерной матрицы и свойств используемых лигандов.

Одними из самых распространенных полимерных матриц для получения координационно-сшитых полимеров являются полимеры акриловой кислоты, акрилаты различного строения и сополимеры на их основе [175–190].

Чаще всего органический лиганд входит в состав одного из мономерных звеньев, представляющих собой функционализированный эфир акриловой кислоты. Например, в работе [175] 1,4-бутандиолдиакрилат был введен в реакцию присоединения по Михаэлю с имидазолом, а затем сополимеризован с бутилакрилатом с получением линейных сополимеров и полимерных щеток. В данном исследовании было изучено влияние координационного числа вводимых металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}) и соотношения металл : лиганд на переход между эластомерным и термопластическим поведением материалов.

Модифицированный имидазолом 1,4-бутандиолдиакрилат также выступал в качестве одного из мономеров при получении амфифильных сополимеров, способных к самоорганизации в надмолекулярные структуры за счет положительно заряженных комплексов имидазол- Zn^{2+} . Введение флуоресцентных красителей в данные ансамбли позволяет получать механофорные сенсоры [176].

Винилимидазол в качестве одного из со-мономеров был использован при получении триблоксополимера – поли(изоборнилакрилат)-блок-поли(*n*-бутилакрилат-со-1-винилимидазол)-блок-поли(изоборнилакрилат) [178; 179; 183]. Взаимодействие имидазола с ионами Tb^{3+} приводит к получению люминесцентных термопластичных материалов [178], а с ионами Zn^{2+} – эластомеров с высоким сопротивлением ползучести и ударной вязкостью [183], способных к самозалечиванию [179]. Похожий подход применялся в работе [185] для получения диблок-сополимера с настраиваемой фотолюминесценцией. Люминесцентные материалы с термохромными свойствами также были получены на основе полиакрилового сополимера, содержащего в качестве лиганда аминокислотную кислоту [180].

Сополимеризация винильных производных гетероциклических лигандов с производными акриловой кислоты в целом является распространенным подходом, на основе которого были получены полимеры, содержащие такие лиганды как пиридин [190], терпиридин [181], гистидин [182]. Координационное сшивание этих полимеров приводит к получению материалов, обладающих способностью к самозалечиванию.

Сополимер акриловой, метакриловой кислоты и метакрилатов, координированный с ионами Zn^{2+} , был получен для фотоотверждаемой 3D-печати термопластичных эластомеров [177]. Акрилат гидракриловой кислоты, координированный с Zn^{2+} , в работе [184] выступал одновременно в качестве мономера и сшивающего агента. При фотополимеризации комплекса совместно с со-мономером образуется сшитая полимерная сетка (**Рисунок 37**).

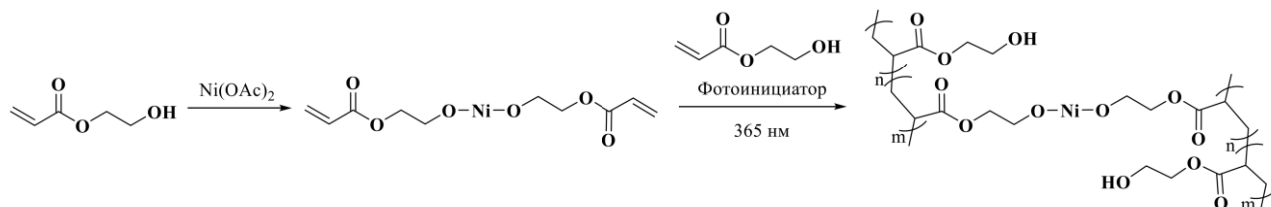


Рисунок 37. Синтез координационного полимера с использованием акрилата гидракриловой кислоты

Еще одной особенно распространенной полимерной матрицей для получения координационно-сшитых полимеров являются полиуретаны и их сополимеры [191–203]. Это направление очень активно развивается в настоящее время, большинство публикаций относится к 2020-2023 годам. Полиуретаны особенно удобны в силу того, что гетероциклический или аминоксодержащий лиганд легко встроить в основную цепь полимера. Например, в работе [197] диаминопиридин был введен в реакцию поликонденсации совместно с 1,6-диизоцианатогексаном и политетрагидрофураном с образованием полиуретана, содержащего фрагменты пиридина в жестких сегментах (рисунок 38). Взаимодействие данного полимера с ионами Cu^{2+} приводит к получению сшитых материалов. С увеличением количества координационных связей прочностные свойства образцов увеличиваются, а наличие мягких сегментов обеспечивает эластичность.

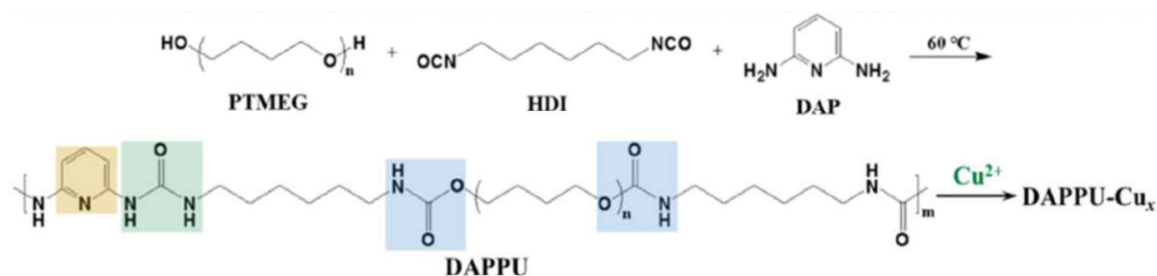


Рисунок 38. Получение полиуретана, содержащего пиридин в жестких сегментах [197]

Такой распространенный лиганд, как бипиридил, также можно ввести в структуру полиуретана [195]. Координированные с ионами Zn^{2+} и Ni^{2+} , эти полимеры могут быть использованы для получения сенсоров на движение.

Стратегия, похожая на описанную в работе [184], применялась также для получения полиуретанов, обладающих целым рядом ценных характеристик. Поликонденсация изофорондиизоцианата с глицерином, полиэтиленгликолем и готовым комплексом диметилглиоксима с Cu^{2+} позволяет сразу получать сшитые полимеры (рисунок 39),

проявляющие способность к самозалечиванию, а также антибактериальные и антикоррозионные свойства [194; 198].

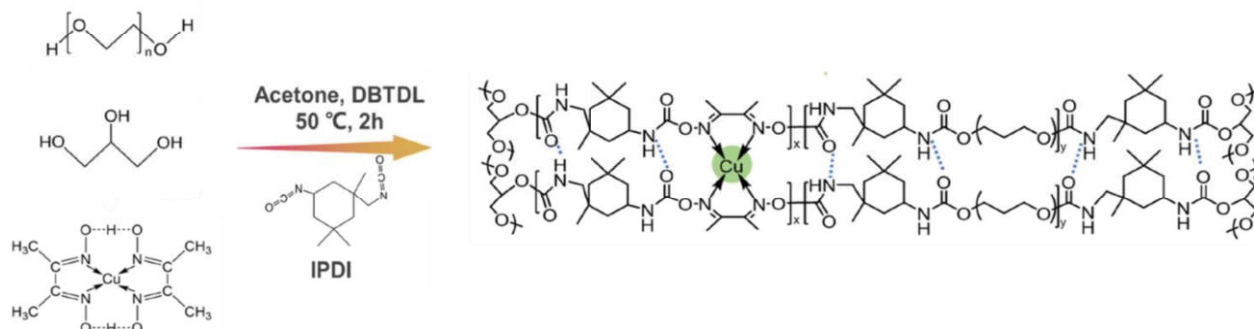


Рисунок 39. Получение координационно-сшитого полиуретана сополиконденсацией мономеров с комплексом Cu^{2+} [194]

Трехмерные сетки, подобные приведенным на рисунке 36, были получены в работе [191]. Преполимер, терминированный изоцианатными группировками, был введен в реакцию с флоретином церия (рисунок 40). Гидроксильные группы флоретина, взаимодействуя с концевыми изоцианатными функциями полиуретана, приводили к образованию полимеров с разветвленной сетчатой структурой, проявляющих способность к самозалечиванию и вторичной переработке.

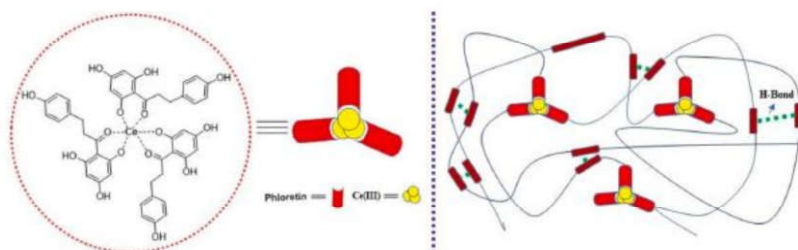


Рисунок 40. Схематическое изображение полимера, сшитого флоретином церия [191]

Полиуретаны, содержащие тридентатный 2,6-бис(1,2,3-триазол-4-ил)пиридин в основной цепи, были получены путем реакции азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемого медью [203]. Данные полимеры вводились в реакцию одновременно с ионами Zn^{2+} и Eu^{3+} , и могли изменять свои механические свойства в зависимости от количества и соотношения металлов. Полученные системы обладают высокой прочностью на растяжение (до 18 МПа) и большой деформацией при разрыве ($> 1000\%$).

Также известны работы, посвященные получению координационных полимеров на основе полиуретанов, содержащих лиганды в боковой цепи. Такими лигандами могут быть пиридин [192], имидазол [196] или 2-[[2-(гидроксифенил)метил]амино]-1,3-пропандиол [199], координация которого с ионами Co^{2+} придает эластомерам высокие значения предела прочности (48.7) МПа и относительной деформации (до 1600%).

Одной из характерных особенностей полиуретанов является образование межмолекулярных водородных связей между фрагментами N-H и C=O. Наличие таких связей совместно с координационными позволяет получать так называемые «дважды сшитые» системы, о которых будет подробнее рассказано в главе 2.2.2.1.

Следующей по распространенности матрицей, на основе которой получают координационно-сшитые полимеры, является полиакрилонитрил, его сополимеры и их производные [204–213]. Координация бутадиен-нитрильного каучука с ионами Co^{2+} позволяет получать сшитые полимеры, подлежащие повторной переработке. К тому же, переработанные материалы демонстрируют более высокий модуль упругости, видимо, в силу образования новых связей металл-лиганд, образующихся во время нагревания [209]. Сополимер акрилонитрила со стиролом был использован для получения электропроводных и самозалечивающихся эластомеров с координированными ионами Ag^+ [207].

В матрицах на основе карбоксилированного нитрилового каучука координация ионов металлов может проходить как по карбоксильной группе [206; 210; 212] (рисунок 41), так и с лигандами, включенными в полимерную цепь.

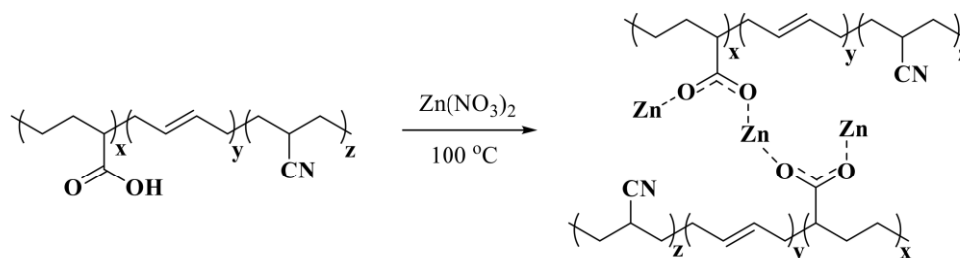


Рисунок 41. Координация ионов Zn^{2+} с COOH группами карбоксилированного нитрилового каучука

В работе [205] сшитые полимеры получали в результате взаимодействия имидазола с ионами Zn^{2+} , а комплексами Ni^{2+} или Zn^{2+} с цистеином карбоксилированный нитриловый каучук был сшит в работе [208]. При горячем прессовании исходного полимера с комплексом, фрагменты COOH реагируют с образованием ангидрида, и таким образом комплекс ковалентно связывается с полимерной цепью с образованием сшитой структуры, в которой узлами связывания выступают комплексы с металлами.

Координационное связывание может применяться не только для получения сшитых систем, но также для равномерного распределения наполнителя в полимерной матрице. Так, в работе [211] совместимость между карбоксилированным нитриловым каучуком и лигнином улучшается за счет включения оксида цинка, который создает координацию металл-лиганд на границах раздела между карбоксильными группами эластомера и кислородсодержащими группами лигнина. Данные композиты демонстрируют высокие механические свойства за счет наполнения лигнином и наличия координационных связей.

Полиалкиленоксиды также часто используются при получении координационно-сшитых полимеров [176; 214–218]. Системы на основе полиэтиленоксида и имидазола изучались для создания проводящих материалов [214]. Ионная проводимость полимера увеличивалась при увеличении количества ионов Ni^{2+} в системе. Одновременное улучшение проводящих и механических свойств при определенной концентрации ионов Ni^{2+} демонстрирует перспективный подход для разработки механически прочных ионопроводящих полимеров. В работе [218] полиэтиленгликоль, модифицированный фрагментами пирокатехина, вводили в реакцию с солями Fe^{3+} . Полученные полимеры демонстрировали увеличение жесткости, прочности на растяжение и ударной вязкости на два-три порядка по сравнению с аналогом, не содержащим ионы Fe^{3+} , а также проявляли отличные самовосстанавливающие свойства.

Концепция, сходная с описанной в работе [191], в которой сшитые структуры получают за счет взаимодействия телехелиевых полимеров с ионами трехвалентных металлов, была также использована в работе [216] с использованием политетрагидрофурана. Смесь ионов Eu^{3+} и Zn^{2+} , координированных с 2,6-бис(N-метилбензимидазолил)пиридином, обеспечивала полимерам интенсивную люминесценцию, улучшенные механические свойства, а также чувствительность к температуре и память формы.

Одной из немногих работ, посвященных металлосупрамолекулярным полимерам, содержащим производные β -дикетонных, а именно тио- β -дикетон, является исследование Х. Ана с коллегами [217]. Лиганд был введен в полипропиленгликоль в одну стадию, путем образования амидной связи (рисунок 42). Асимметричный лиганд, содержащий в одной молекуле как сильный ($\text{C}=\text{O}$), так и слабый ($\text{C}=\text{S}$) фрагмент, обеспечивает динамическое взаимодействие с металлом: прочная связь улучшает механические свойства, в то время как слабая, которая может легко разорваться и восстановиться, отвечает за рассеивание энергии после внешних воздействий. В результате были получены эластомеры, сочетающие в себе как прочностные, так и самовосстанавливающие свойства.

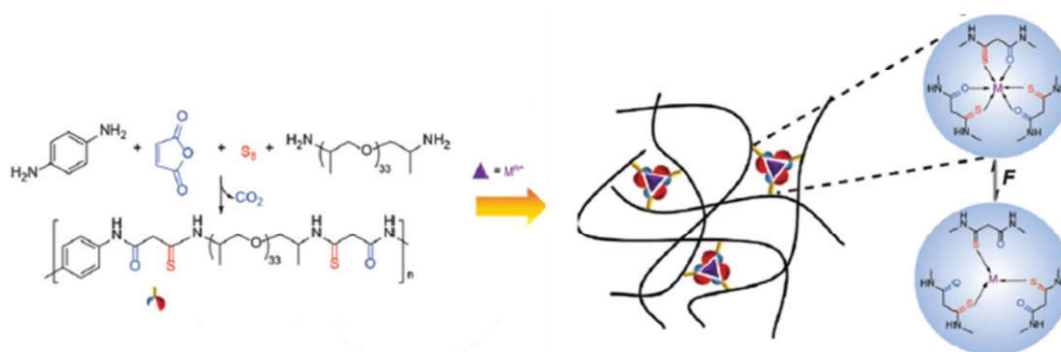


Рисунок 42. Получение полипропиленгликоля, содержащего тио- β -дикетонные лиганды и его сшивание [217]

Среди полимеров, применяемых для получения металлосупрамолекулярных полимерных структур, часто встречаются бутадиеновые и изопреновые каучуки, их функционализированные производные, или сополимеры полибутадиена [219–227]. На основе 1,4-полиизопрена, модифицированного триалозовыми лигандами, был получен эластомер, сшитый ионами Zn^{2+} . Полученный материал проявляет высокую прочность на растяжение (21 МПа) и ударную вязкость (60 МДж/м²) [219]. В работе [222] стирол-бутадиен-стирольный термопласт был сначала модифицирован 3,6-ди(2-пиридил)-1,2,4,5-тетразином путем клик-реакции, а затем введен в реакцию с ионами Cu^{2+} . Данный подход был разработан для превращения коммерческих пластиков в мягкие материалы. После модификации образцов предел прочности и ударная вязкость увеличиваются в два раза, при этом относительное удлинение при разрыве практически не изменяется. Кроме того, динамическая природа координационных связей придает композиту термопластические свойства и память формы при внешнем тепловом воздействии.

Сополимер стирола, бутадиена и винилпиридина, координированный с ионами Zn^{2+} , проявлял способность к самозалечиванию и память формы [221]. Улучшению механических и самовосстанавливающихся свойств эластомера способствовало добавление в систему соответствующих количеств окисленных углеродных наночастиц. Эпоксидированный натуральный каучук, координированный с ионами Fe^{3+} , использовался для получения эластомеров с памятью формы [225] или способностью к замозалечиванию [226; 227], причем, будучи наполненным углеродными нанотрубками, композиционный материал также может применяться в качестве сенсора на движение.

Существует несколько работ, посвященных получению координационно-сшитых полимеров на основе телехелиевого поли(этилен-со-бутилена) [228–230], с использованием 2,6-бис(N-метилбензимидазолил)пиридина в качестве лиганда.

Стоит отметить, что работа [228], опубликованная в журнале Nature в 2011 году, хоть и не была первым примером использования координационного подхода, является одной из значимых и наиболее цитируемых в тематике металлосупрамолекулярных координационных полимеров, повлиявшей на повышение интереса к данной области. Телехелиевый полимер здесь был синтезирован путем реакции Мицунобу между гидроксильными группами лиганда и поли(этилен-со-полибутилена), а затем введен в реакцию с бис(трифторметилсульфонил)имидами цинка или лантана (рисунок 43). Исследования пленок с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии выявили упорядоченную микрофазно-разделенную ламеллярную морфологию, в которой комплексы металл-лиганд образуют «твердую фазу», сшивающую «мягкие» фрагменты поли(этилен-со-бутилена), что является основным фактором, определяющим

термомеханические характеристики материалов. Полученные образцы способны к самовосстановлению после нанесения повреждения при облучении светом с определенной длиной волны, причем варьируя лиганд, можно подобрать длину волны, необходимую для заживления.

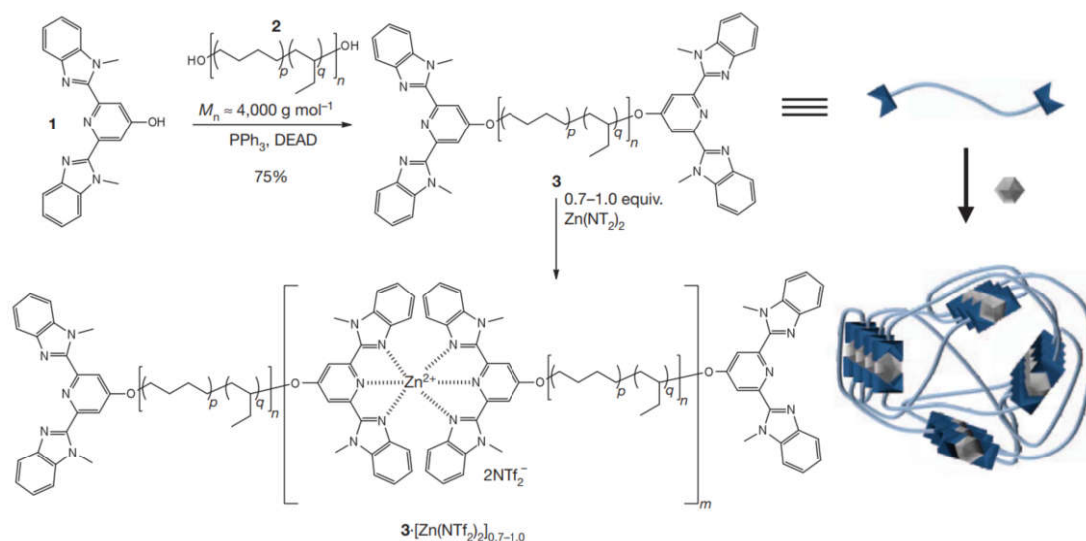


Рисунок 43. Синтез и схематическое изображение поли(этилен-со-полибутилена), полученного в работе [228]

В работе [230] те же полимерные лиганды изучались при взаимодействии с ионами Eu^{3+} . Комплексы Eu^{3+} здесь выступают как механически чувствительными узлами связывания, так и оптическими индикаторами степени сшивания/диссоциации благодаря фотолюминесцентным свойствам. В данной работе были получены материалы, способные к восстановлению повреждений с помощью ультразвука, а также проявляющие механохромные свойства. Той же группой ученых было проведено детальное исследование влияния различных параметров на свойства полимеров [229]. Природа иона металла (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Tb^{3+} , La^{3+} или Gd^{3+}), противоиона (трифторметансульфонат (OTf^-), перхлорат (ClO_4^-) или бис(трифторметилсульфонил)имид (NTf_2^-)) и среднечисловая молекулярная масса поли(этилен-со-бутилена) (2100 или 3100 г/моль) были систематически проварьированы и свойства полученных систем были тщательно изучены. На формирование микроструктуры и механические свойства существенное влияние оказала координационная геометрия комплексов металл-лиганд, а также объемная доля этой фазы. Природа металла и противоионов также влияет на стеклование или плавление твердой фазы. Более низкие температуры размягчения наблюдались для систем на основе солей лантаноидов.

Необычный подход для получения координационно-сшитых полимеров был продемонстрирован для систем, в которых роль макромолекулярной компоненты играют супрамолекулярные системы, построенные путем встраивания аминогрупп в краун-эфирные фрагменты, а сшивание цепей происходит в результате координации ионы Pd^{2+} с триазолом.

Данные системы обладают стимул-чувствительными свойствами за счет обратимых золь-гель переходов [231; 232].

Поли(бензимидазолилпиридины), сшитые ионами Cu^{2+} были получены в качестве новых перерабатываемых высокоэффективных полимеров путем поликонденсации 4,4'-дифтордифенилсульфона с 2,6-бис(2-бензимидазолил)пиридином и 4,4'-дигидроксианилином (рисунок 44). Данные материалы обладают высокой термической стабильностью ($T_d > 500\text{ }^\circ\text{C}$, $T_g > 250\text{ }^\circ\text{C}$) и механической прочностью ($\sigma_p=107\text{ МПа}$) [233].

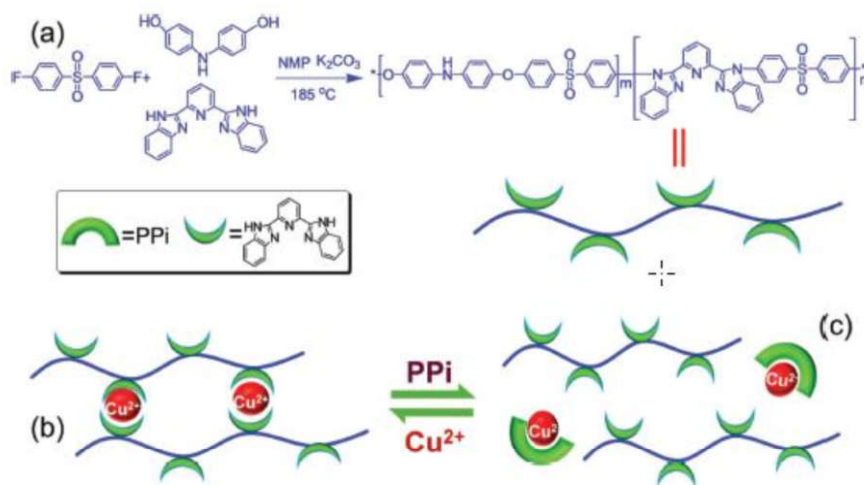


Рисунок 44. Получение высокоэффективных полимеров на основе поли(бензимидазолилпиридина) [233]

Поликонденсация 1,3-ди-4-пиперидилпропана и 1,6-гександиолдиакрилата позволила получить полиаминэфиры, содержащие пиперидиновые фрагменты в цепи, служащие для извлечения ионов Hg^{2+} из водных растворов с низким pH. Быстрая и эффективная координация с ионами металлов приводит к осаждению полимерного комплекса, который можно легко отделить фильтрованием [234].

На основе карбоксилсодержащего полиэфирэфиркетона были синтезированы люминесцентные, оптически прозрачные пленки, координированные с ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} . Время жизни люминесценции комплексов варьируется в диапазоне от 0.428 до 0.511 мс, а абсолютный квантовый выход составил 8.4%. Кроме того, материалы показали высокую термическую стабильность и предел прочности при растяжении около 28 МПа [235].

Координационные полимеры также могут быть синтезированы на основе полифосфазенов, модифицированных фрагментами бензойной кислоты. Взаимодействие с ионами Cu^{2+} или Zn^{2+} приводит к образованию эластомеров, проявляющих высокую прочность на растяжение (1.82 МПа), высокую пластичность (до 1100%), память формы, самовосстановление и способность к термообработке [236].

Единственный пример получения аэрогелей путем использования координационного подхода описан в работе [237]. Взаимодействие имидазольных фрагментов в

полибензимидазоле с ионами Cu^{2+} приводит к образованию гелей, которые затем высушивают в сверхкритическом CO_2 . Полученные материалы обладают превосходной термической стабильностью, огнестойкостью и низкой теплопроводностью, характерной для аэрогелей, и возможностью вторичной переработки, присущей координационно-сшитым полимерам.

Среди полимерных матриц, используемых для получения металлосупрамолекулярных координационных структур, стоит также отметить полилипоевую кислоту [238] и поли-4-винилпиридин [239].

2.2.2.1 Двойное сшивание

Отдельным направлением в сфере синтеза координационно-сшитых полимеров является получение систем, сшитых не только координационными связями, но и другими типами взаимодействий. Объекты, полученные таким образом, называют «дважды-сшитыми».

Например, очень распространено получение полимеров, в которых помимо координационного связывания присутствует также межмолекулярное взаимодействие за счет водородных связей. Чаще всего исходными макромолекулами для этого служат полиуретаны, поскольку они содержат большое количество групп N-H и C=O [191; 193–195; 197; 201; 202]. Водородные связи могут восстанавливаться после разрыва, а также эффективно рассеивать энергию, придавая эластомерам способность к самовосстановлению и высокую эластичность, а координационные связи, выступающие в качестве более сильных, вносят вклад в повышение механической прочности эластомеров.

Комбинация водородных и координационных связей была использована для получения материалов на основе сополимера пальмового масла с акриловой кислотой, разработанного для фотоотверждаемой 3D-печати (рисунок 45) [240], а также поли-1,3-дивинилциклопентана, проявляющего как термическую (за счет водородных связей) так и химическую (за счет координационных связей) чувствительность [241].

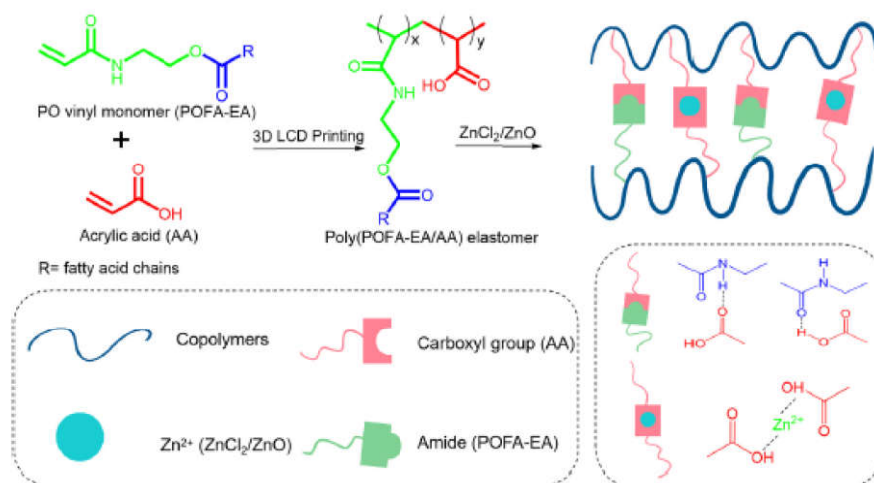


Рисунок 45. Получение дважды-сшитого координационного полимера для фотоотверждаемой 3D-печати [240]

Координационное связывание также может усиливать взаимодействие полимерных цепей, сшитых ковалентными связями. Например, сшитый акрилатный сополимер, содержащий свободные трифенилфосфиновые фрагменты, после обработки раствором комплекса Rh^{3+} меняет свою форму и цвет и может проявлять память формы, а также использоваться в качестве системы для рециркуляции ионов родия [188].

Бутадиеновые каучуки, вулканизированные серой, обрабатывают растворами солей металлов для укрепления вулканизатов и усиления их механических свойств за счет координации ионов металлов с атомами серы [223; 224] или придания им стимул-чувствительности и памяти формы (рисунок 46) [220].

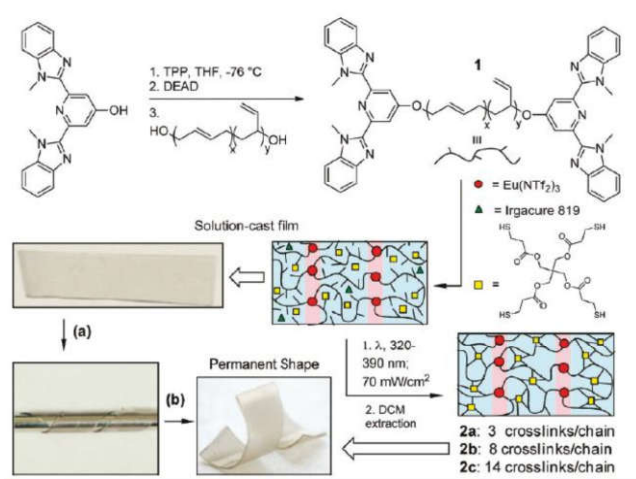


Рисунок 46. Получение вулканизованных полибутадиенов, обладающих памятью формы [220]

Помимо дважды-сшитых полимеров, актуальным направлением также является разработка макромолекул, которые содержат более двух типов функциональностей для сшивания по различным механизмам. Так, термопластичные полиуретаны, содержащие водородные, дисульфидные и координационные связи одновременно, были синтезированы в работе [202]. Полученные эластомеры демонстрируют предел прочности более 16.1 МПа и деформацию разрушения 771%. Динамические связи обеспечивают полимерам высокую эффективность самовосстановления (94%) при комнатной температуре.

Полимер, способный переходить из мягкого в твердое состояние при изменении влажности, был синтезирован сополимеризацией 2-гидроксиэтилакрилата, N-3-(1H-имидазол-1-ил)пропилакриламида и фуранмалеимиддиакрилата и сшит путем реакции Дильса-Альдера, координацией имидазола с ионами Zn^{2+} и водородными связями [189].

Концепция координационного сшивания демонстрирует широкое разнообразие получаемых продуктов не только за счет варьирования типов исходных соединений, но также может быть использована совместно с другими подходами полимерной, органической и супрамолекулярной химии для создания уникальных комбинированных систем.

2.2.2.2 Гидрогели

Большой кластер исследований, встречающихся в литературе, связан с получением полимерных гидрогелей, сшитых координационными связями. Данной тематике посвящено несколько обзорных статей [242–244]. Большинство гидрогелей синтезировано на основе полиакриламида и его сополимеров, чаще всего полученные системы представляют собой дважды-сшитые сетки.

Например, гидрогели сшитого поли(акрил-со-акриламида), дополнительно обрабатывали солями Fe^{3+} для улучшения механических свойств, а обратимость координационного сшивания наделила образцы памятью формы [245; 246].

Полиакриламиды, наполненные нанокристаллами кватернизированной оболочечной целлюлозы [247] или нанофибриллами целлюлозы [248] демонстрировали высокую для гидрогелей механическую прочность, ударную вязкость и способность к самовосстановлению. Похожая стратегия применялась для получения композитов полиакриламида с альгиновой кислотой, в которых α -L-гулуруновая кислота альгината координирована с ионами различных металлов [249; 250]. Регулирование частоты сшивания приводит к получению гидрогелей, сочетающих высокую прочность и ударную вязкость, необходимые для разработки искусственных хрящей.

Сополимеры акриламида и винилимидазола также применяются для получения гидрогелей [251; 252]. Гидрогели на основе сополимера N-изопропилакриламида и 1-винилимидазола после выдерживания в водных растворах солей различных переходных металлов образовывали дополнительную пространственную сеть, что сопровождалось изменением цвета материалов и улучшением их механических характеристик. Полученные образцы проявляли термочувствительность и электропроводность [251].

Распространены координационные гидрогели на основе полиакриловой кислоты и ее производных. Например, в работе [253] образование дважды-сшитых гидрогелей достигалось путем полимеризации акриловой кислоты в присутствии N,N-метилден-бис-акриламида и $FeCl_3$. Полученные образцы демонстрировали высокую активность в процессах самозаживления, эффективно восстанавливая повреждения даже после нескольких циклов, что объясняется динамической подвижностью координационных связей и миграцией ионов железа в материале. Практически аналогичный подход был использован для получения полиакрил-со-стеарилакрилатного гидрогеля в работе [254].

Исследование, посвященное разработке полиакриловых гидрогелевых мембран, содержащих гетероциклические лиганды, было проведено в 1993 году, это одна из ранних публикаций, посвященных усилению механических свойств гидрогелей за счет координационного сшивания [255]. Сополимеры 2-гидроксиэтилметакрилата с 4-

винилпиридином или 4'-винил-4-метил-2,2'-бипиридином после координации с ионами Cu^{2+} и Fe^{2+} проявляли повышенный предел прочности при растяжении.

Композиты или сополимеры акриловых мономеров с природными макромолекулами, такими как агар-агар [256] и желатин [257], перспективны для разработки биосовместимых полимеров или материалов для тканевой инженерии. Гидрогелевые «биочернила» для 3D-печати разработаны на основе гиалуроновой кислоты, модифицированной бисфосфонатными группами, координирующими ионы Ca^{2+} . Полученные образцы демонстрируют способность к самооживлению и толерантность к живым клеткам [258].

Известны также работы, посвященные получению гидрогелей на основе этиленгликолевых полимеров и олигомеров, модифицированных различными лигандами, такими как гистидин [259], пирокатехин [260], 2,6-бис-(1-метилбензимидазолил)-4-оксипиридин [166].

Как видно из данного раздела, получение координационно-сшитых металлосупрамолекулярных полимеров хоть и является относительно новым направлением в химии высокомолекулярных соединений, однако, в данной тематике уже разработано большое количество подходов к синтезу, изучены различные полимерные матрицы и органические лиганды, исследовано влияние различных металлов на свойства итоговых соединений, а также получены объекты, обладающие уникальными свойствами.

2.2.3 Координационно-сшитые полимеры на основе силиконов

Полидиметилсилоксаны (ПДМС) являются широко используемыми полимерами благодаря своим ценным свойствам, таким как высокая эластичность и гибкость [261], термическая стабильность [262; 263], биосовместимость и низкая токсичность [264; 265], превосходная пленкообразующая способность и устойчивость к термическому, химическому и радиационному воздействию [266; 267]. Эти особенности позволяют полисилоксанам применяться в различных научных и промышленных областях. Известно большое количество исследований, посвященных получению металлосупрамолекулярных координационных соединений на основе полисилоксанов различного строения. Введение координирующих групп в силиконовый остов и дальнейшее комплексообразование с ионами металлов позволяет получать термостойкие, гидролитически устойчивые и мультифункциональные гибридные материалы, обладающие широким потенциалом применения.

Сами полисилоксаны получают несколькими различными методами. Поскольку кремнийорганические соединения не встречаются в природе, все мономеры для синтеза силиконов получают синтетическим путем. Естественным источником кремния является SiO_2 , который восстанавливают до элементарного кремния карботермическим методом. Затем

кремний превращают в кремнийорганические соединения, чаще всего одним из следующих методов:

1. Реакция органического соединения с кремнием при повышенной температуре. Этот промышленный способ получения метилхлорсиланов носит название «прямой синтез» [268–270];

2. Хлорирование кремния и последующее замещение части атомов хлора органическими группами путем использования металлоорганических реагентов, таких как литийорганические соединения, реактивы Гриньяра, цинкорганические соединения и другие [271];

3. Превращение кремния в силилгидриды и последующее их присоединение к кратным связям в процессе гидросилилирования [272].

Далее кремнийорганические мономеры вводят в реакцию гидролитической поликонденсации для получения силоксанов. Гидролитической поликонденсации могут подвергаться хлорсиланы, силанолы, алкоксисиланы и другие кремнийорганические производные, а сама реакция может быть гомо- или гетерофункциональной, в зависимости от реакционных групп. Продуктами поликонденсации могут являться циклосилоксаны или олигомеры.

Полимерные силоксаны получают реакцией полимеризации циклосилоксанов с раскрытием цикла, катализируемой катионами или анионами [273]. Для иницирования катионной полимеризации применяют протонные кислоты ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), кислоты Льюиса (SnCl_4) и другие электрофилы. Наиболее практичными катализаторами являются подкисленные глины и ионообменные смолы – гетерогенные инициаторы, которые можно удалить фильтрованием по завершении реакции. Иницирующий электрофил присоединяется к неподеленной паре кислорода с образованием иона оксония, а нуклеофильная атака мономера на ион оксония приводит к полимеризации. Молекулярную массу целевого полимера контролируют количеством введенного блокирующего агента – дисилоксана, не содержащего функциональных групп, способных к дальнейшему росту полимерной цепи (Рисунок 47). Преимуществом катионной полимеризации является относительная нечувствительность к кислым условиям таких функциональных групп, как $\text{R}_3\text{Si-H}$, $\text{R}_3\text{Si-R-COOH}$, $\text{R}_3\text{-Si-R-SH}$, а также возможность получения телехелиевых полимеров и олигомеров [274; 275].

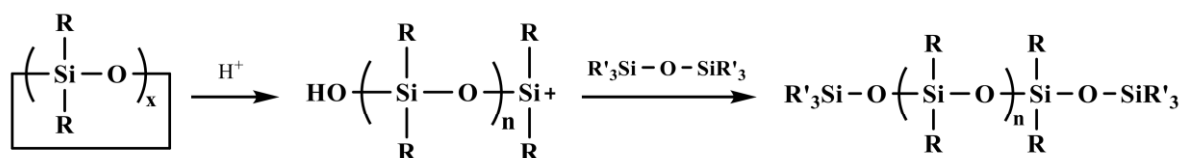


Рисунок 47. Катионная полимеризация циклосилоксанов

Монофункциональные силиконы с высокими молекулярными массами получают реакцией анионной полимеризации. В качестве исходного цикла чаще всего используют 1,1,3,3,5,5-гексаметилциклотрисилоксан, а инициатора – металлоорганические соединения, такие как алкилы лития. В результате образуются живущие полимеры, содержащие на конце растущей цепи силанолят металла, приводящие к получению высокомолекулярных продуктов с узким молекулярно-массовым распределением. Завершение процесса проводят блокированием активных центров хлорсиланами различного строения, что позволяет получать полимеры с необходимой функциональностью (рисунок 48) [276; 277].

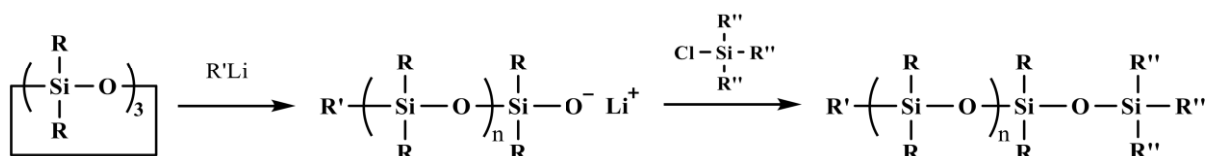
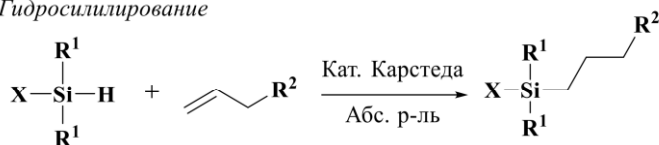


Рисунок 48. Анионная полимеризация 1,1,3,3,5,5-гексаметилциклотрисилоксана

Структура основной цепи полисилоксанов может быть легко модифицирована за счет использования циклосилоксановых мономеров, несущих различные функциональные группы, или смеси мономеров. Таким образом можно получать полимеры, содержащие статистически распределенные по цепи функциональные группы, обеспечивающие необходимые свойства или подлежащие дальнейшим превращениям.

Функционализацию кремнийорганических полимеров обычно проводят одним из нескольких наиболее распространенных методов или их комбинацией. К наиболее используемым реакциям относятся гидросилилирование [278–280] и гидротиилирование [281–283] (рисунок 49), которые также широко применяются для введения лигандов в цепь кремнийорганических полимеров.

Гидросилилирование



Гидротиилирование

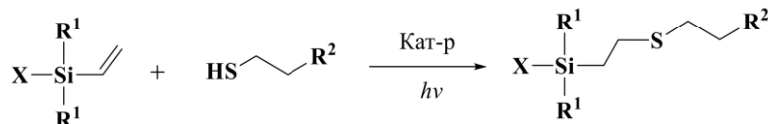


Рисунок 49. Реакции гидросилилирования и гидротиилирования кремнийорганических субстратов

Подход к получению координационно-сшитых полисилоксанов, основанный на включении органических лигандов в полимерную структуру путем реакции гидросилилирования, применялся в работах [284–289].

Диэтилмалонат, содержащий аллильный фрагмент, был введен в реакцию с полидиметилсилоксаном, несущим концевые силилгидридные группы, для получения телехелиевых полимеров. Взаимодействие полученных соединений с ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} приводило к получению сшитых образцов, обладающих интенсивной люминесценцией, цвет которой можно варьировать путем изменения соотношения Eu/Tb [287]. Аналогичный подход применялся для получения люминесцентных полимеров, содержащих комплексы Eu^{3+} и Dy^{3+} с $\text{N,N}'$ -дифенилмалонамидом [289].

Полисилоксаны, содержащие диэтилфосфонатные группы, введенные путем реакции гидросилилирования, проявляли способность к адсорбции ионов Sr^{2+} из раствора [284]. Карбоксил-содержащие ПДМС при координации с ионами Zn^{2+} приводят к получению прочных материалов, проявляющих термопластичность и способных к самозалечиванию и повторной переработке за счет смещения равновесия в комплексе к диссоциированному состоянию [288].

Взаимодействие силилгидридных групп с ненасыщенными соединениями может быть первой стадией в многостадийном процессе получения полимерных лигандов. Так, в работе [285] гидросилилирование полисилоксанов проводилось на начальном этапе синтеза макромолекул, содержащих 1,4,7-триазабициклононан (рисунок 50). Их взаимодействие с ионами Co^{2+} позволяет получать покрытия для электрокинетического разделения.

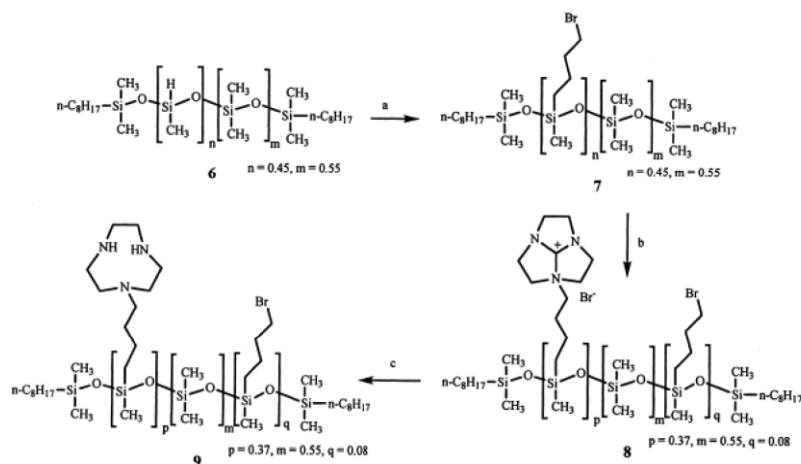


Рисунок 50. Введение 1,4,7-триазабициклононана в полисилоксан реакцией гидросилилирования [285]

Большое количество работ посвящено получению лиганд-содержащих полисилоксанов путем реакции гидротитрования. Наиболее распространенным гидротитрующим реагентом является 3-меркаптопропионовая кислота (рисунок 51) [290–293]. Взаимодействие полисилоксанов, содержащих как распределенные по цепи, так и концевые карбоксильные группы, с ионами Al^{3+} приводит к получению эластичных самозалечивающихся материалов [293], а с ионами Zn^{2+} – термопластов с высоким модулем упругости.

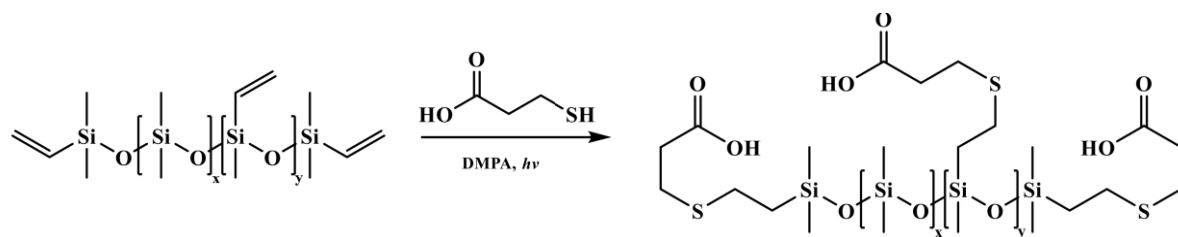


Рисунок 51. Синтез карбоксилсодержащих полисилоксанов реакцией гидротииолирования

Для увеличения теплопроводности и жесткости эластомеров обычно применяют наполнители, которые чаще всего ухудшают эластические свойства полимеров. Однако, взаимодействие COOH-групп силоксанового полимера в работе [291] с частицами алюминия и оксида цинка приводило к образованию эластичных сшитых материалов с однородным распределением наполнителей в системе. Силоксановый сополимер, содержащий сульфоновые и карбоксильные группы, введенные реакцией гидротииолирования, при координации с ионами Fe³⁺ проявляет высокие диэлектрические свойства, способность к самозалечиванию и вторичной переработке [290]. Наполнение силиконов ионами Ag⁺ с последующей их координацией применяли в работе [294].

Помимо карбоксильных групп, реакцией гидротииолирования можно вводить и другие лиганды в полимерную цепь. Так, в работе [295] был разработан подход к получению N-ацетил-L-цистеин-содержащих полисилоксанов, проявляющих люминесцентные свойства при координации с ионами Eu³⁺, Tb³⁺ и Dy³⁺. 2-(2-Бензимидазолил)этанттиол вводили в полисилоксаны в работе [296] для получения антиобрастающих покрытий, сшитых за счет взаимодействия лигандов с ионами Zn²⁺. Такой модифицированный полимер обладает низкой поверхностной энергией, характерной для ПДМС, и улучшенной адгезионной прочностью.

Полисилоксаны с концевыми гидроксильными группами также могут выступать в качестве прекурсоров для синтеза металлосупрамолекулярных структур. Например, в работе [297] такие полимеры вводили в реакцию с пент-4-илоил хлоридом, а затем – в реакцию азид-алкинового циклоприсоединения для получения макромолекул, содержащих концевые 2,6-бис(фенилимино)метилпиридиновые пинцерные. Взаимодействие этих субстратов с ионами Zn²⁺ и Eu³⁺ приводило к получению гелей, которые могли быть трансформированы в линейные полимеры путем изменения кислотности среды за счет различий в основности и нуклеофильности аминогрупп лиганда. Также гидроксил-содержащие ПДМС могут быть использованы для получения сополимеров с полиуретанами [298]. За счет наличия бипиридиловых лигандов, координированных с ионами Zn²⁺, а также водородных связей, обеспеченных взаимодействием уретановых фрагментов, полученные сшитые сополимеры демонстрируют высокие механические характеристики, с пределом прочности до 55 МПа и удлинением более чем до 2000%.

Описанные выше подходы к функционализации хоть и являются распространенными в химии кремнийорганических соединений, однако, в области синтеза лиганд-содержащих полисилоксанов не так распространены, как подход, основанный на прививании лигандов на полимерную цепь путем реакции по аминогруппам ПДМС. Данным методом можно вводить широкий спектр лигандов в различные положения полимерной молекулы.

Одним из самых часто используемых лигандов является 2,6-пиридиндикарбоксамид [299–305]. В работе Ч. Ли и соавторов, опубликованной в 2016 году в журнале «Nature Chemistry», впервые были продемонстрированы уникальные свойства материалов, полученных на основе комплексов 2,6-пиридиндикарбоксамид-модифицированных ПДМС с ионами Fe^{3+} (рисунок 52) [299]. Более детальное исследование строения и свойств этих систем было опубликовано той же группой ученых тремя годами позже [302]. Наличие в лиганде как сильных, так и слабых координирующих центров делает комплексы на их основе динамическими, то есть способными распадаться и координироваться вновь при механическом воздействии. Полученные образцы проявляют высокие эластические свойства, со способностью к удлинению на 10000% и способность к самозалечиванию.

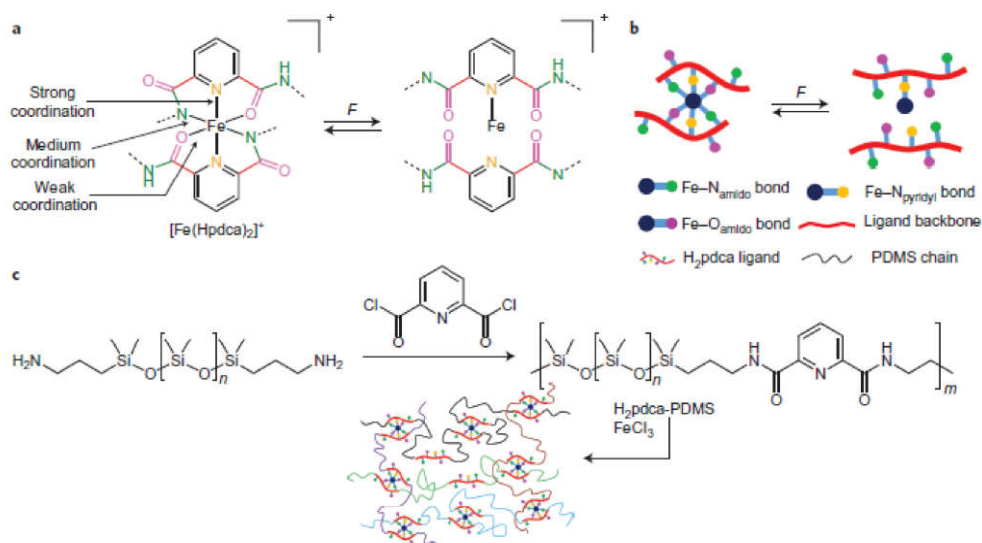


Рисунок 52. Синтез и схематическое строение координационных полимеров на основе 2,6-пиридиндикарбоксамид-модифицированных ПДМС [299]

Люминесцентные материалы на основе подобных полимерных систем были получены путем координации фрагментов пиридиндикарбоксиамида с ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} [301]. Различные цвета испускания полученных материалов, включая белый свет, достигаются путем варьирования соотношения ионов металлов, кроме того, образцы демонстрируют чувствительность к изменению основности/кислотности среды за счет тушения люминесценции.

Группой Р. Исламовой было изучено взаимодействие пиридиндикарбоксамид-содержащих полисилоксанов с ионами Ni^{2+} [303] и Co^{2+} [304]. Учеными было рассмотрено

влияние количества ионов металлов и молекулярных масс исходных ПДМС на механические и самозалечивающие свойства материалов, также было установлено, что никелевые полимерные комплексы являются более стабильными на воздухе, а координация пиридиндикарбоксимидных фрагментов с Ni^{2+} происходит в 24 раза быстрее, чем с Fe^{3+} .

Другими распространенными лигандами, вводимыми в реакцию с аминосодержащими ПДМС, являются гетероциклические соединения различного строения [306–312]. Л. Лиу с коллегами синтезировали системы, в которых исходными соединениями были 2-пиридинкарбальдегид или 2-имидазолкарбальдегид и силоксаны с аминопропильными заместителями. Таким образом были получены полимеры, содержащие лиганды в качестве боковых групп (рисунок 53). Материалы, сшитые комплексами пиридина с ионами Co^{2+} демонстрировали способность к самовосстановлению и обратимые сольватохромные свойства [306; 307]. На основе данных систем были получены самовосстанавливающиеся ткани, обладающие гидрофобными свойствами, для разделения масла и воды, а на основе имидазол-содержащих полимеров – самоочищающиеся покрытия [308].

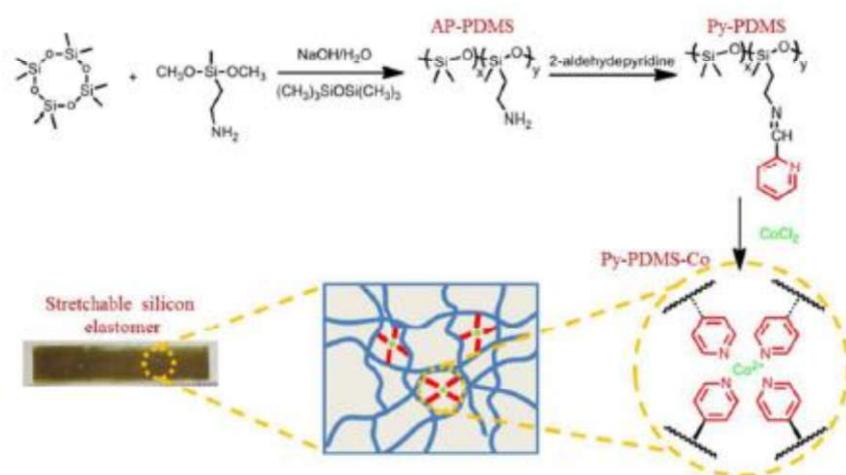


Рисунок 53. Получение координационно-сшитых полимеров на основе пиридин-содержащих ПДМС [306]

Полисилоксаны, содержащие триазольные фрагменты, обладают схожими свойствами. Будучи сшитыми ионами металлов, они демонстрируют высокую эластичность, способность к самозалечиванию, а при использовании ионов кобальта – сольватохромизм [310; 311]. Также композиты из координированного ионами Zn^{2+} триазол-ПДМС и полиуретана использовали для создания электропроводных сенсоров на движение [312].

Для получения полисилоксанов, содержащих лиганды в основной цепи, телехелиевые аминосодержащие ПДМС вводят в реакцию с дифункциональными молекулами, такими как диальдегиды [313–315], диизоцианаты [316; 317], дикарбоксилаты [318–322].

Полимеры, содержащие фрагменты бис- или тетра-салицилальдимида (рисунок 54), координированные с ионами Zn^{2+} , проявляют фотолюминесценцию. Их механические и

оптические свойства могут быть настроены путем варьирования типа и концентрации ионов металлов [313; 314].

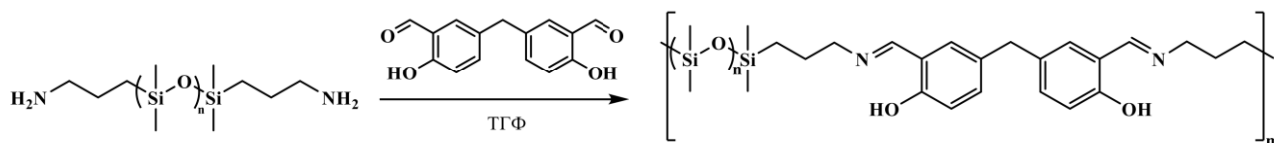


Рисунок 54. Синтез полисилоксанов, содержащих фрагменты бис-салицилальдимида

Диизоцианаты, включенные в полимерную цепь, позволяют получать дважды-сшитые структуры с улучшенными механическими свойствами за счет комбинации водородных и координационных связей. Полисилоксаны, содержащие толуилеңдиизоцианат [316] или изофорондиизоцианат (рисунок 55) [317] при координации с ионами металлов проявляют эластические свойства, способны к самозалечиванию, а координация с ионами Eu^{3+} обеспечивает материалам интенсивную люминесценцию.

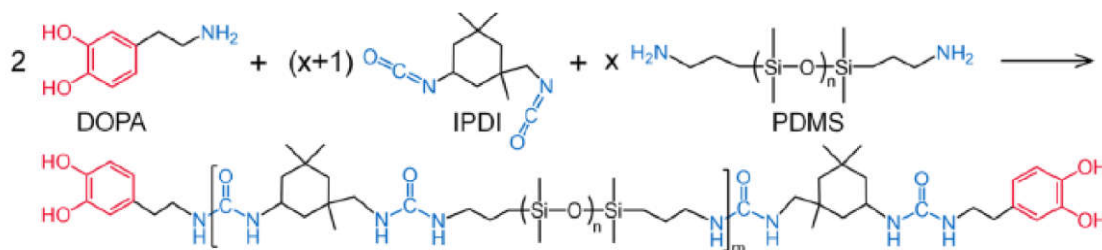


Рисунок 55. Синтез силоксан-уретановых полимеров для получения координационных структур [317]

Дикарбоксил-содержащие бипиридиловые лиганды также часто применяют для создания металло-супрамолекулярных структур на основе силиконов, содержащих лиганды в основной цепи (рисунок 56). Взаимодействие данных полимеров с такими ионами как Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Fe^{3+} изучено в работах [319–322].

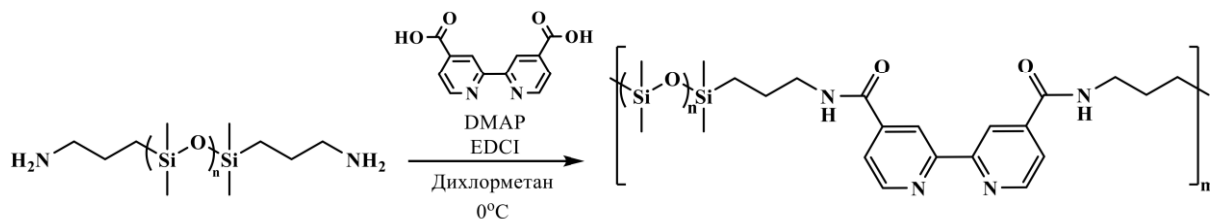


Рисунок 56. Синтез силоксанов, содержащих 2,2'-бипиридил в основной цепи [313]

Установлено, что на механические свойства полимеров влияет природа противоиона, а на диэлектрическую проницаемость – тип металла. В результате сшивания увеличивается температура стеклования и жесткость образцов. Сочетание таких свойств позволит применять данные полисилоксаны в гибкой электронике или для получения электрохимически активных материалов.

Координационные полимеры могут быть получены на основе телухелиевых полисилоксанов, содержащих лиганды по концам цепи, и ионов трехвалентных металлов.

Например, в работе [323] изучалось взаимодействие пирокатехин-терминированных ПДМС с ионами Fe^{3+} , а в работе [324] – терпиридин-содержащих полимеров с ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} . Самый простой подход был использован в работе [325], где металлосупрамолекулярные полимеры были получены путем взаимодействия коммерчески доступного амин-содержащего полисилоксана с ионами Ce^{3+} . Этот метод не требует ни синтеза функциональных лигандов, ни модификации исходного полимера: координации NH_2 -групп с ионами металла достаточно для получения координационной сетки. Наполненные наночастицами SiO_2 , данные материалы демонстрируют растяжение до 300% и механохромные свойства [325].

Помимо телехелиевых ПДМС, для получения сшитых полимеров часто применяют полисилоксаны, содержащие статистически распределенные по цепи аминогруппы. Органические лиганды могут быть введены в такие макромолекулы посредством реакции между альдегидными и аминными фрагментами [326–328]. Например, в работе [326] были изучены полисилоксаны, содержащие различные основания Шиффа, полученные посредством реакции с 4-хлорбензальдегидом, метил-4-формилбензоатом, 4-нитробензальдегидом и 1-нафталальдегидом. Было обнаружено, что при увеличении электроноакцепторных свойств заместителей прочность получаемых эластомеров снижалась. Нафтилимины, включенные в полимерную цепь, придают материалам люминесцентные свойства, а также чувствительность к ионам Fe^{3+} , Zn^{2+} и Al^{3+} [327]. Полисилоксаны, частично модифицированные посредством реакции аза-Михаэля между аминогруппами и метакриловой кислотой, использовали для получения полимеров, дважды-сшитых за счет ковалентного и координационного (с ионами Fe^{3+}) связывания [329]. Материалы, изготовленные на основе данных полисилоксанов, демонстрировали высокий предел прочности, память формы, и биосовместимость.

Соединениями, вводимыми в силиконы посредством реакции с альдегидными группами, могут быть не только лиганды. Например, в работе [330] полимеры были сшиты путем реакции с готовым комплексом формилфенилбороновой кислоты с Zn^{2+} .

Макромолекулы, содержащие одновременно и концевые, и боковые аминосодержащие заместители, могут использоваться для координации металлов и образования сшитых систем как в немодифицированном виде [331], так и в виде карбоксил-содержащих полимеров [332], причем, в данном случае материалы обладают высоким пределом прочности (до 5 МПа) и могут деформироваться до 1500%, при этом проявляя способность к самозаживлению.

В завершении данного раздела, отдельное внимание стоит уделить работе, опубликованной в 1982 году в журнале «Journal of Polymer Science» [333]. Судя по всему, это одно из первых исследований, посвященных координационно-сшитым полимерам, которые авторы называли «хелатно-сшитыми гелями», а также одно из немногих, использующих в качестве лиганда β -дикетон, в данном случае, ацетилацетон. Целью данного исследования

была разработка метода изучения сшитых полимеров, узлов сшивки и измерения их распределения в макромолекулах. Было изучено несколько полимерных систем, в том числе и полисилоксановая, целевой полимер в которой был получен гидролитической поликонденсацией соответствующих хлорсиланов для получения бромпроизводного, к которому затем был привит ацетилацетон (рисунок 57). Концентрация хелатных узлов, представляющих собой ацетилацетонаты меди, железа или хрома, была определена спектрофотометрически.

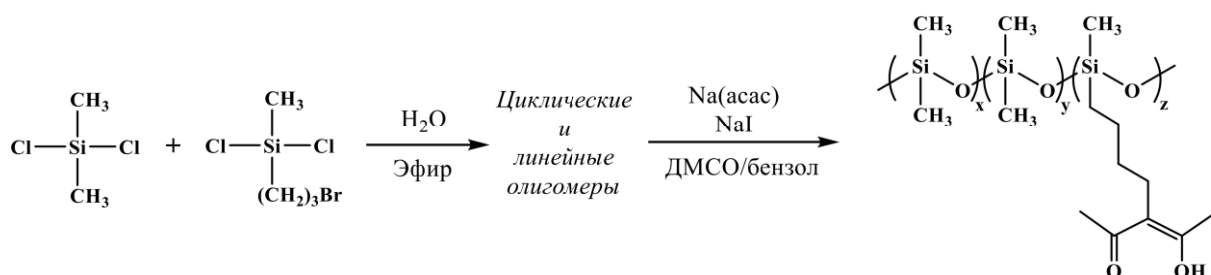


Рисунок 57. Синтез полисилоксанов, содержащих ацетилацетон в качестве лиганда

Также авторы определили, что в разбавленных растворах не происходит сшивания полимерных цепей, помимо этого, было установлено, что наибольшей стабильностью обладают полимерные комплексы Cr^{3+} , не вступающие в лигандный обмен, в то время как гели, сшитые ионами Cu^{2+} растворялись в присутствии бензоилацетона.

Таким образом, на основе рассмотренного выше материала, можно сделать вывод о том, что полисилоксаны являются одними из самых распространенных полимерных матриц для создания металлосупрамолекулярных систем в силу их уникальных физических свойств, а также широкого набора синтетических подходов для функционализации. Стоит отметить, что особенное развитие данное направление получило совсем недавно, и с каждым годом количество исследований по данной тематике возрастает, что позволяет сделать вывод о ее высокой актуальности.

2.2.4 Свойства и потенциальное применение металлосупрамолекулярных координационных полимеров

Как было показано выше, металлосупрамолекулярные координационные полимеры демонстрируют набор ценных и уникальных свойств. Чаще всего, координационное связывание используется для улучшения механических свойств полимеров: повышения прочности [177; 183; 185; 186; 192; 196; 218; 219; 223] или увеличения эластичности [175; 198; 205; 298; 299; 332]. Также наличие координационной сетки в сшитых материалах обеспечивает им перерабатываемость [189; 193; 206; 208; 209; 222; 224; 233].

Однако, помимо этого, данный класс полимеров обладает уникальными свойствами, которые позволяют отнести большинство материалов, получаемых на их основе, к классу «умных материалов». Некоторым из этих свойств посвящены следующие разделы.

2.2.4.1 Самозалечивание

Одним из характерных свойств, присущих металлосупрамолекулярным координационным полимерам, является их способность к самозалечиванию, которая состоит в восстановлении повреждений, нанесенных извне, причем, это выражается как в восстановлении целостности объекта, так и в восстановлении его свойств – полном или частичном. Самовосстановление может быть внешним или внутренним: внешнее самовосстановление происходит за счет введения в материал каких-либо дополнительных соединений, например, катализаторов или сшивающих агентов, которые высвобождаются при повреждении образца и инициируют восстановление разорванных связей. Внутреннее самовосстановление основано на обратимом взаимодействии между функциональными группами, присутствующими в полимере, или так называемых «динамических связях». Динамическая связь может быть определена как любой вид связи, способной избирательно подвергаться обратимому разрыву и восстановлению, обычно в равновесных условиях. Динамический процесс может быть как постоянным, так и происходить только при определенных условиях (изменение температуры, введение катализатора, облучение светом и т. д.). Взаимодействие между металлами и лигандами хорошо укладывается в эту концепцию. Связи в координационных соединениях могут быть различными по силе, которую можно регулировать, варьируя природу координационных центров путем подбора типа лигандов и ионов металлов с определенными константами комплексообразования [334; 335].

Большая часть полимеров, рассмотренных в обзоре литературы, обладает способностью к самозалечиванию. Это координационно-сшитые полимеры на основе полиэтилен-полибутиленового сополимера [228; 230], полиакрилатов [177; 179–182; 189; 190; 240], карбоксилированного нитрилового каучука [205; 208; 211–213], полиуретанов [191–197; 199; 200; 202], гидрогели [253; 254; 256; 258; 260] и другие полимеры [204; 207; 209; 219; 221; 222; 226; 227; 236; 238].

Инициирование процесса самозалечивания может происходить в различных условиях. Например, в работе [336] полимер, сшитый комплексами гистидин- Zn^{2+} после пореза принимал первоначальный вид только после обработки при 60 °C в течение 24 часов. Как видно из рисунка 58, при нагревании до 40 °C самозаживление не происходило.

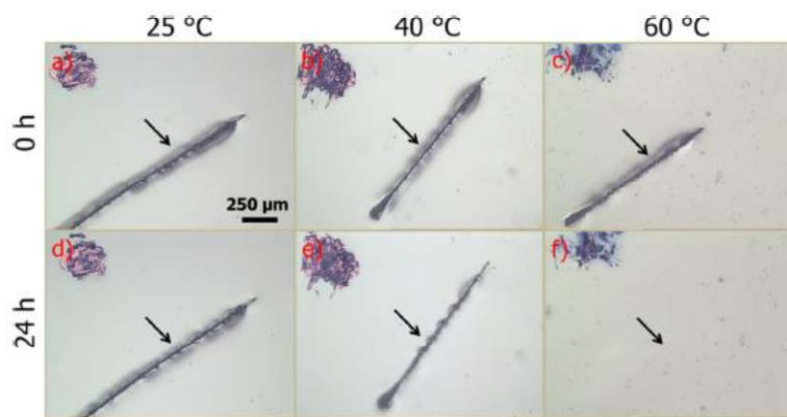


Рисунок 58. Микрофотографии порезов, нанесенных на образец, до (сверху) и после (снизу) термической обработки [336]

Другие образцы способны восстанавливать свои характеристики без теплового воздействия, как в работе [198]: материалы, полученные на основе полиуретана, координированного с Cu^{2+} , проявляли механические свойства, схожие с изначальными, через 48 часов заживания при комнатной температуре.

Среди координационно-сшитых силиконов способностью к самозалечиванию обладают практически все образцы. После выдержки при комнатной температуре в течение 24 часов, полисилоксан, сшитый комплексами Co^{2+} -пиридиндикарбоксамид, демонстрирует восстановление механических свойств на 80% (рисунок 59) [304].

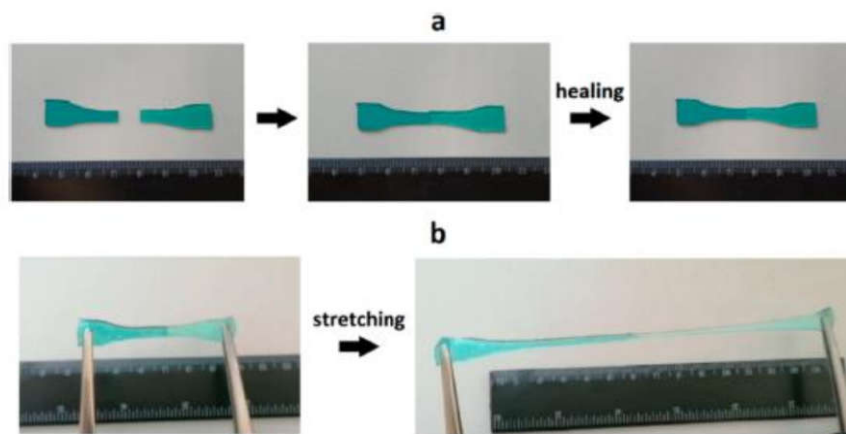


Рисунок 59. Демонстрация способности к самозалечиванию полисилоксана, сшитого ионами Co^{2+} [304]

Гидрогели в некоторых случаях самовосстанавливаются быстрее других полимеров. В работе [258] гидрогель, полученный путем взаимодействия между гиалуроновой кислотой и ионами Ca^{2+} , демонстрирует немедленное восстановление без участия внешних воздействий (рисунок 60).



Рисунок 60. Самозаживление гидрогеля на основе гиалуроновой кислоты

Самовосстанавливающиеся гидрогели, полученные путем координационных взаимодействий, привлекают большой интерес в силу перспективности их применения в биомедицинских отраслях. Они могут быть использованы в системах доставки лекарств, контролируемо высвобождая в раковых клетках противоопухолевые препараты, такие как доксорубин [337; 338] и цисплатин [339]. Тканевые герметики получают на основе гидрогелей, содержащих координированный пирокатехин [340; 341]. Желатиновый гидрогель, содержащий комплексы 3,4-дигидроксифенил-L-аланина с Fe^{3+} , обладает кровоостанавливающими свойствами [342]. Самовосстанавливающиеся гидрогели также могут применяться в качестве матриц для тканевой инженерии [343; 344], биоактуаторов [345] и сенсоров [346].

Несмотря на то, что материалы, обладающие способностью к самозалечиванию, очень перспективны, и некоторые из них потенциально могут стать коммерческими изделиями, большинство самовосстанавливающихся систем имеют ряд недостатков, таких как необходимость использования высоких температур, длительное время заживления или слабые механические свойства. Наличие данных недостатков означает, что существуют значительные перспективы для дальнейших исследований и усовершенствований самовосстанавливающихся материалов.

2.2.4.2 Люминесценция

Координационное сшивание стало очень удобным подходом для получения люминесцентных материалов. Например, ионы лантаноидов могут выступать в качестве сшивающих агентов для полимеров, одновременно придавая им люминесцентные свойства. Координация с лигандами, находящимися в полимерной цепи, увеличивает интенсивность люминесценции за счет «эффекта антенны». Такая методика использована в работах [165; 178; 180; 216; 220; 297; 317; 322].

Ю. Зуо с соавторами [295] использовали полисилоксан, содержащий фрагменты ацетилцистеина, для получения образцов, сшитых ионами Eu^{3+} , Dy^{3+} и Tb^{3+} , обладающих ценными механическими и термическими свойствами и интенсивной люминесценцией различных цветов (рисунок 61).

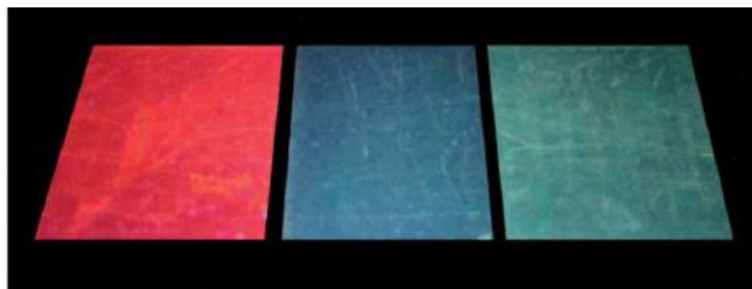


Рисунок 61. Фотографии люминесцентных силиконовых материалов при облучении светом с $\lambda=365$ нм, сшитых ионами Eu^{3+} (слева), Dy^{3+} (по центру) и Tb^{3+} (справа) [295]

Поскольку ионы лантаноидов обладают люминесценцией определенного цвета, получение с их помощью материалов разнообразных оттенков может быть затруднительным. Однако, в последнее время исследователи все чаще применяют подход, заключающийся в сшивании полимеров смесью ионов нескольких металлов, и варьируя их количества, получают образцы различных оттенков [185; 235; 287]. Например, в работе [324] была получена серия из 11 образцов разных цветов, обладающих, помимо этого, различной люминесценцией при возбуждении светом с различной длиной волны (рисунок 62). Также эти материалы способны к быстрому включению/выключению люминесценции при изменении кислотно-основных свойств среды за счет нарушения эффекта антенны при протонировании терпиридинового лиганда, координирующего ионы металлов. Авторы предполагают, что эти свойства позволят использовать разработанные ими материалы в сферах шифрования информации и в качестве сенсорных устройств.

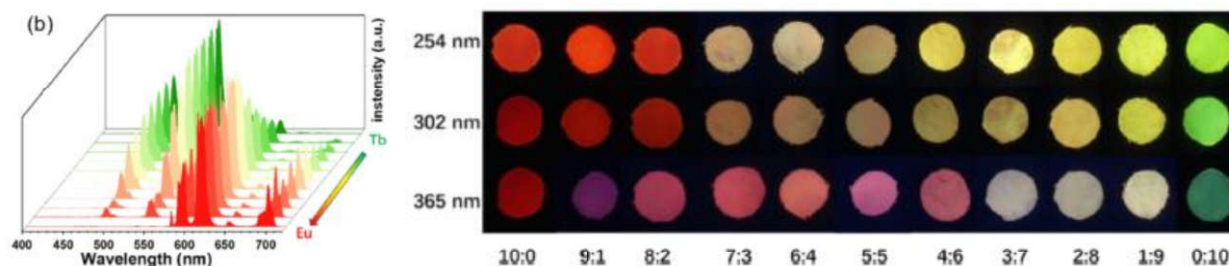


Рисунок 62. Люминесценция силиконовых материалов, содержащих ионы Eu^{3+} и Tb^{3+} в различных соотношениях [324]

Помимо люминесценции, обусловленной ионами лантанидов, металлосупрамолекулярные полимеры могут проявлять и флуоресцентные свойства, обусловленные наличием органических флуорофоров, играющих роль лигандов. Например, модифицированный салициловым альдегидом тетрафенилен [314], обладающий зеленой флуоресценцией, которая тушится при координации с ионами металлов. Производное салицилового альдегида было также использовано в работе [313] для получения флуоресцентных полимеров, причем в этом случае координация с ионами Zn^{2+} увеличивает

интенсивность люминесценции. Флуоресценцией обладают также полимеры, содержащие комплексы ароматических альдегидов [326] и имидазола [176] с различными металлами.

Как видно из представленных выше примеров, полисилоксаны часто используются в качестве полимерной составляющей для получения люминесцентных координационно-сшитых систем, это обусловлено тем, что, в отличие от многих других синтетических полимеров, полисилоксаны прозрачны в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазоне и не влияют на оптические свойства люминофоров.

Еще одним классом металлосупрамолекулярных полимеров, обладающих люминесцентными свойствами, являются линейные координационные структуры на основе полиарилен-этиниленовых полимеров, содержащих лиганды по концам цепи. Протяженная сопряженная структура таких соединений, вкупе с координацией металлов, обеспечивает им ценные оптические свойства, чаще всего, электролюминесцентные [153–156]. Так, на основе полимера, содержащего фрагменты N-бутилкарбазола и платиновые комплексы, синтезированного в работе [347], был получен излучающий слой в многослойном полимерном светодиоде, обладающем интенсивной желто-зеленой электрофосфоресценцией. Это был первый литературный пример эффективных полимерных светодиодов, демонстрирующих чистое триплетное излучение при электрическом возбуждении металлополимеров без сопутствующего синглетного излучения. Сходные по строению карбазол-, битиазол- и флуоренсодержащие полимеры, координированные с ионами платины, были использованы для получения оптических ограничителей [348]. Помимо платиновых комплексов, интересными фотофизическими свойствами могут обладать также полимеры, координированные с ионами Zn^{2+} и Ru^{2+} [349].

Таким образом, на основе металлосупрамолекулярных полимеров возможно получение люминесцентных материалов самой различной природы, с широким потенциалом для применения. Природа исходных соединений и их тип взаимодействия оказывают сильное влияние на оптические свойства целевых объектов, позволяя тонко настраивать их.

2.2.4.3. Память формы

Материалы с памятью формы — это объекты, которые обладают способностью запоминать постоянную форму или фиксировать временную при определенных условиях, а затем изменять ее при внешнем воздействии таких параметров как температура, свет, магнитное поле, электрический ток, ультразвук и другие. Полимерам, обладающим такими свойствами, уделяется все больше внимания в силу их функциональности, научной и технологической значимости. В настоящее время появляется все больше работ, посвященных разработке таких материалов с использованием концепции динамических связей, в которых относятся и координационные [350].

Термическая обработка является очень распространенным способом воздействия, при котором происходит как фиксация образца, так и его возвращение в заданную форму, [211; 224; 236; 245; 329; 351–354]. Потенциальными кандидатами для разработки материалов с памятью формы являются полимеры с широкой областью температур стеклования. Одними из таких материалов являются образцы на основе сополимера бутадиена, полученные в работе [225]. При повышении температуры происходит диссоциация координационных связей, а их повторное образование – при охлаждении. Таким образом, повторение цикла нагревание-фиксация-охлаждение приводят к тому, что материал хранит память о трех формах, переход между которыми осуществляется с изменением температур (рисунок 63).



Рисунок 63. Эффект памяти формы бутадиенового сополимера, активируемый температурой [225]

Лабильность координационных связей при нагревании была также использована в работе [355] для получения программируемых материалов. Полимеры, сшитые ионами Cu^{2+} , полученные на основе целлюлозы, модифицированной имидазолом, после фиксации возвращались в первоначальную форму при нагревании, при этом, образцам можно было задать несколько форм, фиксируя их при различных температурах (рисунок 64).

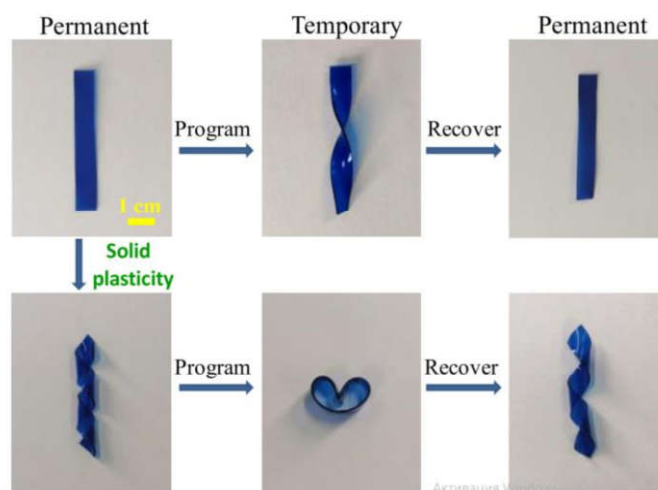


Рисунок 64. Программируемая память формы координационно-сшитой целлюлозы [355]

Хемочувствительная память формы – более редкое явление. В работе [188] был получен сшитый полимер, меняющий свою форму при координации содержащихся в нем лигандов с ионами родия. После обработки координированного образца дополнительным количеством фосфиновых лигандов, полимер возвращается к своей первоначальной форме за счет нарушения координационной сетки из-за лигандного обмена у родиевых центров.

Сшитый полимер, полученный на основе полибутадиена, терминированного 2,6-бис(1'-метилбензимидазол)пиридиновыми лигандами демонстрирует память формы, чувствительную к температуре, химическому воздействию и воздействию света [220]. Исследователями было установлено, что фиксация временной формы должна происходить при температурах выше 50°C. Также комплексы металл-лиганд поглощают свет и преобразуют часть этой энергии в локальный нагрев, что приводит к светоиндуцированной памяти формы (рисунок 65). Помимо этого, фиксированные образцы возвращали свою исходную форму при воздействии паров метанола.

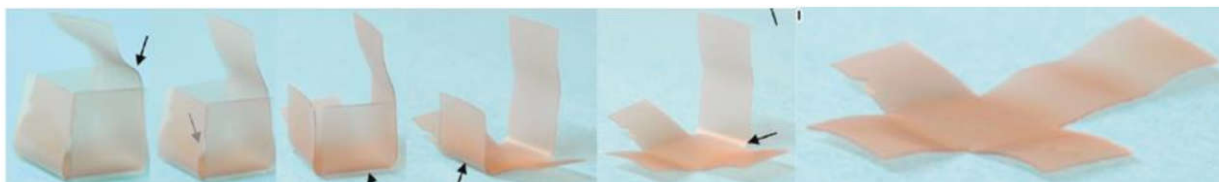


Рисунок 65. Демонстрация эффекта памяти формы под воздействием УФ-облучения [220]

Несмотря на то, что это направление развивается уже много лет, материалы с памятью формы все еще вызывают большой интерес для исследования, и развитие химии металлосупрамолекулярных координационных полимеров обозначило новый вектор для расширения данной области. Такие материалы могут применяться как датчики, программируемые источники информации, а их применение в биомедицинской области в качестве систем доставки лекарств, биосенсоров, материалов для малоинвазивных процедур [356], делает их не только интересными, но и важными для изучения объектами.

2.2.4.4 Сенсоры, проводники, датчики

Сенсорные материалы представляют собой объекты, чувствительные к внешним воздействиям и изменениям окружающей среды. Одними из самых распространенных сенсоров являются люминесцентные материалы, изменяющие свои оптические свойства в ответ на какое-либо воздействие.

Например, в работах [301] и [324] координационные полимеры, сшитые ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} проявляют чувствительность к кислотно-основным параметрам среды, демонстрируя обратимое тушение люминесценции при воздействии паров триэтиламина или хлороводорода, нарушающих взаимодействие металл-лиганд. После удаления паров интенсивность испускания возвращается на прежний уровень (рисунок 66).

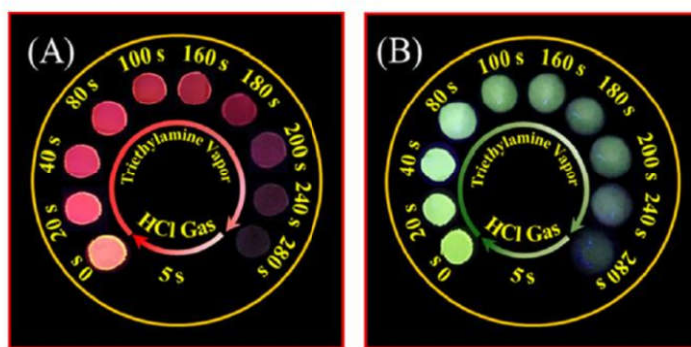


Рисунок 66. Люминесцентный отклик координационных полимеров, сшитых ионами Eu^{3+} (A) и Tb^{3+} (B) при воздействии паров триэтиламина и хлороводорода [301]

Материалы, сшитые ионами Eu^{3+} [216] или смесью ионов Eu^{3+} и Al^{3+} [180] проявляют обратимые термохромные свойства. Исследователи предполагают, что при нагревании связи между металлами и лигандами нарушаются, что приводит к постепенному тушению люминесценции, достигающему максимума при 100-120 °C (рисунок 67).

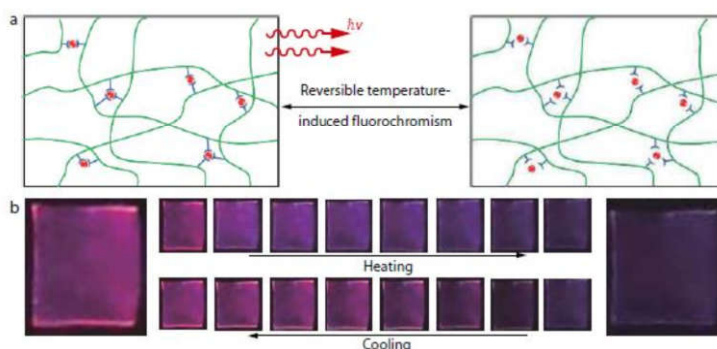


Рисунок 67. Термолюминохромные свойства координационно-сшитого полиакрилата [180]

Сенсорные свойства полимеров не ограничиваются их люминесцентными характеристиками. Например, полимеры на основе полиуретана [199] или полисилоксанов [306; 311], сшитых ионами Co^{2+} , проявляют сольватохромизм, то есть изменение цвета образца в различных растворителях. Композиты на основе комплексов аминсодержащего полисилоксана, наполненные силикагелем, изменяют свой цвет при механическом воздействии (рисунок 68) [325].

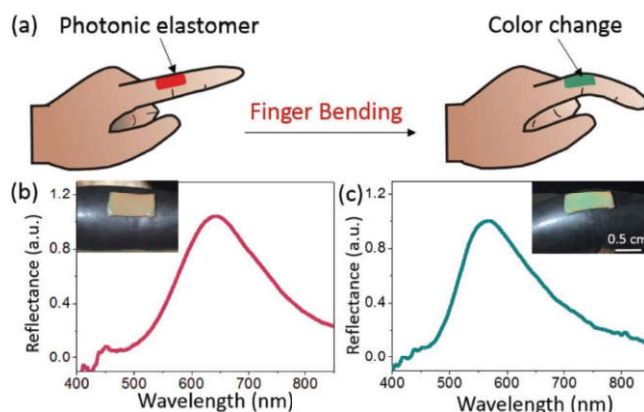


Рисунок 68. Механохромизм полисилоксанов, сшитых ионами Ce^{3+} [325]

Полимерные материалы чаще всего обладают диэлектрическими свойствами, но наличие ионов металлов в структуре металлосупрамолекулярных полимеров может обеспечить им проводимость. Включение катионов Ni^{2+} и N-трифлат-анионов в полиэтиленоксид, содержащий фрагменты триазола, приводит к возрастанию его объемной ионной проводимости [214]. Однако, такие свойства нехарактерны для большинства координационных систем, и чаще всего проводящие материалы получают путем создания композитов или многослойных устройств. Проводящий слой обеспечивает необходимые электрические свойства, а металлосупрамолекулярный полимер придает устройству функциональность, например, способность к самовосстановлению (рисунок 69), память формы, высокую адгезию и другие свойства. В настоящее время существует большое количество разработок по этой тематике [191; 198; 207; 291; 300; 357].

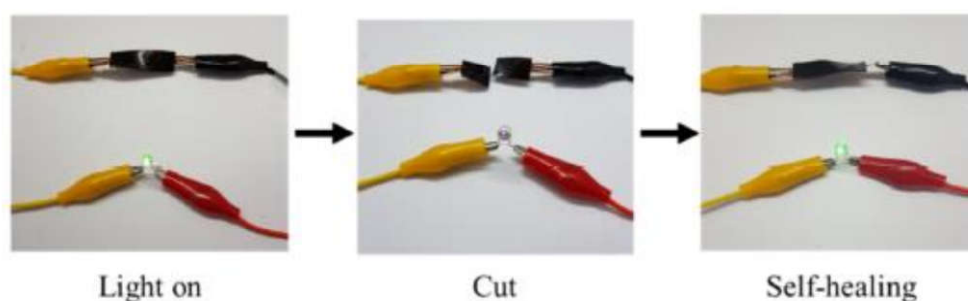


Рисунок 69. Электропроводность и самозалечивание композита на основе координационно-сшитого полиакрилонитрила [207]

Гибкие проводящие полимеры часто используют для мониторинга различных движений: механическая деформация нарушает проводимость, что приводит к изменению электрических сигналов. Этот подход вкупе с использованием самозалечивающихся полимеров очень распространен в сфере разработки так называемой «электронной кожи». Датчики, чувствительные к движениям или изгибам, разработаны на основе композитов различных координационно-сшитых полимеров: полипропиленоксида [195], эпоксицированного натурального каучука [226], полилипоевой кислоты [238], полиуретанов [286] или полисилоксанов [312; 318] (рисунок 70).

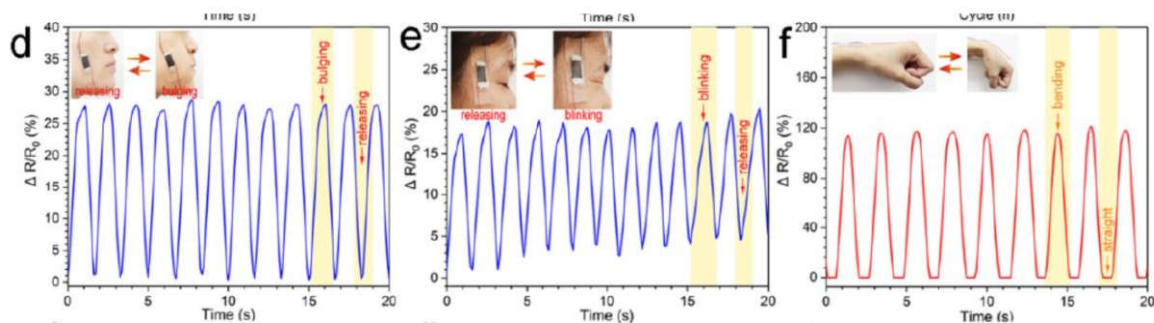


Рисунок 70. Сигналы от датчика на основе ПДМС при различных движениях [318]

2.3 Выводы из литературного обзора

Как следует из обзора литературы, современная химия высокомолекулярных соединений позволяет получать невероятное многообразие различных систем, кардинально отличающихся друг от друга как строением, так и физико-химическими свойствами и потенциалом для применения. Особое место среди данных соединений занимают металлосупрамолекулярные координационные полимеры – направление, начавшее развиваться в начале 21 века и достигшее особой популярности в последние несколько лет. Данные системы представляют собой уникальный гибрид полимерной, органической и координационной химии, а их характеристики чаще всего присущи только данному классу соединений.

β -Дикетоны, являясь универсальными, хорошо изученными и широко распространенными лигандами, могут быть использованы для синтеза большого количества ценных соединений. Интерес исследователей к кремнийорганическим производным β -дикетонов не иссекает с 80-х годов прошлого века, и в нынешнем десятилетии данное направление претерпевает новый виток развития в силу уникальных свойств, в первую очередь, оптических, присущих новым архитектурам, полученным на основе данных субстратов. Однако, кремнийорганические производные β -дикетонов представлены, в основном, индивидуальными соединениями. Малое количество исследований, посвященных использованию β -дикетонов для получения металлосупрамолекулярных координационных полимеров, позволяет предположить, что разработка методики получения и систематическое исследование таких структур позволит расширить как синтетические подходы к получению, так и, возможно, обнаружить новые свойства данных систем.

3. Обсуждение результатов

При подготовке данного раздела использованы публикации автора [358–361].

После анализа литературных данных для диссертационного исследования была поставлена цель, заключающаяся в разработке методов получения кремнийорганических соединений различной архитектуры на основе производных дибензоилметана различного строения, изучении свойств полученных соединений, и определении влияния строения лиганда и природы комплексообразователя на структуру и свойства итоговых систем.

3.1 Синтез исходных соединений

3.1.1 Синтез производных дибензоилметана

Для получения кремнийорганических соединений на основе β -дикетонов было необходимо синтезировать их функциональные производные для введения в реакцию с силоксановыми субстратами. Поскольку одним из наиболее распространенных, удобных и простых методов функционализации кремнийорганических соединений является реакция гидросилилирования, нами было получено функциональное производное дибензоилметана, содержащее аллильный фрагмент.

Синтез проводился по известной методике [362], схема которой представлена на рисунке 71. На первой стадии *n*-бромацетофенон **1** был введен в реакцию с этиленгликолем в присутствии пара-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Реакция проводилась при кипячении в толуоле с отгонкой воды. Соединение **2** с диоксолановой защитой было получено в кристаллическом виде с хорошим выходом после перегонки при пониженном давлении. Затем защищенный ацетофенон **2** был введен в реакцию с магнием в абсолютном тетрагидрофуране при кипячении для получения реактива Гриньяра **9**, к которому затем был добавлен аллилбромид **4**. После получения аллильного производного **5** диоксолановая защита была удалена при кипячении в смеси ацетон-вода с пара-толуолсульфокислотой в качестве катализатора. 4-Аллилацетофенон **6** был получен с хорошим выходом после перекристаллизации из смеси гексан-толуол. Аллильное производное дибензоилметана **8** было получено реакцией конденсации 4-аллилацетофенона **6** с соответствующим бензоилхлоридом **7**. В стандартных условиях конденсации Кляйзена с использованием такого основания как гидрид натрия, происходит миграция двойной связи в аллильном заместителе, после чего соединение невозможно использовать в последующей реакции гидросилилирования, поэтому в данном случае был использован гексаметилдисилиламид лития (LiHMDS) в качестве енолизирующего агента. Реакция конденсации проводилась в абсолютном тетрагидрофуране в атмосфере аргона при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. После выделения продукт реакции был очищен методом колоночной хроматографии на силикагеле, в качестве элюента был использован толуол.

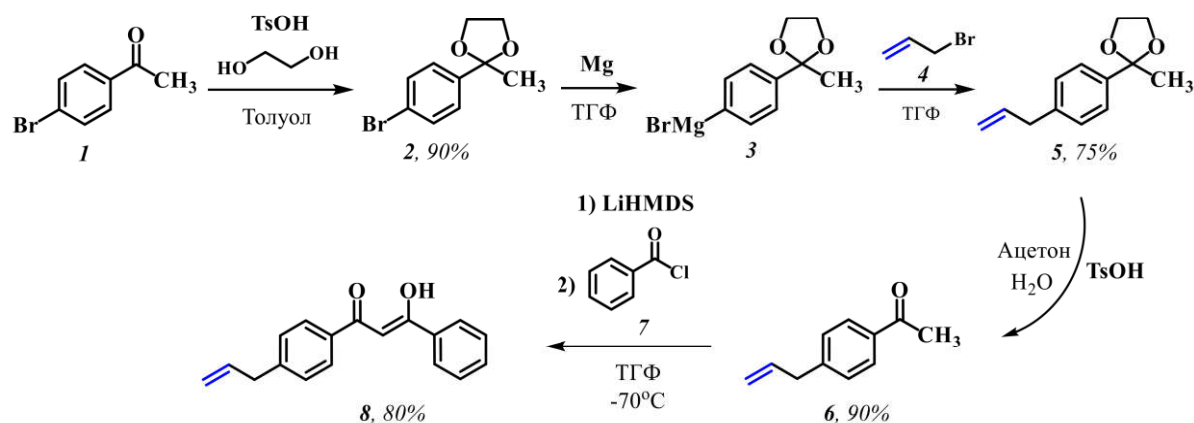


Рисунок 71. Синтез аллильного производного дибензоилметана

Строение соединений подтверждено данными ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементным анализом. На рисунке 72 изображен ^1H ЯМР спектр соединения **8**. Характерными в данном спектре являются положение метенового протона при 6.84 м.д. и слабый сигнал ОН-группы (16.92 м.д.), идентифицирующий енольную форму дикетона.

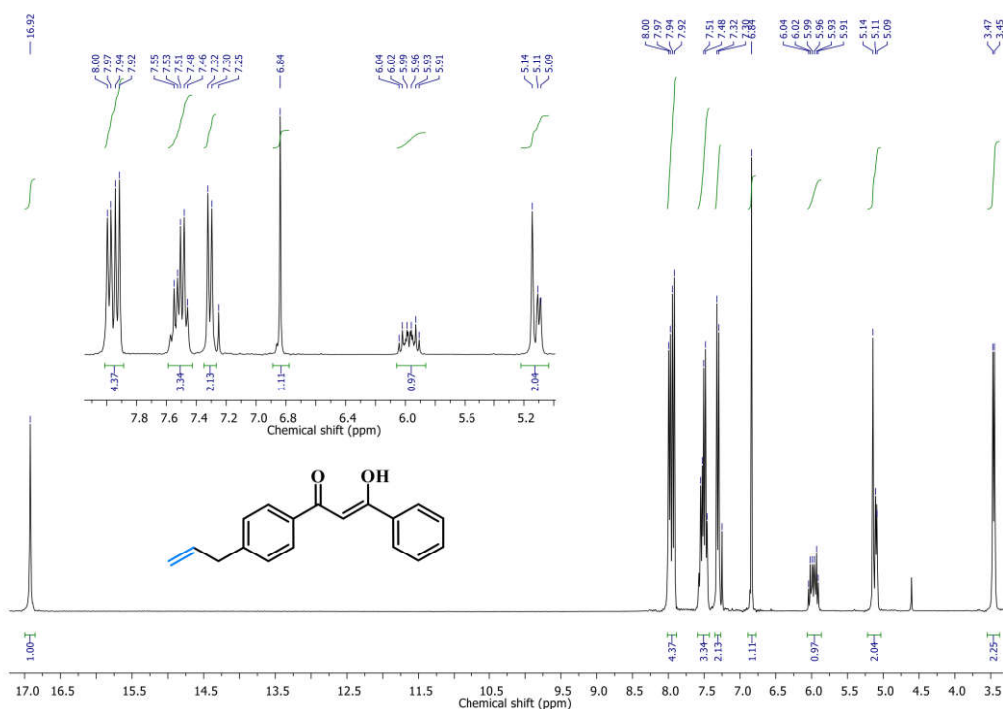


Рисунок 72. ^1H ЯМР спектр соединения **8**

Для получения комплексных соединений, содержащих два иона металла, были синтезированы бис- β -дикетоны, в которых фрагменты дибензоилметана были связаны через атом кремния (рисунок 73). Введение в структуру атома кремния приводит к расширению возможностей дальнейшей функционализации структуры по сравнению с углеродными аналогами, что позволяет создавать более сложные архитектуры. Данный синтез был проведен по методике, опубликованной ранее [56].

Исходный *n*-бромацетофенон с диоксолановой защитой **2** был введен в реакцию с *n*-бутиллитием в абсолютном тетрагидрофуране при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ в инертной атмосфере. Далее, в реакционную массу вводился раствор диметилдихлорсилана **10** в абсолютном тетрагидрофуране. После этого удалялась диоксолановая защитная группа соединения **11**. Соединение **12** было получено с хорошим выходом и очищено методом колоночной хроматографии на силикагеле. В качестве элюента была использована смесь толуола и этилацетата в соотношении 20:1. Бис- β -дикетон **13** был получен реакцией конденсации соединения **12** с бензоилхлоридом **7**, в качестве енолизующего агента также был использован гексаметилдисилиламид лития. Реакция проводилась в абсолютном тетрагидрофуране в атмосфере аргона при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. После выделения продукт реакции был очищен методом колоночной хроматографии на силикагеле, в качестве элюента был использован хлороформ.

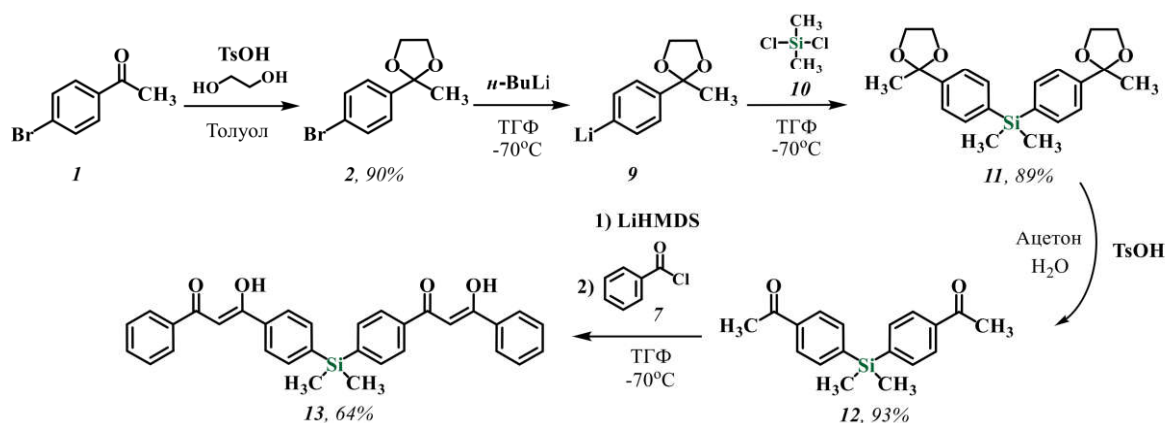


Рисунок 73. Синтез бис- β -дикетона **13**

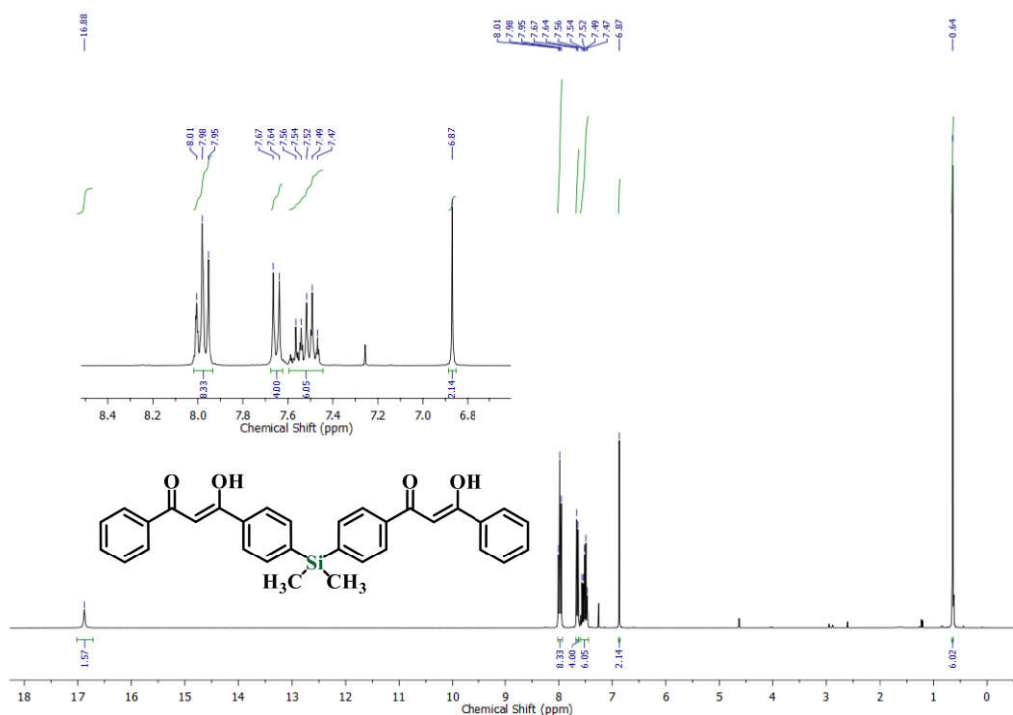


Рисунок 74. ^1H ЯМР спектр соединения **13**

^1H ЯМР спектр, приведенный на рисунке 74, позволяет заключить, что соединение **13** находится в енольной форме, как и соединение **8**, поскольку наблюдается характерный сигнал от протона ОН-группы при 16.88 м.д.

3.1.2 Синтез силоксановых прекурсоров

Кремнийорганические субстраты, содержащие силилгидридные группы, были получены из циклических силоксанов реакцией полимеризации с раскрытием цикла.

Олигосилоксан **16**, содержащий концевую Si-H группу, был получен анионной полимеризацией (рисунок 75). К раствору 2,2,4,4,6,6-гексаметилциклотрисилоксана **14** в сухом гексане добавляли *n*-бутиллитий, а затем – тетрагидрофуран. По завершении полимеризации вводили блокирующий агент – диметилхлорсилан **15**. Целевое соединение было очищено отгонкой побочных веществ и растворителей в вакууме.

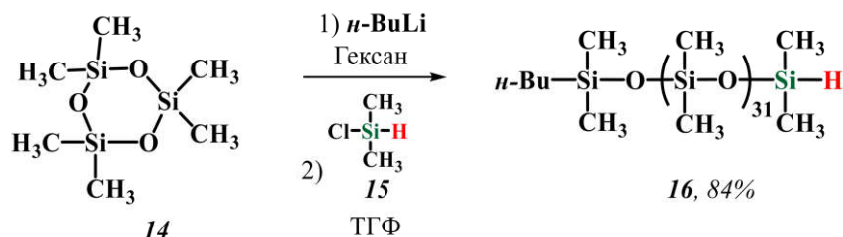


Рисунок 75. Анионная полимеризация гексаметилциклотрисилоксана

Соединение **16** было получено с хорошим выходом и узким молекулярно-массовым распределением, характерным для полимеров, получаемых по механизму анионной полимеризации. Молекулярно-массовые характеристики составляют: $M_n=2790$, $M_w=3100$, $PDI=1.11$. ГПХ-кривая олигомера представлена на рисунке 77.

Телехелиевый гидридсодержащий олигомер **19 b** был получен катионной полимеризацией (рисунок 76). Смесь 2,2,4,4,6,6,8,8,-октаметилциклотетрасилоксана **17**, катионообменной смолы Амберлист 15 и 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана **18** перемешивалась при 60 °С до достижения равновесия между полимерными и циклическими продуктами. Мониторинг реакции осуществляли с помощью гель-проникающей хроматографии (рисунок 77). По завершении реакции катализатор был отфильтрован, а целевые соединения очищены путем отгонки циклических продуктов в вакууме. Олигомер **19 b** был получен с выходом 85% и молекулярно-массовыми характеристиками $M_n=1610$, $M_w=2190$, $PDI=1.36$.

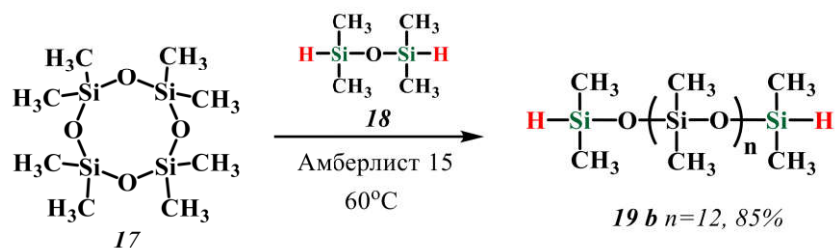


Рисунок 76. Получение телехелиевого гидридсодержащего олигосилоксана

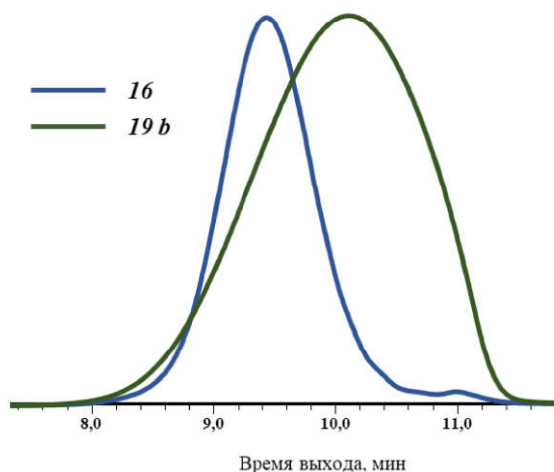


Рисунок 77. Кривые ГПХ олигомеров **16** и **19 b**, полученные в толуоле с использованием колонки Phenogel 10^3 \AA

Полисилоксаны с распределенными по цепи силгидридными группами также были получены методом катионной полимеризации (рисунок 78). Октаметилциклотетрасилоксан **17**, смесь гидридсодержащих циклических силоксанов **20** и 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилоксан **21** перемешивали при 60°C в присутствии катионообменной смолы до достижения равновесия между полимерными и циклическими продуктами. Затем катализатор отфильтровывали, а полимер очищали переосаждением ацетонитрилом из раствора толуола. Таким образом были получены полимеры **22 a-d** с различным количеством силгидридных звеньев, содержание которых регулировали, варьируя количества вводимого в реакцию соединения **20**.

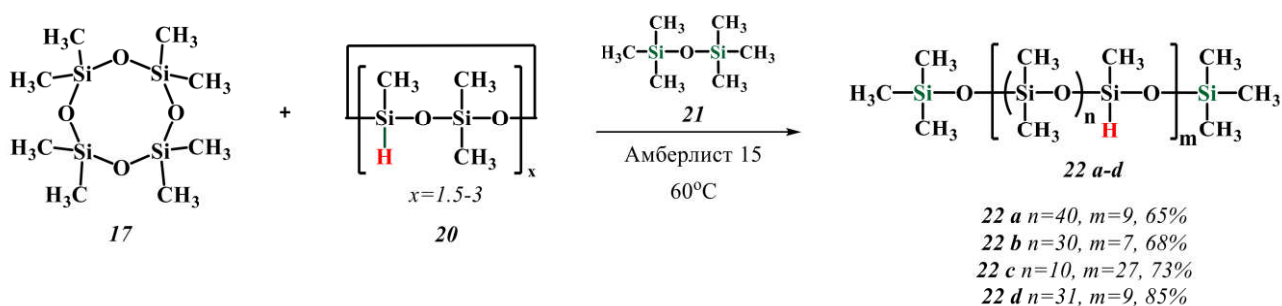


Рисунок 78. Получение полисилоксанов с распределенными силгидридными группами

У всех гидридсодержащих силоксанов на ^1H ЯМР спектрах присутствуют характерные сигналы от групп Si-CH₃ при 0.06 м.д. и сигнал от группы Si-H в районе 4.7 м.д. Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров представлены в таблице 1.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики полимеров **22 a-d**

Полимер	n	m	M _n , кДа	M _w , кДа	PDI
22 a	40	9	27.8	41.0	1.5
22 b	30	7	17.1	29.1	1.7
22 c	10	27	20.5	82.7	4.0
22 d	31	9	22.2	38.6	1.7

3.1.3 Синтез дибензоилметан-содержащих силоксанов

Получение кремнийорганических соединений, содержащих фрагменты дибензоилметана, проводилось путем платина-катализируемой реакции гидросилилирования. Реакцию проводили в сухом толуоле при 40 °С с использованием 0.3 %_{мольн} платины. Полнота протекания реакции контролировалась по исчезновению сигналов от Si-H групп силоксанов и сигналов от аллильной группы дикетона в ¹H ЯМР спектрах и появлению новых сигналов, соответствующих метиленовым группам продукта. Очистка всех олигомеров, кроме соединений **24** и **26 a**, проводилась путем переосаждения ацетонитрилом из раствора толуола. Соединения **24** и **26 a** были очищены методом колоночной хроматографии на силикагеле, в качестве элюента была использована система гексан-толуол в соотношении 1:1.

Для синтеза мономерных силоксановых структур было получено соединение **24** из исходных аллил-дибензоилметана **8** и коммерчески доступного 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксана **23** (рисунок 79).

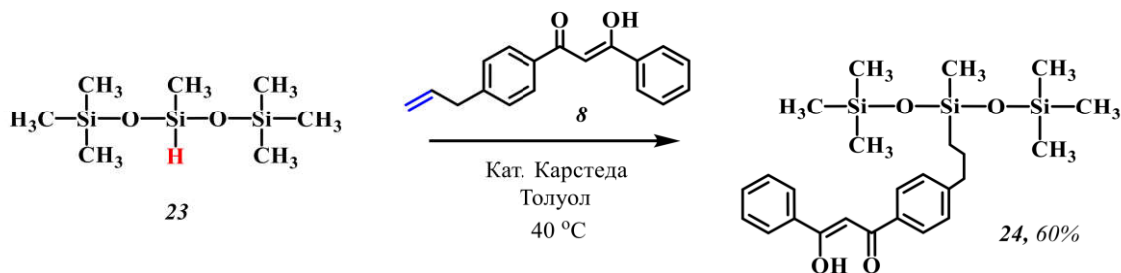


Рисунок 79. Синтез соединения **24**

Соединение **25**, содержащее олигомерный силоксановый фрагмент, было получено из аллил-дибензоилметана **8** и олигосилоксана **16** (рисунок 80). Его молекулярно-массовые характеристики составили: $M_n=3010$, $M_w=3540$, $PDI=1.18$. ГПХ-кривая приведена на рисунке 83.

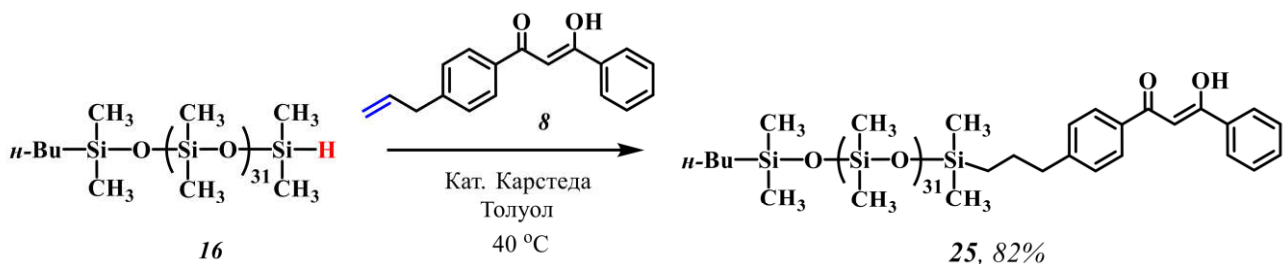


Рисунок 80. Синтез олигомера **25**

Телехелиевые олигомеры **26 a, b**, содержащие по два фрагмента дибензоилметана, были получены из аллил-дибензоилметана **8**, коммерчески доступного 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-декаметилпентасилоксана **19 a** и телехелиевого гидридсодержащего олигомера **19 b** (рисунок 81).

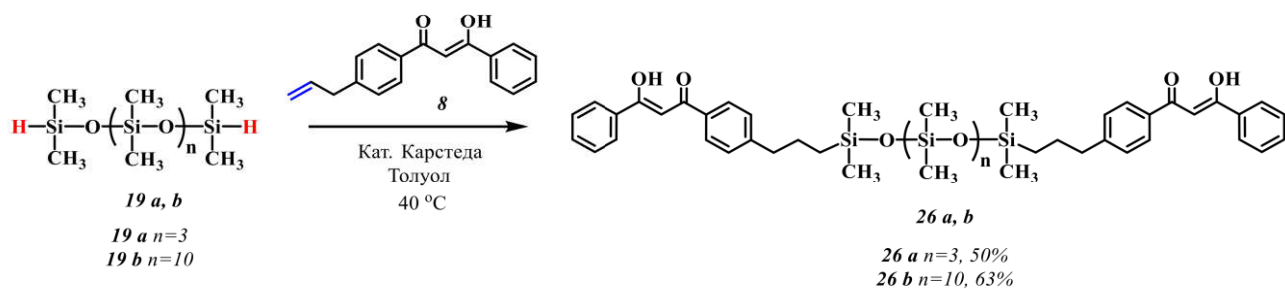


Рисунок 81. Синтез телехелиевых олигомеров **26 a, b**

Олигомер **26 b** обладает следующими молекулярно-массовыми характеристиками: $M_n=1900$, $M_w=2150$, $PDI=1.13$, его кривая ГПХ представлена на рисунке 82.

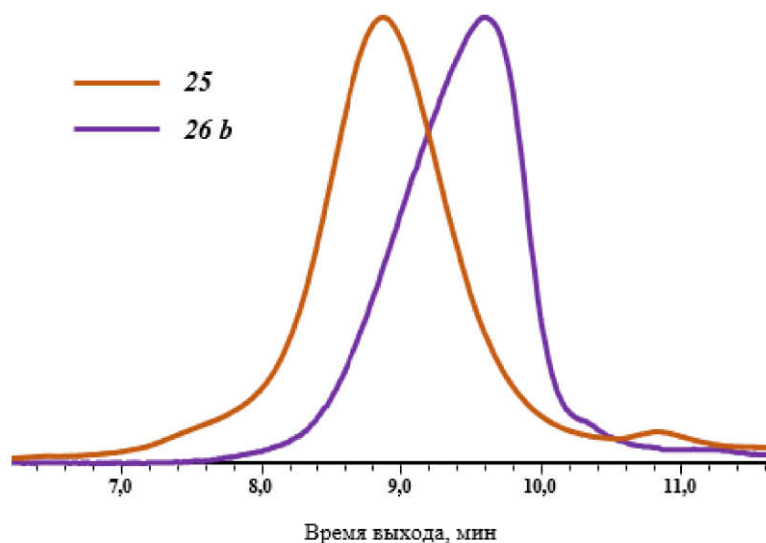


Рисунок 82. Кривые ГПХ олигомеров **25** и **26 b**, полученные в тетрагидрофуране с использованием колонки Phenogel 1000 Å

Полисилоксаны **27 a-d**, содержащие статистически распределенные фрагменты дибензоилметана, были получены из аллил-дибензоилметана **8** и полисилоксанов **22 a-d** (рисунок 83). Молекулярно-массовые характеристики полученных олигомеров приведены в таблице 2.

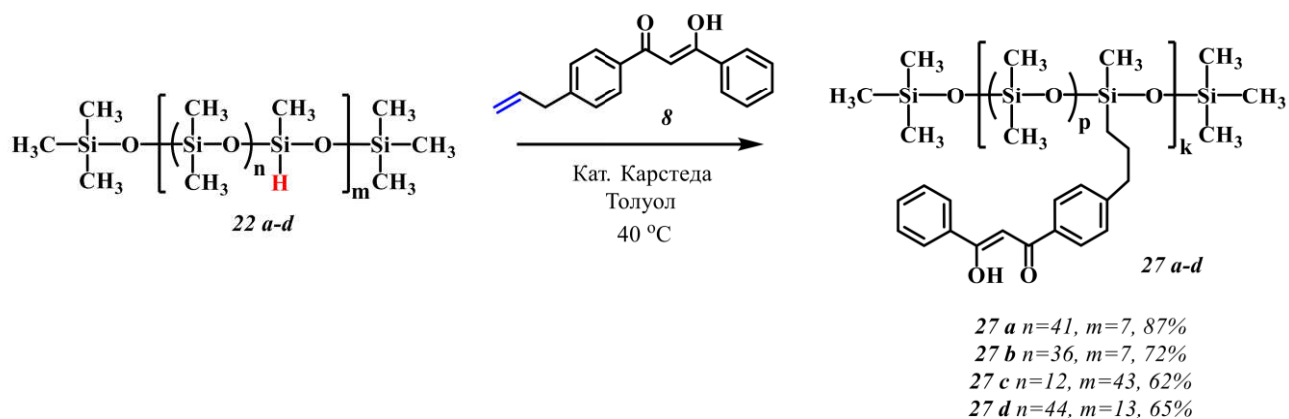


Рисунок 83. Синтез полисилоксанов **27 a-d** с распределенными фрагментами дибензоилметана

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики полимеров 27 a-d

Полимер	p	k	M _n , кДа	M _w , кДа	PDI
27 a	41	7	24.7	127.4	5.2
27 b	36	7	20.4	62.5	3.1
27 c	12	43	52.8	191.1	3.6
27 d	44	13	48.8	255.6	5.2

Для полимеров 22 a и 27 a были проведены реологические исследования в блоке. Кривые течения приведены на рисунке 84. По характеру кривых можно заключить, что при небольших скоростях сдвига вещества проявляют характер ньютоновских жидкостей, и вязкость уменьшается с увеличением температуры. Вязкость полисилоксана 22 a при 20 °C составила, 1.6 Па·с, данное значение является характерными для силиконовых масел. В то же время, вязкость полимера 27 a составила 13.3 Па·с.

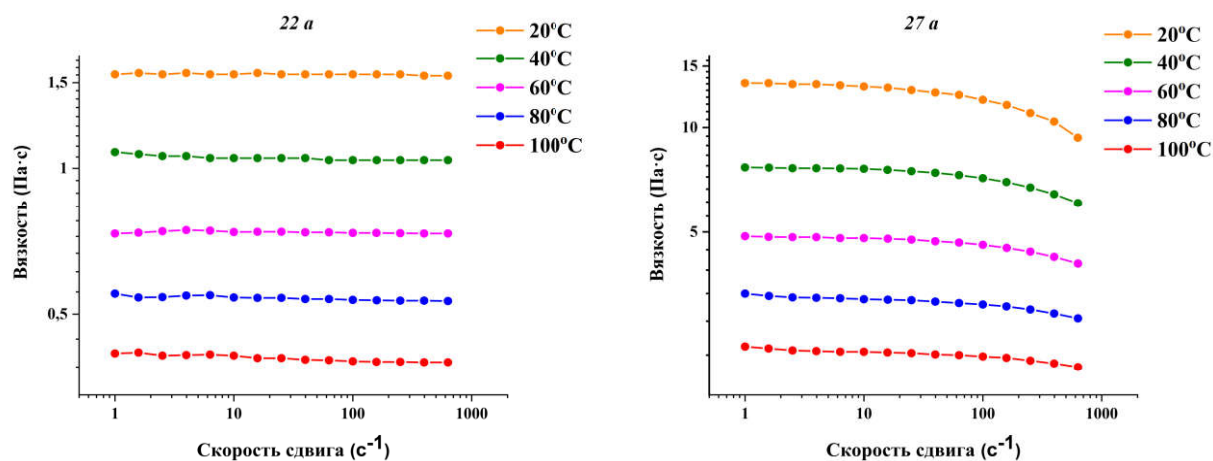


Рисунок 84. Кривые течения полимеров 22 a (слева) и 27 a (справа)

Также из температурных зависимостей вязкости были определены энергии активации вязкого течения, которые составили 15.0 кДж/моль для соединения 22 a и 19.6 кДж/моль для соединения 27 a. Значение энергии активации, находящееся в области 15 кДж/моль является характерным для полидиметилсилоксанов с молекулярной массой, близкой к молекулярной массе соединения 22 a. Более высокие значения вязкости и энергии активации вязкого течения у соединения 27 a, а также отклонения от ньютоновского течения при высоких скоростях сдвига, судя по всему, связаны с наличием в полимере объемных дикетонных фрагментов и возникновением взаимодействия между ними.

3.1.4 Синтез органометаллосилоксанов

В качестве источников ионов металлов для некоторых образцов были использованы не ацетаты металлов, а олигоорганометаллосилоксаны 29 a-c, содержащие различные органические заместители. Их синтез был осуществлен согласно схеме, приведенной на рисунке 85. Триалкоксисилан, содержащий фенильный или этильный заместитель, кипятили

с NaOH в среде бутанола до получения прозрачного раствора. Затем в реакционную массу вводили раствор соли соответствующего металла и кипятили еще 20 минут. Осадок NaCl был отфильтрован, а целевое соединение очищено отгонкой побочных и непрореагировавших продуктов в вакууме.

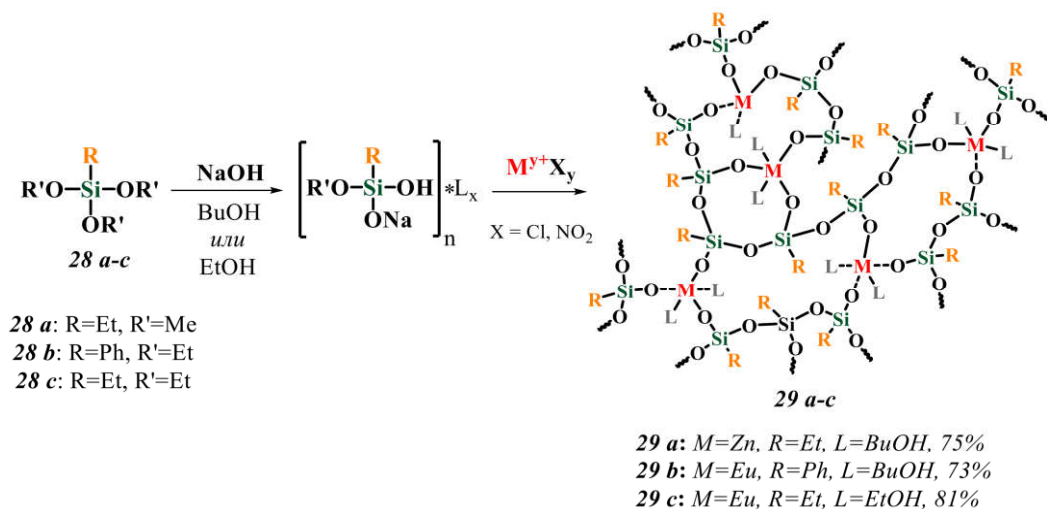


Рисунок 85. Синтез олигомерных органометаллосилоксанов **29 a-c**

3.2 Модельные комплексы

На первом этапе исследования была отработана методика получения координационных соединений на основе соединения **24**. На основе данного лиганда были синтезированы модельные комплексы **30 a-d** состава ДБМ₂М с ионами двухвалентных переходных и непереходных металлов и изучены их свойства.

Синтез проводился по следующей методике (рисунок 86): исходный лиганд и ацетат соответствующего металла растворяли в диметилсульфоксиде, растворы объединяли и далее нагревали при перемешивании. После охлаждения реакционных масс выпадал осадок целевого соединения, который был отфильтрован и очищен перекристаллизацией из ДМСО. Таким образом, были получены комплексы с ионами Mg²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ и Ni²⁺.

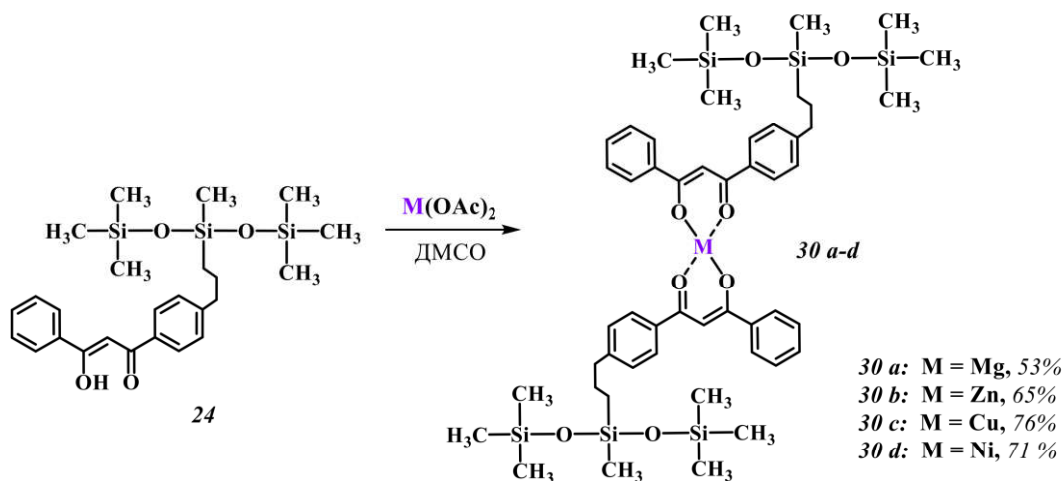


Рисунок 86. Получение модельных комплексов **30 a-d**

Состав полученных соединений подтвержден методами масс-спектрометрии и элементного анализа, также были определены характерные полосы на ИК-спектрах комплексов для идентификации других структур, синтезированных в данном исследовании. Для комплексов **30 a, b** были получены ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР-спектры и определены химические сдвиги характерных сигналов. Наиболее характерное смещение в сильное поле наблюдалось в ^1H -ЯМР спектре у сигнала, соответствующего метеновому протону β -дикетонного фрагмента.

Для оценки влияния дибензоилметанатов металлов на термические свойства полимерных образцов была изучена термическая стабильность мономерных соединений **30 a-d** методом термогравиметрического анализа на воздухе, который показал, что деструкция комплексов начинается в диапазоне 230-240 °C (рисунок 87). Наиболее стабильным оказался комплекс **30 c**, его температура начала деструкции составила 278 °C (таблица 3).

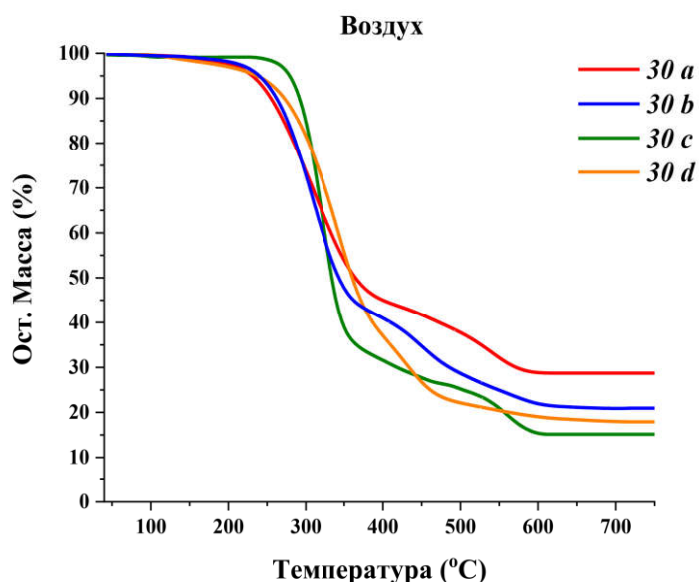


Рисунок 87. Кривые ТГА соединений **30 a-d** на воздухе

Таблица 3. Термические свойства соединений **30 a-d**

Соединение	30 a	30 b	30 c	30 d
$T_d^{5\%}$, °C	230	239	278	236
Ост. масса, % _{масс}	29	21	15	18

Также были изучены оптические свойства полученных комплексов. Спектры поглощения, зарегистрированные в растворах диметилсульфоксида и дихлорметана, приведены на рисунке 88.

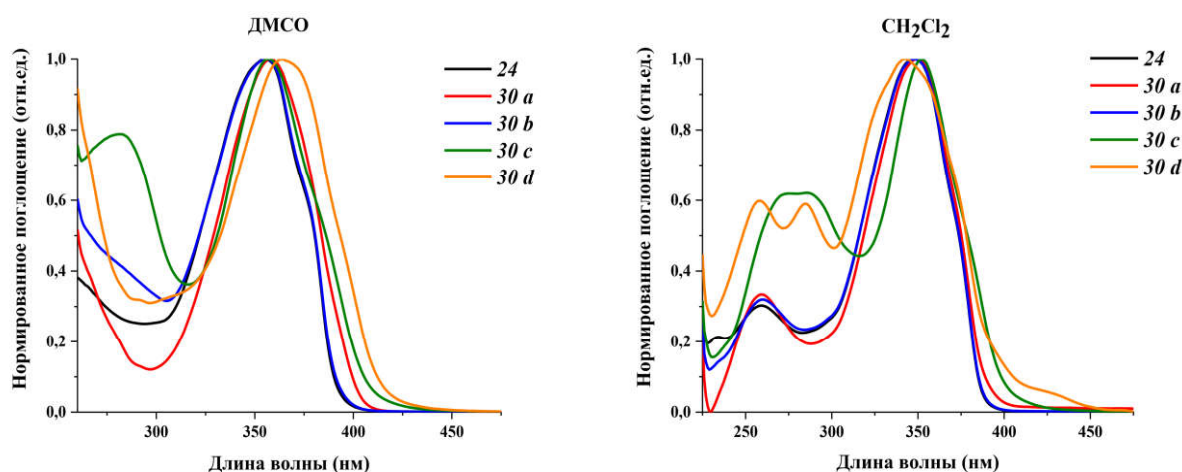


Рисунок 88. Нормированные спектры поглощения соединений **24** и **30 a-d** в диметилсульфоксиде (слева) и дихлорметане (справа)

Спектры поглощения комплексов **30 a-d** схожи со спектрами поглощения исходного лиганда **24**. Они состоят из широких полос с максимумами поглощения, находящимися в диапазоне 340-360 нм, связанными с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами лиганда. Полос, соответствующих $d \rightarrow \pi^*$ переходам, в спектрах не наблюдается, по-видимому, из-за их малой интенсивности. Максимумы поглощения соединений в различных растворителях приведены в таблице 4.

Таблица 4. Максимумы поглощения соединений **24**, **30 a-d**

Соединение	24	30 a	30 b	30 c	30 d
λ_{\max} (ДМСО), нм	355	358	356	282, 357	364
λ_{\max} (CH ₂ Cl ₂), нм	259, 348	259, 350	260, 348	285, 352	258, 285, 343

Помимо мономерных соединений **30 a-d**, был получен модельный олигомерный комплекс дибензоилметаната никеля **31** (рисунок 89). Низкомолекулярные комплексы β -дикетонатов с ионами Ni²⁺ распространены и хорошо изучены, однако, в рамках исследования было необходимо изучить изменение свойств при переходе от мономерных систем к более высокомолекулярным. Синтез был проведен по следующей методике: раствор исходного олигомера в ТГФ объединяли с раствором ацетата никеля в метаноле и перемешивали два часа. Комплекс **31** был получен после отгонки всех растворителей в виде масла зеленого цвета. Кривые ГПХ комплекса и исходного олигомера приведены на рисунке 90.

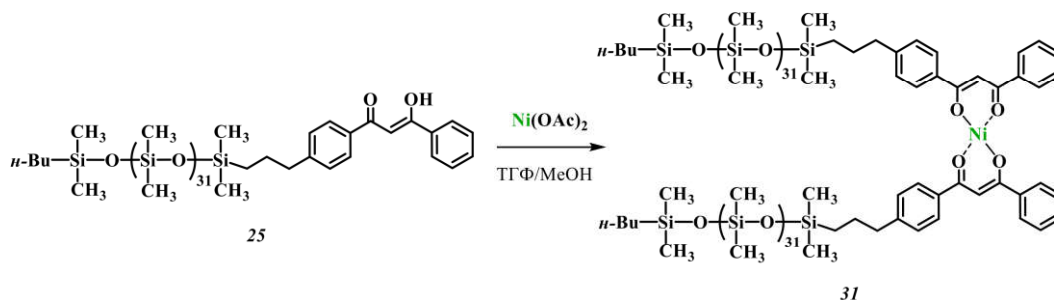


Рисунок 89. Схема синтеза модельного комплекса **31**

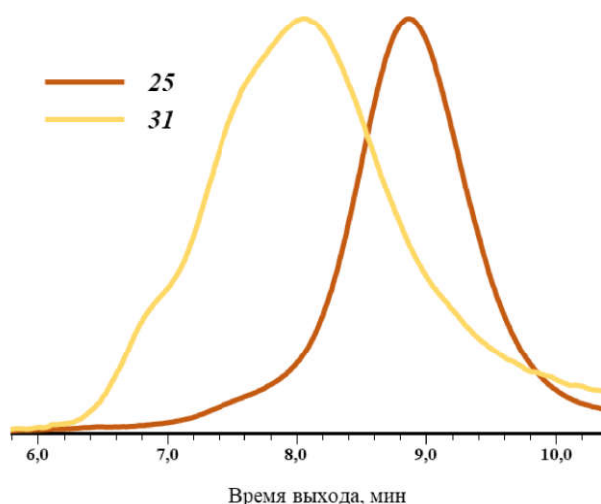


Рисунок 90. Кривые ГПХ олигомеров **25** и **31**, полученные в тетрагидрофуране с использованием колонки Phenogel 500 Å

Соединение **31** было проанализировано методом динамического светорассеяния в растворе. Было установлено, что комплекс **31** в разбавленном растворе толуола образует агрегаты со средним диаметром около 160 нм. Разведение этого раствора в четыре раза приводило к исчезновению агрегатов. В то же время, в разбавленном растворе гексана наблюдались агрегаты со средним диаметром около 90 нм (рисунок 91), и разведение раствора не влияло на их наличие.

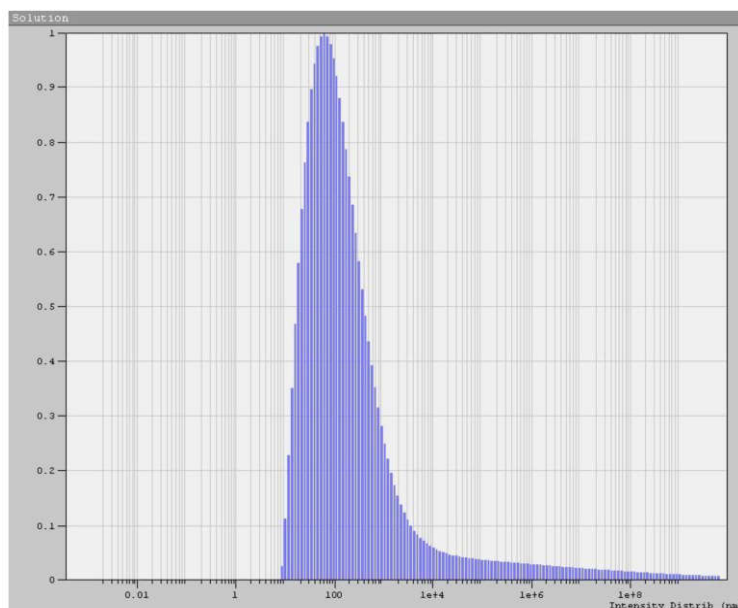


Рисунок 91. Распределение по гидродинамическому радиусу агрегатов соединения **31** в гексане

Анализ соединения **31**, нанесенного на слюдяную подложку из раствора гексана с помощью спин-коутера, методом атомно-силовой микроскопии подтверждает наличие агрегатов с размерами, близкими к полученным методом динамического светорассеяния. На изображении, приведенном на рисунке 92, справа, наблюдаются диски с диаметром 100–700

нм и высотой около 90 нм. Поскольку в исходном олигомере **25** агрегаты не наблюдаются (рисунок 92, слева), очевидно, что их образование в соединении **31** связано с присутствием в структуре фрагментов дикетоната никеля и их агрегации.

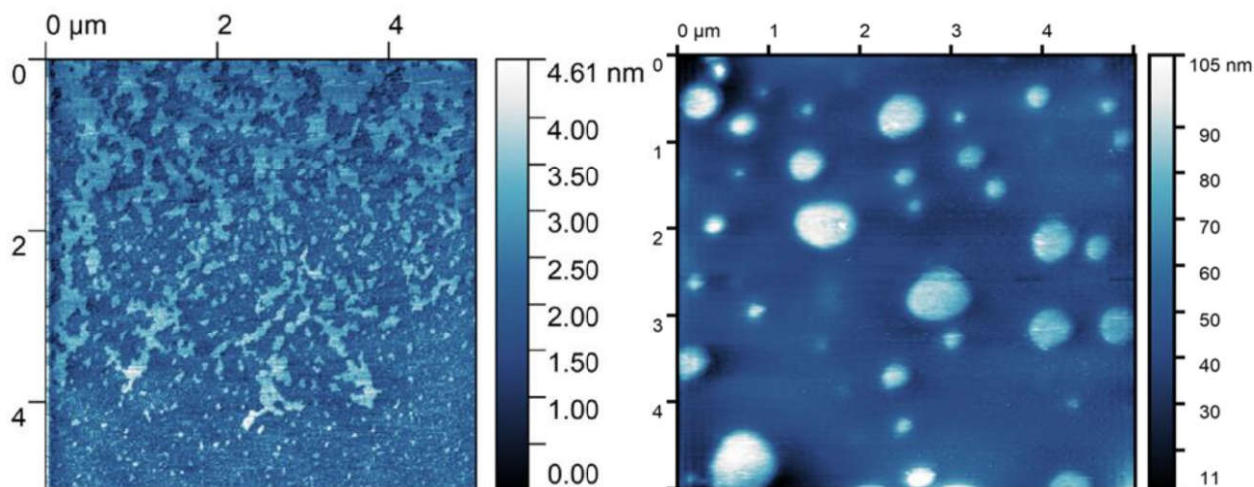


Рисунок 92. АСМ-изображения соединений **25** (слева) и **31** (справа), нанесенных на слюдяную подложку из раствора гексана с помощью спин-коутера

Таким образом, на первом этапе исследования были получены модельные мономерные и олигомерные комплексы на основе силоксановых β -дикетонатов и ионов переходных металлов, для идентификации более сложных структур. Изучено строение мономерных соединений, определены их характерные химические сдвиги и характеристические полосы в ИК-спектрах, максимумы поглощения. Для олигомерной системы установлено образование агрегатов комплексов, что может оказывать влияние на характеристики полимерных образцов.

3.3 Биядерные комплексы

На основе бис-добензоилметана **13** были получены циклические комплексные соединения, содержащие по два иона металла в структуре. Такие системы вызывают большой интерес у исследователей, поскольку могут применяться в качестве молекулярных устройств для спинтроники, молекулярных контейнеров, катализаторов и в других областях. Синтез был проведен по методике, разработанной для получения комплексов **30 a-c**. Исходные соединения растворяли в ДМСО, растворы объединяли, выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из различных растворителей для получения кристаллов. Полученные комплексы растворимы в полярных растворителях, таких как ДМФА, ДМСО, ацетонитрил, и термически стабильны при нагревании в этих растворителях.

Соединения **32 a-d** и **33 a, b** имеют различное строение. Так, использование солей двухвалентных металлов (Mg, Zn, Cu, Ni) приводит к образованию биядерных макроциклов, в которых октаэдрическое окружение иона металла составляют два бидентатных лиганда и две молекулы растворителя, из которого был перекристаллизован комплекс. Для **32 a** и **32 b** это

ДМФА и H₂O, для **32 c** – ДМСО, а для **32 d** – пиридин. При использовании солей трехвалентных металлов (Fe, Mn) были получены геликаты **33 a, b**, в которых октаэдрическое окружение образуется тремя бидентатными лигандами (рисунок 93).

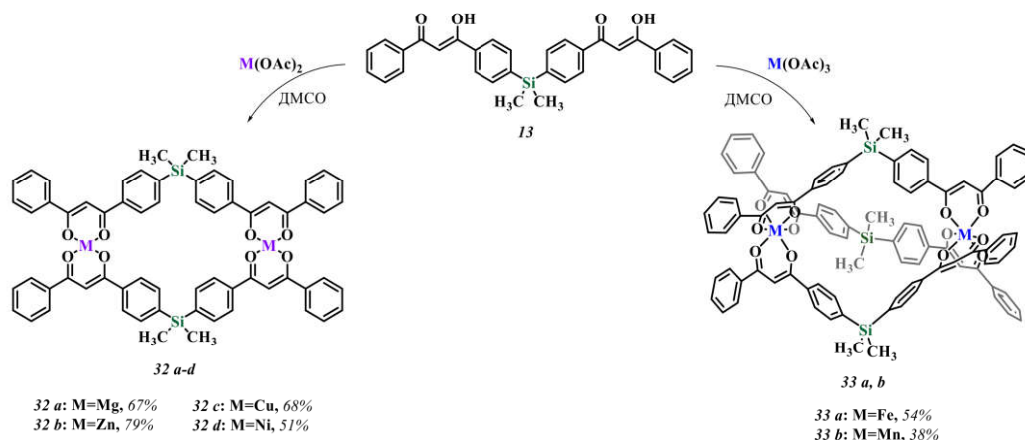


Рисунок 93. Получение циклических комплексов **32 a-d** и **33 a, b**

На рисунке 94 представлены ¹H ЯМР спектры соединений **13**, **32 a** и **32 b** в ДМСО-d₆. Как видно, все сигналы в комплексах Mg и Zn смещены в область сильного поля по сравнению с исходным бис-добензоилметановым лигандом, а химические сдвиги соответствуют сдвигам соединений **30 a, b**. Наибольший сдвиг наблюдается для метенового протона 1,3-дикетонового фрагмента (7.33 м.д. для **13**, 6.61 м.д. для **32 a**, 6.74 м.д. для **32 b**).

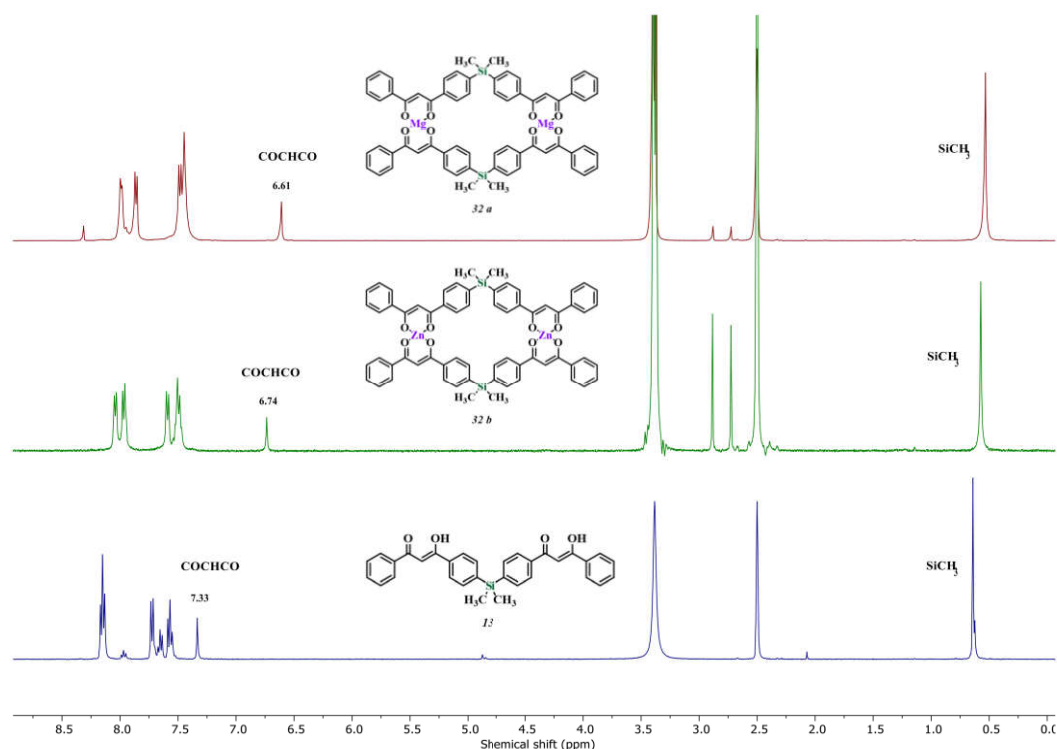


Рисунок 94. ¹H ЯМР спектры соединений **32 a** (сверху) **32 b** (посередине) и **13** (снизу)

Строение полученных комплексов было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Макроциклы **32 a-d** являются димерами и состоят из двух шестикоординированных (Mg²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺) или пятикоординированных (Cu²⁺) ионов металлов, хелатированных двумя

лигандами **13** и молекулами растворителя (рисунки 95-96). Интерметаллические расстояния в макроциклах составляют 12.894(6), 12.797(1), 13.081(1) и 14.946(4) Å для **32 a-d**, соответственно. Металлы в кристаллах **32 a, b, d** имеют октаэдрическое окружение, в то время как ион меди в кристалле **32 c** имеет искаженное тетрагонально-пирамидальное окружение. В кристаллах молекулы упакованы слоями: полярные взаимодействия (диполь-дипольные и водородные) чередуются с неполярными (стэкинг).

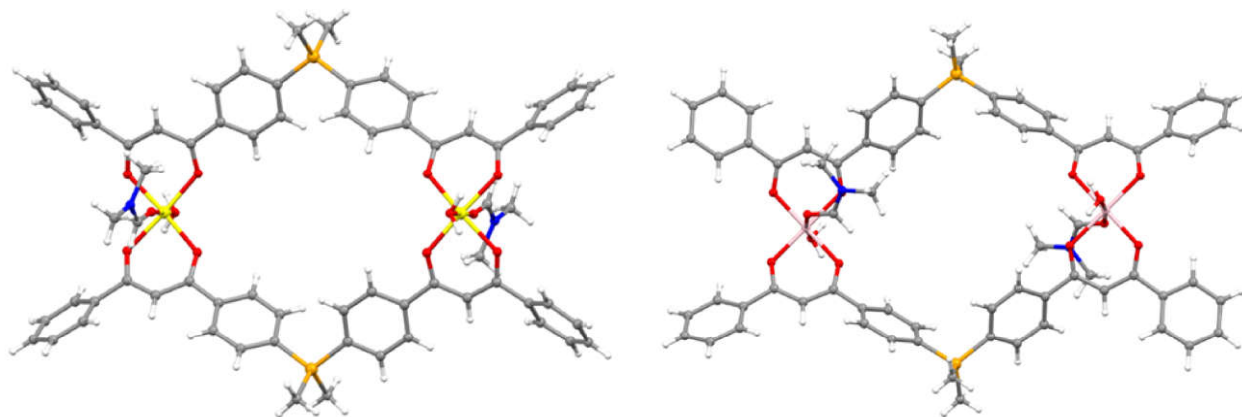


Рисунок 95. Молекулярные структуры соединений **32 a** (слева) и **32 b** (справа), представленные в виде эллипсоидов АДФ с вероятностью 50%. С (серый), Н (белый), О (красный), N (синий), Si (оранжевый), Mg (желтый), Zn (розовый)

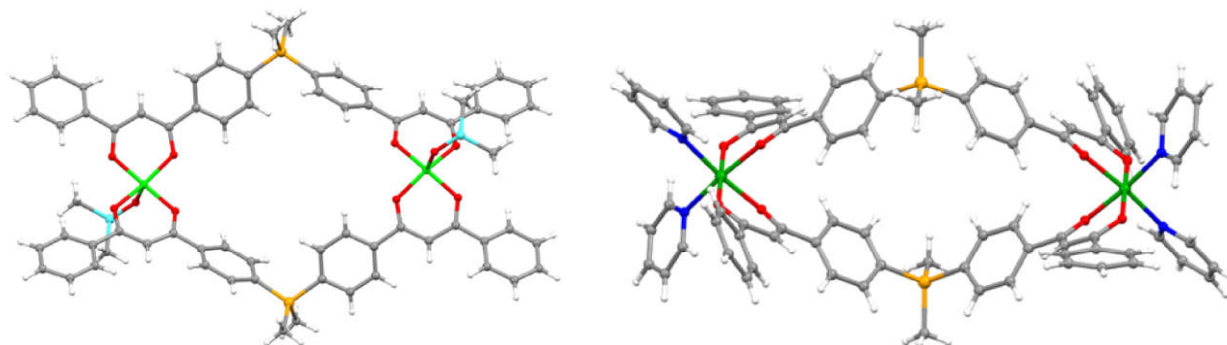


Рисунок 96. Молекулярные структуры соединений **32 c** (слева) и **32 d** (справа), представленные в виде эллипсоидов АДФ с вероятностью 50%. С (серый), Н (белый), О (красный), Si (оранжевый), N (синий), S (голубой), Ni (зеленый), Cu (светло-зеленый)

Трехцепочечные спиральные комплексы **33 a, b** содержат два октаэдрических шестикоординированных ионных металлических центра, хелатированных тремя лигандами (рисунок 97). Каждый из трех дианионных лигандов **13** связан с обоими атомами металла. Интерметаллические расстояния в геликатах **33 a, b** меньше, чем в макроциклах **33 a-d** (12.084(1) и 11.757(3) Å для **33 a, b**, соответственно). Такая структура является причиной спиральной хиральности. Но поскольку обе кристаллографические ячейки этих соединений centrosymmetricны, в кристалле имеется рацемическая смесь. Геликаты **33 a, b** в кристалле не только окружены растворителем, но и содержат внутри одну его молекулу (ТГФ в **33 a**,

ДМФА в **33 b**). Исходя из расстояний между фенильными кольцами ($> 6 \text{ \AA}$), можно предположить, что центральная молекула может замещаться в растворе.

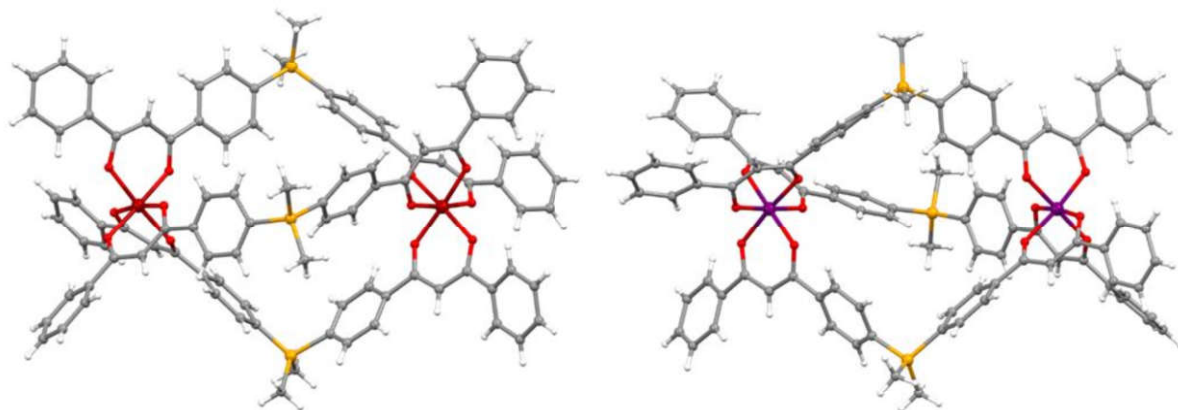


Рисунок 97. Молекулярные структуры соединений **33 a** (слева) и **33 b** (справа), представленные в виде эллипсоидов АДФ с вероятностью 50%. С (серый), Н (белый), О (красный), Si (оранжевый), Fe (темно-красный), Mn (фиолетовый)

Межатомные расстояния между ионами металлов в макроциклах и геликатах достаточно велики, так как каждый из них имеет октаэдрическое окружение, препятствующее любым межатомным взаимодействиям. Молекулярные упаковки комплексов представлены на рисунках 98-103.

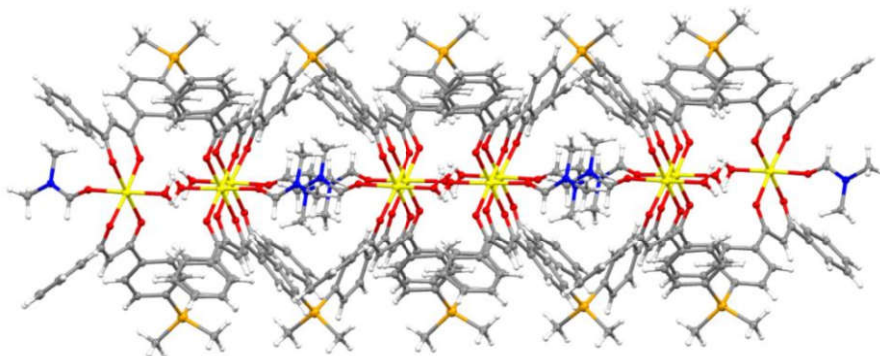


Рисунок 98. Молекулярная упаковка комплекса **32 a**

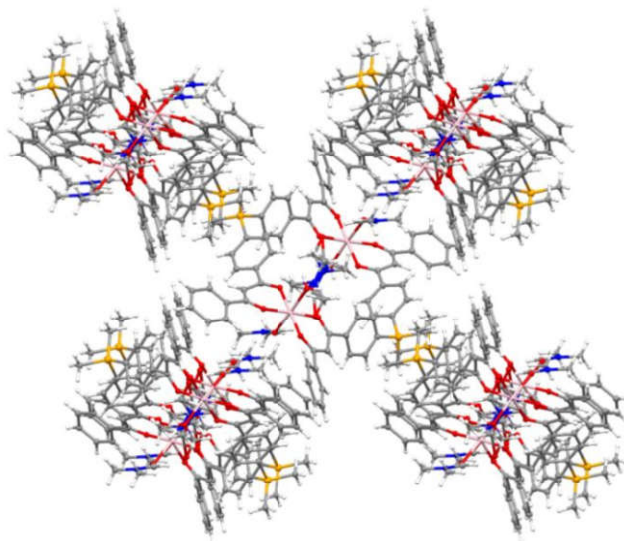


Рисунок 99. Молекулярная упаковка комплекса **32 b**

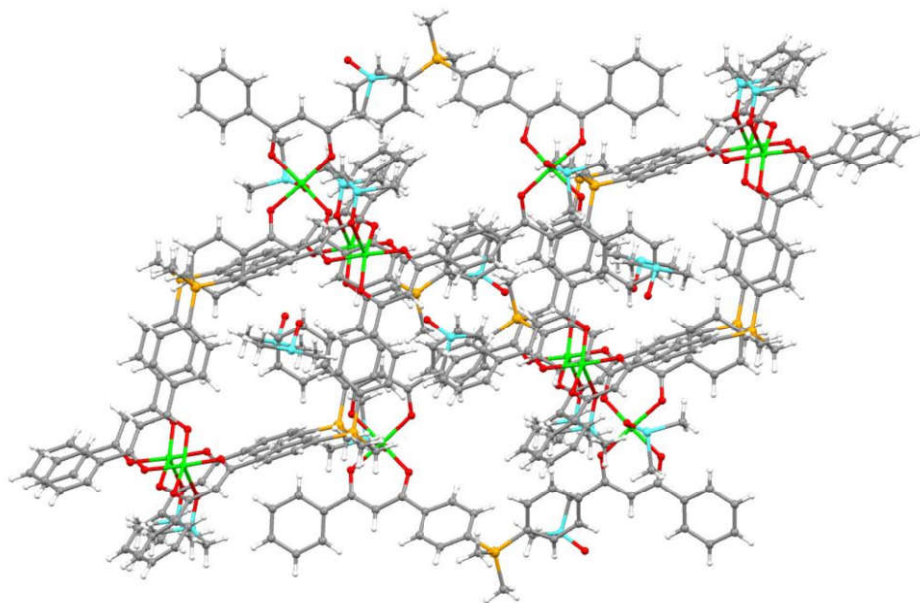


Рисунок 100. Молекулярная упаковка комплекса *32 c*

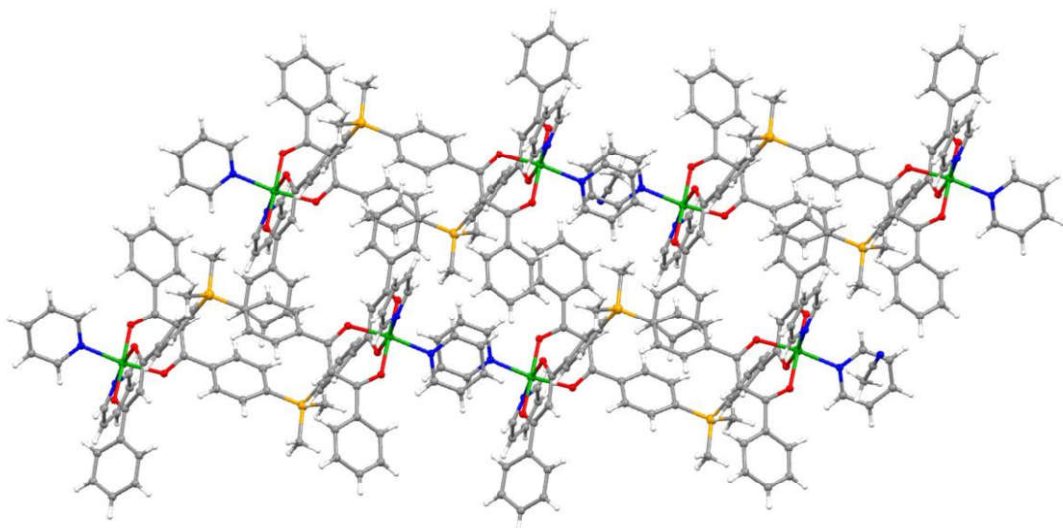


Рисунок 101. Молекулярная упаковка комплекса *32 d*

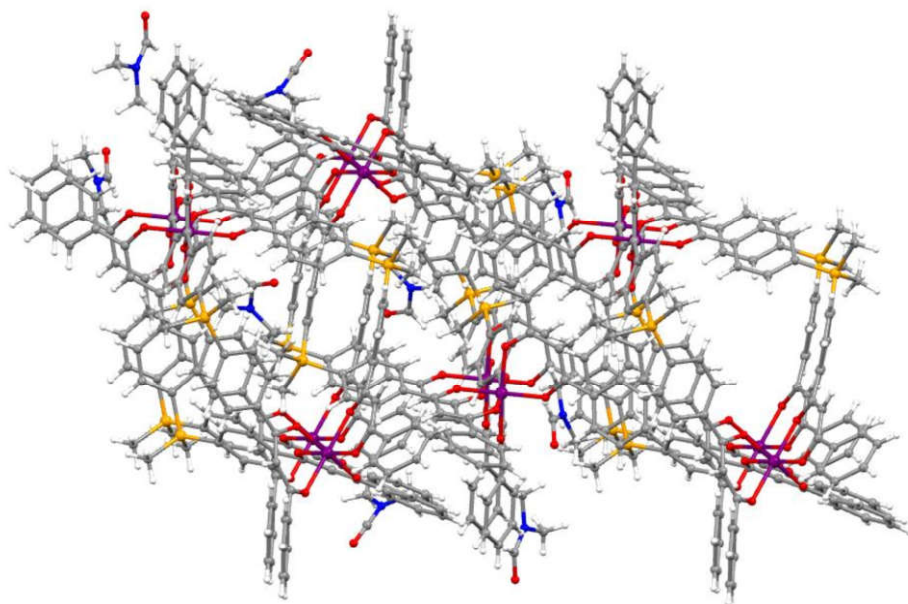


Рисунок 102. Молекулярная упаковка комплекса *33 a*

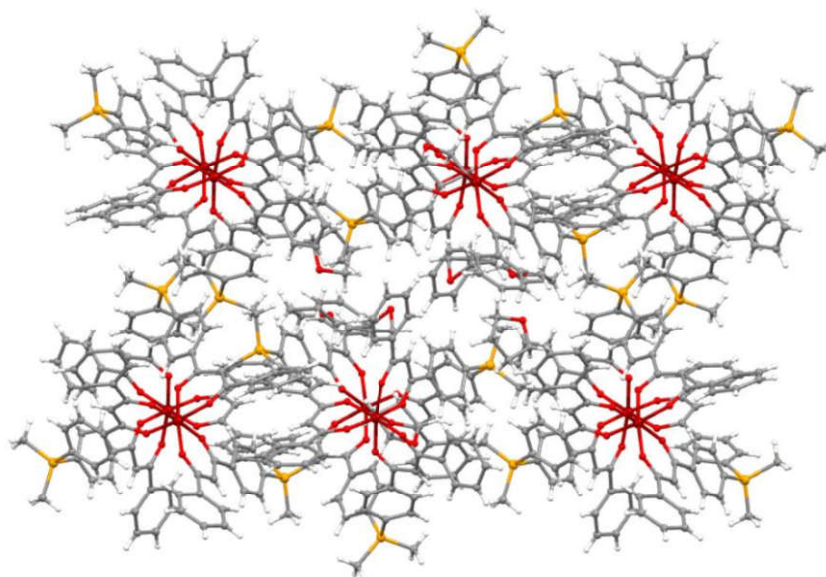


Рисунок 103. Молекулярная упаковка комплекса **33 b**

Оптические свойства полученных комплексов были изучены в растворах диметилсульфоксида и дихлорметана. Спектры поглощения соединений **13**, **32 a-d** и **33 a, b** приведены на рисунке 104.

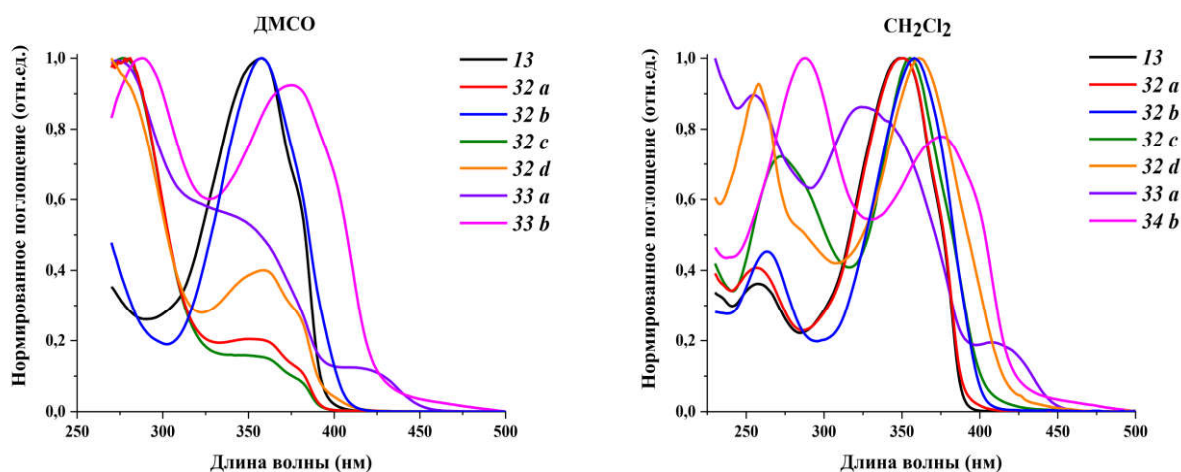


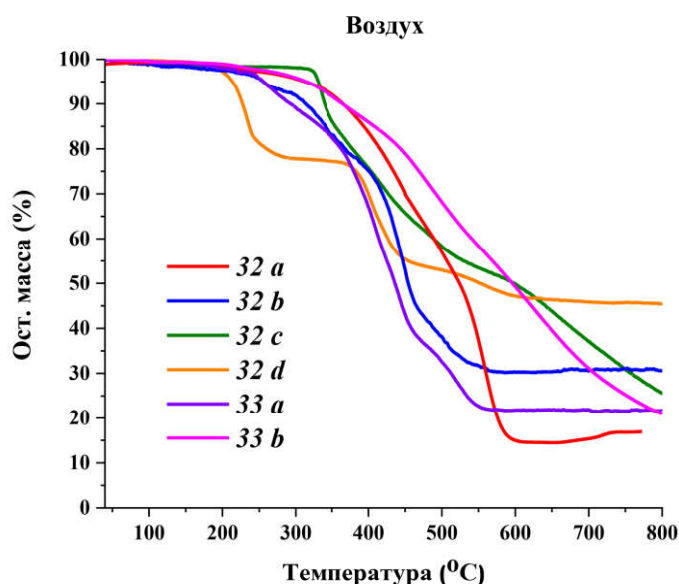
Рисунок 104. Спектры поглощения соединений **13**, **32 a-d**, **33 a, b** в ДМСО (слева) и CH_2Cl_2 (справа)

Спектры поглощения макроциклов **32 a-d** аналогичны таковым для лиганда **13** и комплексов **30 a-d**. Они так же состоят из интенсивных широких полос с максимумами в области 350–360 нм, связанных с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами лиганда. Спектры поглощения геликата **33 a** состоят из двух широких полос с максимумами при 288 и 375 нм, которые также связаны с переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ лиганда. И только в случае геликата **33 b**, наряду с полосами при 255 и 325 нм (переходы $\pi \rightarrow \pi^*$), наблюдается полоса меньшей интенсивности, соответствующая $d \rightarrow \pi$ переходу (максимум 408 нм) [363]. Максимумы поглощения соединений **13**, **32 a-d** и **33 a, b** представлены в таблице 5.

Таблица 5. Максимумы поглощения соединений *13*, *32 a-d*, *33 a, b*

Соединение	<i>13</i>	<i>32 a</i>	<i>32 b</i>	<i>32 c</i>	<i>32 d</i>	<i>33 a</i>	<i>33 b</i>
λ_{\max} (ДМСО), нм	358	281, 351	358	277, 350	270, 359	273, 345, 417	288, 375
λ_{\max} (CH ₂ Cl ₂), нм	260, 351	256, 351	263, 358	272, 355	258, 361	255, 324, 408	288, 375

Термическая устойчивость комплексов оценивалась методом термогравиметрического анализа на воздухе в интервале от комнатной температуры до 800 °С. Соответствующие кривые ТГА приведены на рисунке 105, а данные представлены в таблице 6. Потеря массы наблюдается в диапазоне 213–330 °С на воздухе для всех образцов, что позволяет заключить, что данные комплексы термически стабильнее соединений *30 a-d*. Интересно, что в случае комплекса *32 d* (Ni²⁺) потеря массы происходит ступенчато, что, по-видимому, связано с потерей комплексом пиридиновых лигандов. Как и в случае модельных соединений *30 a-d*, наиболее термически стабильным является комплекс Cu²⁺ *32 c*.

**Рисунок 105.** Кривые ТГА комплексов *32 a-d*, *33 a, b***Таблица 6.** Термические свойства комплексов *32 a-d*, *33 a, b*

Соединение	<i>32 a</i>	<i>32 b</i>	<i>32 c</i>	<i>32 d</i>	<i>33 a</i>	<i>33 b</i>
T _d ^{5%} , °С	312	256	330	213	255	313
Ост. масса, % _{масс}	17	30	22	45	22	19

Таким образом, в данном разделе были получены комплексы циклического и геликатного строения, содержащие два иона металла в молекуле. Следует отметить, что подобные соединения, описанные ранее в литературе, обладают широким потенциалом для применения в области катализа, фотохимии и могут проявлять магнитные свойства.

3.4 Макроциклические комплексы

Образование макроциклических соединений, как было показано в главе 2, – один из параллельных процессов, протекающих при синтезе линейных металлосупрамолекулярных координационных полимеров на основе телехелиевых олигомерных или полимерных субстратов. Смещение равновесие между циклическими и полимерными продуктами – сложный процесс, который может регулироваться различными параметрами для разных супрамолекулярных систем.

Целью данной части исследования было изучение влияния размера силоксанового спейсера между фрагментами дибензоилметана на строение итоговых координационных соединений по сравнению с бис-дикетоновым лигандом **13**. Для этого были получены координационные соединения **34 a-d** с ионами Zn^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} на основе олигомерных лигандов **26 a, b**, содержащих, соответственно, 5 и 12 силоксановых звеньев между дибензоилметановыми группами (рисунок 106). Реакцию проводили по методике, разработанной для получения модельного олигомерного комплекса **31**, однако, вместо метанола, ацетат металла растворяли в ДМСО.

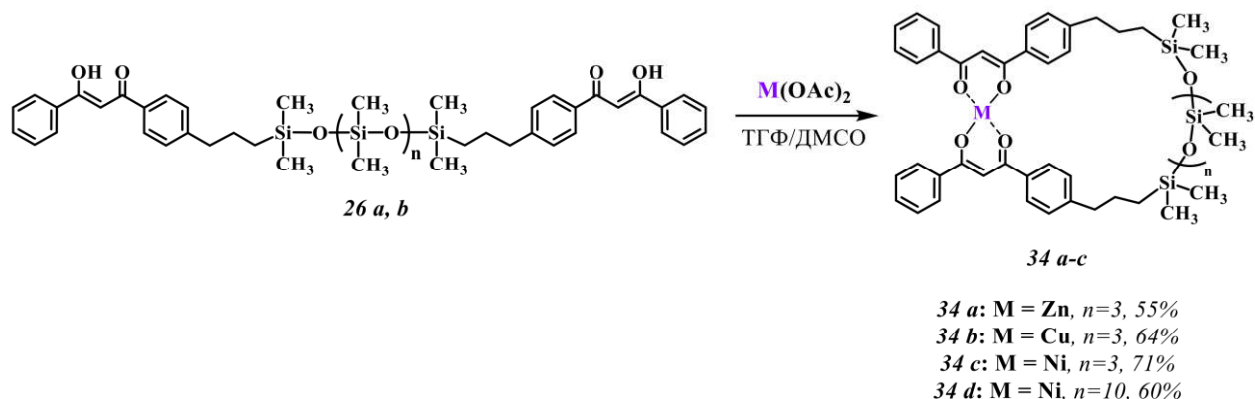


Рисунок 106. Схема синтеза макроциклических комплексов **34 a-d**

Предполагалось, что продуктами реакции будут линейные полимерные структуры, однако, при анализе продуктов методом гель-проникающей хроматографии было обнаружено увеличение времени выхода соединений по сравнению с исходными лигандами (рисунки 108, 109), что свидетельствует либо об уменьшении молекулярной массы соединения, что не могло произойти в условиях данной реакции, либо об уменьшении гидродинамического радиуса молекулы. Также наблюдалось изменение максимумов на спектрах поглощения продуктов реакции, по сравнению с исходными соединениями (рисунок 107). Исходя из этого, было предположено, что наиболее вероятными продуктами реакции комплексообразования являются макроциклические структуры, которые чаще всего образуются в качестве побочных соединений при синтезе полимерных структур.

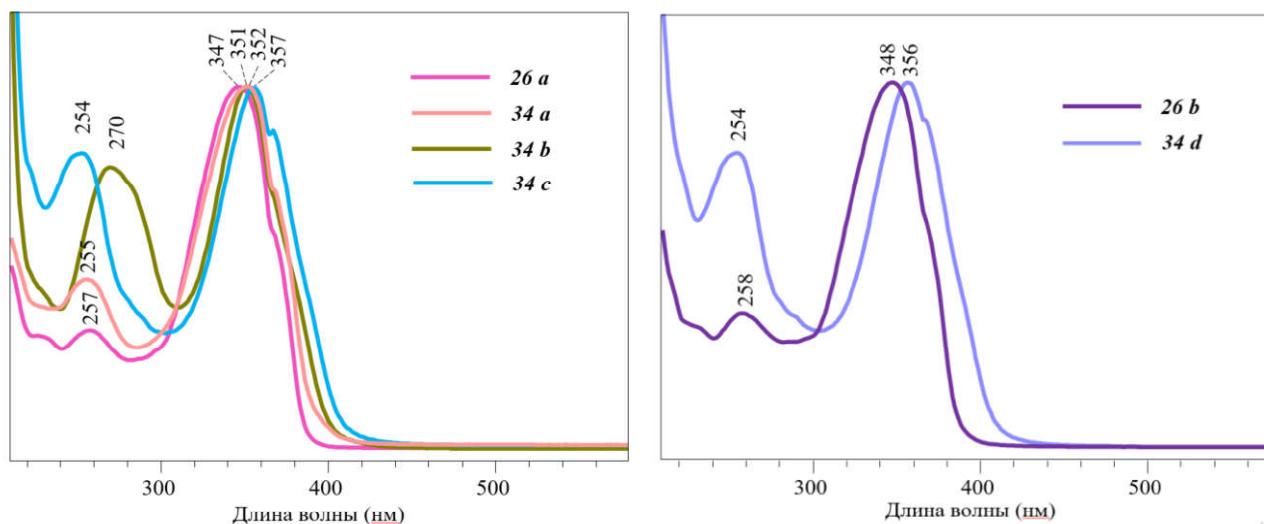


Рисунок 107. Спектры поглощения соединений **26 a**, **34 a-c** (слева) и олигомеров **26 b**, **34 d** (справа)

Кривые ГПХ соединений **26 a** и **34 a, b** приведены на рисунке 108. Стоит отметить, что по характеру кривых соединений **34 a, b** и наличию пиков при меньших временах выхода нельзя однозначно заключить, что продукт имеет примесь исходного соединения, поскольку на равновесную природу соединения мог повлиять носитель хроматографической колонки.

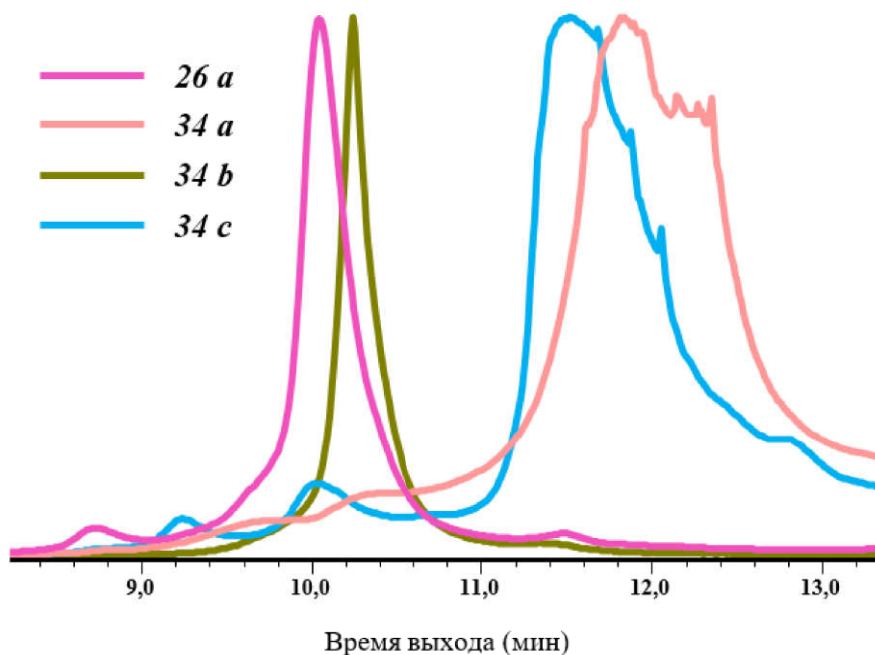


Рисунок 108. Кривые ГПХ соединений **26 a**, **34 a, b**, полученные в тетрагидрофуране с использованием колонки Phenogel 500 Å

Кривая ГПХ комплекса **34 c** также имеет большее время выхода, чем исходный лиганд **26 b**, и более широкое молекулярно-массовое распределение (рисунок 109).

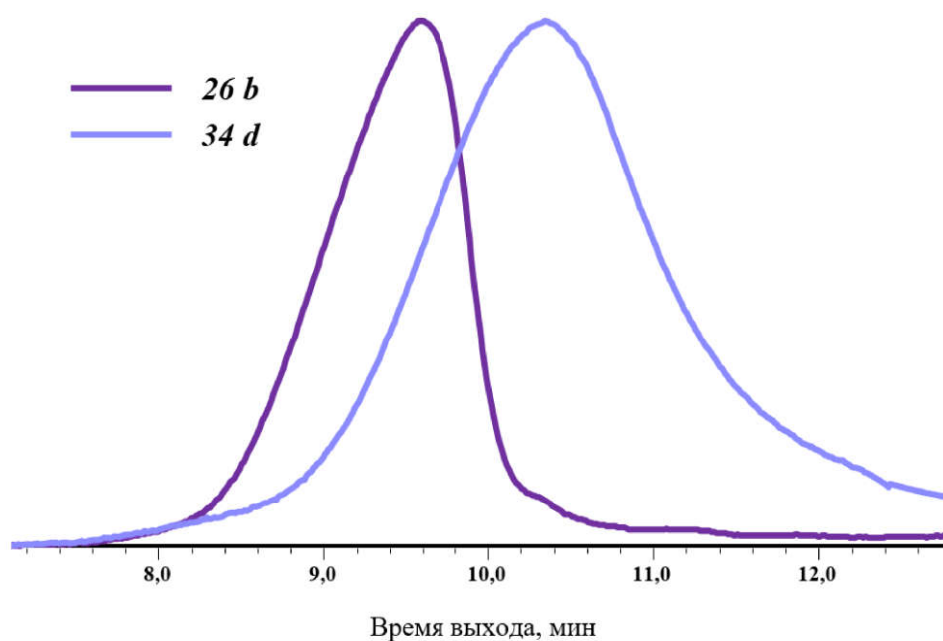


Рисунок 109. Кривые ГПХ олигомеров **26 b** и **34 d**, полученные в тетрагидрофуране с использованием колонки Phenogel 1000 Å

Для подтверждения макроциклического строения комплексов был проведен масс-спектрометрический анализ методом МАЛДИ. Теоретические и экспериментальные молекулярные массы полученных макроциклов составили соответственно 948.80 и 948.15 для **34 a** (на рисунке приведен масс-спектр молекулярного иона $[M+Ag]^+$), 947.97 и 947.31 для **34 b**, 941.27 и 941.20 для **34 c** (рисунок 110, рисунок 111, слева). Стоит отметить, что отсутствие в масс-спектрах пиков с высокими молекулярными массами свидетельствует о том, что образования полимерных структур не происходит, и полученные комплексы являются основными продуктами реакции. Таким образом, было установлено, что при получении координационных соединений на основе бис-дикетона, содержащего спейсер из 5 силоксановых звеньев, образуются макроциклические соединения.

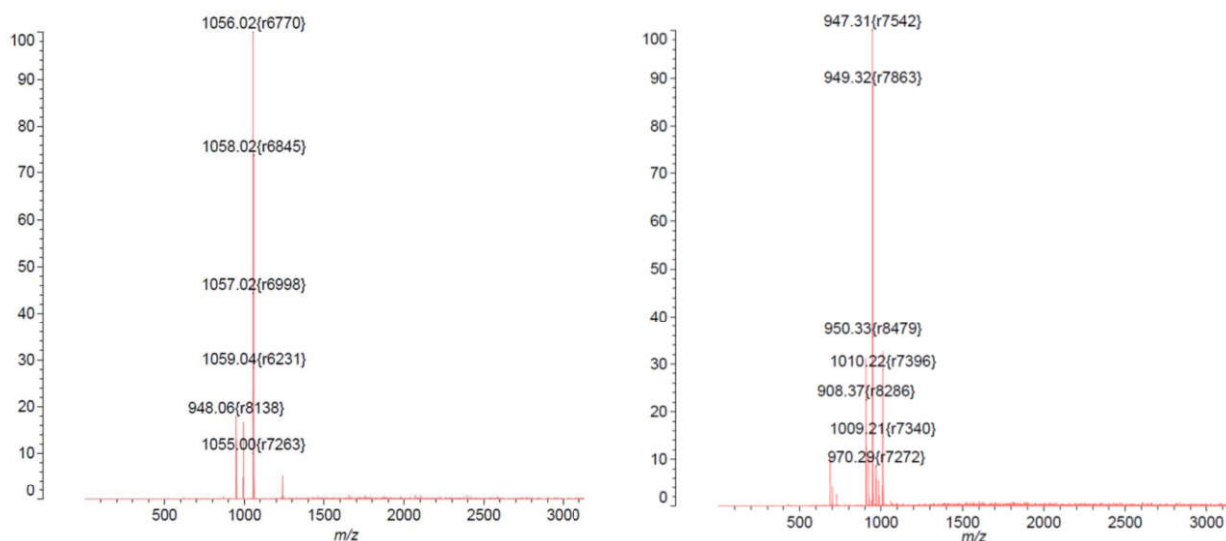


Рисунок 110. Масс-спектры (МАЛДИ) соединений **34 a** (слева) и **34 b** (справа)

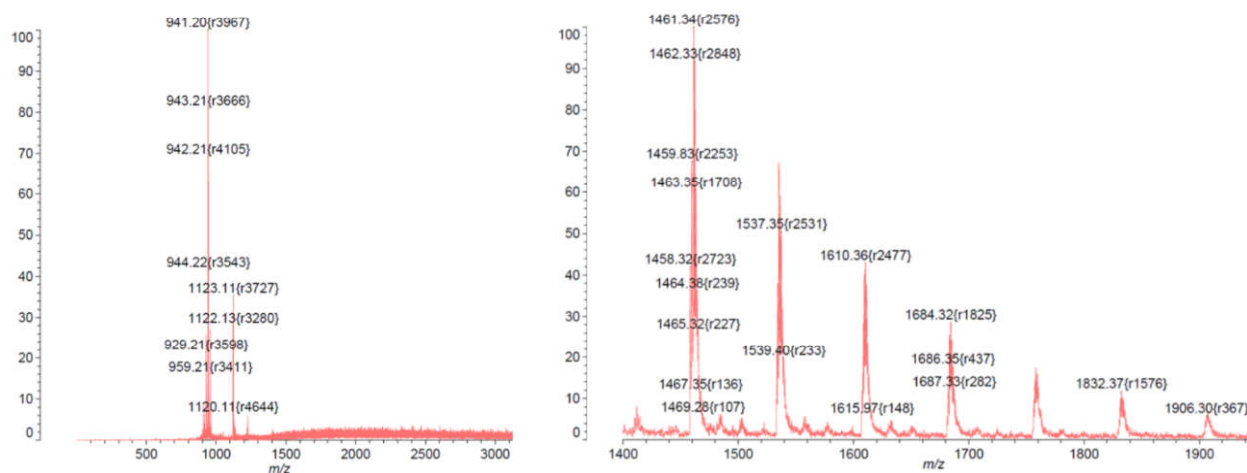


Рисунок 111. Масс-спектры (МАЛДИ) соединений **34 c** (слева) и **34 d** (справа)

В случае комплекса на основе **34 d**, полученного на основе олигомерного лиганда **26 b**, масс-спектр имеет другой характер (рисунок 111, справа). Расчетная молекулярная масса для макроцикла **34 d** составляет 1461.19, однако, в масс-спектре, помимо сигнала от молекулярного иона с массой 1461.34, видно молекулярно-массовое распределение, соответствующее молекулярным ионам, содержащим от 12 до 18 звеньев, отличающимся друг от друга на одно силоксановое звено. Такой характер спектра объясняется тем, что лиганд **26 b**, полученный методом катионной полимеризации, имеет индекс полидисперсности больше единицы, и комплексы образуются с лигандами всех молекулярных масс.

Таким образом, в данном разделе было показано, что увеличение кремнийорганического спейсера между фрагментами дибензоилметана в лиганде приводит к образованию макроциклических продуктов, содержащих один ион металла, в отличие от циклических (**32 a-d**) и геликатных (**33 a, b**) комплексов, полученных на основе лиганда, содержащего спейсер $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$. Изучение равновесных превращений данных соединений – предмет дальнейшего изучения. Отработка подходов к синтезу кремнийорганических макроциклов может открыть возможность для получения супрамолекулярных силоксановых систем на их основе.

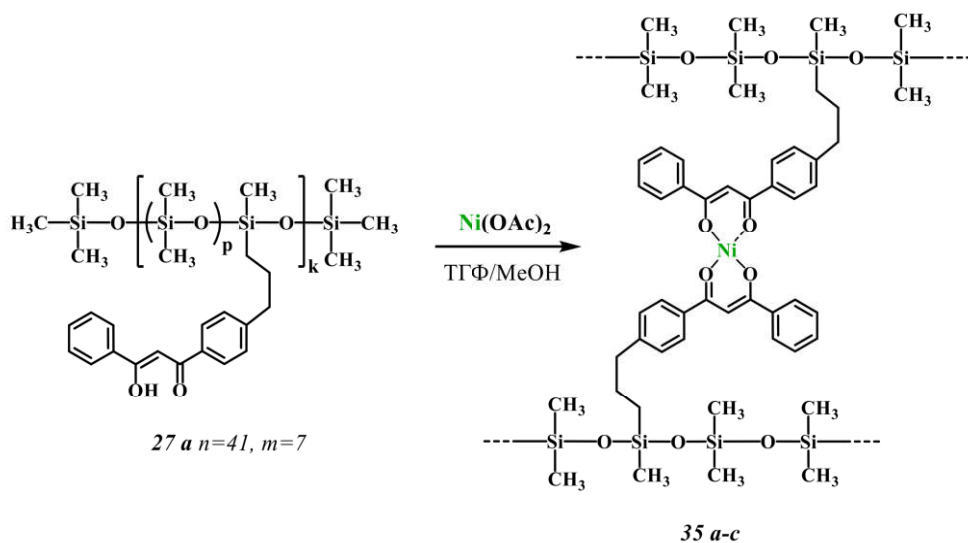
3.5 Металлосупрамолекулярные координационно-сшитые полисилоксаны

3.5.1 Полисилоксаны, сшитые ацетатом никеля

Получение координационно-сшитых полимеров – новое направление в химии высокомолекулярных соединений, и на данный момент системы на основе полисилоксанов, содержащих β -дикетонаты металлов, не были исследованы, поэтому нами была разработана методика синтеза таких систем и изучены их строение и свойства.

Первые объекты в рамках данной части исследования были сшиты ионами Ni^{2+} . Для изучения влияния количества сшивающего агента на свойства итоговых материалов, были получены образцы, содержащие различные количества ионов металлов. Реакция проводилась

по методике, аналогичной синтезу олигомера **31** (рисунок 112): исходный полимер **27 a**, содержащий распределенные по цепи фрагменты дибензоилметана, растворяли в тетрагидрофуране, а ацетат никеля – в метаноле. После объединения растворов за несколько секунд образовывался гель, который выливали на тефлоновую подложку. После удаления растворителя образовывалась пленка координационно-сшитого полимера. Так были получены образцы, представляющие собой тонкие прозрачные пленки желто-зеленого цвета, содержащие стехиометрическое количество (**35 a**), двукратный (**35 b**) и трехкратный (**35 c**) избыток ионов никеля (рисунок 113).



35 a: мол.соотношение лиганда в соед. **27 a** к $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ - 1 : 0.5

35 b: мол.соотношение лиганда в соед. **27 a** к $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ - 1 : 1

35 c: мол.соотношение лиганда в соед. **27 a** к $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ - 1 : 1.5

Рисунок 112. Получение координационно-сшитых полимеров **35 a-c**

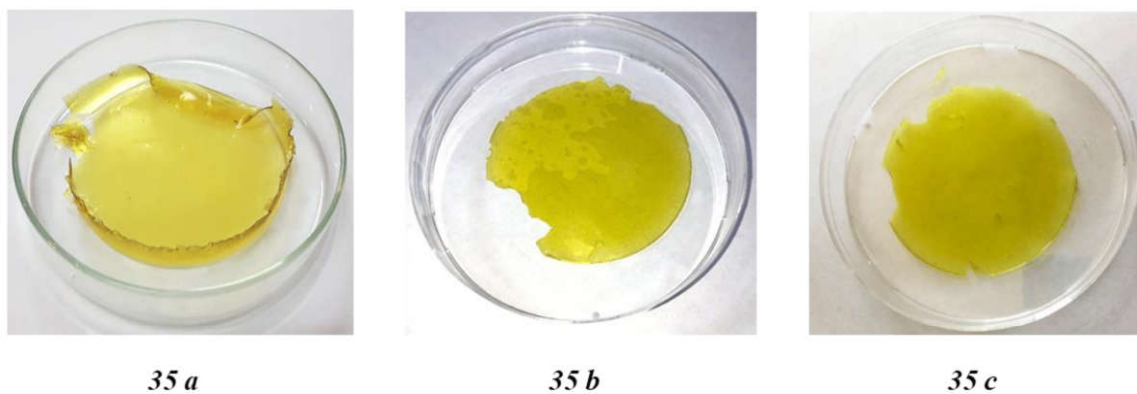


Рисунок 113. Фотографии пленок, полученных на основе полимеров **35 a-c**

ИК-спектры сшитых полимеров **35 a-c** сходны, колебания связей C-H наблюдаются при $2905\text{--}2964\text{ см}^{-1}$, полосы при $1011\text{--}1085\text{ см}^{-1}$ и 788 см^{-1} относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям связей Si-O-Si соответственно. После координации карбонильной группы ионом никеля, полосы, отнесенные к колебаниям C=O в β -дикетонной группе, смещаются с 1607 до 1593 см^{-1} .

Кинетику образования геля при взаимодействии полимера **27 a** с ацетатом никеля изучали путем измерения вязкости растворов, полученных при использовании различного количества сшивающего агента – ионов Ni^{2+} (рисунок 114). Для этого к раствору полимера **27 a** в тетрагидрофуране добавляли растворы $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ в метаноле в соотношениях от 5 до 300% от стехиометрически необходимого количества, а затем измеряли вязкость полученных растворов на реометре при постоянном напряжении сдвига 1 Па.

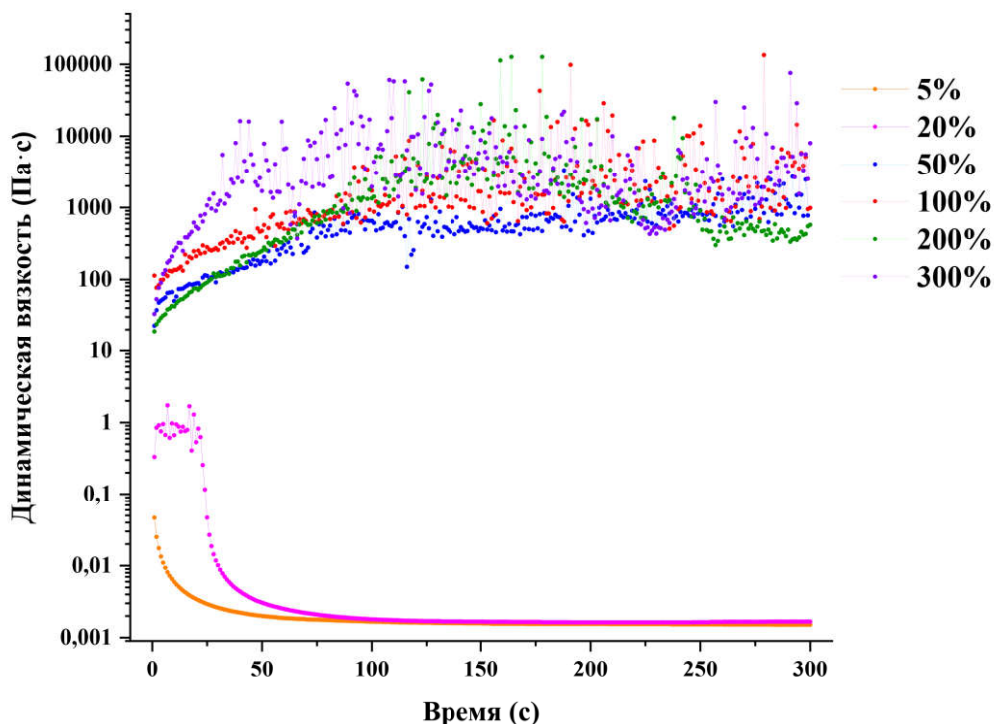


Рисунок 114. Изменение динамической вязкости во времени при добавлении $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ к раствору **27 a** в режиме постоянного напряжения сдвига

Как видно из рисунка 114, при добавлении 5 и 20% от стехиометрического количества ацетата никеля, вязкость постепенно уменьшается примерно на 2 порядка и через 100 секунд достигает постоянного значения. Наблюдаемое снижение вязкости может быть связано с невозможностью формирования сетчатой структуры из-за малого количества сшивающего агента и ее разрушения под действием приложенного напряжения. При добавлении $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ в количестве 50 % от стехиометрического и более, вязкость моментально возрастает и через 60–100 секунд стационарное течение становится невозможным из-за образования геля и последующего его разрушения механическим полем.

Из-за отсутствия течения у образующихся гелей и невозможности определения их реологических характеристик в режиме постоянного напряжения сдвига, реологические свойства определяли в режиме синусоидальных колебаний при частоте 1 Гц. Результаты испытаний (модуль накопления (G'), модуль потерь (G'') и комплексная динамическая вязкость [η^*]) представлены на рисунке 115. Как видно из кривых, увеличение количества сшивающего

агента приводит к увеличению G' , G'' и $[\eta^*]$. Кроме того, модуль накопления превышает модуль потерь, что указывает на наличие пространственной сетки в полимере. В образце, содержащем 5% сшивающего агента, образования геля не происходило, и композиция оставалась жидкой, поскольку модуль потерь превышал модуль накопления.

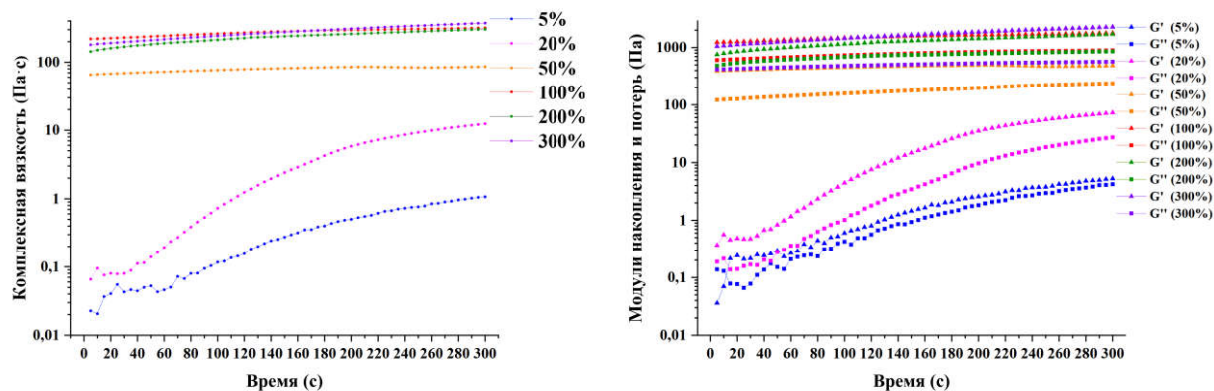


Рисунок 115. Изменение комплексной вязкости во времени при добавлении $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ к раствору **27 a** в осцилляционном режиме

Для более детального изучения свойств синтезированных образцов, был получен модельный полимер в виде полисилоксанового сшитого аналога **38**, не содержащего координационных узлов (рисунок 116). На первой стадии путем катионной полимеризации октаметилциклотетрасилоксана **17** с раскрытием цикла, с использованием 1,3-дивинилтетраметилдисилоксана **36** в качестве терминирующего агента, был синтезирован олигодиметилсилоксан с концевыми винильными группами **37** в качестве сшивающего агента приблизительно той же длины, что и фрагмент β -дикетоната никеля в полимерах **35 a–c**. Олигомер **37** был получен в виде бесцветного масла со следующими молекулярно-массовыми характеристиками: $M_n=1200$, $M_w=1700$, $\text{PDI}=1.4$. Далее, путем реакции гидросилилирования между **37** и **22 a** в присутствии катализатора Карстеда, был получен сшитый полимер **38** в виде бесцветной пленки (рисунок 117). Исчезновение сигналов, соответствующих колебаниям Si–H и винильных групп в ИК-спектре полимера **38**, подтверждает полноту протекания реакции.

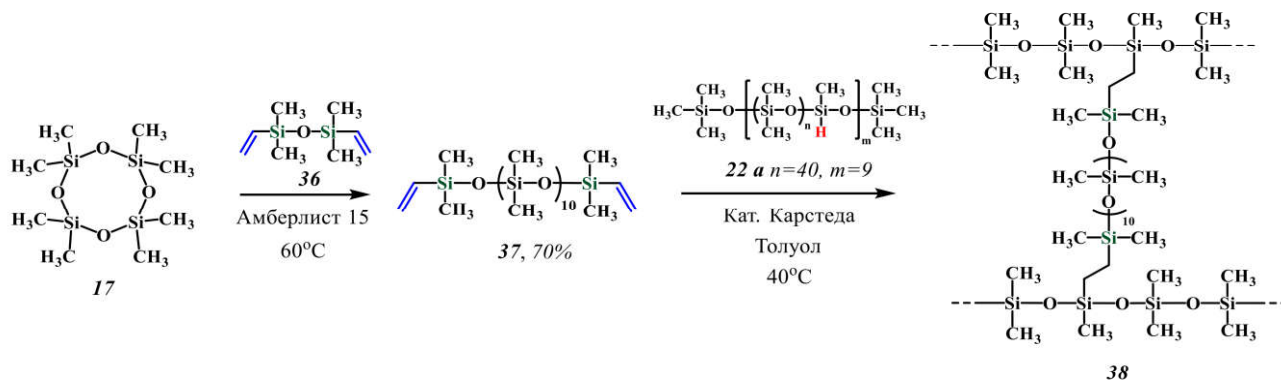


Рисунок 116. Синтез модельного сшитого полимера **38**



38

Рисунок 117. Фотография пленки, полученной на основе полимера **38**

Полимеры **35 a, b** полностью растворимы в таких органических растворителях, как тетрагидрофуран и толуол. Возможно, на растворимость данных материалов влияет лабильность координационных узлов, поскольку модельный полимер **38** не обладает данными свойствами. Растворение полимера **35 b** в тетрагидрофуране и последующее упаривание растворителя приводит к образованию пленки, аналогичной исходной (рисунок 118).



Рисунок 118. Эксперимент с растворением и повторным получением пленки полимера **35 b**

Анализ раствора полимера **35 b** в толуоле методом динамического светорассеяния показывает, что он представляет собой наногель, состоящий из частиц со средним диаметром около 200 нм и небольшой фракции частиц со средним диаметром около 15 нм (рисунок 119), что согласуется с данными, полученными для модельного комплекса **31**.

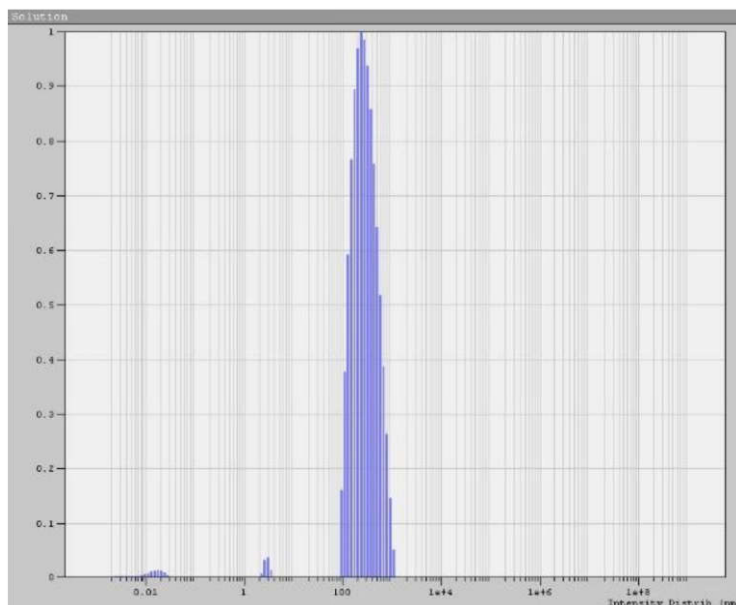


Рисунок 119. Распределение по гидродинамическому радиусу полимера **35 b** в толуоле

Морфологию полученных полимеров изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). На рисунке 120 представлены СЭМ-микрофотографии пленок при различном увеличении. Микроструктура всех образцов очень похожа, и при большом увеличении на поверхности видны складки, по-видимому, связанные с нанесением металлического покрытия на образцы перед анализом [364; 365]. В отличие от микрофотографий, полученных методом СЭМ, на ТЭМ-микрофотографиях поверхность образцов однородна (рисунок 121). При детальном изучении темнопольной ТЭМ-микрофотографии полимера **35 b** было обнаружено, что образец содержит равномерно распределенные включения размером 2–4 нм. На рисунке 122 приведено изображение поверхности полимера **35 b**, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии. По данным АСМ, складки, наблюдаемые на поверхности, имеют амплитуду около 4 нм.

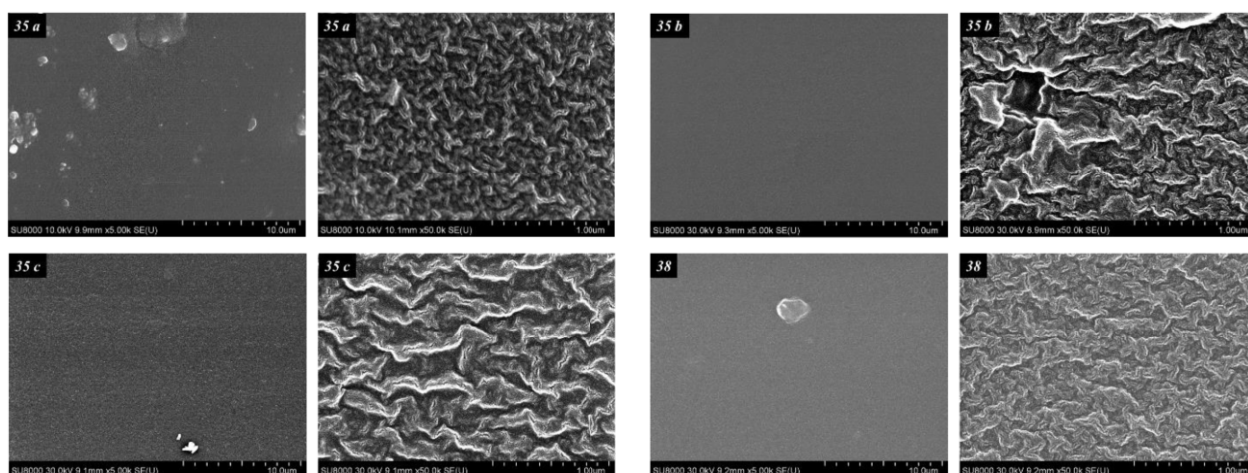


Рисунок 120. Микрофотографии полимеров **35 a-c**, **38**, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии

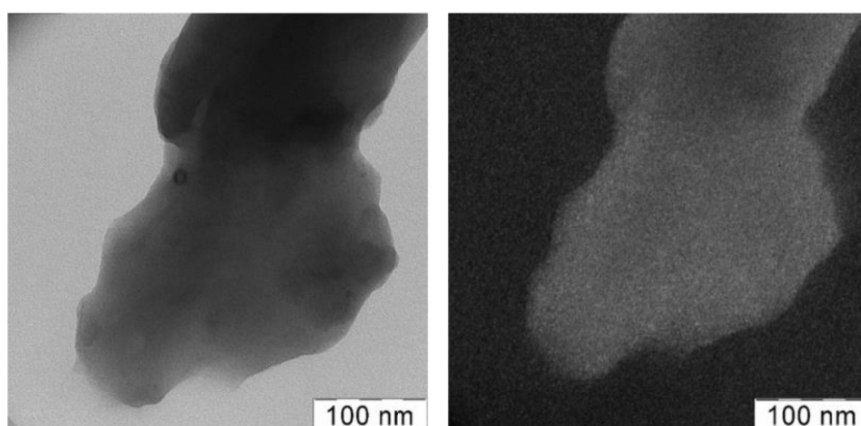


Рисунок 121. Микрофотографии полимера **35 a**, полученные с помощью трансмиссионной электронной микроскопии в светлом поле (слева) и в темном поле (справа)

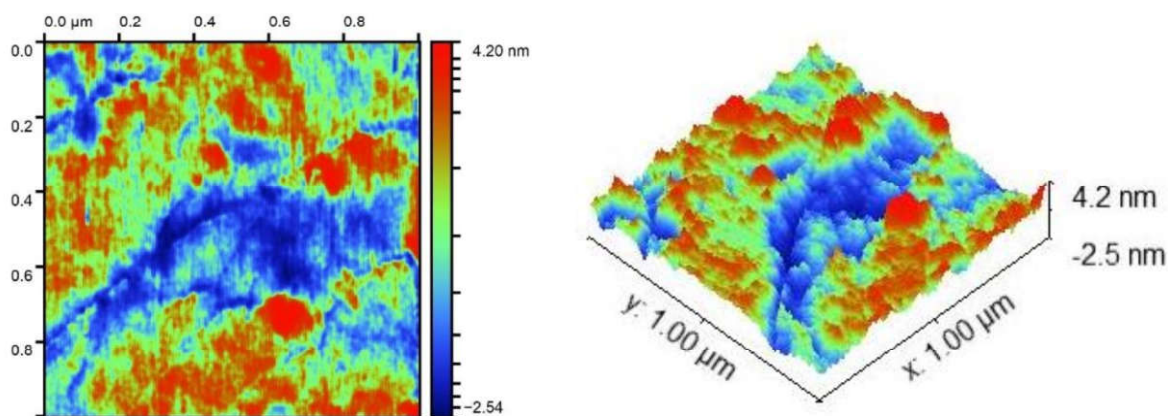


Рисунок 122. Изображения поверхности полимера **35 a**, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии

Для изучения фазового разделения в исследуемых полимерах был использован метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР). Экспериментальный профиль рассеяния полимера **35 b** представлен на рисунке 123. Картина МРР характеризуется двумя пиками Брэгга: слабо выраженным максимумом при $s = 1.5 \text{ nm}^{-1}$ и широким пиком при $s = 8.4 \text{ nm}^{-1}$. Резкий подъем интенсивности рассеивания 1 при очень малых углах (центральное рассеяние) указывает на высокую полидисперсность и образование крупных структурных неоднородностей в образце, в то время как характерные пики Брэгга соответствуют некоторому упорядочению.

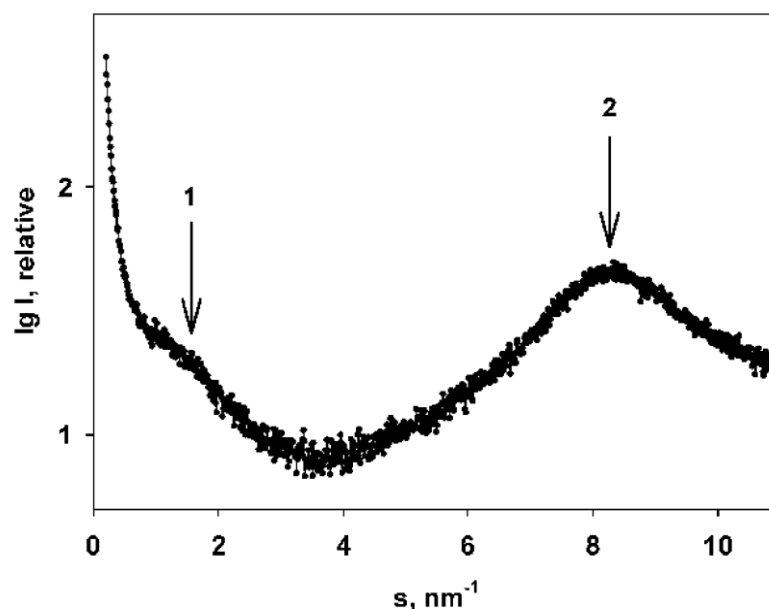


Рисунок 123. Экспериментальный профиль рассеяния полимера **35 b**. Стрелками отмечены 1 и 2 пики Брэгга на кривой рассеяния

Характеристики упорядоченных областей в образце **35 b** были рассчитаны по брэгговским пикам на картинах рассеяния путем аппроксимации гауссовых профилей к интерактивно выбранным пикам с помощью программы PEAK [366; 367]. Полученные данные представлены в таблице 7. В образце присутствуют два разных характеристических размера \bar{d} :

4.2 нм и 0.8 нм с размерами областей упорядочения L 20 нм и 10 нм, соответственно. Вероятно, 4.2 нм — это расстояние между параллельно расположенными силоксановыми цепями, а значение 0.8 нм характеризует упаковку расположенных между ними фрагментов β -дикетоната никеля.

Таблица 7. Структурные характеристики образца **35 b**

Пики Брэгга	s_{\max} , нм ⁻¹ (± 0.1 нм ⁻¹)	\bar{d} , нм (± 0.1 нм)	L , нм (± 3.0 нм)	Δ/\bar{d} (± 0.01)
1	1.5	4.2	20	0.14
2	8.4	0.8	10	0.11

Информация, полученная в результате исследования широкоугольного рентгеновского рассеяния (ШРР), коррелирует с результатами МРР. На кривой рассеяния рентгеновских лучей (рисунок 124) наблюдаются два широких максимума ($d = 1.87$ и 0.75 нм). Первый должен соответствовать очень слабому пику Брэгга на кривой МРР в области $3.0\text{--}3.5$ нм⁻¹, однако этот пик трудноразличим из-за его расположения на крутом склоне профиля рассеяния (рисунок 123), в то время как второй максимум ШРР определенно соответствует пику Брэгга 2. Первый максимум малоуглового рассеяния при $s = 1.5$ нм (1) находится вне экспериментальной области ШРР. На рисунке 125 приведена экспериментальная электронограмма полимера **35 b**, полученная с помощью электронной дифракции, на которой видны два широких максимума ($d \sim 2.4$ и 1.5 Å).

Обобщая информацию, полученную из рентгеноструктурного анализа, можно заключить, что большинство максимумов соответствует упаковке силоксановых цепей. В то же время, максимумы с $d = 7.5$ могут быть следствием сшивки силоксановых цепей координационными связями с Ni²⁺.

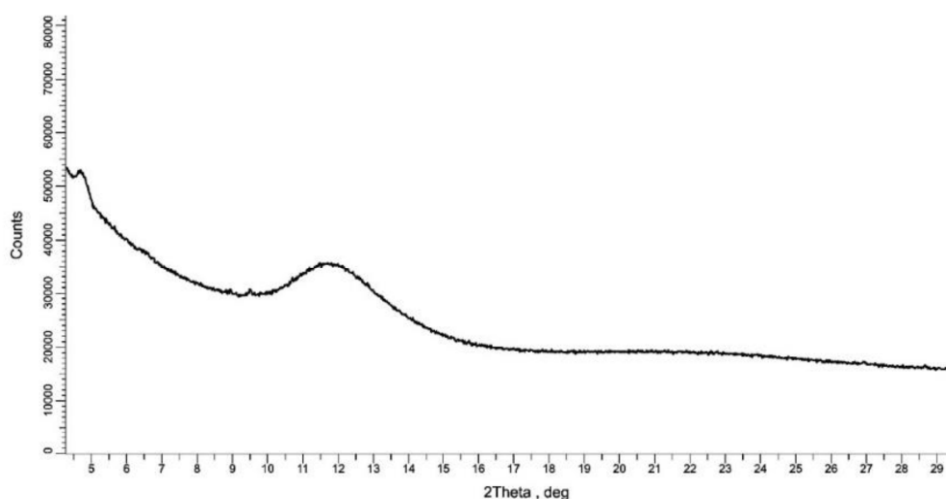


Рисунок 124. Экспериментальная кривая широкоугольного рассеяния полимера **35 b**

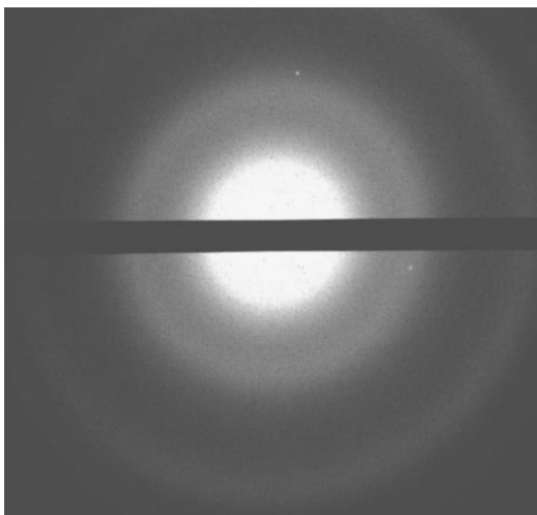


Рисунок 125. Экспериментальная электронограмма полимера **35 b**

Все образцы обладают гидрофобными свойствами (рисунок 126). Координационно-сшитые полимеры **35 a-c** имеют несколько меньшие краевые углы смачивания водой (99° для **35 a**, 98° для **35 b** и 102° для **35 c**), чем полностью полисилоксановый сшитый полимер **38** (112°). Меньшая гидрофобность полимеров **35 a-c**, по сравнению с полимером **38**, несмотря на схожую морфологию, по-видимому, связана с гидрофильным вкладом полярных фрагментов β -дикетоната никеля.

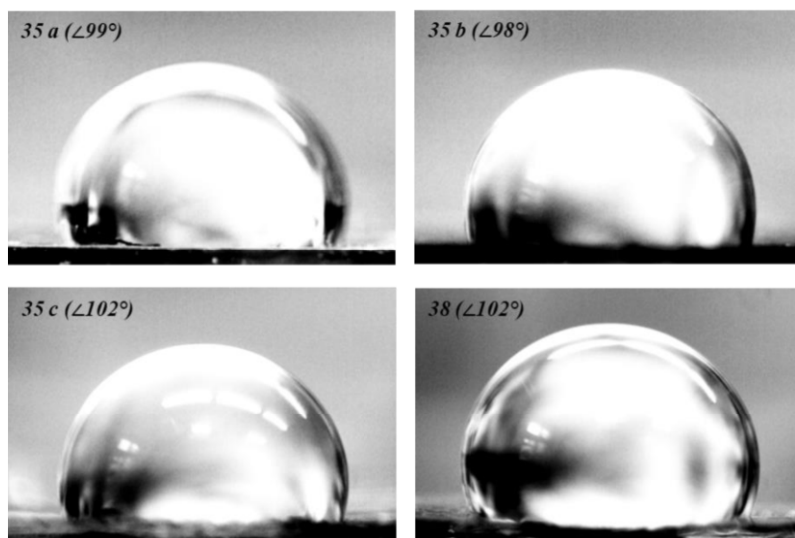


Рисунок 126. Форма капель воды на поверхности пленок полимеров **35 a-c** и **38**

Механические свойства полученных материалов были исследованы путем одноосного растяжения. На рисунке 128 представлены кривые напряжение-деформация, а в таблице 8 – результаты испытаний. По характеру кривых можно заключить, что увеличение содержания ионов Ni^{2+} в образце приводит к увеличению значения модуля Юнга и повышению деформационно-прочностных характеристик. Полимер **35 a**, содержащий стехиометрическое количество ионов Ni^{2+} , демонстрирует небольшой предел прочности (0.04 МПа) и малую деформацию при разрыве (55%). Полимер **35 b**, содержащий двукратный избыток ионов Ni^{2+} ,

имеет более высокое значение модуля Юнга (0.35 МПа), предел прочности (0.09 МПа) и деформацию при разрыве (135 %). Последующее увеличение количества ионов никеля в образце (полимер **35 c**) приводит к росту модуля Юнга (2.1 МПа) и предела прочности (0.66 МПа), а также снижению деформации при разрыве (42%). Модельный полимер **38**, не содержащий β -дикетонаты никеля, имеет меньшие значения модуля Юнга (0.34 МПа) и предела прочности (0.15 МПа) по сравнению с полимером **35 c**, при сходном проценте деформации.

Таким образом, исходя из механических свойств образцов, можно заключить, что включение фрагментов β -дикетоната никеля в состав полисилоксанов усиливает межмолекулярное взаимодействие, возможно, за счет агрегации комплексов, которая наблюдалась в растворах полимеров **31** и **35 b**. При увеличении количества ионов Ni^{2+} , деформационно-прочностные свойства координационных полимеров превышают характеристики модельного сшитого полимера, однако все еще остаются невысокими.

Как было показано в литературном обзоре, одним из подходов, используемым для настройки свойств полимеров, в частности, координационных, является получение дважды-сшитых полимерных систем. Данный подход заключается в синтезе полимеров, сшивание которых происходит по нескольким типам взаимодействий, вносящих различный вклад в свойства итоговых систем. Для улучшения механических свойств исследуемых полимеров, нами был синтезирован дважды сшитый полисилоксан **42** по следующей методике: гидридсодержащий полисилоксан **22 a** был введен в реакцию гидросилилирования с дибензоилметаном **8** в количестве, необходимом для гидросилилирования 50% Si-H групп полимера. Протекание реакции контролировали с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии, и, после исчезновения сигналов от соединения **8** в спектре реакционной массы, в реакцию был введен дивинил-терминированный телухелиевый олигомер **40** (в количестве, необходимом для гидросилилирования остальных 50% Si-H групп). Затем, после недолгого перемешивания, реакционная масса была вылита на тефлоновую подложку для образования пленки полимера **41**. После испарения растворителя пленку подвергли набуханию в ТГФ, содержащем раствор $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ в метаноле, для комплексообразования ионов Ni^{2+} с фрагментами дибензоилметана. Таким образом был получен вулканизированный полимер **42**, содержащий помимо ковалентных сшивков, узлы дибензоилметаната никеля (рисунок 127).

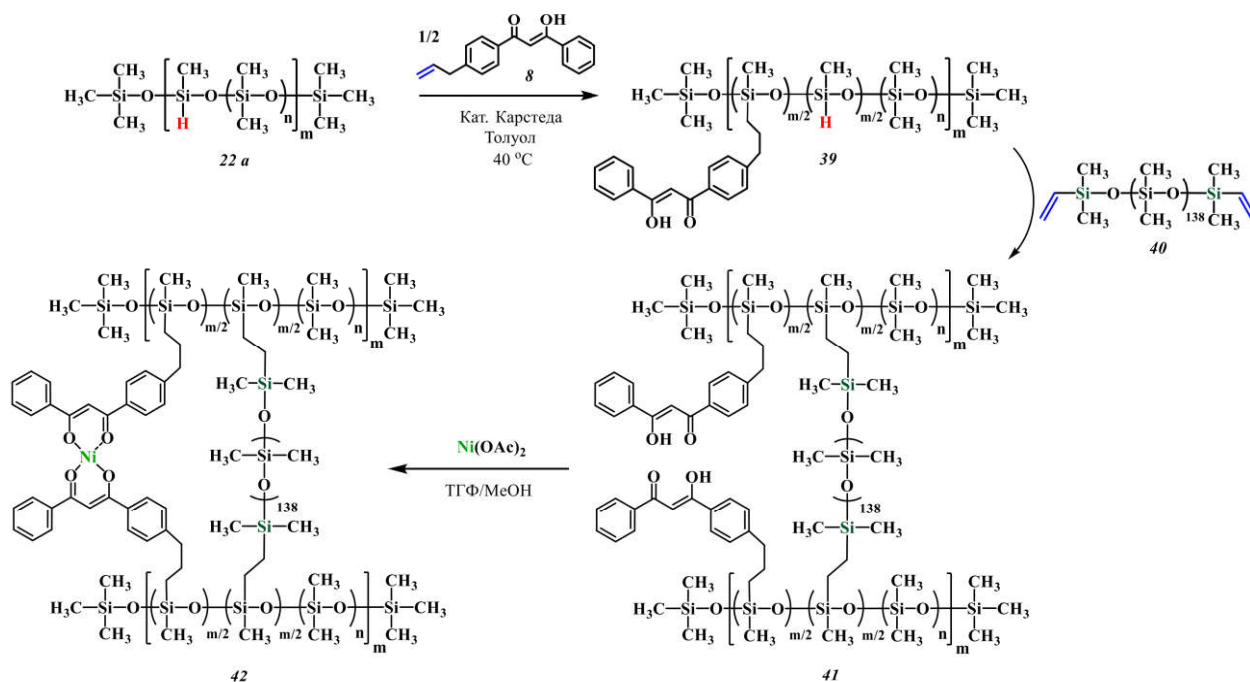


Рисунок 127. Синтез дважды-сшитого полисилоксана **42**

После получения пленки полимера **42**, были исследованы его механические свойства. Предел прочности и модуль Юнга данного образца занимают промежуточное значение между характеристиками полимеров **35a** и **38**, сшитых только координационными или только ковалентными взаимодействиями соответственно. Процент деформации составил более 300%, что может быть связано с длиной силоксанового олигомера, использованного для вулканизации. Таким образом, применение подхода двойного сшивания не оказало значительного влияния на модуль упругости, однако, позволило увеличить деформацию и предел прочности по сравнению как с модельным, так и с координационным полимером.

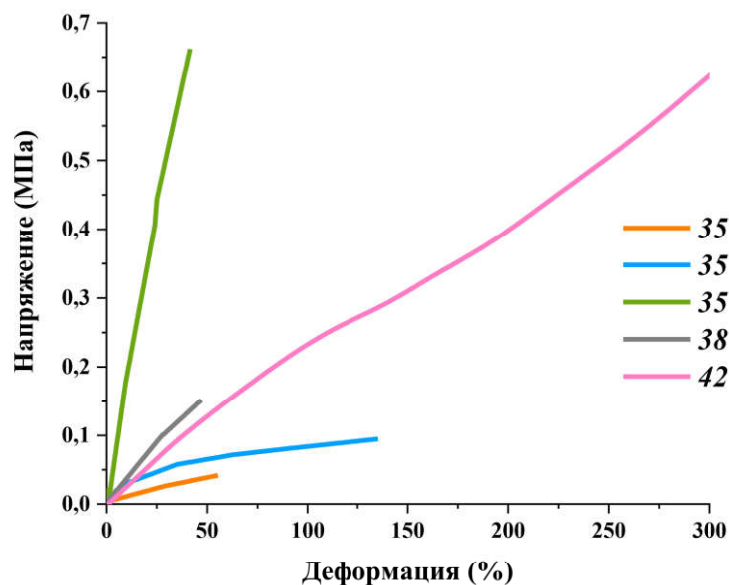


Рисунок 128. Кривые напряжение-деформация полимеров **35a-c**, **38**, **42**

Таблица 8. Механические свойства полимеров *35 a-c*, *38*, *42*

Полимер	σ_p , МПа	ε_p , %	E, МПа
<i>35 a</i>	0.04	55	0.08
<i>35 b</i>	0.09	135	0.35
<i>35 c</i>	0.66	42	2.10
<i>38</i>	0.15	47	0.34
<i>42</i>	0.65	309	0.27

Для полимера *35 b* был проведен динамический механический анализ. Как видно из рисунка 129, в интервале температур 20–50 °С модуль упругости G' практически не зависит от температуры. При нагревании выше 50 °С значение модуля упругости снижается до тех пор, пока при температуре 90 °С не происходит кроссовер модулей, идентифицирующий переход образца в вязкотекучее состояние ($G' < G''$), что говорит о его термоэластопластичных свойствах. Схожее поведение наблюдалось в полисилоксанах, сшитых координационными связями Al-COOH [293].

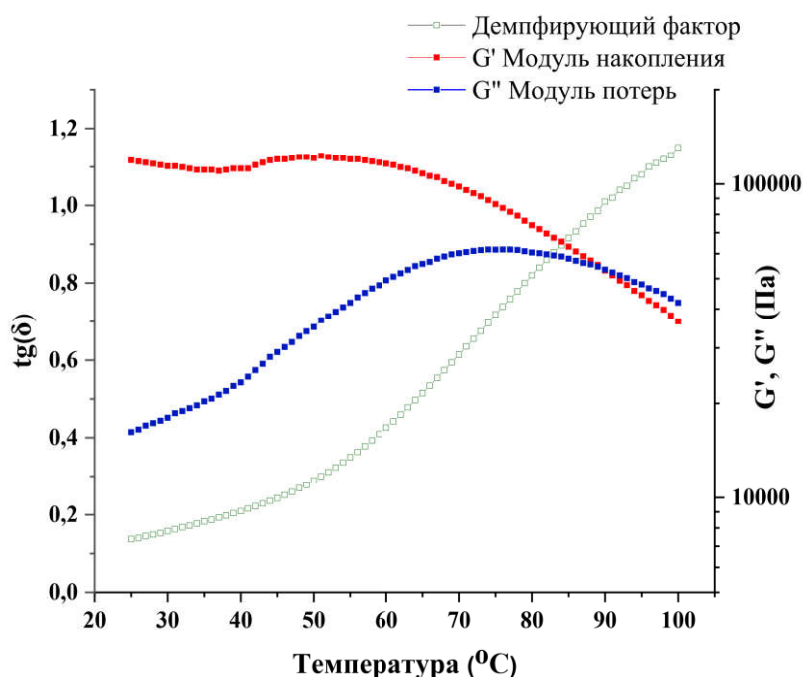


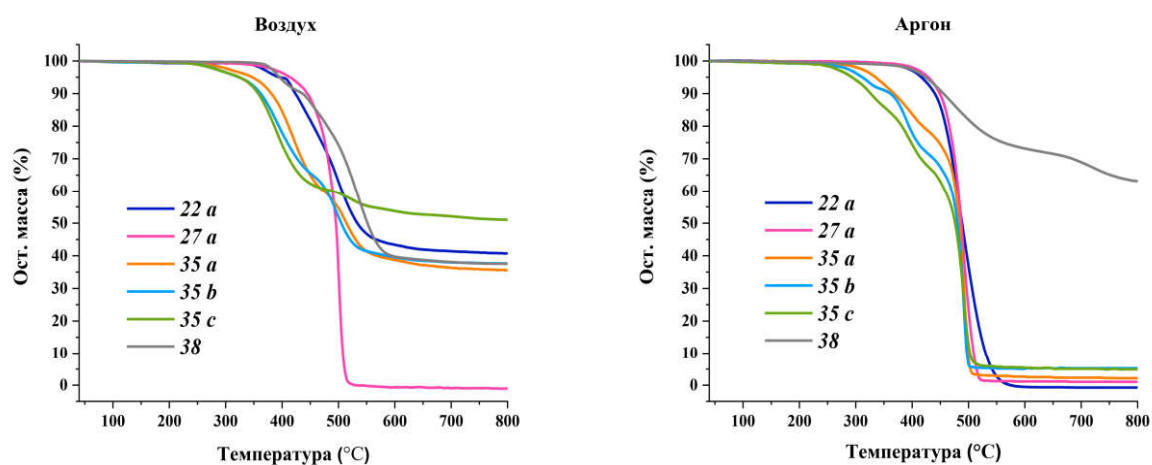
Рисунок 129. Динамический механический анализ полимера *35 b*
(частота = 1 Гц, скорость нагревания = 1.2 °С/мин)

Термические свойства сшитых полимеров *35 a-c*, *38* и исходных полисилоксанов *22 a* и *27 a* были изучены методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Результаты исследований представлены в таблице 9.

Таблица 9. Термические свойства полимеров *22 a*, *27 a*, *35 a-c*, *38*

Полимер	$T_d^{5\%}, ^\circ\text{C}$		Ост. масс, %		$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{cc}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}, \text{Дж/г}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{Дж/г}$
	Воздух	Аргон	Воздух	Аргон					
<i>22 a</i>	396	417	41	0	-126	-90	9.5	-51 (-42)	32.8
<i>27 a</i>	415	429	0	1	-121	-	-	-	-
<i>35 a</i>	347	335	36	2	-121	-	-	-	-
<i>35 b</i>	324	312	38	5	-121	-	-	-	-
<i>35 c</i>	324	294	51	3	-121	-	-	-	-
<i>38</i>	396	425	38	63	-121	-	-	-58	1.1

Термическую стабильность всех образцов оценивали как на воздухе, так и в аргоне в интервале от комнатной температуры до 800 °С (рисунок 130). По данным ТГА, термическая и термоокислительная стабильность гидридсодержащего полисилоксана *22 a* близка к справочным данным, наблюдаемым для ПДМС [368]. Включение β -дикетонатных фрагментов в полимер (*27 a*) приводит к небольшому увеличению как термической, так и термоокислительной стабильности. Следует отметить, что температура начала деструкции полимеров, не содержащих ионы Ni^{2+} (*22 a*, *27 a* и *38*), заметно выше, чем у полимеров *35 a-c*. У данных образцов температура начала деструкции падает пропорционально увеличению содержания ионов Ni^{2+} в полимере: $T_d(35 a) > T_d(35 b) > T_d(35 c)$. Можно предположить, что ионы Ni^{2+} , служащие сшивающими агентами, при высоких температурах инициируют разрыв химических связей. Термоокислительная деструкция всех исследованных полимеров, кроме *27 a*, приводит к образованию значительного количества твердого остатка, характерного для ПДМС.

Рисунок 130. Кривые ТГА полимеров *22 a*, *27 a*, *35 a-c*, *38*

Необычный характер кривой ТГА полимера **27 a**, по-видимому, связан с тем, что после реакции гидросилилирования следовые количества платины из катализатора Карстеда остаются в структуре полимера в виде дибензоилметанатов платины и катализируют процесс образования летучих продуктов при высоких температурах. Как видно из рисунка 131, смесь чистого ПДМС с полимером **27 a** практически не имеет твердого остатка после ТГА на воздухе по сравнению с чистым ПДМС. В инертной атмосфере количество твердого остатка для всех полимеров, кроме **38**, близко к нулю. Следует отметить, что несмотря на то, что **35 a-c** и **38** являются сшитыми полимерами, природа пространственной сетки в этих полимерах существенно различается. Это различие определяет наблюдаемое для полимера **38** большое количество твердого остатка после ТГА в инертной атмосфере. Количество твердого остатка после ТГА полимеров **35 a-c** увеличивается с увеличением содержания ионов Ni^{2+} в полимере.

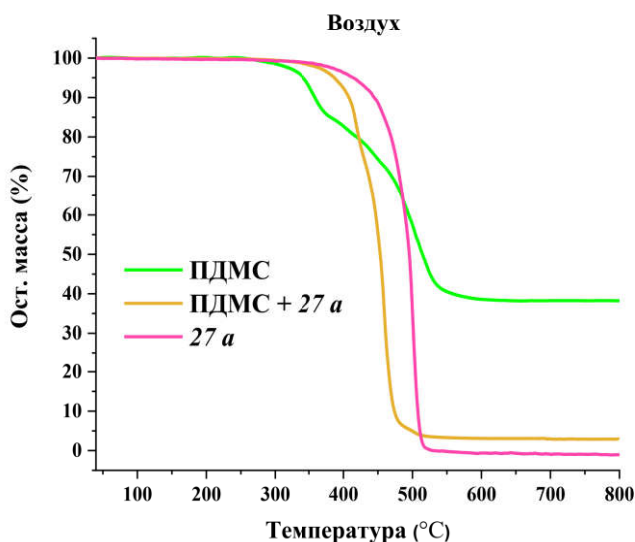


Рисунок 131. Кривые ТГА ПДМС, смеси ПДМС и **27 a** и полимера **272 a**

Кривые ДСК для полимеров **22 a**, **27 a**, **35 a-c** и **38** представлены на рисунке 132. Кривая ДСК для гидридсодержащего полимера **22 a** содержит все переходы, характерные для полидиметилсилоксанов с низкой молекулярной массой, а именно скачок теплоемкости при температуре стеклования, экзотермический пик холодной кристаллизации и бимодальный пик плавления кристаллической фазы. Введение β -дикетонного фрагмента увеличивает температуру стеклования с -126 °C до -121 °C. Для сшитых полимерных пленок **35 a-c** и **38** температура стеклования составляет -121 °C. Следует отметить, что на кривой ДСК полимера **38** присутствует слабый эндотермический пик плавления кристаллической фазы. Таким образом, можно сделать вывод, что введение фрагментов дибензоилметана или дибензоилметаната никеля в полисилоксаны приводит не только к повышению температуры стеклования, но и подавляет кристаллизационную способность ПДМС.

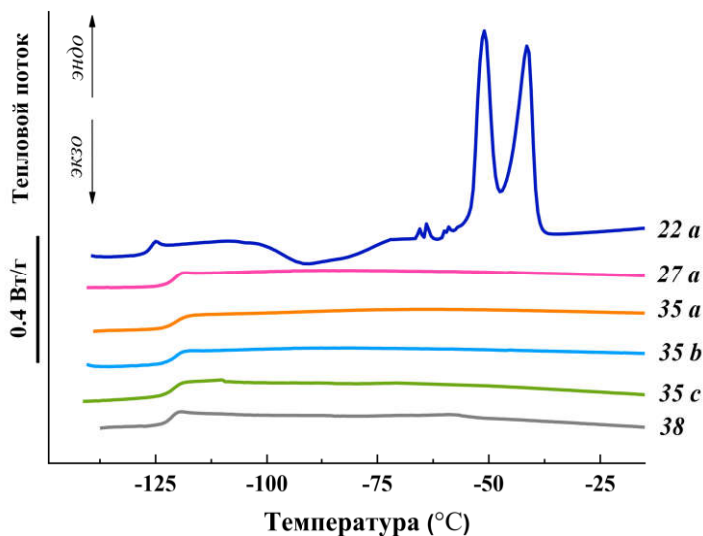


Рисунок 132. Кривые ДСК полимеров **22 a**, **27 a**, **35 a-c** и **38**

Таким образом, полисилоксаны, сшитые взаимодействиями между фрагментами дибензоилметана и ионами Ni^{2+} , представляют собой интересные объекты для исследования. Несмотря на гомогенность поверхности пленок, отлитых из растворов полимеров **35 a-c**, в них присутствуют включения, которые, скорее всего, вызваны агрегацией полярных плоских фрагментов дибензоилметаната никеля, также материалы демонстрируют некоторое упорядочение, по данным рентгеновского рассеяния. Пленки, содержащие стехиометрическое количество и двукратный избыток ионов никеля растворимы и способны к повторному формованию после растворения. Раствор же полимера представляет собой наногель. Механические свойства материалов можно настраивать, изменяя количество сшивающего агента, а при температуре 90 °C образцы переходят в вязкотекучее состояние, нехарактерное для классических сшитых полимеров. Также полимеры **35 a-c** не кристаллизуются при пониженных температурах и проявляют термическую стабильность до 324-347 °C.

3.5.2 Полисилоксаны, сшитые ацетатами различных металлов

После получения систем, сшитых ионами Ni^{2+} , была изучена возможность синтеза полисилоксанов, сшитых ионами других металлов, в частности, тех, комплексообразование которых было изучено на мономерных системах, а также с ионами Eu^{3+} для получения материала, обладающего люминесцентными свойствами. Синтез проводился по методике, аналогичной разработанной для никелевых производных: раствор исходного полимера **27** в тетрагидрофуране объединяли с раствором соответствующей соли металла в метаноле, перемешивали и выливали на тефлоновую подложку для образования пленки, затем сушили до постоянного веса. Таким образом было получено 6 образцов, сшитых ионами двухвалентных – Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} (**43 a-c**) и трехвалентных – Fe^{3+} , Mn^{3+} , Eu^{3+} – металлов (**44 a-**

с) (рисунок 133). Стоит отметить, что при взаимодействии фрагментов дибензоилметана с ионами двухвалентных металлов предполагается сшивание двух полимерных цепей, а при взаимодействии с трехвалентными металлами – трех.

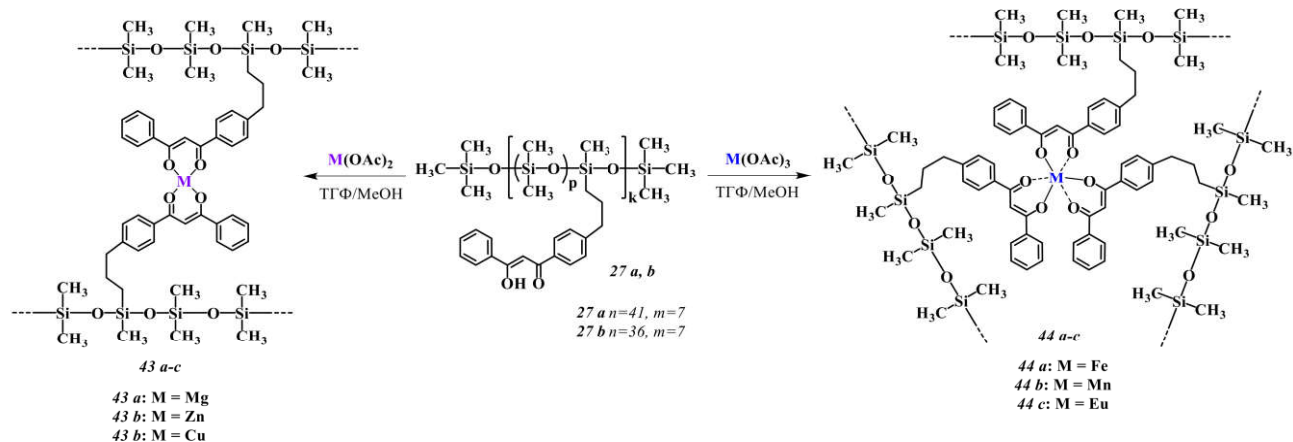


Рисунок 133. Схема синтеза координационных полимеров, сшитых ионами двухвалентных (**43 a-c**) и трехвалентных (**44 a-c**) металлов

Фотографии полученных материалов приведены на рисунке 134. Образец **43 с**, полученный на основе ионов Cu^{2+} , имеет неоднородную структуру, по-видимому, из-за высокой скорости комплексообразования и быстрого образования нерастворимого геля. Материалы, сшитые ионами трехвалентных металлов, представляют собой тонкие пленки красного (**44 a**) и коричневого (**44 b**) цвета. Образец **44 с**, светло-оранжевый при дневном свете, при возбуждении УФ-светом люминесцирует красным цветом.

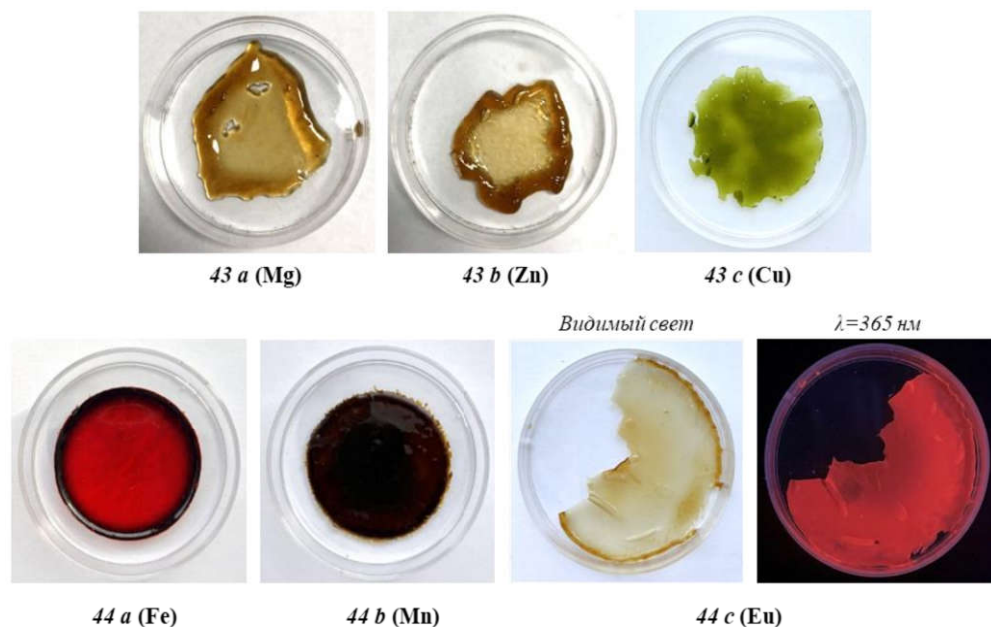


Рисунок 134. Фотографии материалов, полученных на основе полимеров **43 a-c**, **44 a-c**

Морфология полученных материалов была изучена методом сканирующей электронной микроскопии. Из микрофотографий, представленных на рисунке 135, видно, что

структура полимеров **43 a-c** однородна, наблюдающиеся на фотографиях светлые объекты находятся на поверхности образцов, и связаны с механическим загрязнением. На изображениях полимеров **44 a-c**, напротив, видны небольшие темные включения диаметром около 5 нм, наблюдающиеся в объеме образцов.

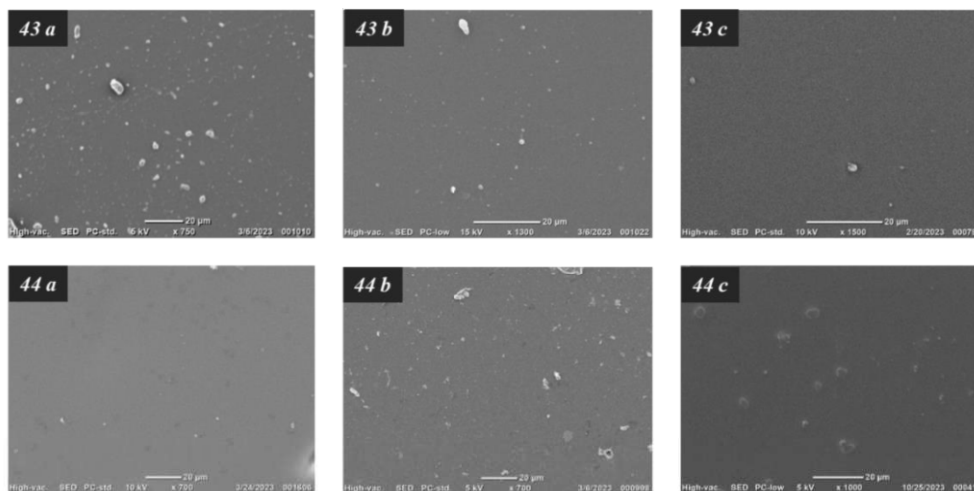


Рисунок 135. СЭМ-микрофотографии полимеров **43 a-c**, **44 a-c**

Термические свойства были исследованы с помощью термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, по аналогии с образцами **35 a-c**. Из кривых ТГА, приведенных на рисунке 136, видно, что все образцы являются термически стабильными в диапазоне температур до 300 °С, и так же, как в случае полимеров, сшитых ионами Ni^{2+} , демонстрируют низкий процент массового остатка после анализа в инертной атмосфере (таблица 10). Однако, при проведении анализа на воздухе, существенный остаток наблюдается только для материалов, содержащих ионы Ni^{2+} , Fe^{3+} и Mn^{3+} , во всех остальных случаях процент остатка колеблется от 11 до 4%. Такое поведение может быть связано с различной активностью комплексов дибензоилметана, катализирующих разрыв силоксановых связей, или различным количеством комплексов платины, остающихся в полимере **27** после проведения реакции гидросилилирования.

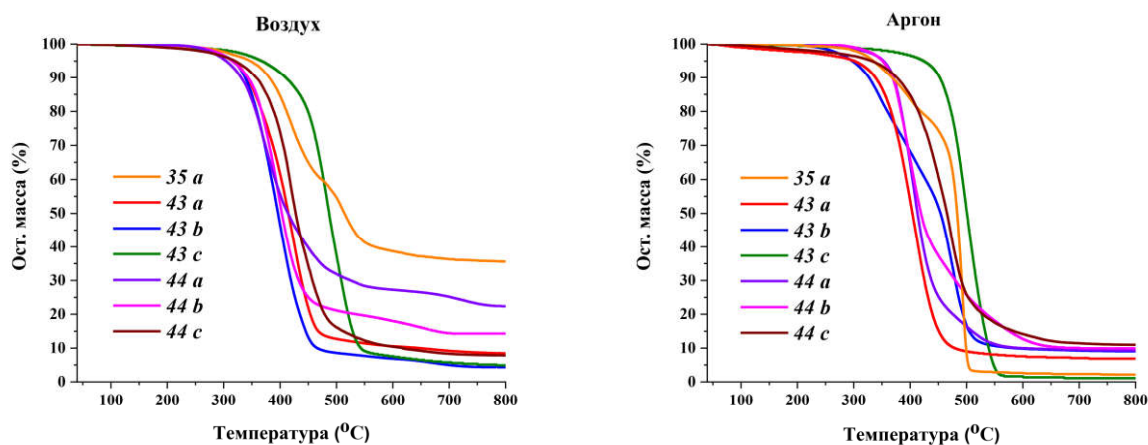


Рисунок 136. Кривые ТГА полимеров **35a**, **43 a-c**, **44 a-c** на воздухе (слева) и в аргоне (справа)

Сравнивая термические свойства полимеров, можно заключить, что наиболее стабильным является образец, сшитый ионами Cu^{2+} : полимер **43 c** демонстрирует температуру начала деструкции $367\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе и $424\text{ }^\circ\text{C}$ в аргоне. Следует отметить, что все комплексы меди, полученные в данной работе, являются наиболее термостабильными по сравнению с аналогами, содержащими ионы других металлов: модельный комплекс **30 c** имеет температуру начала термоокислительной деструкции $278\text{ }^\circ\text{C}$, а циклический комплекс **32 c** – $330\text{ }^\circ\text{C}$. В целом, характер термических свойств полученных полимеров схож со свойствами модельных соединений.

По данным ДСК, у полимеров **43 a-c** и **44 a-c** отсутствуют кристаллизация и плавление, и наблюдается только низкотемпературное стеклование, находящееся в том же диапазоне температур, что и у полимеров **35 a-c** (рисунок 137).

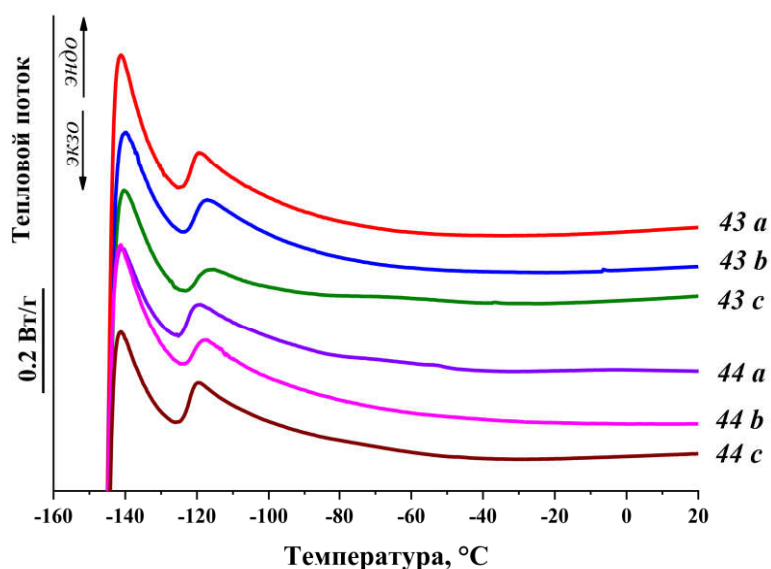


Рисунок 137. Кривые ДСК полимеров **43 a-c**, **44 a-c**

Таблица 10. Термические свойства полимеров **35 a**, **43 a-c**, **44 a-c**

Полимер	$T_d^{5\%},\text{ }^\circ\text{C}$		Ост. масса, % _{масс}		$T_g, \text{ }^\circ\text{C}$
	Воздух	Аргон	Воздух	Аргон	
35 a (Ni^{2+})	347	335	36	2	-121
43 a (Mg^{2+})	317	301	8	7	-122
43 b (Zn^{2+})	316	297	4	9	-121
43 c (Cu^{2+})	367	424	5	1	-120
44 a (Fe^{3+})	303	353	22	9	-122
44 b (Mn^{3+})	315	351	14	9	-121
44 c (Eu^{3+})	332	320	11	8	-122

Механические свойства были изучены только у материалов, представляющих собой тонкие пленки. На рисунке 138 приведены кривые напряжение-деформация, полученные для полимеров **44 a-c**, а также, для сравнения, полимеров **35 a** и **38**. Из представленных кривых видно, что свойства материалов, сшитых ионами трехвалентных металлов, существенно отличаются от свойств полимера, сшитого ионами Ni^{2+} , при этом, различные металлы по-разному влияют на характер этого изменения.

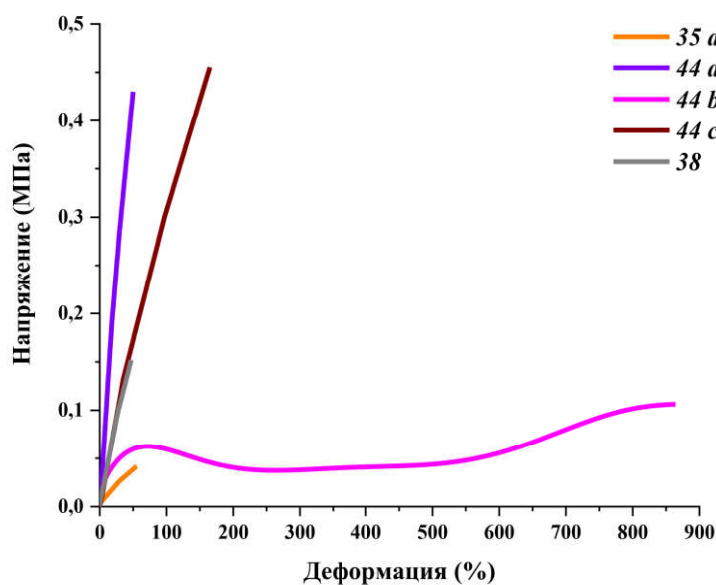


Рисунок 138. Кривые напряжение-деформация образцов **35 a**, **38**, **44 a-c**

Полимер **44 a**, сшитый ионами Fe^{3+} , демонстрирует предел прочности 0.43 МПа и модуль Юнга 1.07 МПа. Образец **44 c**, содержащий ионы Eu^{3+} , проявляет схожие свойства – его прочность на разрыв составляет 0.5 МПа, а модуль Юнга – 0.4 МПа (таблица 11). Полимер **44 b**, сшитый ионами Mn^{3+} , демонстрирует деформацию практически до 900% при низкой прочности материала. Причины такого поведения могут быть связаны с более динамичной природой координационных связей Mn-ДБМ.

Таблица 11. Механические свойства образцов **35 a**, **38**, **44 a-c**

Полимер	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E, МПа
35 a (Ni^{2+})	0.04	55	0.08
44 a (Fe^{3+})	0.43	50	1.07
44 b (Mn^{3+})	0.11	863	0.48
44 c (Eu^{3+})	0.5	165	0.40
38	0.15	47	0.34

Таким образом, в данном разделе была продемонстрирована возможность получения координационных полимеров, сшитых ионами переходных, непереходных и редкоземельных

металлов, проанализирована взаимосвязь типа комплексообразователя и свойств полученных образцов. Показано, что изменение валентности сшивающего агента оказывает влияние на термические и механические свойства полимеров, а также на их морфологию и способность к пленкообразованию.

3.5.3 Полисилоксаны, сшитые трихлоридом бора

Помимо металлических комплексов, для получения координационно-сшитых полимеров также могут быть использованы комплексы других элементов. В данном случае были выбраны дибензоилметанаты бора, поскольку они обладают флуоресцентными свойствами и другими уникальными оптическими характеристиками, которые были рассмотрены в главе 2. Также полисилоксаны, модифицированные β -дикетонатами бора, демонстрируют перспективность использования в качестве новых материалов, проявляющих регулируемые свойства за счет мономер-эксимерной флуоресценции [369].

Полимеры, сшитые за счет образования боратных комплексов были получены из полидиметилсилоксанов **27 b, c**, содержащих распределенные по цепи β -дикетонатные фрагменты. Для изучения влияния количества комплексов на свойства материалов, были получены полимеры с различным их содержанием реакцией трихлорида бора с β -дикетон-содержащими полимерами **27 b, c**. К растворам полимеров **27 b** или **c** в ТГФ добавляли раствор трихлорида бора в гексане в инертной атмосфере (рисунок 139). Образовавшийся после кратковременного перемешивания гель выливали на тефлоновую подложку и оставляли в инертной атмосфере до полного испарения растворителей, после чего образцы сушили до постоянного веса. Таким образом, было получено две пленки с различным количеством комплексов $[(DBM)_2B]^+$, содержащих анион Cl^- в качестве противоиона. Фотографии полученных пленок приведены на рисунке 140.

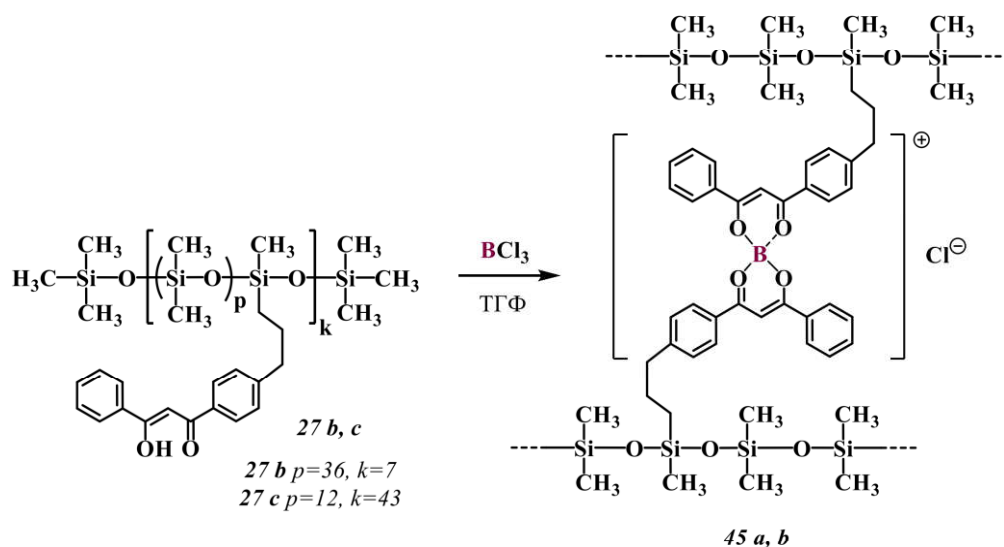


Рисунок 139. Синтез сшитых полисилоксанов **45 a, b**

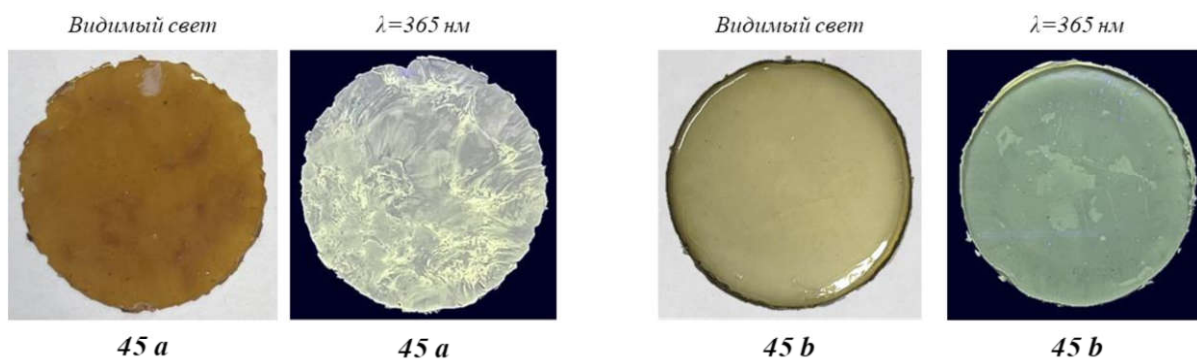


Рисунок 140. Фотографии в видимом свете и при облучении ультрафиолетовым светом пленок **45 a** (слева), и **45 b** (справа)

В ИК-спектрах полимеров **45 a**, **b** наблюдаются характеристические полосы, соответствующие колебаниям связи C=O у координированных β -дикетонных групп в области $1609-1414\text{ см}^{-1}$.

Механические свойства полученных материалов схожи со свойствами полисилоксанов, сшитых ионами Ni^{2+} . Кривые напряжение-деформация, полученные в ходе испытаний, приведены на рисунке 141. Данные, полученные в результате анализа гель-фракции образцов, согласуются с механическими испытаниями: полимер **45 b**, содержащий большее количество координационных узлов, имеет лучшие механико-прочностные характеристики по сравнению с полимером **45 a**. Предел прочности полимера **45 b** составил 0.33 МПа, а модуль Юнга – 0.44 МПа, образец **45 a** демонстрирует меньший модуль упругости (0.26 МПа) и немного большую деформацию при разрыве – 140% (таблица 12).

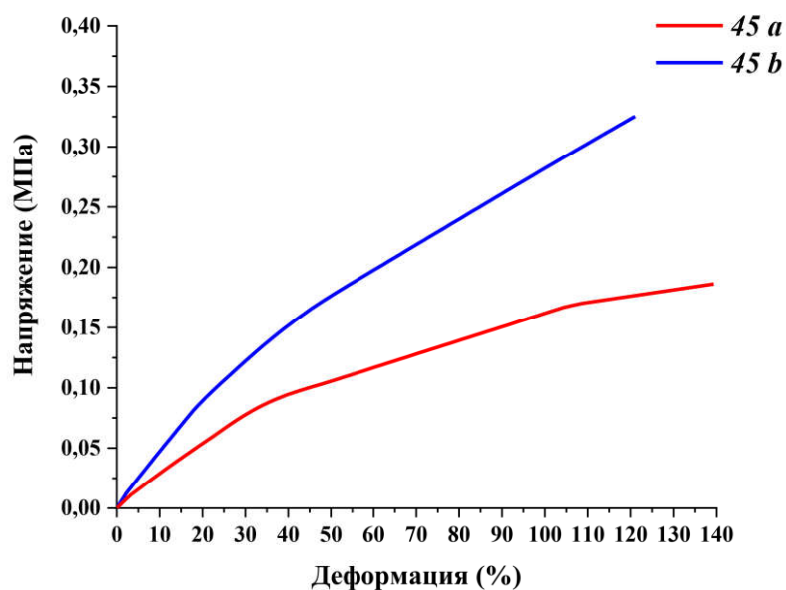
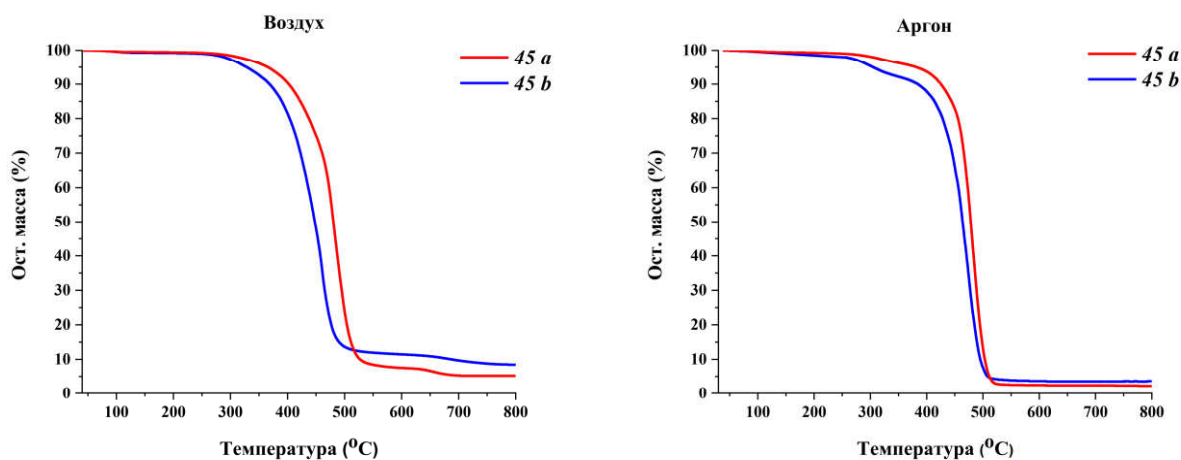


Рисунок 141. Кривые напряжение-деформация полимеров **45 a**, **b**

Таблица 12. Механические свойства полимеров *45 a, b*

Полимер	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E, МПа
<i>45 a</i>	0.19	140	0.26
<i>45 b</i>	0.33	120	0.44

Термическая стабильность образцов была изучена методом термогравиметрического анализа в диапазоне температур от 50 до 800 °С на воздухе и в аргоне. Данные, приведенные на рисунке 142 и в таблице 13, позволяют заключить, что полученные материалы обладают высокой термической и термоокислительной стабильностью. Полимер *45 a* является более стабильным в сравнении с полимером *45 b*, что обусловлено, по-видимому, меньшим содержанием комплексов, причем, температура начала деструкции данного образца практически аналогична температуре начала деструкции полимера *43 c*, сшитого ионами Cu^{2+} , являющегося наиболее термостабильным из серии полимеров, сшитых ионами металлов. Следует также отметить низкий процент твердого остатка после термоокислительной деструкции образцов *45 a, b*. Вероятно, содержащиеся в структуре комплексы бора могут катализировать разрыв силоксановых связей, приводя к образованию большего количества летучих компонентов во время анализа.

**Рисунок 142.** Кривые ТГА полимеров *45 a, b* на воздухе (слева) и в аргоне (справа)**Таблица 13.** Термические свойства соединений *45 a, b*

Полимер	$T_d^{5\%}$, °С		Ост. масса, % _{масс}		T_g , °С
	Воздух	Аргон	Воздух	Аргон	
<i>45 a</i>	365	381	5	2	-127
<i>45 b</i>	328	304	8	4	-112

На кривых ДСК соединений *45 a, b*, приведенных на рисунке 143, в диапазоне температур от -145 до 200 °С наблюдается только стеклование образцов при температурах

-127 и -112 °С соответственно. Пониженная температура стеклования у соединения **45 a** может быть следствием структурирования образца или высокого содержания комплексов бора. Следует отметить, что введение комплекса $(DBM)_2B^+Cl^-$ в структуру полимера, так же, как и в случае дибензоилметанатов металлов, приводит к подавлению способности к кристаллизации.

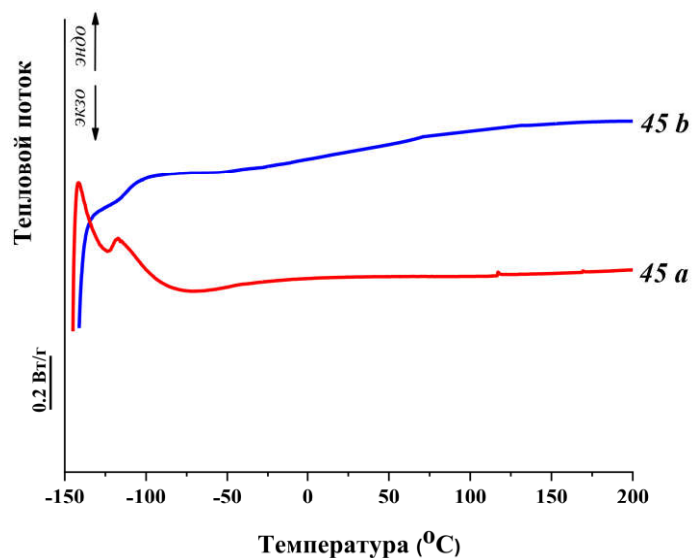


Рисунок 143. Кривые ДСК полимеров **45 a, b**

Оптические свойства полимеров были изучены методами стационарной и время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии. Для детального изучения оптических свойств было получено модельное соединение **47** по известной методике из коммерчески доступного дибензоилметана **46** и трихлорида бора (рисунок 144) [84].

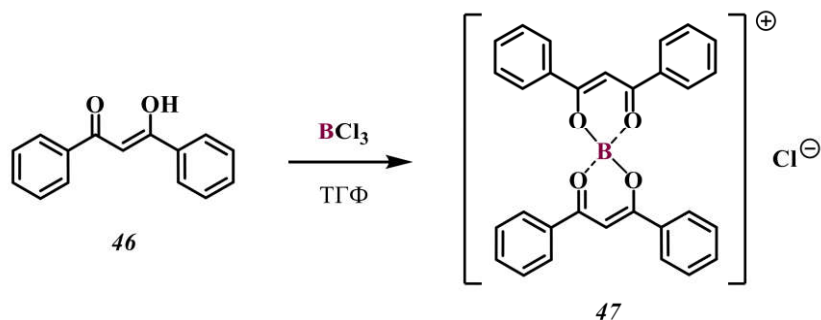


Рисунок 144. Синтез модельного дибензоилметаната бора **47**

Спектры поглощения и испускания соединения **47** в разбавленном растворе дихлорметана представлены на рисунке 145. Спектр поглощения содержит три выраженные полосы с максимумом при 400 нм, молярный коэффициент экстинкции составляет $62500 \text{ M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Спектр испускания содержит две полосы: при 412 нм (максимум) и 433 нм, а также плечо при 463 нм. Квантовый выход флуоресценции комплекса составляет 80%, а время жизни флуоресценции – 1.27 наносекунд.

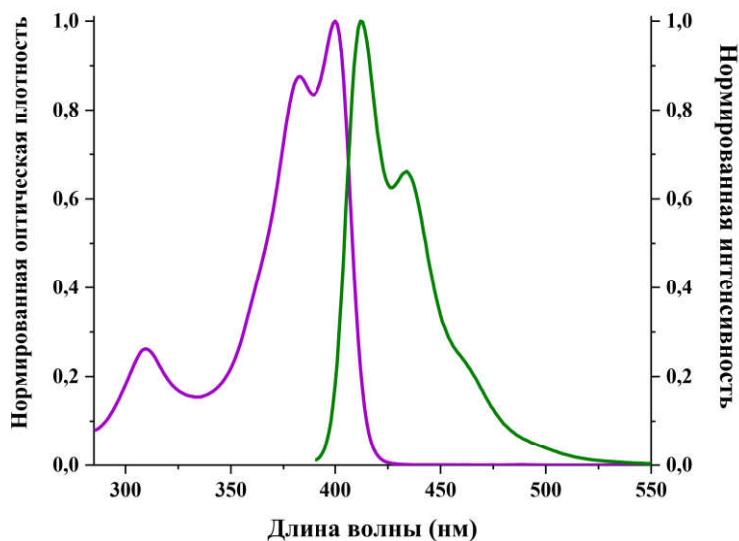


Рисунок 145. Нормированные спектры поглощения и испускания соединения **47** в дихлорметане

При рассмотрении спектров флуоресценции полимеров **45 a, b** в конденсированном состоянии, представленных на рисунке 146, справа, видно, что форма спектров меняется в зависимости от длины волны возбуждения флуоресценции. Так, в случае полимера **45 b**, содержащего большее количество боратных комплексов, при возбуждении на длине волны 400 нм наблюдается широкая бесструктурная полоса флуоресценции в диапазоне 400-700 нм с максимумом при 530 нм, характерная для эмиссии эксимеров данных комплексов, образующихся из агрегатов в возбужденном состоянии. При возбуждении на длине волны 370 нм в спектре флуоресценции дополнительно наблюдается плечо в области 430 нм, характерное для эмиссии мономерного комплекса. В случае полимера **45 a**, содержащего меньшее количество комплексов в структуре, наблюдается обратная картина. На спектре флуоресценции данного полимера при возбуждении светом с длиной волны 370 нм наблюдается значительная доля эмиссии мономера с максимумом около 420 нм и небольшая доля эксимерной флуоресценции. Вклад как мономерного, так и эксимерного испускания, обеспечивает полимеру **45 a** флуоресценцию с цветом, близким к белому, что является ценным качеством при разработке оптических устройств. Спектры возбуждения флуоресценции полимеров **45 a, b** в конденсированном состоянии представлены на рисунке 146, слева.

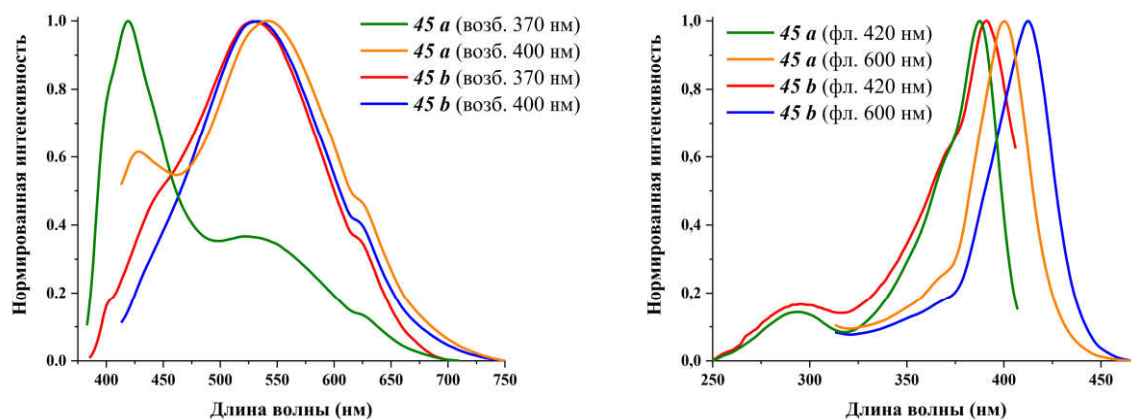


Рисунок 146. Спектры флуоресценции (справа) и возбуждения флуоресценции (слева) полимеров **45 a, b**

Кинетики затухания люминесценции полимеров **45 a, b** в конденсированном состоянии, измеренные на длинах волн 433 и 540 нм, представлены на рисунках 147, 148. Кинетики затухания люминесценции полимеров не моноэкспоненциальны, результаты аппроксимации моделями, содержащими минимальное число экспоненциальных членов, для которых χ^2 лежит в диапазоне 0.8-1.3 [370] и наблюдается равномерное распределения невязок и автокорреляционной функции, представлены в таблице 14. При уменьшении числа экспоненциальных членов в модели на один для кинетических кривых, измеренных на 433 нм для **45 a, b** и на 540 нм для **45 a**, наблюдается увеличение χ^2 до 1.6, для кинетической кривой, измеренной при 540 нм для **45 b**, χ^2 возрастает до 1.32, однако при этом наблюдается значительная неоднородность невязок и колебания автокорреляционной функции. На длине волны 433 нм кинетика лежит в наносекундном диапазоне со средним временем жизни около 1 нс для обоих образцов (рисунок 147, справа). Кинетики затухания люминесценции, измеренные на длине волны 540 нм, значительно удлиняются, среднее время жизни составляет 1370 нс для образца **45 a** (рисунок 148, справа) и 28 нс для образца **45 b** (рисунок 147, слева). Уменьшение среднего времени жизни при увеличении степени прививки флуорофоров свидетельствует, по-видимому, о возрастании роли процессов дезактивации возбужденных состояний по мере увеличения степени агрегации. Можно предположить, что по мере увеличения размера агрегата увеличивается расстояние, на которое возможна миграция энергии возбуждения, что приводит к возрастанию вероятности потери возбуждения на различных примесных ловушках. Альтернативным объяснением является увеличение в агрегатах скорости интеркомбинационной конверсии [371]. Этот вопрос требует дальнейшего исследования. При облучении полимера **45 a**, интенсивность люминесценции выходит на стационарное значение приблизительно за 6 мкс, что связано с накоплением в образце долгоживущих, предположительно триплетных состояний. При длительности вспышки

возбуждающего света 6 мкс в образце **45 a** наблюдается люминесценция со средним временем жизни 4.6 мкс (рисунок 148, слева). По аналогии с полидиметилсилоксанами, содержащими фрагменты дикетонатов дифторида бора, можно предположить, что наличие полосы флуоресценции с максимумом при 540 нм и временем жизни десятки наносекунд связано с агрегацией флуорофорных фрагментов и характерной для агрегатов эксимерной флуоресценцией [372]. Появление длительной люминесценции с временами затухания в микросекундном диапазоне связано, предположительно, с механизмом термически активируемой замедленной флуоресценции агрегатов, также характерной для агрегатов комплексов дикетонатов с бором [371; 373; 374].

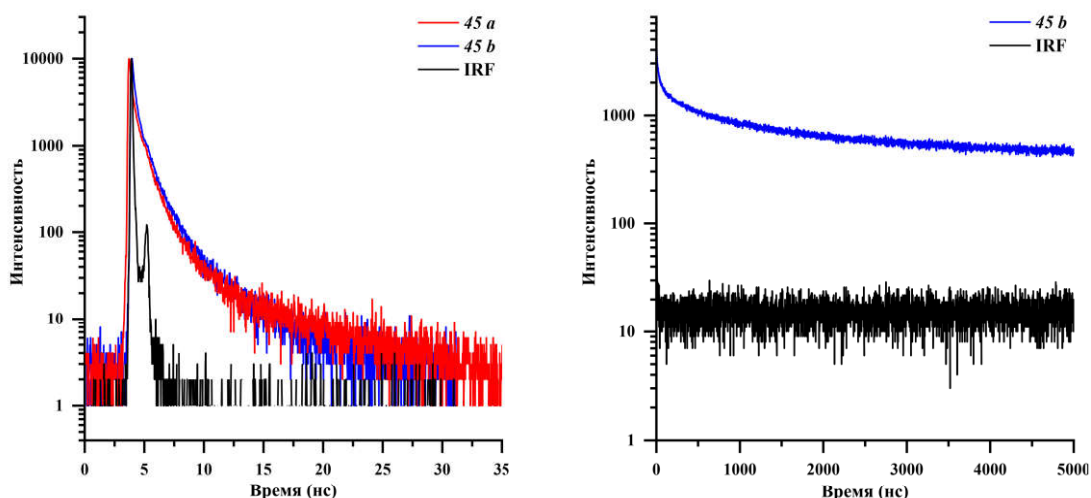


Рисунок 147. Кинетические кривые затухания люминесценции, на 433 нм для **45 a, b** (справа), на 540 нм для **45 b** (слева), измеренные в режиме TCSPC. Длина волны возбуждения 375 нм. Аппаратные функции прибора (IRF) измерены на 375 нм в режиме TCSPC

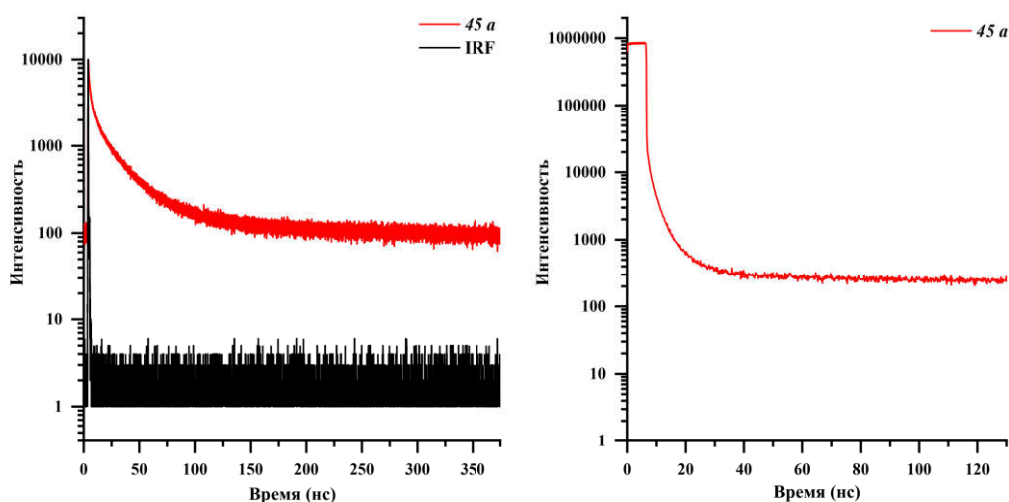


Рисунок 148. Кинетические кривые затухания люминесценции, на 540 нм для **45 a** (справа) измеренная в режиме TCSPC и на 540 нм для **45 a**, измеренная в режиме MCS при длительности вспышки 6 мкс (слева). Длина волны возбуждения 375 нм. Аппаратные функции прибора (IRF) измерены на 375 нм в режиме TCSPC

Таблица 14. Результаты аппроксимации кинетики затухания люминесценции полимеров *45 a, b* в конденсированном состоянии. Длина волны возбуждения 375 нм.

Образец	Длина волны регистрации					
	433 нм			540 нм		
	τ , нс	A, %	χ^2	τ , нс	A, %	χ^2
<i>45 a</i>	0.92	71.8	1.34	21	57	1.10
	0.48	22.7		247	21	
	1.35	5.3		1546	22	
	7.63	0.2				
<i>45 b</i>	0.06	73.1	1.30	0.65	59	1.00
	0.33	20.0		3.6	25	
	1.15	6.5		20.3	15	
	4.27	0.4		84	1	

Таким образом, в данном разделе была продемонстрирована возможность получения полисилоксанов, сшитых путем образования комплексов дибензоилметаната бора. Изучены механические свойства полученных полимеров, которые показали, что данные материалы проявляют эластичные свойства с невысокими напряжениями разрыва. Установлено, что образцы обладают высокой термической и термоокислительной стабильностью, и не проявляют кристаллизацию и плавление, как и полимеры, сшитые комплексами металлов. Исследование оптических свойств показало, что полимеры *45 a, b* в конденсированном состоянии обладают интенсивной флуоресценцией в широком диапазоне длин волн с максимумом при 530 нм, что характерно для эмиссии эксимеров борных комплексов, образующихся из агрегатов в возбужденном состоянии. Возможность регулировать соотношение мономер:эксимер позволяет настраивать оптические характеристики полисилоксанов и получать монофлуорофорные материалы, обладающие белой флуоресценцией.

3.5.4 Полисилоксаны, сшитые органометаллосилоксанами

Координационно-сшитые структуры, синтез которых описан выше, получены с использованием ацетатов металлов в качестве источников ионов-сшивающих агентов. Однако, в некоторых случаях наблюдалась плохая растворимость солей в органических растворителях, их кристаллизация на поверхности образцов или осаждение из реакционной массы, из-за чего реакция проходила не до конца, ионы металла неравномерно распределялись в объеме полимера, а итоговый материал обладал неудовлетворительными характеристиками. Для минимизации этих сложностей была разработана методика получения координационно-сшитых полимеров с использованием в качестве источников ионов металлов органометаллосилоксанов. Органометаллосилоксаны представляют собой особый класс

металлоорганических соединений, которые наряду со связями Si-O-Si содержат группы Si-O-M, что позволяет им занимать промежуточное положение между органосилоксанами и силикатами, сочетая физико-химические свойства этих классов соединений. Для синтеза органометаллосилоксанов используются производные моно-, ди- и трифункционального кремния, что в сочетании с различными ионами металлов обеспечивает большое разнообразие их структурных форм: от простых и димерных молекул до циклических или сложных спироциклов, а также полиэдрических структур.

Особым этапом в синтезе металлосилоксановых структур является использование солей Реброва – органоалкоксисиланолятов натрия. Использование этих солей позволяет синтезировать новые уникальные металлосилоксаны с разветвленной структурой, содержащие различные координационно-ненасыщенные ионы металлов. В данном исследовании были использованы олигомерные органометаллосилоксаны, которые за счет своих характеристик позволили избежать проблем, возникающих при использовании солей металлов. Так, схожая природа металлосилоксана и полисилоксановой матрицы обеспечивает их высокую совместимость, а наличие органического радикала увеличивает растворимость в органических растворителях. Распределенные по полимерной матрице олигоорганометаллосилоксаны также могут выступать в качестве армирующего наполнителя, улучшающего механические свойства итоговых материалов.

3.5.4.1 Сшитые структуры на основе олигоэтилцинксилосана

Чтобы изучить влияние металлосилоксанов на свойства полимеров, был получен полисилоксан, сшитый ионами Zn^{2+} , источником которых выступил олигоэтилцинксилосан **29 a** (Рисунок 85). Поскольку металлосилоксан **29 a** хорошо растворим в тетрагидрофуране, реакцию проводили в данном растворителе. После объединения растворов соединений **27 a** и **29 a**, гомогенный раствор выливали на тефлоновую подложку (рисунок 149).

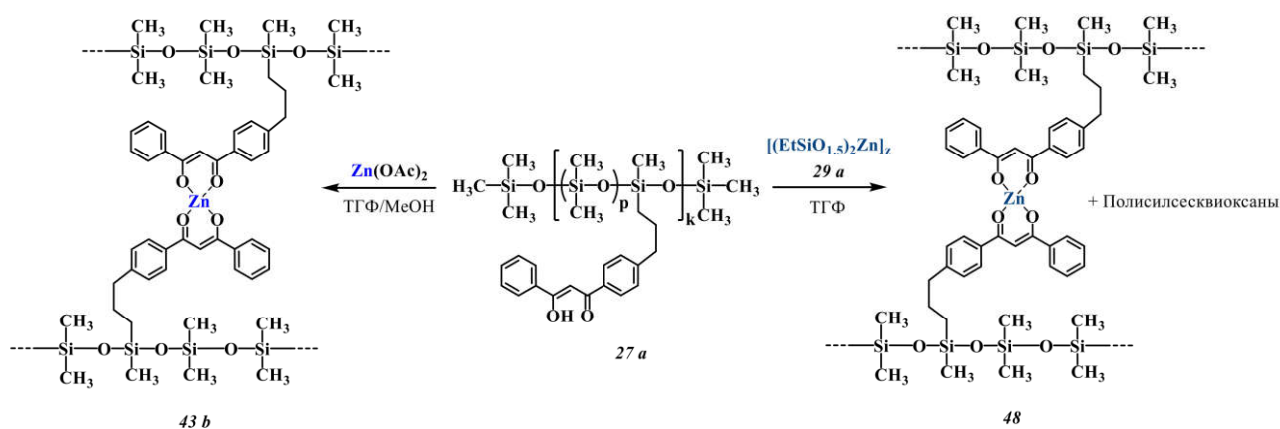


Рисунок 149. Схема синтеза полимеров **43 b** и **48**

После удаления растворителя, на основе полимера **48** была получена однородная тонкая пленка светло-оранжевого цвета, в то время как полимер **43 b**, полученный с использованием ацетата цинка, не имеет формы (рисунок 150).

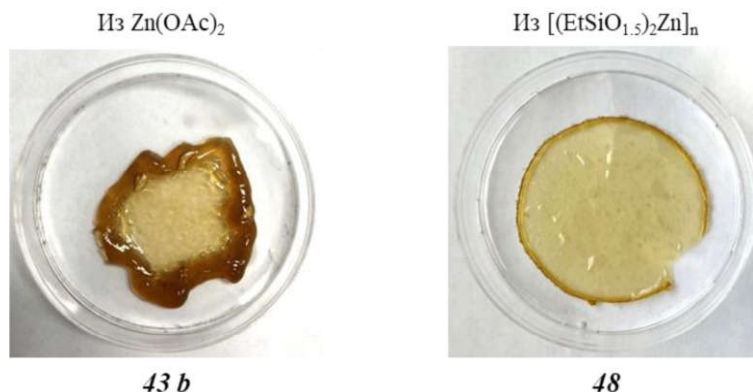


Рисунок 150. Фотографии полимеров **43 b** (слева) и **48** (справа)

Для полимера **48** были изучены механические и термические свойства. Исследование методом одноосного растяжения позволило заключить, что образец проявляет эластичные свойства с деформацией до 200%, пределом прочности до 1 МПа и модулем Юнга 1.4 МПа (рисунок 151), таким образом, можно предположить, что использование металлосилоксанов для получения координационно-сшитых структур улучшает их механические характеристики.

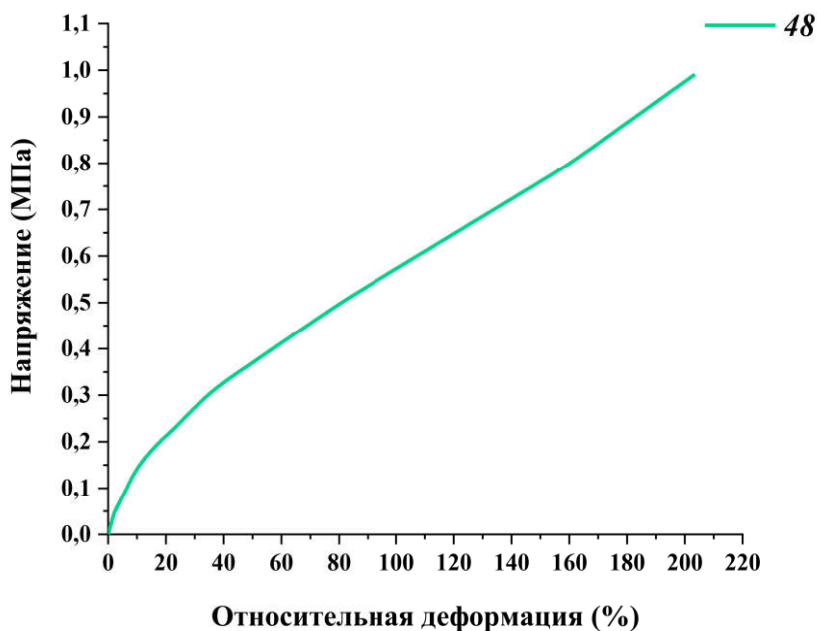


Рисунок 151. Кривая напряжение-деформация образца **48**

Термические свойства изучали методом термогравиметрического анализа. На рисунке 152 приведены кривые ТГА полимеров **43 b** и **48**, полученные на воздухе и в аргоне, результаты исследования представлены в таблице 15. Полимер **48** является менее устойчивым к термической и термоокислительной деструкции, чем полимер **43 b**. Также стоит отметить

высокий процент массового остатка после анализа на воздухе – 40%, который может быть связан со структурой металлосилоксана или его специфическим взаимодействием с полимерной матрицей.

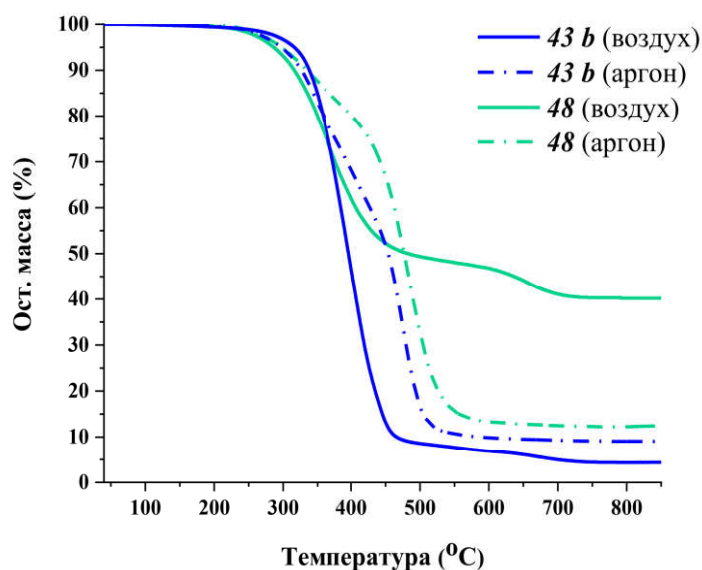


Рисунок 152. Кривые ТГА полимеров *43 b* и *48*

Таблица 15. Термические свойства полимеров *43 b* и *48*

Полимер	T _d ^{5%} , °C		Ост. масса, % _{масс}	
	Воздух	Аргон	Воздух	Аргон
<i>39 b</i>	316	297	4	9
<i>48</i>	286	298	40	12

Сравнивая свойства материалов, полученных с использованием различных источников ионов Zn²⁺, можно сделать вывод о том, что применение металлосилоксана вместо ацетата металла является более эффективным подходом для получения координационно-сшитых полимеров. Несмотря на необходимость проведения дополнительного синтеза, металлосилоксаны гораздо более удобны в использовании, методика их получения отработана, а также они оказывают существенное влияние на свойства итоговых материалов.

3.5.4.2 Сшитые структуры на основе олигоорганоевропийсилоксанов

После определения применимости металлосилоксанов для получения сшитых полисилоксанов, и отработки методики синтеза на примере цинк-содержащего полимера, были получены полисилоксаны, сшитые ионами европия. Наличие ионов европия обеспечивает материалам люминесцентные свойства, а координация с дибензоилметановыми лигандами увеличивает интенсивность люминесценции за счет «эффекта антенны». В качестве источников ионов Eu³⁺ были использованы олигоорганометаллосилоксаны *29 b, c*,

содержащие различные органические радикалы – фенильный в случае **29 b** и этильный в случае **29 c** – с целью определить более подходящий для исследуемых систем. Также для синтеза полимеров были использованы различные количества ионов Eu^{3+} : со стехиометрическим соотношением к лиганду в исходном полимере и в двукратном избытке.

Синтез проводили по стандартной методике (рисунок 153): полимер **27 d** и соответствующий металлосилоксан растворяли в тетрагидрофуране, растворы объединяли, выливали на тефлоновую подложку и сушили на воздухе, а затем в вакууме до постоянного веса. Выпадения осадка из раствора или его выкристаллизовывания на поверхности образцов не наблюдалось.

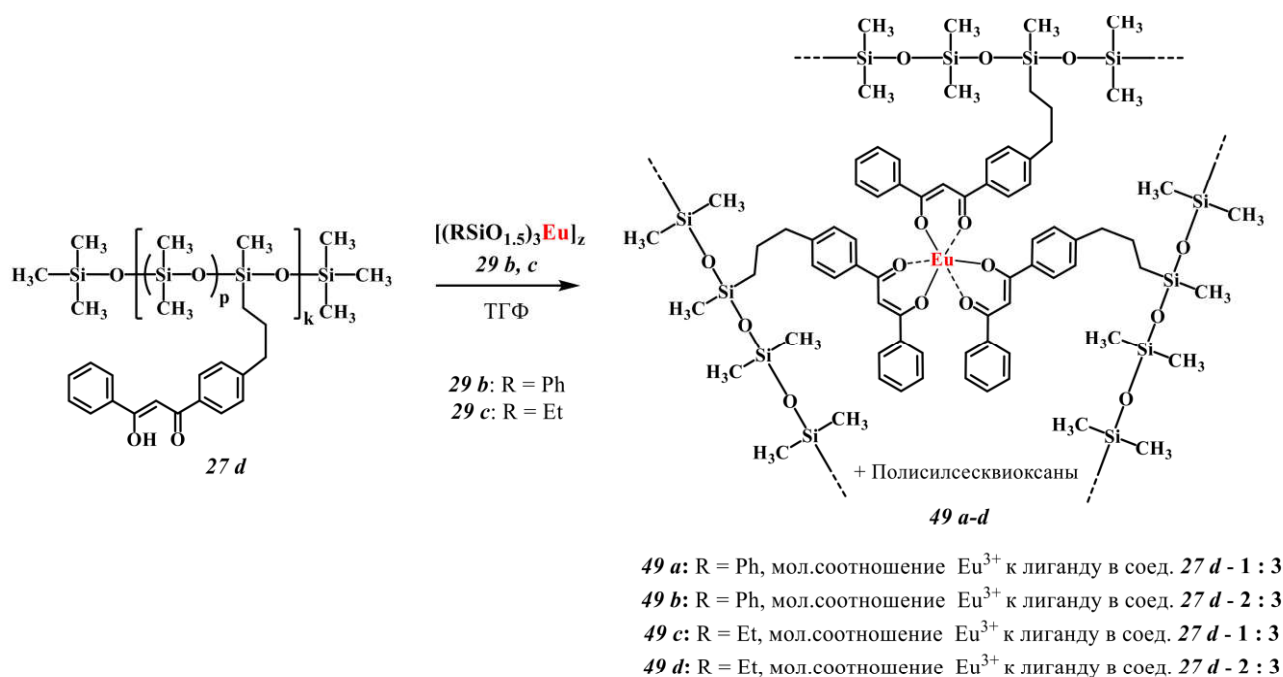


Рисунок 153. Получение полисилоксанов **49 a-d**, сшитых ионами Eu^{3+}

Таким образом было получено 4 образца, фотографии которых приведены на рисунке 154 при дневном свете и УФ-облучении. Стоит отметить, что несмотря на то, что все исходные растворы были прозрачными и гомогенными, пленки, полученные с использованием фенильного европийсилоксана (**49 a, b**), оказались опалесцирующими, в то время как при использовании этил-содержащего олигомера образцы были прозрачными (**45 c, d**), что можно объяснить большей совместимостью этильных групп с диметилсилоксановой матрицей по сравнению с фенильными группами. Также, в случае двукратного избытка ионов Eu^{3+} образцы оказались бесцветными (**45 b, d**), вероятно, вследствие различной степени комплексообразования лигандов.

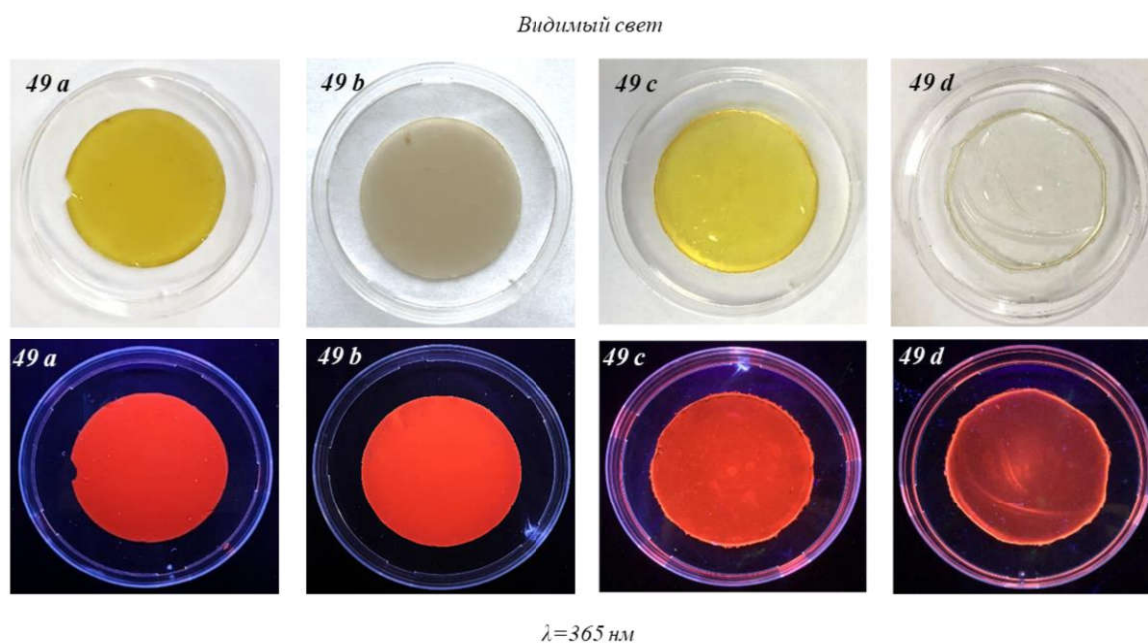


Рисунок 154. Фотографии пленок, полученных на основе полимеров **49 a-d** при дневном свете (сверху) и при облучении светом с длиной волны 365 нм (снизу)

Морфология образцов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 155 приведены микрофотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Все образцы, кроме **49 b**, являются практически однородными и содержат мелкие включения размером около 2.5 нм в случае **49 a** и размером менее 1 нм в случае **49 c, d**, что может быть результатом кристаллизации избытка европийсилоксана. Кроме того, в образцах присутствовали мелкие, широко расположенные поры диаметром около 3 нм, которые могут быть связаны с режимом сушки образцов, при которой происходила конденсация воды на поверхности пленок при быстром испарении растворителя [375].

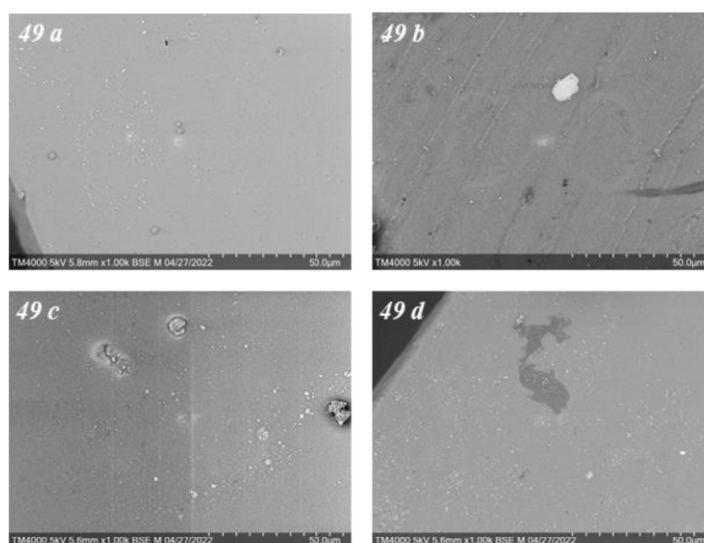


Рисунок 155. Микрофотографии образцов **45 a-d**, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа

Механические свойства полученных пленок показаны на рисунке 156 в виде кривых напряжение-деформация и в таблице 16. Как видно из кривых, механические свойства образцов зависят как от количества ионов металлов, так и от типа органического радикала в олигоорганоевропийсилоксане. Как и в случае полимеров, сшитых ионами Ni^{2+} , увеличение количества ионов Eu^{3+} приводит к увеличению предела прочности и модуля Юнга. Кроме того, следует отметить, что пленки **49 a, b** на основе олигофенилeuroпийсилоксана **29 b** проявляют большее удлинение при разрыве даже при более высоком пределе прочности.

Полимер **49 a**, полученный из олигофенилeuroпийсилоксана **29 b** и содержащий стехиометрическое количество ионов Eu^{3+} , демонстрирует предел прочности 0.81 МПа и наибольшее удлинение при разрыве (520%) по сравнению с остальными образцами. Полимер **49 b**, содержащий двукратный избыток ионов Eu^{3+} , имеет более высокие модуль Юнга (1.14 МПа) и предел прочности (1.75 МПа), но пониженное удлинение при разрыве (300%). Полимер **49 c**, полученный из олигоэтилeuroпийсилоксана **29 c**, содержащий стехиометрическое количество ионов Eu^{3+} , продемонстрировал высокое удлинение при разрыве (380%), умеренную прочность на разрыв (0.42 МПа) и модуль Юнга 0.24 МПа. Повышенное количество олигоэтилeuroпийсилоксана в полимере **49 d** приводит к четырехкратному увеличению предела прочности по сравнению с образцом **49 c** (1.74 МПа) и значительному росту модуля Юнга (1.81 МПа).

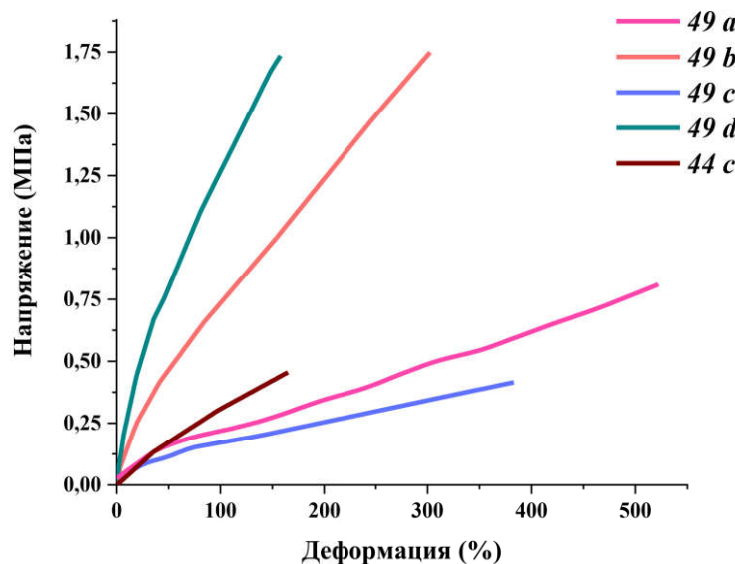


Рисунок 156. Кривые напряжение-деформация образцов **49 a-d**, **44 c**

Таблица 16. Механические свойства образцов *49 a-d*, *44 c*

Полимер	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E, МПа
<i>49 a</i>	0.8	520	0.5
<i>49 b</i>	1.8	300	1.1
<i>49 c</i>	0.4	380	0.2
<i>49 d</i>	1.7	160	1.8
<i>44 c</i>	0.5	165	0.4

Сравнивая сшитые β -дикетонатами европия образцы, полученные с использованием органоευропейсилосанов или ацетата европия, можно заключить, что так же, как и в случае с образцами, сшитыми дикетонатами цинка, введение металлосилосанов существенно влияет на механические свойства материалов. Образцы *49 a-d* проявляют больший процент деформации, чем образец *44 c*, а при введении в полимер избытка металла – повышенные σ_p и E.

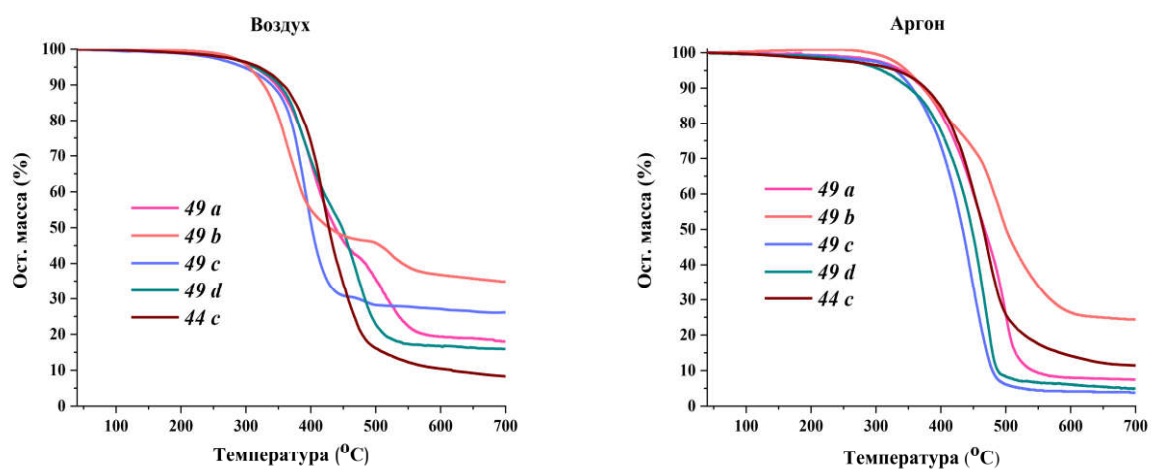
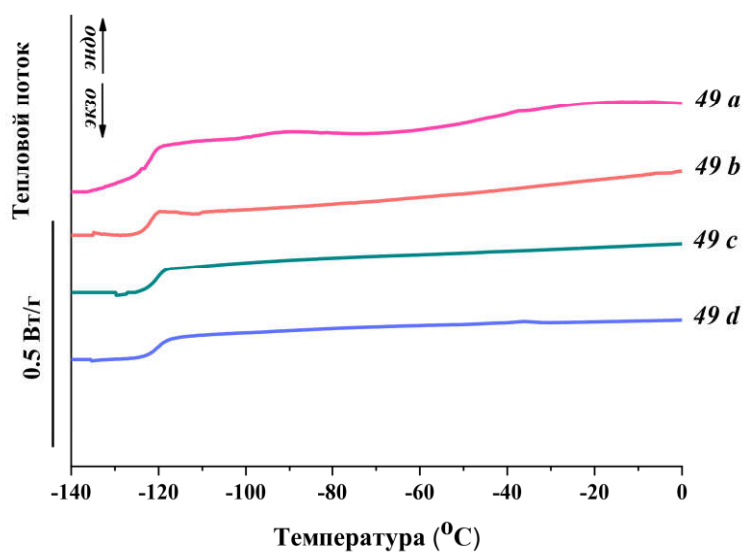
Термические свойства образцов изучались методом термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, результаты которых представлены в таблице 17. По кривым ТГА, приведенным на рисунке 157, можно заключить, что наличие органометаллосилосана немного снижает термоокислительную стабильность полимеров *49 a-d* по сравнению с полимером *44 c*, который демонстрирует температуру начала деструкции 332 °С. Наименьшую термоокислительную стабильность проявляет образец *49 c*. Остаточная масса образцов *49 a-d* после анализа выше, чем в случае *44 c*, что может быть связано как с силсесквиоксановой структурой наполнителей, которые образуют большой процент остатка после деструкции, так и с их дополнительным взаимодействием с полисилосановой матрицей.

Анализ, проведенный в инертной атмосфере, напротив, показал повышенную термическую стабильность полимеров *49 a-d*. Наибольшая температура начала деструкции определена у полимера *49 b*, который также характеризуется высокими остаточными массами после анализа как на воздухе, так и в аргоне.

Исходя из кривых ДСК, представленных на рисунке 157, видно, что все сшитые пленки имеют температуру стеклования, близкую к 121 °С, характерную для полидиметилсилосанов, и корреляция между количеством ионов Eu^{3+} в образце и типом олигоорганоевропейсилосана, использованного для синтеза, отсутствует. Как и в случае координационных полимеров, описанных выше, у образцов отсутствует кристаллизация.

Таблица 17. Термические свойства образцов *49 a-d*, *44 c*

Полимер	$T_d^{5\%}, ^\circ\text{C}$		Ост. масса, % _{масс}		$T_g, ^\circ\text{C}$
	Воздух	Аргон	Воздух	Аргон	
<i>49 a</i>	313	340	18	8	-120
<i>49 b</i>	304	347	34	24	-122
<i>49 c</i>	297	330	26	4	-122
<i>49 d</i>	312	309	16	5	-119
<i>44 c</i>	332	320	11	8	-122

Рисунок 157. Кривые ТГА полимеров *49 a-d* и *44 c*, полученные на воздухе (слева) и в аргоне (справа)Рисунок 158. Кривые ДСК полимеров *49 a-d*

Оптические свойства олигоорганоевропейсилосанов **29 b, c** и сшитых полимеров **49 a–d** были исследованы в твердом состоянии при комнатной температуре. На рисунке 159 приведены спектры люминесценции, нормированные по переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. При возбуждении УФ-светом с длиной волны 300 нм в спектрах испускания всех образцов наблюдаются пять эмиссионных пиков, характерных для ионов Eu^{3+} , возникающих в результате переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$). Пик эмиссии около 590 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) представляет собой магнитно-дипольный переход, интенсивность которого нечувствительна к координационному окружению, поэтому этот переход используется для калибровки интенсивности спектров люминесценции Eu^{3+} [376]. Таким образом, можно сравнить интенсивность люминесценции электрического дипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, находящегося около 615 нм, чувствительного к окружению иона Eu^{3+} .

Благодаря координации ионов Eu^{3+} с дибензоилметановым лигандом в координационных полимерах **49 a–d** наблюдается значительное усиление интенсивности перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ по сравнению с исходными олигоорганоевропейсилосанами **29 b, c**. Кроме того, установлена корреляция между интенсивностью люминесценции пика при 615 нм и природой заместителя в олигоорганоевропейсилосане: полимеры **49 c, d**, полученные на основе олигоэтилевоевропейсилосана **29 c**, демонстрируют более высокую интенсивность люминесценции этого пика, чем полимеры **49 a, b**. Следует отметить, что интенсивность люминесценции пика при 615 нм также увеличивается при меньшей концентрации ионов Eu^{3+} : образцы **49 a** и **49 c**, содержащие стехиометрическое количество европийсилосанов, проявляют большую интенсивность ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ перехода, чем **49 b** и **49 d** соответственно.

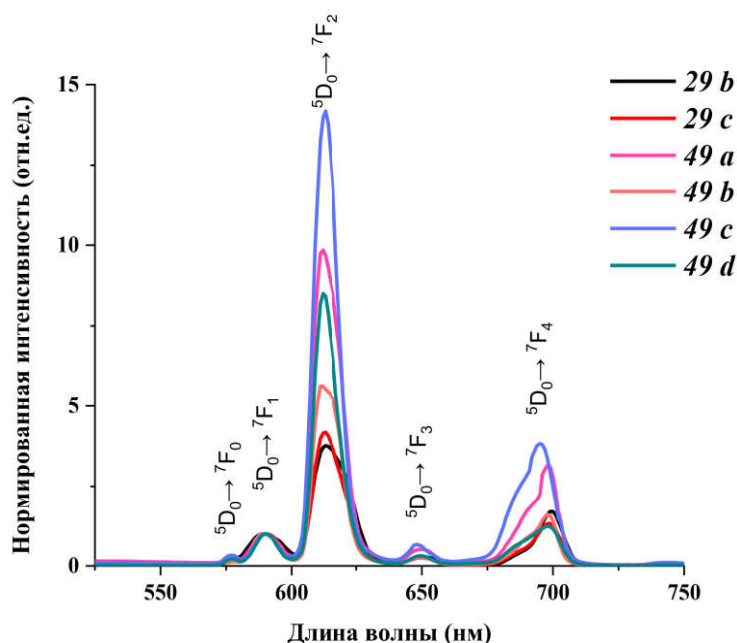


Рисунок 159. Спектры люминесценции соединений **29 b, c** и **49 a–d**, нормированные по переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$

На рисунке 160, слева, представлены нормированные спектры поглощения полимера **27 d**, зарегистрированные в растворе и в твердом виде, а также нормированные спектры возбуждения люминесценции полимеров **49 a–d** в твердом виде с эмиссией при 615 нм. Сравнивая спектры возбуждения исходных металлосилоксанов **29 b, c**, представленных на рисунке 160, справа, со спектрами возбуждения люминесценции полимеров **49 a–d**, можно заключить, что возбуждение ионов Eu^{3+} происходит преимущественно за счет переноса энергии от фрагментов дибензоилметана.

Положение максимумов спектров возбуждения люминесценции полимеров **49 a** и **49 c** при 290 нм, по-видимому, связано с эффектом внутреннего фильтра из-за высокого поглощения некоординированных фрагментов дибензоилметана в диапазоне 300–400 нм. Желтая окраска пленок данных полимеров (рисунок 154) обусловлена тем же эффектом. При увеличении концентрации металлосилоксанов **29 b, c** в полимерах **49 b** и **49 d** количество свободного лиганда уменьшается, а желтая окраска пленок исчезает.

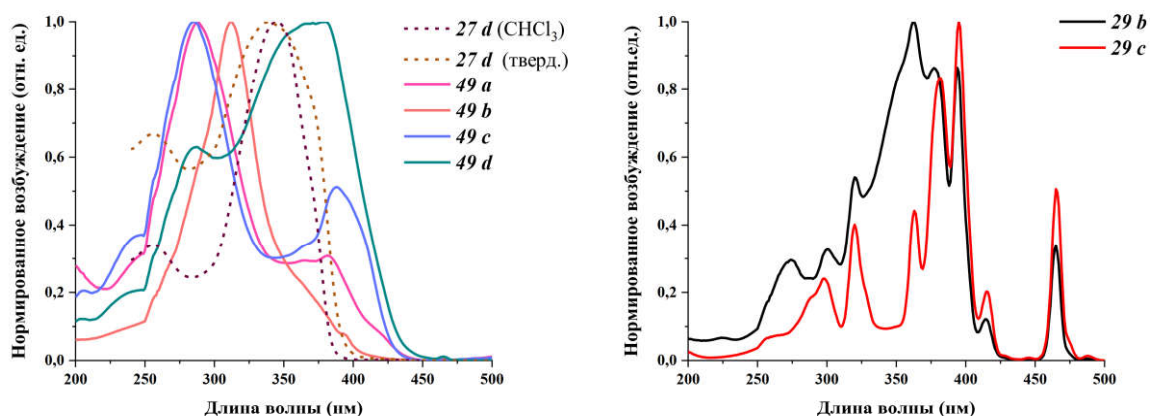


Рисунок 160. Нормированные спектры поглощения полимера **27 d** и нормированные спектры возбуждения полимеров **49 a–d** (справа), нормированные спектры возбуждения олигомеров **29 b, c** (слева)

Кинетики затухания люминесценции, полученные для полимеров **49 a–d** при длине волны 615 нм, имеют неэкспоненциальный характер. Такое поведение указывает на наличие ионов Eu^{3+} с разнообразным координационным окружением. Как видно из рисунка 161, среднее время жизни люминесценции увеличивается с повышением концентрации ионов Eu^{3+} в образце. Для удовлетворительного описания кинетики образцов **49 a** и **49 c** следует использовать три экспоненциальных члена. Если предположить, что каждый терм относится к одному типу комплекса, то по амплитудам экспоненциальных членов можно контролировать их концентрации. Результаты объединенной глобальной аппроксимации затухания, полученные для **49 a–d**, представлены в таблице 18. В обоих случаях увеличение концентрации олигоорганоевропейсийсилоксана приводит к уменьшению быстрой компоненты при увеличении медленного затухания.

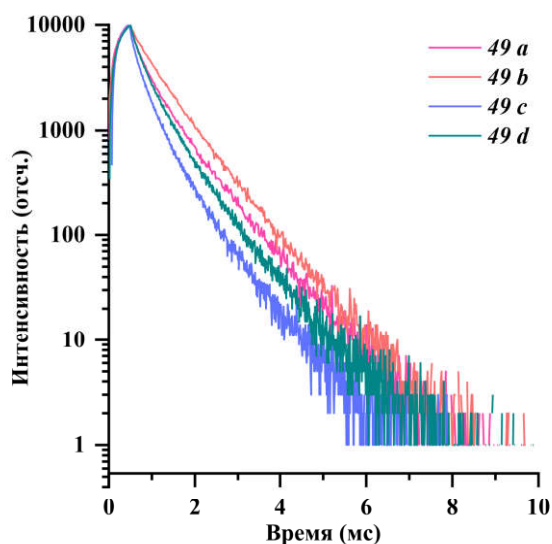


Рисунок 161. Кривые затухания люминесценции полимеров **49 a–d**, зарегистрированные при 615 нм, возбуждаемые при 375 нм

Таблица 18. Параметры, полученные в результате аппроксимации кинетики затухания люминесценции, полученной при длине волны 615 нм с возбуждением 375 нм.

Образец	τ (мс)	A_{rel} (%)	I_{rel} (%)	$\tau_{av.Amp}$ (мс)	$\tau_{av.Int}$ (мс)
49 a ^a	188	37	14	512	681
	548	39	42		
	958	24	44		
49 b ^a	188	6	2	681	759
	548	57	46		
	958	38	53		
49 c ^b	114	37	12	341	494
	383	52	58		
	866	12	30		
49 d ^b	114	20	5	440	587
	383	57	50		
	866	23	45		

^aЗатухания люминесценции, полученные для соединений **49 a, b**, были получены с использованием процедуры глобальной аппроксимации. ^bЗатухания люминесценции, полученные для соединений **49 c, d**, были получены с использованием процедуры глобальной аппроксимации.

Полимеры **49 a–d** проявляют чувствительность к присутствию паров аммиака. Комплексы европия, описанные в литературе, и материалы, полученные с их использованием, часто проявляют люминесцентный отклик на основания, в частности, на амины.

Как видно из рисунка 162, слева, экспозиция образца **49 a** в парах аммиака приводит к 12-кратному увеличению интенсивности люминесценции при возбуждении на 370 нм, которая достигает своего максимума за 45 минут. При возбуждении светом с длиной волны 300 нм наблюдался обратный эффект: снижение интенсивности испускания, как показано на рисунке 162, справа. При удалении аммиака, спектры возвращаются к своей изначальной форме за 60 минут, что демонстрирует обратимость наблюдаемых хемосенсорных свойств.

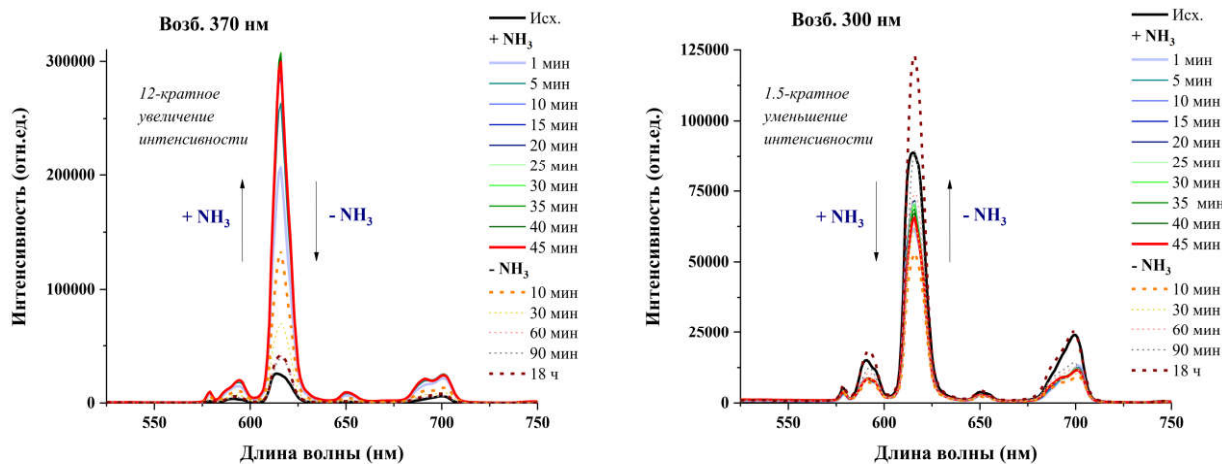


Рисунок 162. Спектры люминесценции полимера **49 a** при воздействии паров аммиака, снятые при возбуждении с $\lambda=370$ нм (слева) и 300 нм (справа)

Увеличение интенсивности люминесценции, наблюдаемое при возбуждении на длине волны 370 нм, связано с увеличением доли света, поглощаемого дибензоилметанатами европия, что видно из спектров возбуждения люминесценции (рисунок 163), где наблюдается рост длинноволновой компоненты в диапазоне 300–400 нм при воздействии паров аммиака.

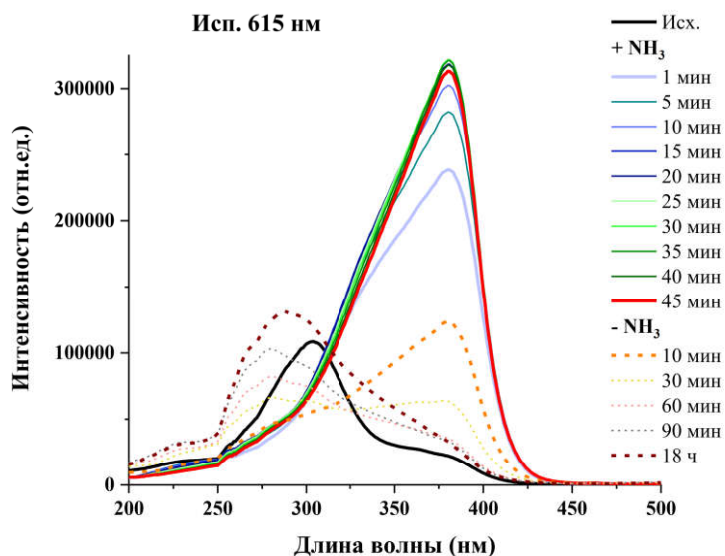


Рисунок 163. Спектр возбуждения люминесценции полимера **49 a** с эмиссией 615 нм при воздействии паров аммиака

Помимо сенсорных свойств, полимеры **49 a-d** проявляют способность к самозалечиванию. Такие свойства характерны для металлосупрамолекулярных координационных полимеров, особенно для полученных на основе полисилоксанов. На фрагменты пленок скальпелем были нанесены небольшие порезы, затем образцы были термически обработаны при 150 °С в течение двух часов. На микрофотографиях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (рисунки 164, 165) видно, что нанесенные порезы полностью или практически полностью затягиваются после прогревания образцов. Стоит отметить, что данный процесс может происходить и при комнатной температуре, однако, с намного более низкой скоростью.

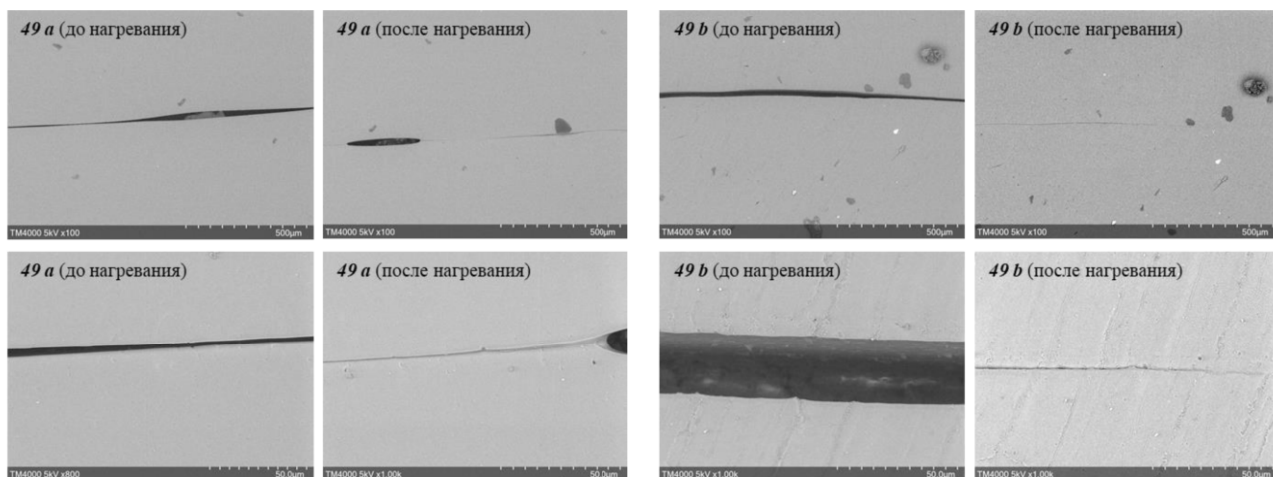


Рисунок 164. Микрофотографии, демонстрирующие самозалечивание полимеров **49 a** (слева) и **49 b** (справа), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа

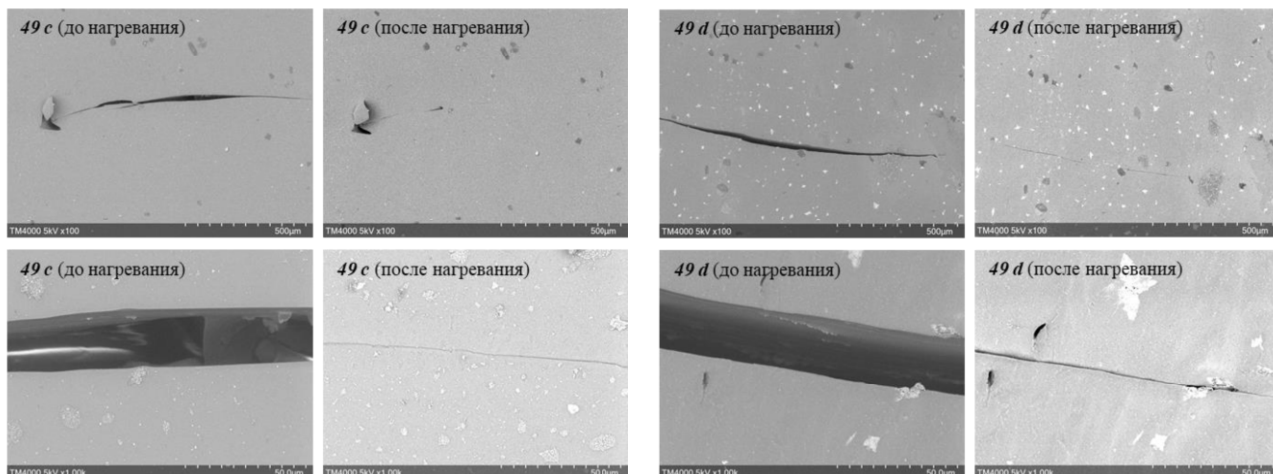


Рисунок 165. Микрофотографии, демонстрирующие самозалечивание полимеров **49 c** (слева) и **49 d** (справа), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа

Таким образом, в данном разделе продемонстрирована возможность получения люминесцентных материалов на основе координационно-сшитых полисилоксанов. Применение олигоорганоевропейсийлоксанов позволило улучшить свойства итоговых материалов по сравнению с образцом, полученным с использованием ацетата европия.

Варьируя природу и количество вводимого металлосилоксана можно настраивать механические, термические и люминесцентные свойства полимеров. Также данные полимеры проявляют чувствительность к присутствию паров аммиака и способность к самозалечиванию, что позволяет использовать данные объекты для дальнейшей разработки силиконовых самозаживляющихся покрытий для люминесцентной дефектоскопии.

3.6 Перспективы практического применения

3.6.1 Получение люминесцентных композиционных материалов

Модельные лиганды **24**, **28**, содержащие силоксановые фрагменты, и олигоорганоевропийсилоксаны **29 b**, **c**, перспективны для получения прозрачных силоксановых композиций с регулируемыми люминесцентными свойствами на основе кремнийорганических матриц различного строения. Получение люминесцентных покрытий, допированных металлосилоксанами и органическими лигандами, ранее было отработано в нашей лаборатории для систем на основе силоксанового блоксополимера [377].

Лестничные полифенилсилсесквиоксаны, допированные фенилeuroпийсилоксаном **29 b** (рисунок 166), проявляли люминесценцию в красной области спектра при возбуждении светом с длиной волны 254 нм (**L1**), а при введении лиганда **24** эффективное возбуждение люминесценции возможно также и на длине волны 365 нм (**L2**) (рисунок 167).

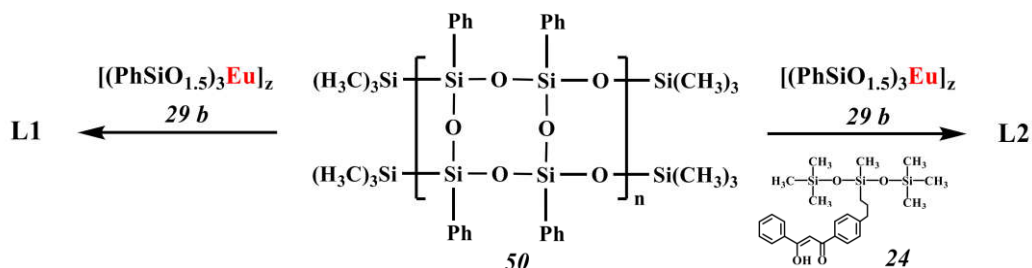


Рисунок 166. Схема синтеза композиционных материалов на основе лестничного полифенилсилсесквиоксана

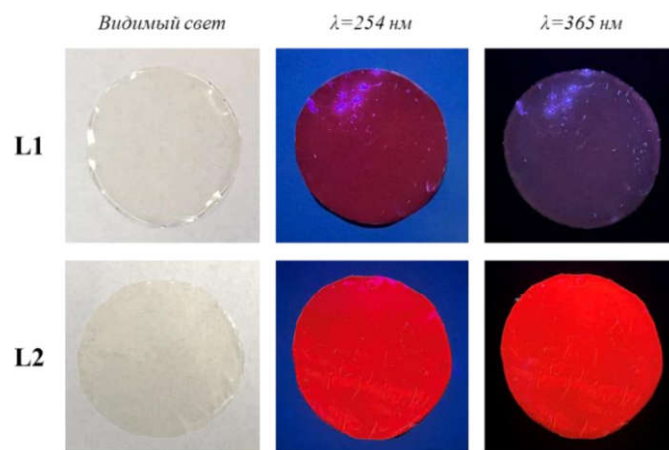


Рисунок 167. Фотографии композитов **L1**, **L2**, при дневном свете и при облучении светом с длиной волны 254 и 365 нм

На спектрах испускания, полученных для образцов **L1**, **L2** в твердом виде, нормированных по максимуму испускания полимерной матрицы, видно, что интенсивность люминесценции образца **L2** значительно превышает интенсивность образца **L1** (рисунок 168).

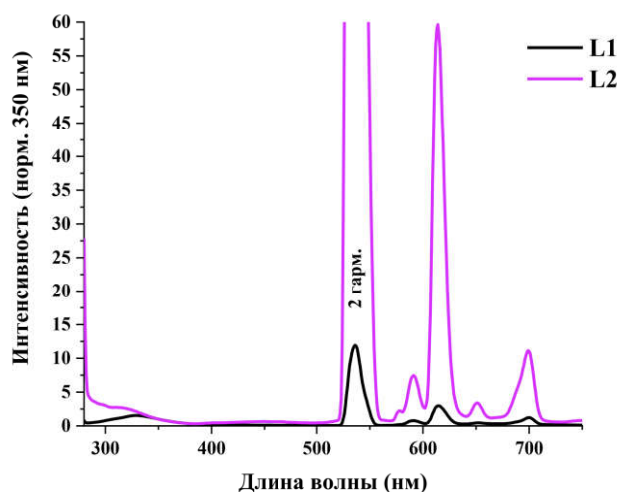


Рисунок 168. Спектры испускания образцов **L1**, **L2**, нормированные на длине волны 350 нм

В качестве полимерной матрицы также был использован поли(силоксан-уретан), образующий шитую структуру при гидролизе этокси-групп (рисунок 169). Как и в случае образцов **L1**, **L2**, введение лиганда **24** приводит к увеличению интенсивности люминесценции и возникновению испускания при возбуждении светом 365 нм (рисунок 170).

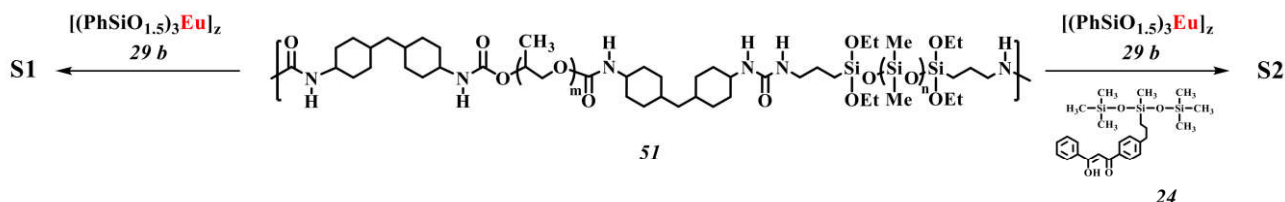


Рисунок 169. Схема синтеза композиционных материалов на основе поли(силоксан-уретановой) матрицы и олигофенилeuropийсилоксана

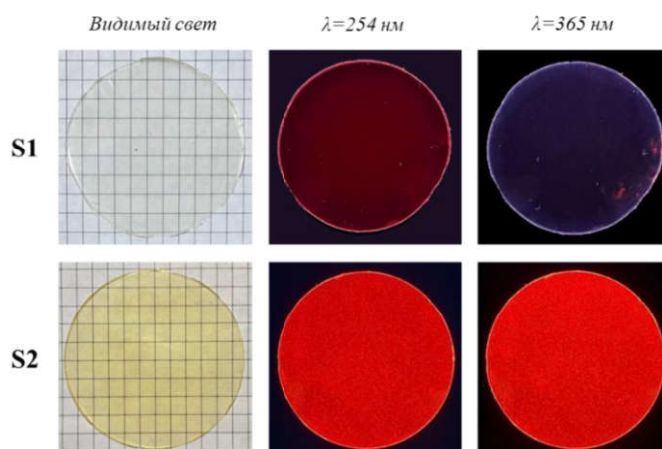


Рисунок 170. Фотографии композитов **S1**, **S2**, при дневном свете и при облучении светом с длиной волны 254 и 365 нм

Спектры испускания композитов с поли(силоксан-уретановой) матрицей нормированы на длине волны 425 нм (Рисунок 171). На спектрах видно, что интенсивность люминесценции образца **S2** значительно возросла по сравнению с образцом **S1**.

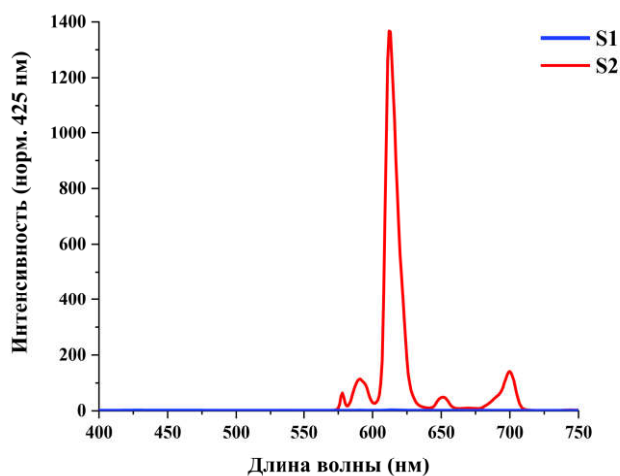


Рисунок 171. Спектры испускания образцов **S1**, **S2**, нормированные на длине волны 425 нм

Поли(силоксан-уретановая) матрица была использована и для получения композитов **F1**, **F2**. В данном случае в качестве источника ионов Eu^{3+} был использован олигоэтилевропийсилоксан, а лигандом выступил олигомерный дибензоилметан **25** (рисунок 172).

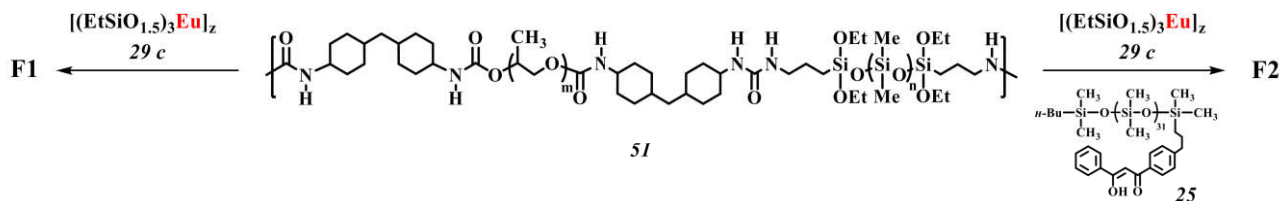


Рисунок 172. Схема синтеза композиционных материалов на основе поли(силоксан-уретановой) матрицы и олигоэтилевропийсилоксана

Аналогично композитам, описанным выше, введение лиганда **25** привело к увеличению интенсивности люминесценции и возникновению испускания при возбуждении 365 нм (рисунок 173). Однако, сравнивая спектры испускания, приведенные на рисунке 174, со спектрами испускания композитов **S1**, **S2**, можно видеть, что образцы **F1**, **F2** демонстрируют более низкую интенсивность люминесценции.

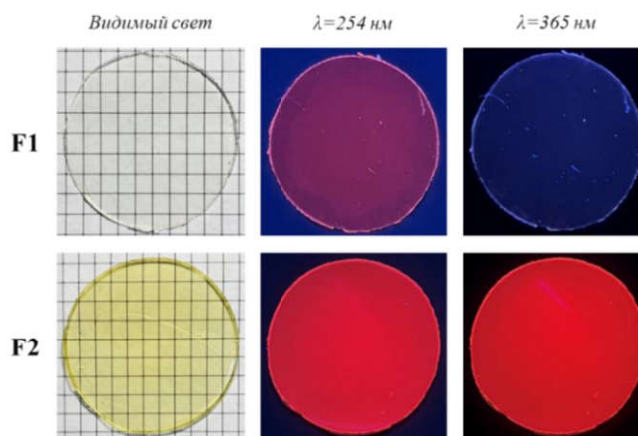


Рисунок 173. Фотографии композитов **F1**, **F2**, при дневном свете и при облучении светом с длиной волны 254 и 365 нм

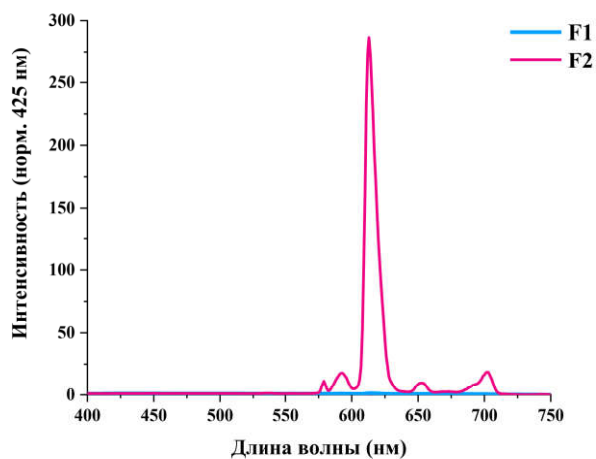


Рисунок 174. Спектры испускания образцов **F1**, **F2**, нормированные на длине волны 425 нм

Таким образом, силоксаны **24**, **25**, содержащие фрагменты дибензоилметана, могут быть использованы для получения композиционных материалов на основе полимерных матриц различной природы, в частности, таких как лестничные полисилсесквиоксаны и поли(силоксан-уретаны). Во всех случаях интенсивность люминесценции образцов возрастала при введении лигандов в композиты. Стоит отметить, что данные наполнители либо не влияют, либо оказывают незначительное влияние на термические свойства образцов. Также введение лигандов приводит к увеличению процента деформации материалов, как для лестничных полифенилсилсесквиоксанов, так и для композитов на основе поли(силоксан-уретановой) матрицы. Люминесцентные материалы, получаемые на основе таких композитов, перспективны для применения в качестве индикаторных покрытий для высокотехнологичных отраслей.

3.6.2 3D-Печать силиконовых материалов

Дибензоилметан-содержащие полисилоксаны **27 a-d**, полученные в данной работе, проявляют высокую активность при формировании сшитых структур, что представляется перспективным для регулирования кинетики формирования пространственной сетки в материалах для 3D-печати. Быстрая вулканизация и отсутствие выделения побочных продуктов является важным преимуществом данных систем. Стоит отметить, что использование металлосупрамолекулярных координационных полимеров в сфере 3D-печати в настоящее время только начинает развиваться.

Как было показано в разделе 3.5.1, при введении раствора $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ в раствор полимера **27 a** вязкость системы резко возрастает и гель образуется за несколько секунд, а через 30-50 секунд система теряет способность течь, и образовавшийся гель начинает разрушаться в механическом поле, причем, чем большее количество ацетата никеля вводят в реакцию, тем быстрее образуется пространственная сетка (рисунок 175).

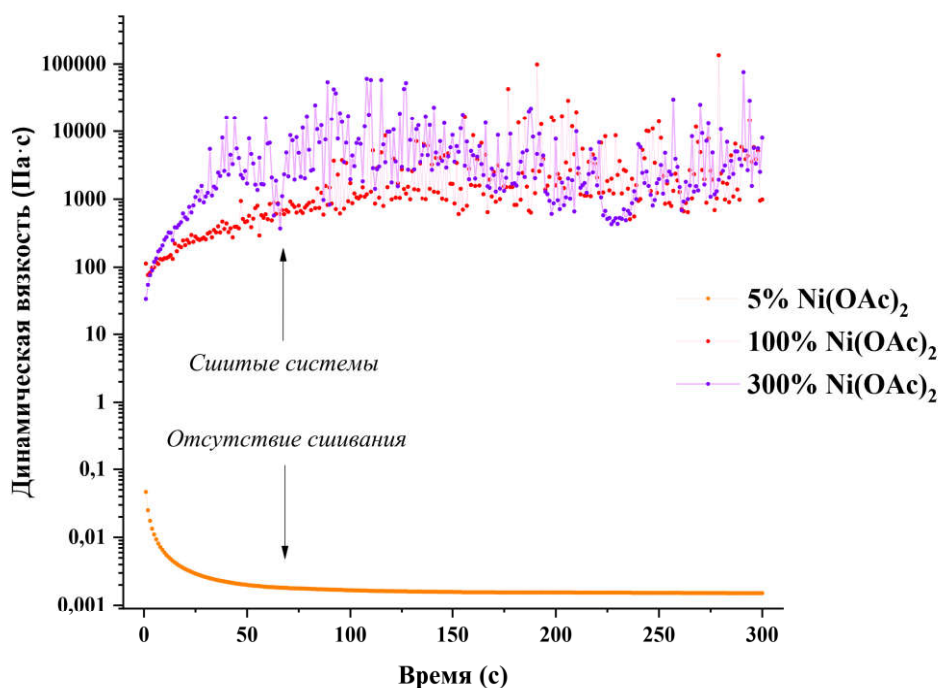


Рисунок 175. Изменение динамической вязкости во времени при добавлении $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ к раствору **27 a** в режиме постоянного напряжения сдвига

Для наглядной демонстрации высокой скорости сшивания полимеров был проведен «флип-тест», заключающийся в переворачивании бюкса сразу после смешения реагентов для оценки скорости образования геля. Если реакционная масса не стекает при переворачивании, делают вывод о формировании сшитой сетки. Как видно из рисунка 176, при смешении раствора полимера **27 b** с раствором ацетата никеля, гель образуется моментально и не стекает даже при продолжительном выдерживании в перевернутом виде.



Рисунок 176. Фотография геля сшитого полимера в перевернутом виде через 5 секунд после смешения реагентов

Однако, помимо высокой скорости вулканизации, материалы, используемые в 3D-печати, также должны обладать высокими механическими свойствами. Координационно-сшитые полимеры, полученные в данной работе, хоть и превосходят механические параметры стандартной композиции, не содержащей металл- β -дикетонатных узлов, являются слабыми системами, демонстрирующими низкую прочность.

Одним из самых распространенных подходов для улучшения механических свойств полимеров является получение композиционных материалов, наполненных армирующими компонентами. Особенно интересно получение молекулярных композитов, в которых в роли наполнителей выступают MQ-сополимеры [378; 379].

Для получения таких композитов была разработана методика, заключающаяся в синтезе наполненных систем со взаимопроникающими сшитыми полимерными сетками. Полимер **27 b** вводили в реакцию с функциональным диэтоксиметилжелезосилоксаном **52** общей формулы $[(\text{Me}(\text{OEt})_2\text{SiO})_3\text{Fe}]$, коммерчески доступными синтетическими полидиметилсилоксановыми каучуками **53 a** или **53 b**, содержащими различные концевые группы, и допировали MQ-сополимером **54**. Координация дибензоилметановых лигандов с ионами Fe^{3+} приводит к образованию сшитого полимера, подобного полимеру **44 a**, а гидролиз этокси-групп металлосилоксана **54** и каучука **53 a** обеспечивает формирование второй сшитой сетки. В случае использования силоксанового каучука **53 b**, не содержащего этокси-групп, полимер участвует в процессе сшивки только путем реакции концевых силанольных групп. MQ-сополимеры выполняют роль молекулярных наполнителей для получения армированных композиционных материалов. Строение компонентов, вводимых в реакцию для получения композитов, приведено на рисунке 177.

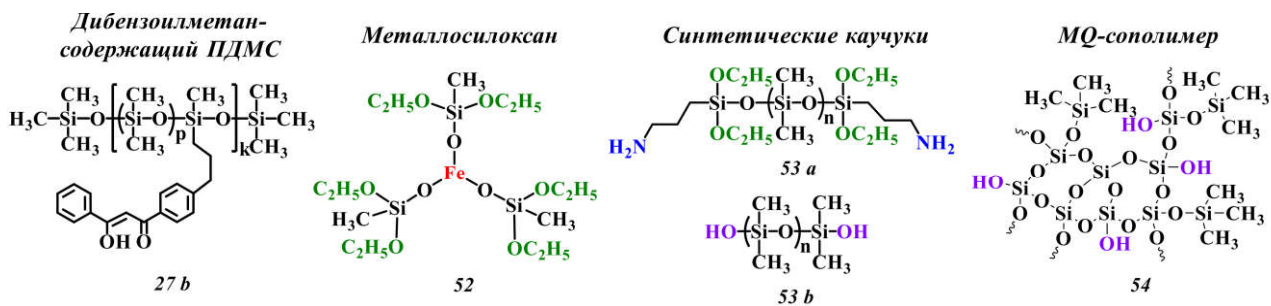


Рисунок 177. Структура соединений **27 b**, **52**, **53 a**, **b** и **54**

Композиционные материалы получали по следующей методике: полисилоксан **27 b** и один из полимеров **53** растворяли в сухом толуоле и перемешивали. В полученный раствор при перемешивании вводили раствор MQ-сополимера **54** в бутилацетате. Затем прикапывали раствор металлосилоксана **52** в толуоле и после непродолжительного перемешивания выливали на тефлоновую подложку для образования пленки. Таким образом было получено три образца **M1-M3** с различным соотношением реагентов (таблица 19). Схематическое строение сшитых систем приведено на рисунке 178. Полученные пленки имеют ярко-красный цвет за счет координации β -дикетонатов с ионами Fe^{3+} . Образцы **M1**, **M2** – опалесцирующие, а образец **M3** – прозрачный (рисунок 179).

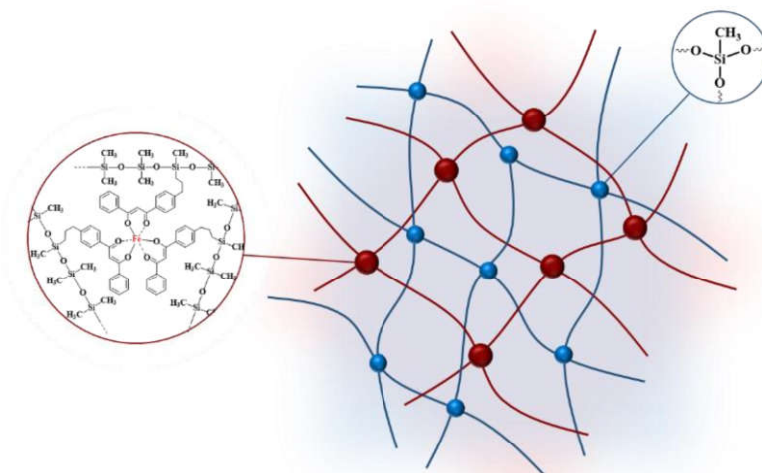


Рисунок 178. Схематическое строение материалов, полученных на основе взаимопроникающих сшитых полимерных сеток

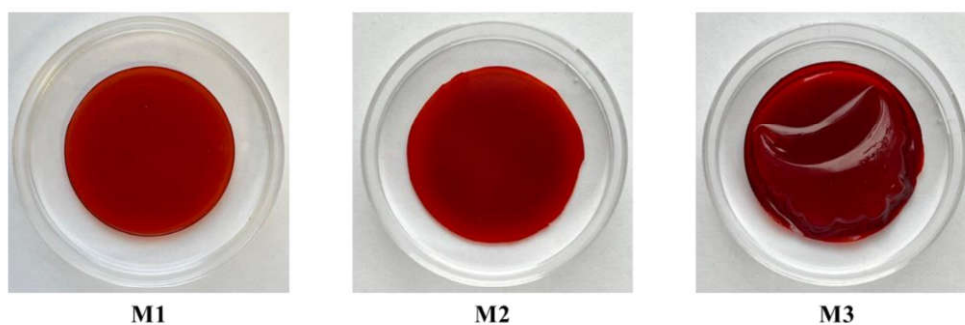
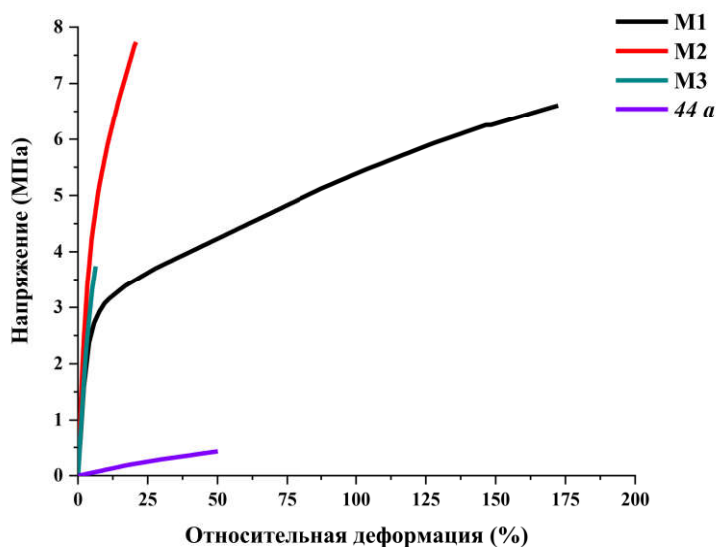


Рисунок 179. Фотографии молекулярных композитов **M1-M3**

Таблица 19. Состав композитов М1-М3

Образец	Мольное соотношение реагентов				
	27 <i>b</i>	52	53 <i>a</i>	53 <i>b</i>	54
М1	1	0.67	1	-	1
М2	1.5	0.67	-	0.5	1
М3	1.8	0.67	-	0.2	1

Механические свойства полученных материалов изучали методом одноосного растяжения. По кривым, представленным на рисунке 180, видно, что введение функционального метилсилосилана и молекулярного наполнителя в систему значительно увеличивает прочность полимера. Сравнивая механические характеристики композитов с полимером *44 a* (таблица 20), можно заключить, что модуль Юнга возрастает в 80-120 раз в зависимости от состава композита. Наибольший процент деформации достигается при использовании блокированного полисилосилана *53 a* и его соотношении с полимером *27 b* и MQ-сополимером *54* 1:1:1. Композиты М2, М3 являются более хрупкими, наибольший модуль Юнга демонстрирует образец М2.

Рисунок 180. Кривые напряжение-деформация образцов М1-М3, *44 a*Таблица 20. Механические свойства образцов М1-М3, *44 a*

Полимер	σ_p , МПа	ε_p , %	E, МПа
М1	6.6	172	75.2
М2	7.7	21	122.7
М3	3.7	6.4	82.9
<i>44 a</i>	0.43	50	1.07

Таким образом, в данном разделе продемонстрирована возможность получения молекулярных композитов на основе взаимопроникающих сшитых полимеров с улучшенными механическими характеристиками на основе дибензоилметан-содержащих полисилоксанов с использованием MQ-сополимеров, функциональных гидролизующихся металлосилоксанов и отверждаемых каучуков. В сочетании с высокой скоростью сшивки, разработанный подход открывает возможность применения полученных систем в качестве материалов для 3D-печати силиконовых изделий с настраиваемыми механическими свойствами.

4. Экспериментальная часть

4.1 Реагенты и методы исследования

Все растворители были осушены и очищены перед использованием. Толуол, гексан и тетрагидрофуран были осушены гидридом кальция и перегнаны. Дихлорметан был перегнан над пентаоксидом фосфора. Диметилсульфоксид, диметилформамид, пиридин, ацетонитрил метанол и *o*-дихлорбензол были перегнаны. Реагенты: 4-бромацетофенон, 4-толуолсульфоная кислота, этиленгликоль, магний, аллилбромид, бензоил хлорид, гексаметилдисилиламид лития, *n*-бутиллитий, 2,2,4,4,6,6-гексаметилциклотрисилоксан, диметилхлорсилан, 2,2,4,4,6,6,8,8-октаметилциклотетрасилоксан, 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, Амберлист 15, 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилоксан, 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан, катализатор Карстеда (комплекс платина(0)-1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан), 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-декаметилпентасилоксан, Na₂SO₄, NaOH, этилтриметоксисилан, фенилтриэтоксисилан, этилтриэтоксисилан, хлорид европия (III), нитрат европия (III), хлорид цинка (II), ацетаты магния (II), цинка (II), меди (II), никеля (II), железа (III), марганца (III), европия (III), 1,3-дивинилтетраметилдисилоксан, трихлорид бора, дибензоилметан **42**, синтетический каучук марки СКТН Д (**49 b**), MQ-сополимер **50** были получены из коммерческих источников (Sigma-Aldrich, Acros Organics, ABCR) и использовались без дополнительной очистки. Бис-дибензоилметанат бора **43** [84], лестничный полифенилсилсесквиоксан **46** [380], поли(силоксан-уретан) **47** [381], синтетический каучук **49 a** [379], диэтоксиметилжелезосилоксан **48** [382] были получены по известным методикам.

Контроль реакций осуществлялся методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) с использованием пластин для ТСХ Fluka silica gel (60 F 254, 0.25 мм). Колоночная хроматография была осуществлена на силикагеле Merck 60 (230–400 mesh). Визуализация была осуществлена при помощи УФ-лампы. Температура плавления синтезированных соединений была измерена в капилляре. ИК-спектры были записаны на ИК-спектрометре с преобразователем Фурье Shimadzu IRTracer-100 (Япония). В качестве образцов были использованы таблетки (КВг) и тонкие пленки. ¹H, ¹³C, ²⁹Si ЯМР спектры были записаны на спектрометре Bruker Avance 300 (300 МГц, Германия), Bruker Avance 400 (400 МГц, Германия). Химические сдвиги приведены относительно сигнала хлороформа (δ=7.26 м.д.) и диметилсульфоксида (δ=2.50 м.д.) для ¹H ЯМР, и сигнала хлороформа (δ=77.00 м.д.) и диметилсульфоксида (δ=39.00 м.д.) для ¹³C ЯМР. Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) были измерены на приборе Bruker micrOTOF II (Германия) с ионизацией электроспреем (ESI). Масс-спектры MALDI записывали на времяпролетном спектрометре Axima Confidence (Shimadzu Biotech) в рефлектронном режиме высокого разрешения с использованием азотного лазера (λ = 337 нм). В качестве матрицы использовалась 2,5-дигидроксibenзойная кислота.

Реологические испытания были проведены в осцилляционном режиме на реометре Anton Paar MCR 302 в режиме постоянного напряжения сдвига (1 Па) и в режиме синусоидальных колебаний при частоте 1 Гц. Амплитуда деформации 0.1 %, Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров был осуществлен методом гельпроникающей хроматографии (ГПХ) в толуоле и тетрагидрофуране (1 мл/мин) с использованием системы Shimadzu Prominent, оснащенной детектором показателя преломления RID-20A и диодно-матричным детектором SPD-M20A (Япония). Колонки для ГПХ (Phenogel) калибровались по полистирольным стандартам (PSS). Механические свойства образцов были определены на разрывной машине LLOYD Instruments LR5K Plus со скоростью растяжения 100 мм/мин. Термогравиметрический анализ (ТГА) выполнялся на синхронном термоанализаторе ТГ/ДТА Shimadzu DTG-60H (Япония) на образцах массой около 5 мг при скорости нагревания 10 °С/мин в воздухе и аргоне. Температуру, при которой была обнаружена потеря массы в 5%, считали температурой начала деструкции. Анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводился на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-3 Mettler Toledo (Швейцария) при скорости нагревания 10 °С/мин в аргоне. Композиты **L1**, **L2** были получены с помощью компактной установки для отлива пленок «MSK-AFA-IIIID Automatic Thick Film Coater». Эффективность образования сшитых сеток была исследована путем анализа гель-фракции образцов. Образцы были высушены до постоянного веса в вакуумной печи (1 мбар, 80 °С). После этого несшитые олигомеры и прекурсоры были извлечены из образцов путем экстракции тетрагидрофураном в аппарате Сокслета в течение 14 часов. После экстракции образцы были высушены в вакуумной печи (1 мбар, 80 °С) до постоянного веса. Гель-фракции в образцах рассчитывали по следующему уравнению, где W_0 и W_1 — масса высушенного геля до и после экстракции, соответственно:

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

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов **32 b-d** и **33 b** были проведены на дифрактометре Bruker APEX II (MoK α -излучение). Рентгеноструктурные исследования монокристаллов **32 a** и **33 a** проведены с использованием синхротронного излучения ($\lambda = 0,80246 \text{ \AA}$). Для предотвращения повреждения образцов и уменьшения теплового движения атомов измерения проводились при 120 К. Структуры решены с помощью программы структурного решения SHELXT [383]. Далее структуры уточнялись с помощью программы SHELXL [384]. CCDC 2013435 (**32 a**), 2013431 (**32 b**), 2013434 (**32 c**), 2013432 (**32 d**), 2013436 (**33 a**), 2013433 (**33 b**) содержат дополнительные кристаллографические данные, которые можно бесплатно получить в Кембриджском центре кристаллографических данных. Измерения малоуглового рентгеновского рассеяния проводились на лабораторном

дифрактометре «АМУР-К» (Россия) на длине волны $\lambda = 0.1542$ нм в геометрии типа Кратки (бесконечно длинная щель) и охватывали диапазон передачи импульса $0.2 < s < 10.5$ нм⁻¹ ($s = 4\pi \sin\theta/\lambda$, где 2θ – угол рассеяния). Профили рассеяния были скорректированы с учетом фонового рассеяния и первично обработаны по стандартным методикам [367]. Характерные периодические мотивы в образце $\bar{d} = 2\pi/s_{\max}$, соответствующие положению пика s_{\max} на картинах рассеяния, рассчитывались с помощью программы PEAK [366; 367]. Средняя размерность дальнего порядка L (размер областей упорядочения) и степень беспорядка в системе Δ/\bar{d} рассчитывались по следующим уравнениям [385]:

$$L = \frac{\lambda}{\beta_s \cos \theta}$$

$$\Delta/\bar{d} = \frac{1}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{\beta_s \cdot \bar{d}}{\lambda}}$$

где β_s — полная ширина пика на половине максимальной интенсивности (в радианах), наблюдаемого при среднем угле рассеяния 2θ , а Δ – среднеквадратичное отклонение расстояний между соседними мотивами регулярно упакованной структуры. Порошковая рентгенограмма была получена в режиме пропускания. Измерения проводились с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance, оснащенного моторизованными щелями и позиционно-чувствительным детектором LynxEye 1D ($\lambda[\text{CuK}\alpha] = 1.5418$ Å). Диапазон измерений составлял 3.2 – 60° 2θ . Все расчеты проводились с помощью программы TOPAS 4.2.

Исследование размеров наногелей проводили методом динамического светорассеяния на приборе «ФотокорКомплекс» (Россия) в растворе толуола. Накопление автокорреляционных функций интенсивности рассеянного света осуществлялось в течение 1 часа при фильтрации шума, превышающего 10% среднего значения интенсивности сигнала. Анализ автокорреляционных функций проводился методом кумулянтов в программе DynaLS v2.0 (Alango).

СЭМ-изображения полимеров **35 а-с** и **38** были получены с использованием сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией Hitachi SU8000 (Япония). Для оптимизации аналитических измерений использовался целенаправленный подход [386]. Перед измерениями образцы фиксировались в алюминиевой заглушке с помощью зажима. Покрытие тонкой металлической пленкой (20 нм) сплава золото/палладий (60/40) осуществляли методом магнетронного распыления на аппарате высокого разрешения Cressington 208HR [364]. Изображения были получены в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ и на рабочем расстоянии 8–10 мм. СЭМ-изображения полимеров **39 а-с** и **40 а-с** были получены с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6000PLUS (Япония). Перед измерениями проводилось предварительное

напыление на поверхность образцов тонкого слоя золота. Далее образцы размером 5x5 мм прикреплялись к поверхности алюминиевого столика с помощью двустороннего углеродного скотча. Исследование проводили в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5-10 кэВ в вакууме 10^{-2} Па. Самозалечивающие свойства полимеров **45 a-d** изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией Hitachi TM4000PLUS (Япония) путем наблюдения за надрезанной полимерной пленкой до и после нагревания при 150°C в течение 2 часов. ТЭМ-изображения были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO912 AB OMEGA. АСМ-визуализацию осуществляли с помощью атомно-силового микроскопа «Solver-Bio» («НТ-МДТ», Россия) с кантилевером NSG10 с резонансной частотой 140–390 кГц (измеренная величина в эксперименте — 147 кГц) и радиусом иглы менее 10 нм. Обработку изображений проводили с помощью программного обеспечения Gwyddion [365].

Спектры поглощения были зарегистрированы на спектрофотометре Shimadzu UV-1900. Спектры испускания были зарегистрированы на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000. Деаэрированный раствор 9,10-дифенилантрацена в циклогексане ($\Phi_f = 0.9$) использовался как стандарт для определения квантового выхода флуоресценции соединения **43**. Растворители для спектроскопии (Aldrich) использовались для измерения спектров поглощения в УФ-видимой области и флуоресценции. Оптическая плотность растворов составляла от 0.7 до 0.9 для измерений спектров поглощения и 0.03-0.09 для измерений спектров флуоресценции.

Кинетики затухания люминесценции были получены на время-разрешенном люминесцентном спектрометре Fluotime 300 (Picoquant). Лазер LDH-D-C-375 был использован в качестве источника возбуждения ($\lambda_{ex} = 375$ нм). При измерении коротких времен до 10 мкс прибор работал в режиме время-коррелированного счета фотонов (Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC). При измерении времен больше 10 мкс прибор работал в режиме мультиканального масштабирования (Multi-Channel scaling, MCS). Аппроксимация полученных данных была осуществлена в программе Easytau2 (Picoquant) используя мультиэкспоненциальную модель:

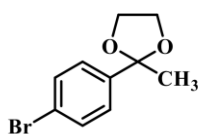
$$\text{Dec}(t) = \left[\int_{-\infty}^t dt' [\text{IRF}(t - \text{Shift}_{\text{IRF}}) - B_{\text{kgf}_{\text{IRF}}}] \left[\sum_{i=1}^{n_{\text{Exp}}} A_i e^{-\frac{t-t'}{\tau_i}} + A_{\text{Scat}} \delta(t-t') \right] \right] + B_{\text{kgf}_{\text{Dec}}}$$

$$I_m = A_m \tau_m \quad \tau_{\text{Av Int}} = \frac{\sum_{\substack{i=1 \\ I_i > 0}}^{n_{\text{Exp}}} I_i \tau_i}{\sum_{\substack{i=1 \\ I_i > 0}}^{n_{\text{Exp}}} I_i}$$

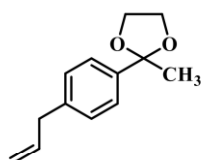
$$\tau_{\text{Av Amp}} = \frac{\sum_{\substack{i=1 \\ A_i > 0}}^{n_{\text{Exp}}} A_i \tau_i}{\sum_{\substack{i=1 \\ A_i > 0}}^{n_{\text{Exp}}} A_i}$$

где $Dec(t)$ – кинетическая кривая затухания люминесценции, $IRF(t)$ – форма аппаратной функции, $Shift_{IRF}$ – параметр сдвига, для учета дисперсии измерительной системы, $Bkgr_{IRF}$ – уровень темного сигнала, который необходимо вычесть из $IRF(t)$, n_{Exp} – количество экспонент в модели, A_i – амплитуда при i -ом экспоненциальном члене, τ_i – характерное время i -го экспоненциального члена, A_{scatt} – амплитуда рассеянного света, $\delta(t)$ – дельта функция, $Bkgr_{Dec}$ – уровень темного сигнала, который необходимо вычесть из кинетической кривой затухания люминесценции, I_i – вклад i -го экспоненциального члена в интенсивность стационарной флуоресценции, τ_{AvInt} – среднее время жизни флуоресценции, вычисленное по вкладам в стационарный спектр. При аппроксимации данных, полученных в режиме MCS, $IRF(t) - Bkgr_{IRF}$ считалась равной $\delta(t)$, так как полуширина аппаратной функции – 180 пс значительно меньше временного разрешения, которое составляло 160 нс. Для выбора подходящего количества экспоненциальных членов ориентировались на значения χ^2 , которое согласно рекомендациям IUPAC [370] должно находиться в диапазоне 0.8 – 1.3 и однородность распределения невязок и автокорреляционной функции.

4.2 Синтез аллильного производного дибензоилметана 8

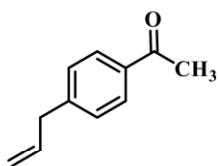


2-(4-Бромфенил)-2-метил-1,3-диоксалан (2). Смесь 4-бромацетофенона **1** (99.5 г, 0.5 моль), этиленгликоля (155 г, 2.5 моль) и 4-толуолсульфоновой кислоты (8.6 г, 0.05 моль) кипятят в толуоле (300 мл) с насадкой Дина-Старка 6 часов. После окончания выделения воды реакцию смесь охлаждают, декантируют этиленгликоль, толуол упаривают на роторном испарителе. Продукт реакции перегоняют в вакууме при 1 мбар ($T_{кип} = 125$ °С). Получают вещество **2** в виде бесцветных кристаллов. **Выход:** 90 %. $T_{пл.} = 44-46$ °С. **1H ЯМР** (300 МГц, $CDCl_3$): δ 1.61 (с, 3H, CH_3), 3.70–3.80 (м, 2H, O- CH_2CH_2 -O), 3.99–4.04 (м, 2H, O- CH_2CH_2 -O), 7.33 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц, Ar), 7.44 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц, Ar). **^{13}C ЯМР** (75 МГц, $CDCl_3$): δ 27.5, 64.5, 108.4, 121.9, 127.14, 131.3, 142.5. **ИК** (CsI , cm^{-1}): 2988, 2895, 1909, 1591, 1480, 1455, 1392, 1375, 1245, 1227, 1197, 1093, 1082, 1031, 1010, 945, 893, 874, 822, 767, 723, 604, 505, 429. **Элементный анализ:** рассчитано (%) для $C_{10}H_{11}BrO_2$: C, 49.41; H, 4.56; Br, 32.87; найдено: C, 48.44; H, 4.76; Br, 32.05.



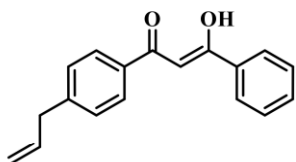
2-(4-Аллилфенил)-2-метил-1,3-диоксалан (5). В прокаленную и охлажденную в токе аргона трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и термометром, помещают магний (2.4 г, 0.098 моль) и добавляют кристалл йода для активации поверхности магния. Затем прикапывают раствор соединения **2** (21.6 г, 0.089 моль) в абсолютном ТГФ, поддерживая температуру кипения реакционной смеси. После полного прикапывания реакционную смесь кипятят еще 1 ч. После чего, реакционную смесь охлаждают и прикапывают аллилбромид **4** (15.1 г, 0.125 моль). Вымешивают при комнатной температуре еще 1 ч. После, добавляют воду и экстрагируют

этилацетатом. Органический слой отделяют и высушивают над б/в Na_2SO_4 . После упаривания растворителя на роторном испарителе остаток перегоняют в вакууме. Получают продукт в виде бесцветного кристаллического вещества. **Выход:** 75 %. $T_{\text{пл.}}$ = 28–30 °С. **^1H ЯМР** (300 МГц, CDCl_3): δ 1.65 (с, 3H, CH_3), 3.39 (д, 2H, $J = 6.6$ Гц, CH_2), 3.72–3.83 (м, 2H, O- CH_2CH_2 -O), 3.97–4.08 (м, 2H, O- CH_2CH_2 -O), 5.05–5.13 (м, 2H, CH_2), 5.90–6.03 (м, 1H, CH), 7.18 (д, 2H, $J = 8.4$ Гц, Ar), 7.41 (д, 2H, $J = 7.9$ Гц, Ar). **^{13}C ЯМР** (75 МГц, CDCl_3): δ 27.6, 39.9, 64.6, 108.8, 115.9, 125.3, 128.3, 137.2, 139.6, 141.0. **ИК** (CsI , cm^{-1}): 2991, 2889, 1255, 1198, 1041. **Масс-спектр (ESI)** m/z рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NaO}_2$ [(M+Na) $^+$]: 227.1043, найдено 227.1054; **Элементный анализ:** рассчитано (%) для $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$: C, 76.44; H, 7.90; найдено: C, 76.24; H, 7.93.



1-(4-Аллилфенил)этан-1-он (6). Раствор соединения **5** (1.8 г, 0.009 моль) в смеси ацетон:вода с 4-толуолсульфоновой кислотой (0.15 г, 0.0009 моль) кипятят 2 ч, выливают в воду и экстрагируют этилацетатом. После отделения органической фракции и сушки б/в Na_2SO_4 , растворитель

отгоняют на роторном испарителе. Полученное вещество перекристаллизовывают из смеси гексан-толуол. Продукт получают в виде бесцветных кристаллов. **Выход:** 90 %. **^1H ЯМР** (300 МГц, CDCl_3): δ 2.57 (с, 3H, CH_3), 3.43 (д, 2H, $J = 6.6$ Гц, CH_2), 5.05–5.12 (м, 2H, CH_2), 5.88–6.01 (м, 1H, CH), 7.27 (д, 2H, $J = 7.3$ Гц, Ar), 7.88 (д, 2H, $J = 8.4$ Гц, Ar). **^{13}C ЯМР** (75 МГц, CDCl_3): δ 26.5, 40.1, 116.6, 128.5, 128.8, 135.2, 136.3, 145.7, 197.8. **ИК** (CsI , cm^{-1}): 1687, 1606, 1414, 1358, 1265, 1182, 920. **Масс-спектр (ESI)** m/z рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NaO}$ [(M+Na) $^+$]: 183.0780, найдено 183.0793; **Элементный анализ:** рассчитано (%) для $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$: C, 82.46; H, 7.55; найдено: C, 78.24; H, 7.25.

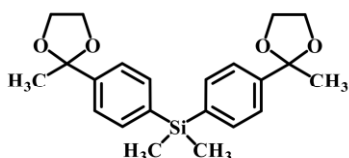


(Z)-1-(4-Аллилфенил)-3-гидрокси-3-фенилпроп-2-ен-1-он (8). В прокаленную и охлажденную в токе аргона трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и термометром, помещают 4-аллилацетофенон **6** (4.9 г, 0.031 моль), затем через капельную воронку

добавляют 50 мл абсолютного ТГФ. При -78 °С по каплям добавляют раствор LiHMDS (34 мл, 0.034 моль, 1 М в ТГФ) в атмосфере аргона. После полного добавления реакционную смесь перемешивают 1 ч при -78 °С. Затем к реакционной смеси прикапывают бензоилхлорид **7** (4.7 г, 0.034 моль) и медленно поднимают температуру до уровня комнатной. При комнатной температуре реакционную смесь перемешивают 2 ч и затем выливают в воду. Продукт экстрагируют этилацетатом (3 раза по 50 мл). После отделения органической фракции и сушки б/в Na_2SO_4 , растворитель отгоняют на роторном испарителе. Полученный продукт очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - толуол). Получают продукт в виде светло-коричневого порошка. **Выход:** 80 %. $T_{\text{пл.}}$ = 57–59 °С. **^1H ЯМР** (300 МГц, CDCl_3): δ 3.46 (д, 2H, $J = 6.6$ Гц, CH_2), 5.09–5.15 (м, 2H, CH_2), 5.91–6.04 (м, 1H, CH), 6.84 (с, 1H,

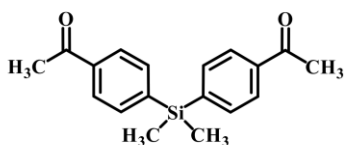
COCHCO), 7.31 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц, Ar), 7.46-7.57 (м, 3H, Ar), 7.93 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц, Ar), 7.98 (д, 2H, $J = 7.0$ Гц, Ar), 16.92 (с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ 40.1, 92.9, 116.6, 127.1, 127.4, 128.6, 128.9, 132.3, 133.5, 135.6, 136.4, 145.1, 185.3, 185.8. ИК (CsI , cm^{-1}): 3057, 2908, 1635, 1604, 1527, 1483, 1435, 1308, 1228, 1186, 997, 930, 773, 692. Масс-спектр (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$: 265.1223, найдено 265.1230. Элементный анализ, рассчитано (%) для $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$: C, 81.79; H, 6.10; найдено: C, 81.40; H, 6.23.

4.3 Синтез бис- β -дикетона 13



Диметил-бис(4-(2-метил-1,3-диоксолан-2-ил)фенил)силан (11)

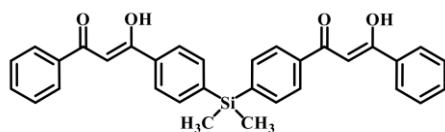
В прокаленную и охлажденную в токе аргона трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и термометром, вносят раствор соединения **2** (10 г, 0.04 моль) в 140 мл абсолютного ТГФ. При -70 °С к раствору прикапывают *n*-бутиллитий (25.7 мл, 1.6 М раствор в гексане) в атмосфере аргона. После окончания прикапывания реакционную массу перемешивают в течение 1 часа. Затем в реакционную массу полученного соединения **9** вносят раствор диметилдихлорсилана **10** (2.5 мл, 0.02 моль) в атмосфере аргона при -70 °С, после этого реакционную массу перемешивают в течение 1 часа и медленно поднимают температуру до комнатной, добавляют 80 мл воды и выливают в делительную воронку. Водный слой дважды экстрагируют этилацетатом и промывают водой. Органическую фазу собирают и сушат над б/в сульфатом натрия, затем удаляют растворитель на роторном испарителе. Полученный продукт очищают перекристаллизацией из гексана. Продукт получают в виде бесцветных кристаллов. **Выход:** 89 %. $T_{\text{пл}}$ = 134-136 °С. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 0.54 (с, 6H, SiCH_3), 1.65 (с, 6H, CCH_3), 3.72-3.83 (м, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.97-4.08 (м, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 7.45 (д, 4H, $J = 8.5$ Гц, Ar), 7.51 (д, 4H, $J = 8.5$ Гц, Ar). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ -2.4, 27.5, 64.5, 108.8, 124.6, 134.1, 137.6, 144.1. ^{29}Si ЯМР (59 МГц, CDCl_3): δ -8.37. ИК (CsI , cm^{-1}): 2985, 2965, 2948, 2894, 1549, 1372, 1253, 1228, 1197, 1144, 1117, 1097, 1075, 1031, 1020, 950, 894, 876, 827, 814, 779, 732, 706, 660, 611, 527, 482. Масс-спектр (ESI) m/z рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{Si}$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$: 385.1830, найдено 385.1807. Элементный анализ рассчитано (%) для $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}$: C, 68.71; H, 7.34; Si, 7.30; найдено: C, 68.98; H, 7.42; Si, 7.17.



1,1'-((Диметилсиландиил)бис(4,1-фенилен))бис(этан-1-он) (12).

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, загружают соединение **11** (46.9 г, 0.2 моль), 4-толуолсульфокислоту (4 г, 0.02 моль), 60 мл ацетона и 210 мл воды. Реакционную массу кипятят в течение 7 часов. Затем реакционную массу выливают в воду и трижды экстрагируют этилацетатом. Органическую фазу собирают и сушат над б/в сульфатом натрия, после чего растворитель удаляют на роторном испарителе. Продукт очищают методом колоночной

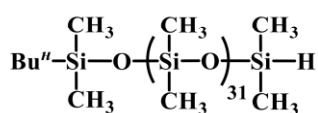
хроматографии на силикагеле, элюент – толуол-этилацетат в соотношении 20:1. Продукт получают в виде бесцветных кристаллов. **Выход:** 93 %. $T_{пл} = 79-81\text{ }^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H ЯМР}$ (300 МГц, CDCl_3): δ 0.60 (с, 6H, SiCH_3), 2.58 (с, 6H, COCH_3), 7.59 (д, 4H, $J = 8.5$ Гц, Ar), 7.91 (д, 4H, $J = 7.9$ Гц, Ar). $^{13}\text{C ЯМР}$ (75 МГц, CDCl_3): δ -2.9, 26.6, 127.3, 134.3, 137.5, 143.9, 198.2. $^{29}\text{Si ЯМР}$ (59 МГц, CDCl_3): δ -7.02. **ИК** (CsI , cm^{-1}): 3344, 3076, 3043, 3023, 3003, 2962, 2903, 1683, 1595, 1550, 1494, 1430, 1388, 1353, 1308, 1253, 1244, 1191, 1114, 1069, 1024, 1016, 958, 844, 832, 816, 781, 758, 723, 674, 613, 594, 516, 477, 465, 444, 427. **Масс-спектр (ESI)** m/z рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Si}$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$: 297.1305, найдено 297.1323. **Элементный анализ** рассчитано (%) для $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}$: C, 72.93; H, 6.80; Si, 9.47; найдено: C, 69.45; H, 6.54; Si, 9.08.



(Z)-3-Гидрокси-1-(4-((Z)-1-гидрокси-3-оксо-3-фенилпроп-1-ен-1-ил)фенил)диметилсилил)фенил)-3-фенилпроп-2-ен-1-он (13). В прокаленную и охлажденную

в токе аргона трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и термометром, загружают раствор соединения **12** (5.17 г, 0.017 моль), в 100 мл абсолютного ТГФ. При $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ вводят 1М раствор LiHMDS (68 мл, 0.068 моль) с такой скоростью прикапывания, чтобы температура не поднималась выше $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем реакционную массу перемешивают в течение 1 часа. После этого к реакционной смеси прикапывают раствор бензоилхлорида **7** (4.9 г, 0.035 моль) в ТГФ. Реакционную массу перемешивают в течение 1 часа и поднимают температуру до комнатной. Продукт высаживают водным раствором соляной кислоты, а затем трижды экстрагируют этилацетатом. Органический слой отделяют с помощью делительной воронки, сушат с помощью б/в сульфата натрия, растворитель удаляют на роторном испарителе. Продукт очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – хлороформ. Получают продукт в виде оранжевого порошка. **Выход:** 64 %. $T_{пл} = 150-152\text{ }^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H ЯМР}$ (300 МГц, DMCO-d_6): δ 0.64 (с, 6H, SiCH_3), 7.33 (с, 2H, CO-CH-CO), 7.57 (т, 4H, $J = 7.5$ Гц, Ar), 7.65 (т, 2H, $J = 7.2$ Гц, Ar), 7.72 (д, 4H, $J = 7.9$ Гц, Ar), 8.14 (д, 4H, $J = 7.5$ Гц, Ar), 8.16 (д, 4H, $J = 7.1$ Гц, Ar), 17.13 (с, 2H, OH). $^{13}\text{C ЯМР}$ (101 МГц, DMCO-d_6): δ -3.1, 93.5, 126.6, 127.5, 128.9, 133.1, 134.4, 134.7, 135.3, 143.5, 185.8. $^{29}\text{Si ЯМР}$ (59 МГц, DMCO-d_6): δ -7.22. **ИК** (CsI , cm^{-1}): 3062, 3029, 2976, 1599, 1537, 1487, 1309, 1230, 1192, 1159, 1113, 1069, 1054, 1022, 998, 972, 928, 825, 766, 733, 708, 689, 662, 629, 520, 497. **Масс-спектр (ESI)** m/z рассчитано для $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{SiNa}$ $[(\text{M}+\text{Na})^+]$: 527.1649, найдено 527.1599. **Элементный анализ** рассчитано (%) для $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}$: C, 76.16; H, 5.59; Si, 5.57; найдено: C, 76.20; H, 5.61; Si, 5.54.

4.4 Синтез силоксановых прекурсоров



Олигодиметилсилоксан с терминальной Si-H-группой (16).

Раствор гексаметилциклотрисилоксана (30 г, 0.134 моль) в сухом гексане (90 мл) помещали в колбу Шленка в атмосфере аргона. Затем

прикапывали *n*-бутиллитий (5.36 мл 2.5М раствор в гексане, 0.0134 моль) и реакционную смесь перемешивали в течение 10 ч при комнатной температуре. После этого добавляли 50 мл сухого ТГФ и реакционную смесь перемешивали в течение 6 часов при комнатной температуре. После завершения анионной полимеризации добавляли диметилхлорсилан **15** (2.53 г, 0.0201 моль) и реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов при комнатной температуре, затем отфильтровывали осадок LiCl. Растворители и побочные продукты удаляли при пониженном давлении. Олигомер **16** получен в виде бесцветного масла. **Выход:** 84%. $M_n = 2790$ кДа, $M_w = 3100$ кДа, $PDI = 1.11$. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ 0.04–0.07 (м, 192H, SiCH₃), 0.18 (д, 6H, $J = 2.8$ Гц, SiHCH₃), 0.54 (м, 2H, CH₂), 0.88 (т, 3H, $J = 6,9$ Гц, CH₃), 1.28–1.35 (м, 4H, CH₂), 4.71 (м, 1H, SiH). ИК (KBr, cm^{-1}): 2963, 2906, 2128, 1413, 1261, 1092, 1022, 912, 865, 799, 703, 664.

Телехелиевый олигодиметилсилоксан с терминальными Si-H группами (19 б). $2,2,4,4,6,6,8,8$ -Октаметилциклотетрасилоксан **17** (5 г, 0.0169 моль), катионообменную смолу Амберлист 15 (0.3 г) и 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан **18** (0.9 г, 0.0067 моль) перемешивали при 80 °С в течение 24 часов. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали катализатор. После этого реакционную смесь сушили в вакууме (1 мбар) при 100 °С. Полимер **19 б** был получен в виде бесцветного масла. **Выход:** 85%. $M_n = 1.6$ кДа, $M_w = 2.2$ кДа, $PDI = 1.4$ кДа. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ 0.07 (с, 60H, CH₃), 4.71 (м, 2H, H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ 0.7, 0.9, 1.0. ^{29}Si ЯМР (79 МГц, $CDCl_3$): δ -21.88, -21.76, -19.80, -6.87. ИК (KBr, cm^{-1}): 2969, 2132, 1416, 1264, 1095, 1029, 916, 802, 704.

Общая методика синтеза полисилоксанов с распределенными по цепи Si-H группами (22 a-d). Октаметилциклотетрасилоксан **17** (10 г, 0.034 моль) и смесь гидридсодержащих циклических силоксанов **20** (**22 a** – 1.43 г, 0.005 моль; **22 b** – 1.14 г, 0.004 моль; **22 c** – 1.82 г, 0.007 моль; **22 d** – 1.64 г, 0.002 моль) в качестве исходных реагентов, 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилоксан **21** (**22 a** – 0.054 мл, 0.00025 моль; **22 b** – 0.096 мл, 0.00045 моль; **22 c** – 0.059 мл, 0.00028 моль; **22 d** – 0.078 мл, 0.00037 моль) и катионообменную смолу Амберлист 15 (0.6 г) перемешивали при 60 °С в течение 24 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, растворяли в толуоле (150 мл) и отфильтровывали от катализатора. Полимеры были очищены переосаждением ацетонитрилом из раствора толуола и получены в виде бесцветных масел.

Полисилоксан 22 a: **Выход:** 65%. $n/m = 40/9$. $M_n = 27.8$ кДа, $M_w = 41$ кДа, $PDI = 1.5$. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ 0.07 (с, 233 H, Si-CH₃), 4.68 (м, 1H, Si-H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ 1.0. ^{29}Si ЯМР (79 МГц, $CDCl_3$): δ -20.53, -21.61, -21.91. ИК (KBr, cm^{-1}): 2964, 2906, 2156, 1445, 1412, 1094, 1020, 912, 866, 799, 701, 666, 503.

Полисилоксан 22 b: Выход: 68%. $n/m = 30/7$. $M_n = 17.1$ кДа, $M_w = 29.1$ кДа, $PDI = 1.7$.

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ 0.07 (с, 201 H, Si- CH_3), 4.68 (м, 1H, Si-H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ 1.0. ^{29}Si ЯМР (79 МГц, $CDCl_3$): δ -20.52, -21.60, -21.90. ИК (KBr, cm^{-1}): 2969, 2911, 2160, 2057, 1950, 1448, 1415, 1264, 1096, 1022, 914, 868, 801, 703, 669, 504.

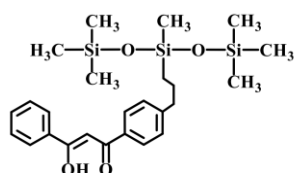
Полисилоксан 22 c: Выход: 73%. $n/m = 10/27$. $M_n = 20.5$ кДа, $M_w = 82.7$ кДа, $PDI = 4$.

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ 0.07 (с, 81 H, Si- CH_3), 4.68 (м, 1H, Si-H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ 1.0. ^{29}Si ЯМР (79 МГц, $CDCl_3$): δ -20.54, -21.62, -21.92. ИК (KBr, cm^{-1}): 2965, 2910, 2163, 2058, 1979, 1451, 1410, 1264, 1095, 1019, 916, 870, 800, 703, 669, 506.

Полисилоксан 22 d: Выход: 85%. $n/m = 31/9$. $M_n = 22.2$ кДа, $M_w = 38.6$ кДа, $PDI = 1.7$.

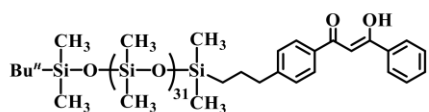
1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ 0.07 (с, 207 H, Si- CH_3), 4.68 (м, 1H, Si-H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ 1.0. ^{29}Si ЯМР (79 МГц, $CDCl_3$): δ -20.53, -21.61, -21.91. ИК (KBr, cm^{-1}): 2969, 2911, 2156, 1448, 1415, 1264, 1096, 1023, 914, 868, 801, 703, 668, 504.

4.5 Синтез дибензоилметан-содержащих силоксанов



1,1,1,3,5,5,5-Гептаметил-3-(пропилДБМ)-трисилоксан (24).

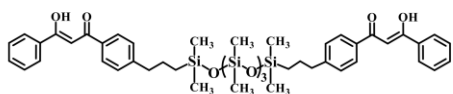
Аллил-дибензоилметан **8** (5.3 г, 0.02 моль), 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан **23** (4.4 г, 0.02 моль) и катализатор Карстеда (100 мкл 2.1% раствора) перемешивали в сухом дихлорметане (100 мл) в атмосфере аргона в течение 24 часов. После завершения реакции растворитель удаляли с помощью роторного испарителя. Остаток очищали колоночной хроматографией, в качестве элюента использовалась смесь толуол:гексан в соотношении 1:1. Соединение **24** было получено в виде темно-оранжевого масла. **Выход:** 60%. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ 0.03 (с, 3H, Si CH_3), 0.10 (с, 21H, Si CH_3), 0.53 (т, 2H, $J = 8.1$ Гц, Si CH_2), 1.70 (м, 2H, CH_2), 2.71 (т, 2H, $J = 8.1$ Гц, CH_2), 6.86 (с, 1H, COCHCO), 7.30 (д, 2H, $J = 8.0$ Гц, Ar), 7.49 (т, 2H, $J = 7.8$ Гц, Ar), 7.55 (т, 1H, $J = 7.4$ Гц, Ar), 7.93 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц, Ar), 8.00 (д, 2H, $J = 7.0$ Гц, Ar), 16.94 (с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ -0.3, 1.9, 17.3, 24.9, 39.3, 92.9, 127.1, 128.6, 132.3, 133.1, 135.7, 148.0, 185.2, 186.0. ^{29}Si ЯМР (79 МГц, $CDCl_3$): δ -21.96, 7.21. ИК (KBr, cm^{-1}): 3065, 3032, 2957, 2931, 2900, 2862, 1608, 1559, 1540, 1506, 1487, 1414, 1301, 1258, 1227, 1184, 1051, 868, 841, 791, 763, 689, 653, 598, 509. **Масс-спектр (ESI) m/z** рассчитано для $C_{25}H_{38}O_4Si_3Na$ [(M+Na) $^+$]: 509.1997, найдено 509.1970. **Элементный анализ**, рассчитано (%) для $C_{25}H_{38}Si_3O_4$: C, 61.68; H, 7.87; Si, 17.31; найдено: C, 61.49; H, 8.02; Si, 17.53.



Олигодиметилсилоксан с концевой ДБМ-группой (25).

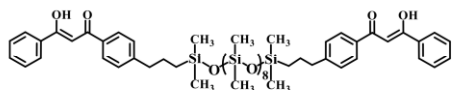
Смесь аллил-дибензоилметана **8** (1 г, 0.00378 моль), олигомера **16** (5.56 г, 0.00252 моль) и катализатор Карстеда (50 мкл 2.1% раствора) перемешивали в сухом толуоле (50 мл) в атмосфере аргона при 40 °C в течение 48 часов. После завершения реакции часть растворителя удаляли с помощью

роторного испарителя и переосаждали ацетонитрилом. После очистки продукт **16** был получен в виде коричневого масла. **Выход:** 82%. $M_n = 3010$, $M_w = 3540$, $PDI = 1.18$. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ 0.06 (с, 192H, $SiCH_3$), 0.50–0.60 (м, 4H, CH_2), 0.87 (т, 3H, $J = 6.7$ Гц, CH_3), 1.25–1.34 (м, 4H, CH_2), 1.64–1.71 (м, 2H, CH_2), 2.69 (т, 2H, $J = 7.6$ Гц, CH_2), 6.84 (с, 1H, $COCHCO$), 7.28 (д, 2H, $J = 8.2$ Гц, Ar), 7.48 (т, 2H, $J = 7.4$ Гц, Ar), 7.54 (т, 1H, $J = 6.9$ Гц, Ar), 7.91 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц, Ar), 7.98 (д, 2H, $J = 7.2$ Гц, Ar), 16.93 (с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ 0.2, 1.0, 13.8, 18.0, 25.1, 25.5, 26.4, 39.6, 92.8, 127.1, 127.3, 128.6, 128.8, 132.3, 133.2, 135.7, 147.9, 185.2, 186.0. ^{29}Si ЯМР (79 МГц, $CDCl_3$): δ -21.90. ИК (КВг, cm^{-1}): 2963, 2906, 1609, 1564, 1487, 1449, 1413, 1260, 1095, 1018, 865, 818, 798, 704, 689, 662.



1,9-Ди(пропил-ДБМ)-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-декаметилпентасилоксан (26 a). Аллил-дибензоилметан **8** (1.7 г, 0.0063 моль), октаметилпентасилоксан **19 a** (1.5 г, 0.0042 моль) и

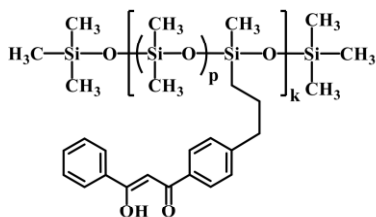
катализатор Карстеда (30 мкл 2.1% раствора) перемешивали в сухом дихлорметане (30 мл) в атмосфере аргона в течение 24 часов. После завершения реакции растворитель удаляли с помощью роторного испарителя. Остаток очищали методом колоночной хроматографией, в качестве элюента использовали смесь толуол:гексан 1:1. Продукт был получен в виде темно-оранжевого масла. **Выход:** 50%. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ 0.02 (с, 18H, $SiCH_3$), 0.05 (с, 12H, $SiCH_3$), 0.56 (т, 4H, $J = 8.1$ Гц, $SiCH_2$), 1.66 (м, 4H, CH_2), 2.67 (т, 4H, $J = 8.1$ Гц, CH_2), 6.81 (с, 2H, $COCHCO$), 7.26 (д, 4H, $J = 8.0$ Гц, Ar), 7.46 (т, 4H, $J = 7.8$ Гц, Ar), 7.51 (т, 2H, $J = 7.4$ Гц, Ar), 7.89 (д, 4H, $J = 8.1$ Гц, Ar), 7.96 (д, 4H, $J = 7.0$ Гц, Ar), 16.90 (с, 2H, OH). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$): δ 0.2, 1.2, 18.0, 25.1, 39.6, 92.8, 127.1, 128.8, 132.2, 133.1, 135.6, 147.9, 185.2, 186.0. ^{29}Si ЯМР (79 МГц, $CDCl_3$): δ -22.20, -21.44, 7.28. ИК (КВг, cm^{-1}): 3048, 2959, 2928, 2860, 1607, 1558, 1530, 1505, 1486, 1301, 1259, 1227, 1184, 1069, 1028, 841, 800, 766, 706, 689. **Масс-спектр (MALDI) m/z** рассчитано для $C_{46}H_{65}O_8Si_5$ $[(M+H)^+]$: 884.34, найдено 885.25. **Элементный анализ**, рассчитано (%) для $C_{46}H_{64}Si_5O_8$: C, 62.40; H, 7.29; Si, 15.86; найдено: C, 62.59; H, 7.41; Si, 14.58.



Телехелиевый олигодиметилсилоксан с концевыми ДБМ-группами (26 b). Аллил-дибензоилметан **8** (1.25 г, 0.0047

моль), олигодиметилсилоксан **19 b** (2 г, 0.0016 моль) и катализатор Карстеда (30 мкл 2.1% раствора) перемешивали в сухом толуоле (30 мл) при 40 °С в атмосфере аргона в течение 24 часов. После завершения реакции часть растворителя удаляли с помощью роторного испарителя, продукт очищали переосаждением ацетонитрилом из раствора толуола. **Выход:** 63%. $M_n = 1.6$ кДа, $M_w = 1.8$ кДа, $PDI = 1.2$. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): δ 0.05 (с, 62H, CH_3), 0.57 (т, 4H, $J = 8.1$ Гц, CH_2), 1.66 (т, 4H, $J = 8.1$ Гц, CH_2), 2.68 (т, 2H, $J = 8.1$ Гц, CH_2), 6.83 (с, 2H, CH , $COCHCO$), 7.27 (д, 4H, $J = 8.1$ Гц, Ar), 7.47–7.55 (м, 5H, Ar), 7.90 (д, 4H, $J = 8.1$ Гц,

Ar), 7.97 (д, 4H, $J = 7.0$ Гц, Ar), 16.92 (с, 2H, OH). **ИК** (KBr, cm^{-1}): 3757, 3070, 2968, 1948, 1611, 1562, 1544, 1263, 1090, 1024, 801, 692, 502.



Общая методика синтеза полисилоксанов с распределенными по цепи ДБМ-группами (27a-d). Смесь аллил-дибензоилметана **8** (1 г, 0.00038 моль) и соответствующего гидридсодержащего полимера **22** (**27 a** – 7.61 г, 0.0025 моль; **27 b** – 5.74 г, 0.0025 моль; **27 c** – 2.02 г, 0.0025 моль; **27 d** – 5.93 г, 0.0025 моль), а также

катализатор Карстеда (60 мкл 2.1% раствора) перемешивали в сухом толуоле (60 мл) в атмосфере аргона при 40 °С в течение 72 часов. После завершения реакции часть растворителя удаляли с помощью роторного испарителя и переосаждали ацетонитрилом. После очистки полимеры **27 a-d** были получены в виде вязких коричневых жидкостей.

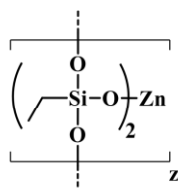
Полисилоксан 27 a: Выход: 87%. $p/k = 41/7$. $M_n = 24.7$ кДа, $M_w = 127.4$ кДа, $PDI = 5.2$. $^1\text{H ЯМР}$ (400 МГц, CDCl_3): δ 0.06 (с, 267H, CH_3), 0.57 (т, 2H, $J = 8.1$ Гц, CH_2), 1.70 (м, 2H, CH_2), 2.69 (т, 2H, $J = 8.1$ Гц, CH_2), 6.84 (с, 1H, CH, COCHCO), 7.28 (д, 2H, $J = 8.0$ Гц, Ar), 7.46–7.56 (м, 3H, Ar), 7.91 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц, Ar), 7.98 (д, 2H, $J = 7.0$ Гц, Ar), 16.95 (с, 1H, OH). $^{29}\text{Si ЯМР}$ (79 МГц, CDCl_3): δ -21.88. **ИК** (KBr, cm^{-1}): 2969, 2911, 1611, 1414, 1263, 1095, 1021, 867, 800, 691.

Полисилоксан 27 b: Выход: 72%. $p/k = 36/7$. $M_n = 20.4$ кДа, $M_w = 62.5$ кДа, $PDI = 3.1$. $^1\text{H ЯМР}$ (400 МГц, CDCl_3): δ 0.06 (с, 237H, CH_3), 0.57 (т, 2H, $J = 8.1$ Гц, CH_2), 1.70 (м, 2H, CH_2), 2.69 (т, 2H, $J = 8.1$ Гц, CH_2), 6.84 (с, 1H, CH, COCHCO), 7.28 (д, 2H, $J = 8.0$ Гц, Ar), 7.46–7.56 (м, 3H, Ar), 7.91 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц, Ar), 7.98 (д, 2H, $J = 7.0$ Гц, Ar), 16.95 (с, 1H, OH). $^{29}\text{Si ЯМР}$ (79 МГц, CDCl_3): δ -21.90. **ИК** (KBr, cm^{-1}): 2969, 2911, 1611, 1563, 1490, 1452, 1414, 1263, 1095, 1021, 867, 800, 691, 668, 600, 504.

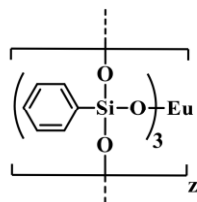
Полисилоксан 27 c: Выход: 62%. $p/k = 12/43$. $M_n = 52.8$ кДа, $M_w = 191.1$ кДа, $PDI = 3.6$. $^1\text{H ЯМР}$ (400 МГц, CDCl_3): δ 0.06 (с, 93H, CH_3), 0.57 (т, 2H, $J = 8.1$ Гц, CH_2), 1.70 (м, 2H, CH_2), 2.69 (т, 2H, $J = 8.1$ Гц, CH_2), 6.84 (с, 1H, CH, COCHCO), 7.28 (д, 2H, $J = 8.0$ Гц, Ar), 7.46–7.56 (м, 3H, Ar), 7.91 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц, Ar), 7.98 (д, 2H, $J = 7.0$ Гц, Ar), 16.95 (с, 1H, OH). $^{29}\text{Si ЯМР}$ (79 МГц, CDCl_3): δ -21.90. **ИК** (KBr, cm^{-1}): 2963, 2905, 2798, 1943, 1609, 1558, 1506, 1486, 1447, 1412, 1260, 1090, 1019, 862, 797, 702, 688, 661, 500.

Полисилоксан 27 d: Выход: 65%. $p/k = 44/13$. $M_n = 48.8$ кДа, $M_w = 255.6$ кДа, $PDI = 5.2$. $^1\text{H ЯМР}$ (400 МГц, CDCl_3): δ 0.06 (с, 285H, CH_3), 0.57 (т, 2H, $J = 8.1$ Гц, CH_2), 1.70 (м, 2H, CH_2), 2.69 (т, 2H, $J = 8.1$ Гц, CH_2), 6.84 (с, 1H, CH, COCHCO), 7.28 (д, 2H, $J = 8.0$ Гц, Ar), 7.46–7.56 (м, 3H, Ar), 7.91 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц, Ar), 7.98 (д, 2H, $J = 7.0$ Гц, Ar), 16.95 (с, 1H, OH). $^{29}\text{Si ЯМР}$ (79 МГц, CDCl_3): δ -21.92. **ИК** (KBr, cm^{-1}): 2963, 2905, 1609, 1412, 1260, 1090, 1019, 865, 801, 688, 500.

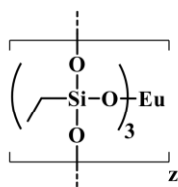
4.6 Синтез органометаллосилоксанов



Олигоэтилцинксилоксан (29 a). В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали *n*-бутанол (100 мл), этилтриметоксисилан **28 a** (4.56 г, 0.0304 моль), NaOH (1.22 г, 0.0304 моль) и H₂O (0.5 мл, 0.0304 моль). Реакционную смесь кипятили до растворения осадков, а затем охлаждали до комнатной температуры. Раствор хлорида цинка (2.07 г, 0.0152 моль) в *n*-бутаноле прикапывали к реакционной массе, которую затем кипятили в течение получаса. Горячий раствор отфильтровывали от NaCl через бумажный фильтр и охлаждали. После завершения реакции растворитель удаляли с помощью роторного испарителя, а остаток концентрировали в вакууме до образования смолы. Вещество было получено в виде белого кристаллического порошка. **Выход:** 66%. **Элементный анализ**, рассчитано (%) для C₁₇H₄₁Si₅Zn₂O₁₅: C, 26.98; H, 5.46; Si, 18.56; Zn, 17.28; найдено: C, 26.34; H, 5.39; Si, 18.86; Zn, 17.38.

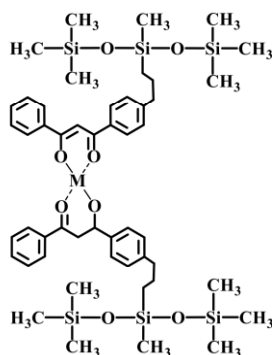


Олигофенилeuropийсилоксан (29 b). В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали *n*-бутанол (39 мл), фенилтриэтоксисилан **28 b** (5.33 г, 0.022 моль) и NaOH (0.89 г, 0.022 моль). Реакционную смесь кипятили до растворения осадков, а затем охлаждали до комнатной температуры. Раствор трихлорида европия (2.71 г, 0.0074 моль) в *n*-бутаноле прикапывали к реакционной массе, которую затем кипятили в течение получаса. Горячий раствор отфильтровывали от NaCl через бумажный фильтр и охлаждали. После завершения реакции растворитель удаляли с помощью роторного испарителя, а остаток концентрировали в вакууме до образования смолы. Вещество было получено в виде белого кристаллического порошка. **Выход:** 73%. **Элементный анализ**, рассчитано (%) для C₂₆H₃₅Si₃Eu₁O₈: C, 43.87; H, 4.96; Si, 11.84; Eu, 21.35; найдено: C, 42.72; H, 4.12; Si, 12.55; Eu, 21.15.



Олигоэтилевропийсилоксан (29 c). В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали этанол (40 мл), этилтриэтоксисилан **28 c** (4.7 г, 0.031 моль) и NaOH (1.25 г, 0.031 моль). Реакционную смесь кипятили до растворения осадков, а затем охлаждали до комнатной температуры. Раствор нитрата европия (4.65 г, 0.001 моль) в этаноле прикапывали к реакционной массе, которую затем кипятили в течение получаса. После завершения реакции растворитель удаляли с помощью роторного испарителя, а остаток концентрировали в вакууме до образования смолы. Вещество было получено в виде белого кристаллического порошка. **Выход:** 81%. **Элементный анализ**, рассчитано (%) для C₂₈H₈₂Si₁₀Eu₃O₂₈: C, 20.97; H, 5.15; Si, 17.51; Eu, 27.93; найдено: C, 19.58; H, 4.76; Si, 17.9; Eu, 22.4.

4.7 Синтез модельных комплексов



Общая методика синтеза силоксановых дибензоилметанатов различных металлов (30 a-d).

К раствору соединения **24** (0.2 г, 0.00041 моль) в ДМСО (2 мл) добавляли раствор ацетата соответствующего металла (0.041 г, 0.0002 моль $Mg(OAc)_2$ для **30 a**; 0.045 г, 0.0002 моль $Zn(OAc)_2$ для **30 b**; 0.037 г, 0.0002 моль $Cu(OAc)_2$ для **30 c**; 0.051 г, 0.0002 моль $Ni(OAc)_2$ для **30 d**) в ДМСО и перемешивали в течение двух часов при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали. Вещества были очищены перекристаллизацией из ДМСО и получены в виде окрашенных порошков.

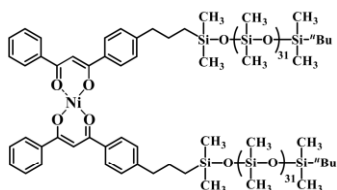
Комплекс 30 a: Выход: 53%. **1H ЯМР** (400 МГц, $CDCl_3$): δ 0.01 (с, 8H, $SiCH_3$), 0.06 (с, 34H, $SiCH_3$), 0.47 (т, 4H, $J = 8.1$ Гц, $SiCH_2$), 1.60 (м, 4H, CH_2), 2.61 (т, 4H, $J = 8.1$ Гц, CH_2), 6.61 (с, 2H, $COCHCO$), 7.19 (м, 4H, Ar), 7.41 (м, 6H, Ar), 7.88 (д, 4H, $J = 8.1$ Гц, Ar), 7.96 (д, 4H, $J = 7.0$ Гц, Ar). **^{13}C ЯМР** (101 МГц, $DMCO-d_6$): δ -0.8, 1.3, 16.2, 24.0, 37.7, 91.0, 126.4, 127.4, 129.4, 137.2, 139.6, 145.0, 184.7, 185.1. **^{29}Si ЯМР** (79 МГц, $CDCl_3$): δ -20.95, 7.29. **ИК** (KBr, cm^{-1}): 2957, 2928, 2857, 1672, 1598, 1577, 1552, 1531, 1502, 1484, 1454, 1425, 1400, 1311, 1258, 1175, 1079, 1049, 868, 842, 806, 785, 758, 720. **Элементный анализ**, рассчитано (%) для $C_{50}H_{74}MgO_8Si_6$: C, 60.30; H, 7.49; Mg, 2.44; Si, 16.92; найдено: C, 58.93; H, 7.75; Mg, 2.93; Si, 14.5.

Комплекс 30 b: Выход: 65%. **1H ЯМР** (400 МГц, $DMCO-d_6$): δ 0.01 (с, 8H, $SiCH_3$), 0.08 (с, 34H, $SiCH_3$), 0.49 (т, 4H, $J = 8.1$ Гц, $SiCH_2$), 1.64 (м, 4H, CH_2), 2.66 (т, 4H, $J = 8.1$ Гц, CH_2), 6.75 (с, 2H, $COCHCO$), 7.26 (д, 4H, $J = 8.0$ Гц, Ar), 7.47 (т, 4H, $J = 7.8$ Гц, Ar), 7.49 (т, 2H, $J = 7.4$ Гц, Ar), 7.97 (д, 4H, $J = 8.1$ Гц, Ar), 8.03 (д, 4H, $J = 7.0$ Гц, Ar). **^{13}C ЯМР** (101 МГц, $DMCO-d_6$): δ -0.8, 1.3, 16.2, 24.0, 37.7, 91.5, 126.5, 127.7, 130.3, 137.2, 139.8, 144.9, 184.7, 185.0. **^{29}Si ЯМР** (79 МГц, $DMCO-d_6$): δ -16.30, 12.02. **ИК** (KBr, cm^{-1}): 3064, 3030, 2957, 2930, 2900, 2862, 1682, 1591, 1539, 1525, 1503, 1485, 1449, 1416, 1384, 1311, 1257, 1228, 1176, 1071, 1054, 868, 842, 782, 754, 718, 688, 622. **Масс-спектр (ESI) m/z** рассчитано для $C_{50}H_{75}ZnO_8Si_6 [(M+H)^+]$: 1035.3364, найдено 1035.3377. **Элементный анализ**, рассчитано (%) для $C_{50}H_{74}ZnO_8Si_6$: C, 57.91; H, 7.19; Zn, 6.30; Si, 16.25; найдено: C, 59.03; H, 7.63; Zn, 6.65; Si, 14.15.

Комплекс 30 c: Выход: 76%. **ИК** (KBr, cm^{-1}): 3062, 3029, 2957, 2928, 2860, 1590, 1576, 1540, 1532, 1502, 1487, 1450, 1419, 1393, 1314, 1257, 1188, 1082, 1048, 943, 869, 841, 790, 757, 709, 686. **Масс-спектр (ESI) m/z** рассчитано для $C_{50}H_{75}CuO_8Si_6 [(M+H)^+]$: 1034.3368, найдено 1034.3359. **Элементный анализ**, рассчитано (%) для $C_{50}H_{74}CuO_8Si_6$: C, 58.01; H, 7.21; Cu, 6.14; Si, 16.28; найдено: C, 59.30; H, 7.53; Cu, 7.5; Si, 15.43.

Комплекс 30 d: Выход: 71%. **ИК** (KBr, cm^{-1}): 3059, 3026, 2958, 2928, 2858, 1593, 1576, 1549, 1526, 1502, 1485, 1451, 1420, 1394, 1309, 1258, 1177, 1074, 1054, 868, 842, 783, 757, 719,

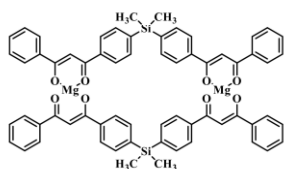
694. **Масс-спектр (ESI)** m/z рассчитано для $C_{50}H_{75}NiO_8Si_6 [(M+H)^+]$: 1029.3426, найдено 1029.3445. **Элементный анализ**, рассчитано (%) для $C_{50}H_{74}NiO_8Si_6$: C, 58.29; H, 7.24; Ni, 5.70; Si, 16.35; найдено: C, 54.89; H, 7.49; Ni, 4.5; Si, 20.35.



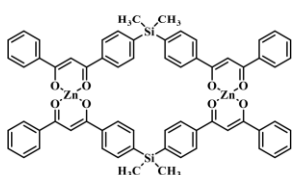
Олигомерный дибензоилметанат никеля (31). Раствор олигомера **25** (0.4 г, 0.00015 моль) в ТГФ (10 мл) смешивали с раствором ацетата никеля (0.018 г, 0.00073 ммоль) в метаноле (1 мл) и перемешивали 2 ч при комнатной температуре. После удаления растворителя с помощью роторного испарителя был получен продукт **31** в виде зеленоватого масла. **ИК** (KBr, cm^{-1}): 2962, 2916, 1580, 1546, 1510, 1494, 1440, 1404, 1260, 1090, 1020, 863, 798, 688.

4.8 Синтез циклических комплексов

Общая методика синтеза циклических комплексов 32-33. К раствору соединения **13** (0.2 г, 0.0396 ммоль) в ДМСО (5 мл) добавляют раствор ацетата соответствующего металла (0.041 г, 0.0002 моль $Mg(OAc)_2$ для **30 a**; 0.045 г, 0.0002 моль $Zn(OAc)_2$ для **30 b**; 0.037 г, 0.0002 моль $Cu(OAc)_2$ для **30 c**; 0.051 г, 0.0002 моль $Ni(OAc)_2$ для **30 d**) в ДМСО. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 часов. Через 3 дня из реакционной массы выпадает осадок, который отфильтровывают и перекристаллизуют из различных растворителей – ДМФА для **32 a** и **33 b**, ДМФА-вода для **32 b**, ДМСО для **32 c**, пиридин-ацетонитрил для **32 d** и ТГФ для **33 a**. Полученные вещества представляют собой окрашенные кристаллы.

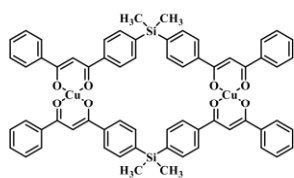


Комплекс 32 a: Выход: 67%. **1H ЯМР** (400 МГц, ДМСО- d_6): δ 0.53 (с, 12H, $SiCH_3$), 6.61 (с, 2H, $COCHCO$), 7.43-7.45 (м, 12H, Ar), 7.48 (д, 8H, $J = 7.8$ Гц, Ar), 7.86 (д, 8H, $J = 7.7$ Гц, Ar), 7.98-8.00 (м, 8H, Ar). **^{13}C ЯМР** (101 МГц, ДМСО- d_6): δ -2.8, 92.0, 126.3, 127.1, 128.2, 130.3, 133.8, 140.1, 141.5, 142.2, 183.2, 183.4. **^{29}Si ЯМР** (79 МГц, ДМСО- d_6): δ -8.21. **ИК** (KBr, cm^{-1}): 3064, 2958, 2930, 1662, 1591, 1565, 1520, 1481, 1452, 1421, 1398, 1378, 1313, 1292, 1256, 1250, 1226, 1108, 1072, 1054, 1026, 1018, 939, 834, 820, 793, 763, 719, 713, 695, 667, 639. **Элементный анализ**, рассчитано (%) для $C_{64}H_{52}O_8Mg_2Si_2 \times 0.5DMFA \times 7H_2O$: C, 64.67; H, 5.76; N, 0.58; Mg, 4.00; Si, 4.62; найдено: C, 65.90; H, 5.54; N, 0.48; Mg, 3.94; Si, 4.64.



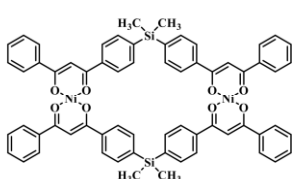
Комплекс 32 b: Выход: 79%. **1H ЯМР** (400 МГц, ДМСО- d_6): δ 0.57 (с, 12H, $SiCH_3$), 6.74 (с, 2H, $COCHCO$), 7.47-7.52 (м, 12H, Ar), 7.59 (д, 8H, $J = 7.7$ Гц, Ar), 7.97 (д, 8H, $J = 7.9$ Гц, Ar), 8.04 (д, $J = 7.9$ Гц, 8H, Ar). **^{13}C ЯМР** (101 МГц, ДМСО- d_6): δ -2.6, 92.5, 126.5, 127.2, 128.4, 131.0, 134.1, 140.4, 140.8, 141.2. **^{29}Si ЯМР** (79 МГц, ДМСО- d_6): δ -7.80. **ИК** (KBr, cm^{-1}): 3063, 2956, 2926, 1661, 1592, 1566, 1521, 1482, 1452, 1421, 1397, 1378, 1313, 1292, 1251, 1226, 1180, 1132,

1108, 1071, 1054, 1026, 1017, 939, 835, 820, 792, 763, 719, 713, 695, 668, 639. **Масс-спектр (ESI)** m/z рассчитано для $C_{64}H_{52}Zn_2O_8Si_2 [(M+H)^+]$: 1133.1856, найдено 1133.1975. **Элементный анализ**, рассчитано (%) для $C_{70}H_{70}N_2O_{12}Zn_2Si_2(\times ДМФА)$: C, 66.55; H, 4.92; N, 1.16; Zn, 10.81; Si, 4.65; found: C, 54.48; H, 4.76; N, 1.66; Zn, 16.6; Si, 3.43.



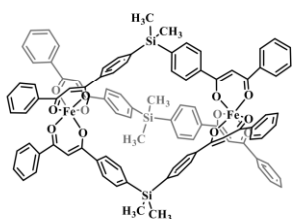
Комплекс 32 c: Выход: 68%. **ИК (KBr, cm^{-1}):** 3441, 3066, 2958, 1593, 1567, 1527, 1486, 1452, 1406, 1380, 1318, 1227, 1111, 824, 796, 765.

Масс-спектр (ESI) m/z рассчитано для $C_{64}H_{52}Cu_2O_8Si_2 [(M+H)^+]$: 1131.1866, найдено 1131.1823. **Элементный анализ**, рассчитано (%) для $C_{64}H_{52}Cu_2O_8Si_2$: C, 67.88; H, 4.63; Cu, 11.22; Si, 4.96; найдено: C, 67.29; H, 4.76; Cu, 11.3; Si, 4.99.



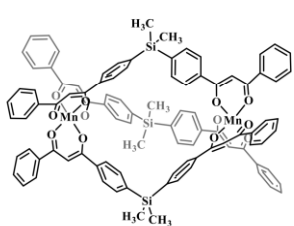
Комплекс 32 d: Выход: 51%. **ИК (KBr, cm^{-1}):** 3068, 2967, 2906, 1595, 1571, 1521, 1459, 1431, 1262, 1108, 1088, 1022, 824, 791, 757, 696.

Масс-спектр (ESI) m/z рассчитано для $C_{64}H_{52}Ni_2O_8Si_2 [(M+H)^+]$: 1121.1980, найдено 1121.1960. **Элементный анализ**, рассчитано (%) для $C_{64}H_{52}O_8Ni_2Si_2 \times 4 \text{ Пирид.}$: C, 70.11; H, 5.04; N, 3.89; Ni, 8.16; Si, 3.90; найдено: C, 69.34; H, 5.01; N, 3.93; Ni, 7.4; Si, 5.14.



Комплекс 33 a: Выход: 54%. **ИК (KBr, cm^{-1}):** 3445, 3066, 2960, 1594, 1565, 1525, 1485, 1398, 1373, 1316, 1227, 1064, 820, 767, 633.

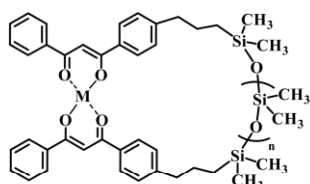
Масс-спектр (ESI) m/z рассчитано для $C_{96}H_{78}O_{12}Fe_2Si_3 [(M+H)^+]$: 1619.3575, найдено 1619.3548. **Элементный анализ**, рассчитано (%) для $C_{96}H_{78}O_{12}Fe_2Si_3 \times 3 \text{ ТГФ}$: C, 70.66; H, 5.60; Fe, 6.08; Si, 4.59; найдено: C, 59.74; H, 5.33; Fe, 6.10; Si, 4.25.



Комплекс 33 b: Выход: 38%. **ИК (KBr, cm^{-1}):** 3450, 3067, 2962, 1594, 1567, 1518, 1484, 1402, 1312, 1230, 1258, 941, 826, 767, 638.

Масс-спектр (ESI) m/z рассчитано для $C_{96}H_{78}O_{12}Mn_2Si_3 [(M+H)^+]$: 1617.3635, найдено 1617.3598. **Элементный анализ**, рассчитано (%) для $C_{96}H_{78}O_{12}Mn_2Si_3$: C, 71.27; H, 4.86; Mn, 6.79; Si, 5.21; найдено: C, 71.11; H, 4.79; Mn, 6.1; Si, 5.21.

4.9 Синтез макроциклов



остаток растворяют

Общая методика синтеза макроциклических комплексов 34 а-с. К

раствору соответствующего лиганда **26** в ТГФ прибавляют раствор избытка ацетата металла в ДМСО, реакционную массу перемешивают в течение 8 часов, затем упаривают растворитель и в небольшом количестве ТГФ. Избыток ацетата металла

отфильтровывают, а продукт сушат до постоянной массы. Образцы получают в виде аморфных порошков или масла.

Макроцикл 34 а: исходные реагенты – лиганд **26 а** (0.1 г, 0.00011 моль) и $Zn(OAc)_2$ (0.12 г, 0.00056 моль). **Выход:** 55%. **¹Н ЯМР** (400 МГц, $DMCO-d_6$): δ 0.01 (с, 12H, SiCH₃), 0.04 (с, 18H, SiCH₃), 0.49 (т, 4H, J = 8.2 Гц, SiCH₂), 1.60 (м, 4H, CH₂), 2.61 (т, 4H, J = 7.5 Гц, CH₂), 6.68 (с, 2H, COCHCO), 7.19 (д, J = 8.1 Гц, 4H, Ar), 7.43 (м, 6H, Ar), 7.90 (д, J = 7,7 Гц, 4H), 7.97 (д, J = 7,5 Гц, 4H). **ИК** (KBr, cm^{-1}): 3062, 3028, 2959, 2925, 2857, 1590, 1526, 1485, 1449, 1417, 1379, 1311, 1258, 1184, 1071, 1026, 842, 799, 766, 715, 693, 619. **Масс-спектр (MALDI) m/z** рассчитано для $C_{46}H_{62}O_8Si_5ZnAg [(M+Ag)^+]$: 1055.8, найдено 1056.05. **Элементный анализ**, рассчитано (%) для $C_{46}H_{62}O_8ZnSi_5$: C, 58.23; H, 6.59; Zn, 6.89; Si, 14.80; найдено: C, 57.82; H, 6.65; Zn, 7.09; Si, 14.63.

Макроцикл 34 б: исходные реагенты – лиганд **26 а** (0.1 г, 0.00011 моль) и $Ni(OAc)_2$ (0.14 г, 0.00056 моль). **Выход:** 64%. **ИК** (KBr, cm^{-1}): 2959, 2926, 2861, 2666, 2545, 1929, 1694, 1684, 1609, 1559, 1451, 1418, 1398, 1318, 1287, 1259, 1177, 1089, 1068, 1035, 922, 832, 797, 713, 685. **Масс-спектр (MALDI) m/z** рассчитано для $C_{46}H_{63}O_8Si_5Ni [(M+H)^+]$: 941.27, найдено 941.20. **Элементный анализ**, рассчитано (%) для $C_{46}H_{62}O_8NiSi_5$: C, 58.65; H, 6.63; Ni, 6.23; Si, 14.91; найдено: C, 57.49; H, 6.72; Ni, 7.09; Si, 13.95.

Макроцикл 34 с: исходные реагенты – лиганд **26 а** (0.1 г, 0.00011 моль) и $Cu(OAc)_2$ (0.1 г, 0.00056 моль). **Выход:** 71%. **ИК** (KBr, cm^{-1}): 2962, 2926, 2858, 1589, 1575, 1531, 1504, 1487, 1450, 1418, 1393, 1315, 1260, 1228, 1185, 1089, 1026, 943, 799, 766, 690, 563, 548. **Масс-спектр (MALDI) m/z** рассчитано для $C_{46}H_{63}O_8Si_5Cu [(M+H)^+]$: 947.97, найдено 947.31. **Элементный анализ**, рассчитано (%) для $C_{46}H_{62}O_8CuSi_5 \times THF \times 6H_2O$: C, 53.28; H, 7.33; Cu, 5.64; Si, 12.46; найдено: C, 53.11; H, 7.38; Cu, 5.76; Si, 12.63.

Макроцикл 34 д: исходные реагенты – лиганд **26 с** (0.1 г, 0.00007 моль) и $Ni(OAc)_2$ (0.09 г, 0.00036 моль). **Выход:** 60%. **ИК** (KBr, cm^{-1}): 3063, 3030, 2961, 2927, 2860, 1944, 1731, 1681, 1593, 1551, 1522, 1503, 1486, 1451, 1416, 1394, 1309, 1260, 1229, 1183, 1086, 1045, 940, 841, 799, 693, 667, 530. **Масс-спектр (MALDI) m/z** рассчитано для $C_{60}H_{104}O_{15}Si_{12}Ni [(M)]$: 1461.19, найдено 1461.36.

4.10 Синтез координационных полимеров, сшитых ацетатами металлов

Общая методика синтеза координационно-сшитых полимеров 35, 43, 44. Ацетат металла растворяют в метаноле (1 мл), а соответствующий полимер **27** – в ТГФ (15 мл). Растворы объединяют и интенсивно перемешивают, образовавшийся гель переливают в тефлоновую подложку для образования пленки. Сушат на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса, а затем – в вакуум-сушильном шкафу (1 мбар) при 80 °С в течение 8 часов.

Полимер 35 a: тонкая пленка желто-зеленого цвета. Исходные реагенты – полимер **27 a** (0.85 г, 0.00019 моль) и Ni(OAc)₂ (0.023 г, 0.000095 моль). **ИК** (KBr, см⁻¹): 2967, 2910, 1417, 1261, 1085, 1013, 867, 791, 702.

Полимер 35 b: тонкая пленка желто-зеленого цвета. Исходные реагенты – полимер **27 a** (0.85 г, 0.00019 моль) и Ni(OAc)₂ (0.047 г, 0.00019 моль). **ИК** (KBr, см⁻¹): 2969, 1418, 1261, 1087, 1013, 790, 695.

Полимер 35 c: тонкая пленка желто-зеленого цвета. Исходные реагенты – полимер **27 a** (0.85 г, 0.00019 моль) и Ni(OAc)₂ (0.069 г, 0.00019 моль). **ИК** (KBr, см⁻¹): 2969, 1418, 1261, 1087, 1013, 790, 695.

Полимер 43 a: исходные реагенты – полимер **27 a** (0.85 г, 0.00019 моль) и Mg(OAc)₂ (0.02 г, 0.000095 моль). **ИК** (KBr, см⁻¹): 2964, 2907, 1645, 1557, 1524, 1456, 1419, 1261, 1096, 1021, 864, 802, 701, 661.

Полимер 43 b: исходные реагенты – полимер **27 a** (0.85 г, 0.00019 моль) и Zn(OAc)₂ (0.021 г, 0.000095 моль). **ИК** (KBr, см⁻¹): 2964, 2906, 1609, 1532, 1457, 1417, 1376, 1261, 1096, 1020, 861, 802, 700, 660.

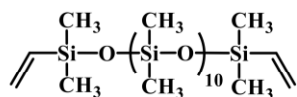
Полимер 43 c: тонкая пленка зеленого цвета. Исходные реагенты – полимер **27 a** (0.85 г, 0.00019 моль) и Cu(OAc)₂ (0.017 г, 0.000095 моль). **ИК** (KBr, см⁻¹): 2963, 2906, 1591, 1539, 1503, 1488, 1451, 1420, 1395, 1262, 1095, 1020, 863, 800, 694.

Полимер 44 a: тонкая пленка красного цвета. Исходные реагенты – полимер **27 b** (0.85 г, 0.00033 моль) и Fe(OAc)₃ (0.021 г, 0.00011 моль). **ИК** (KBr, см⁻¹): 2963, 2906, 1608, 1530, 1487, 1415, 1261, 1099, 1018, 863, 799, 689, 661.

Полимер 44 b: тонкая пленка коричневого цвета. Исходные реагенты – полимер **27 b** (0.85 г, 0.00033 моль) и Mn(OAc)₃ (0.030 г, 0.00011 моль). **ИК** (KBr, см⁻¹): 2964, 2906, 1590, 1522, 1501, 1414, 1262, 1098, 1019, 863, 800, 689, 661.

Полимер 44 c: тонкая пленка оранжевого цвета. Исходные реагенты – полимер **27 b** (0.85 г, 0.00033 моль) и Eu(OAc)₃ (0.039 г, 0.00011 моль). **ИК** (KBr, см⁻¹): 2964, 2923, 2853, 1650, 1555, 1524, 1454, 1417, 1399, 1261, 1096, 1022, 864, 802, 698, 663.

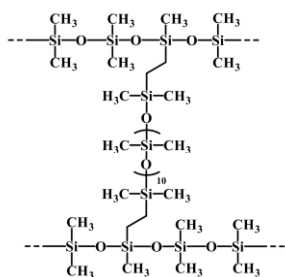
4.11 Синтез модельного сшитого полимера



Телехелиевый олигодиметилсилоксан с концевыми винильными группами (37). Октаметилциклотетрасилоксан **17** (7.27 г, 0.025 моль), дивинилтетраметилдисилоксан **36** (2.62 г, 0.014 моль) и Амберлист 15

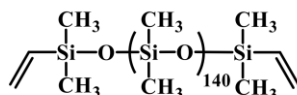
(0.5 г) перемешивают при 60°C в течение 8 часов. Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, добавляют толуол (50 мл) и отфильтровывают катализатор. Летучий остаток удаляют вакуумной перегонкой. Продукт получен в виде бесцветного масла. **Выход:** 50%. **M_n** = 1.2 кДа, **M_w** = 1.7 кДа, **PDI** = 1,4. **¹H ЯМР** (400 МГц, CDCl₃): δ 0.04 (с, 60H, SiCH₃),

0.06 (с, 12H, SiCH₃), 5.72 (дд, 2H, $J_1 = 20.2$ Гц, $J_2 = 3.9$ Гц, Vin), 5.92 (дд, 2H, $J_1 = 14.8$ Гц, $J_2 = 3.9$ Гц, Vin), 6.11 (дд, 2H, $J_1 = 20.2$ Гц, $J_2 = 14.8$ Гц, Vin). **ИК** (KBr, см⁻¹): 3053, 2963, 2905, 1596, 1445, 1408, 1261, 1090, 1029, 956, 862, 838, 705, 519.

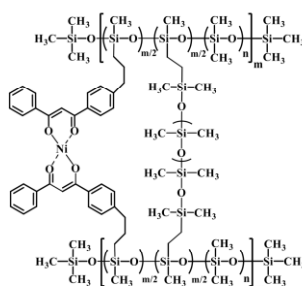


Модельный сшитый полисилоксан (38). К раствору полимера **22 a** (0.85 г, 0.00019 моль) и олигомера **37** (0.0657 г, 0.00001 моль) в толуоле (20 мл) добавляют катализатор Карстеда (20 мкл 2.1% раствора). После этого полученную смесь интенсивно встряхивают и выливают на тефлоновую подложку. После испарения растворителя и образования пленки последнюю сушат в вакуум-сушильном шкафу (1 мбар) при 80 °С в течение 8 часов. Сшитый полимер получен в виде прозрачной бесцветной пленки. **ИК** (KBr, см⁻¹): 2966, 2909, 1415, 1263, 1099, 1018, 867, 800, 700.

4.12 Синтез дважды-сшитого полимера **42**

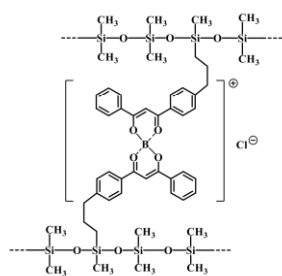


Телхелиевый олигодиметилсилоксан с концевыми винильными группами (40). Октаметилциклотетрасилоксан **17** (80.34 г, 0.271 моль), дивинилтетраметилдисилоксан **36** (2.02 г, 0.0108 моль) и Амберлист 15 (4.12 г) перемешивают при 60 °С в течение 8 часов. Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, добавляют толуол (50 мл) и отфильтровывают катализатор. Летучий остаток удаляют вакуумной перегонкой. Продукт получен в виде бесцветного масла. **Выход:** 70%. **M_n** = 13.5 кДа, **M_w** = 22.2 кДа, **PDI** = 1.6. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ 0.07 (с, 797H, SiCH₃), 0.15 (с, 16H, SiCH₃), 5.73 (дд, 2H, $J_1 = 20.1$ Гц, $J_2 = 4.0$ Гц, Vin), 5.93 (дд, 2H, $J_1 = 14.8$ Гц, $J_2 = 4.0$ Гц, Vin), 6.13 (дд, 2H, $J_1 = 20.1$ Гц, $J_2 = 14.8$ Гц, Vin). **ИК** (KBr, см⁻¹): 3053, 2963, 2905, 1596, 1445, 1408, 1261, 1090, 1029, 956, 862, 838, 705, 519.



Дважды-сшитый полисилоксан (42). Полимер **22 a** (0.5 г, 0.00011 моль), аллил-дибензоилметан **8** (0.015 г, 0.000055 моль) и катализатор Карстеда (10 мкл 2.1% раствора) перемешивают в сухом толуоле (10 мл). После исчезновения на спектрах ¹H-ЯМР сигналов от аллильной группы дибензоилметана **8**, вводят олигосилоксан **40** (0.29 г, 0.000028 моль) и реакционную массу выливают на тефлоновую подложку для образования пленки. После испарения растворителя пленку полимера **41** помещают в 10 мл тетрагидрофурана, содержащего раствор Ni(OAc)₂ (0.007 г, 0.000028 моль) в 0.1 мл метанола. После набухания полимера растворителя упаривают, а образец выдерживают в вакуумной печи (80 °С, 1 мбар) в течение 12 часов. Дважды-сшитый полимер **42** получен в виде прозрачной желто-зеленой пленки. **ИК** (KBr, см⁻¹): 2964, 2906, 2357, 1415, 1399, 1262, 1098, 1019, 864, 800, 700, 686, 660, 497.

4.13 Синтез координационных полимеров, сшитых трихлоридом бора



Общая методика синтез полимеров 45 а, б. К раствору соответствующего полимера **27** в сухом ТГФ (10 мл) при комнатной температуре добавляют 1М раствор BCl_3 в гексане. Реакционную смесь интенсивно перемешивают несколько секунд и образовавшийся гель выливают на тефлоновую подложку в инертной атмосфере. После полного удаления растворителя и образования пленки, образцы выдерживают в вакуум-сушильном шкафу ($80\text{ }^\circ\text{C}$, 1 мбар) в течение 8 часов. Сшитые полимеры получены в виде светло-зеленой (**41 а**) и светло-коричневой (**41 б**) пленок.

Полимер 45 а: исходные реагенты – полимер **27 б** (0.578 мг, 0.00019 моль) и BCl_3 (96 мкл 1М раствора). ИК (КВг, см^{-1}): 2963, 2905, 1609, 1541, 1490, 1413, 1262, 1098, 1018, 862, 801, 689, 662.

Полимер 45 б: исходные реагенты – полимер **27 с** (0.408 мг, 0.00019 ммоль) и BCl_3 (175 мкл 1М раствора). ИК (КВг, см^{-1}): 2963, 2921, 2852, 1609, 1538, 1413, 1262, 1097, 1019, 864, 801, 688, 661.

4.14 Синтез координационных полимеров, сшитых органометаллосилоксанами

Общая методика синтеза полимеров 48, 49. Раствор соответствующего полимера **27** в ТГФ (15 мл) объединяют с раствором соответствующего олигоорганометаллосилоксана **29** в ТГФ (1 мл), интенсивно перемешивают и выливают в тефлоновую подложку. Пленку, образовавшуюся после испарения растворителя, сушат в вакуум-сушильном шкафу (1 мбар) при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 часов.

Полимер 48: тонкая пленка желтого цвета. Исходные реагенты – полимер **27 а** (0.85 г, 0.00019 моль) и олигоэтилцинксилосан **29 а** (0.036 г, 0.000095 моль (Zn^{2+})). ИК (КВг, см^{-1}): 2964, 2906, 1606, 1542, 1418, 1262, 1098, 1018, 863, 801, 697, 661.

Полимер 49 а: тонкая пленка желтого цвета. Исходные реагенты – полимер **27 д** (0.85 г, 0.00024 моль) и олигофенилeuropийсилосан **29 б** (0.056 г, 0.000079 моль (Eu^{2+})). ИК (КВг, см^{-1}): 2962, 2905, 1596, 1414, 1256, 1076, 1006, 863, 785, 696, 661, 497.

Полимер 49 б: тонкая пленка серого цвета. Исходные реагенты – полимер **27 д** (0.85 г, 0.00024 моль) и олигофенилeuropийсилосан **29 в** (0.112 г, 0.00016 моль (Eu^{3+})). ИК (КВг, см^{-1}): 2962, 2905, 1595, 1413, 1257, 1076, 1006, 863, 784, 697, 660, 501.

Полимер 49 с: тонкая пленка желтого цвета. Исходные реагенты – полимер **27 д** (0.85 г, 0.00024 моль) и олигоэтилеuropийсилосан **29 с** (0.053 г, 0.000079 моль (Eu^{3+})). ИК (КВг, см^{-1}): 2963, 2906, 1607, 1416, 1261, 1097, 1020, 866, 799, 701, 660.

Полимер 49 d: тонкая бесцветная пленка. Исходные реагенты – полимер **27 d** (0.85 г, 0.00024 моль) и олигофенилвропийсилоксан **29 c** (0.106 г, 0.00016 моль (Eu³⁺)). **ИК** (КВг, см⁻¹): 969, 2910, 1599, 1417, 1262, 1086, 1018, 868, 795, 702, 665.

4.15 Синтез люминесцентных композиционных материалов на основе лестничного полифенилсилсесквиоксана

Композит L1. Растворы лестничного полифенилсилсесквиоксана **50** (0.9 г, 0.00174 моль) и олигофенилвропийсилоксана **29 b** (0.082 г, 0.00012 моль (Eu³⁺)) в о-дихлорбензоле объединяют, перемешивают в течение часа и выливают на стеклянную подложку, постепенно нагревая до 100 °С с помощью установки для отлива пленок. После испарения растворителя пленки сушат в вакуум-сушильном шкафу при 200 °С в течение 24 часов. **ИК** (КВг, см⁻¹): 3073, 3050, 2923, 2853, 2358, 1958, 1889, 1635, 1595, 1490, 1430, 1132, 1046, 776, 728, 696, 582, 504.

Композит L2. Растворы лестничного полифенилсилсесквиоксана **50** (0.9 г, 0.00174 моль), олигофенилвропийсилоксана **29 b** (0.082 г, 0.00012 моль (Eu³⁺)) и лиганда **24** (0.058 г, 0.00012 моль) в о-дихлорбензоле объединяют, перемешивают в течение часа и выливают на стеклянную подложку, постепенно нагревая до 100 °С с помощью установки для отлива пленок. После испарения растворителя пленки сушат в вакуум-сушильном шкафу при 200 °С в течение 24 часов.

4.16 Синтез люминесцентных композиционных материалов на основе поли(силоксан-уретана)

Композит S1. В раствор поли(силоксан-уретана) **51** (0.7 г, 0.00023 моль) в метилэтилкетоне вносят раствор олигофенилвропийсилоксана **29 b** (0.04 г, 0.000057 моль) в метилэтилкетоне, перемешивают и выливают на целлофановую подложку. После испарения растворителя пленку сушат в вакууме 24 часа. **ИК** (КВг, см⁻¹): 2965.00, 2930.92, 2859.26, 1700.86, 1635.64, 1560.33, 1449.90, 1412.26, 1376.78, 1262.19, 1097.85, 1020.66, 864.10, 801.08, 699.25, 662.61.

Композит S2. В раствор поли(силоксан-уретана) **51** (0.7 г, 0.00023 моль) в метилэтилкетоне вносят растворы олигофенилвропийсилоксана **29 b** (0.04 г, 0.000057 моль) и лиганда **24** (0.03 г, 0.000057 моль) в метилэтилкетоне, перемешивают и выливают на целлофановую подложку. После испарения растворителя пленку сушат в вакууме 24 часа. **ИК** (КВг, см⁻¹): 2965.02, 2931.71, 2857.79, 1718.93, 1701.79, 1636.64, 1561.15, 1449.42, 1413.41, 1376.74, 1262.40, 1098.29, 1018.11, 844.00, 800.88, 697.97, 661.38.

Композит F1. В раствор поли(силоксан-уретана) **51** (0.7 г, 0.00023 моль) в метилэтилкетоне вносят раствор олигоэтилвропийсилоксана **29 c** (0.04 г, 0.000057 моль) в метилэтилкетоне, перемешивают и выливают на целлофановую подложку. После испарения растворителя пленку сушат в вакууме 24 часа.

Композит S2. В раствор поли(силоксан-уретана) **51** (0.7 г, 0.00023 моль) в метилэтилкетоне вносят растворы олигоэтилевропийсилоксана **29 b** (0.04 г, 0.000057 моль) и лиганда **25** (0.14 г, 0.000057 моль) в метилэтилкетоне, перемешивают и выливают на целлофановую подложку. После испарения растворителя пленку сушат в вакууме 24 часа.

4.17 Синтез молекулярных композитов

Композит M1. Полисилоксан **27 a** (0.136 г, 0.00003 моль) и синтетический каучук **53 a** (0.136 г, 0.000006 моль) объединяют и растворяют в сухом толуоле. При перемешивании прикапывают раствор MQ-сополимера **54** (0.136 г, 0.000013 моль) в бутилацетате, а затем – раствор диэтоксиметилжелезосилоксана **52** в толуоле (0.091 г, 0.0018 моль). После недолгого перемешивания реакционную массу выливают на тефлоновую подложку. После испарения растворителей образовавшуюся пленку прокаливают в вакуум-сушильном шкафу (1 мбар) при 100 °С в течение 10 часов. **ИК** (KBr, см⁻¹): 2964, 2906, 2853, 2358, 2341, 1628, 1539, 1488, 1448, 1416, 1262, 1094, 1018, 866, 846, 801, 687, 567.

Композит M2. Полисилоксан **27 a** (0.204 г, 0.00004 моль) и синтетический каучук **53 b** (0.068 г, 0.000003 моль) объединяют и растворяют в сухом толуоле. При перемешивании прикапывают раствор MQ-сополимера **54** (0.136 г, 0.000013 моль) в бутилацетате, а затем – раствор диэтоксиметилжелезосилоксана **52** в толуоле (0.091 г, 0.0018 моль). После недолгого перемешивания реакционную массу выливают на тефлоновую подложку. После испарения растворителей образовавшуюся пленку прокаливают в вакуум-сушильном шкафу (1 мбар) при 100 °С в течение 10 часов. **ИК** (KBr, см⁻¹): 2964, 2907, 2363, 2332, 1533, 1503, 1488, 1449, 1416, 1262, 1092, 1019, 866, 847, 801, 690, 564.

Композит M3. Полисилоксан **27 a** (0.245 г, 0.00005 моль) и синтетический каучук **53 b** (0.027 г, 0.000001 моль) объединяют и растворяют в сухом толуоле. При перемешивании прикапывают раствор MQ-сополимера **54** (0.136 г, 0.000013 моль) в бутилацетате, а затем – раствор диэтоксиметилжелезосилоксана **52** в толуоле (0.091 г, 0.0018 моль). После недолгого перемешивания реакционную массу выливают на тефлоновую подложку. После испарения растворителей образовавшуюся пленку прокаливают в вакуум-сушильном шкафу (1 мбар) при 100 °С в течение 10 часов. **ИК** (KBr, см⁻¹): 2964, 2906, 1590, 1533, 1503, 1488, 1449, 1416, 1380, 1262, 1092, 1019, 866, 846, 801, 690, 559.

5. Выводы

1. На основе кремнийорганических производных дибензоилметана получены модельные мономерные и биядерные циклические комплексы Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} , а также биядерные геликатные структуры на основе ионов Mn^{3+} и Fe^{3+} . В геликатных комплексах присутствует внутренняя полость, содержащая молекулу растворителя, координационно не связанную со скелетной частью. Строение полученных соединений подтверждено методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI), элементного и рентгеноструктурного анализа.

2. Разработан мягкий метод синтеза макроциклических диметилсилоксанов с координационной связью в составе молекул. На основе разработанного метода получены макроциклы, содержащие 5 и 12 силоксановых звеньев, выходы которых составили 60-70% от теоретического. Синтезированные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа.

3. Синтезированы полидиметилсилоксаны с молекулярной массой от 20 до 48 кДа, содержащие статистически распределенные β -дикетонные лиганды, привитые к основной цепи полимера. Содержание привитых лигандов варьируется от 7 до 22 %_{мольн}, строение полученных полимеров подтверждено методами 1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР- и ИК-спектроскопии. Показано, что данные полимеры обладают 8-кратно увеличенной вязкостью и демонстрируют энергию активации вязкого течения на 4.6 кДж/моль больше, чем исходные гидридсодержащие полисилоксаны.

4. Полидиметилсилоксаны с β -дикетонатными группами в составе заместителей у атомов кремния – отличная основа для получения обратимо вулканизирующихся в присутствии ионов металлов полимеров. Наиболее эффективными сшивающими агентами являются олигомерные металлосилоксаны. Механические свойства синтезированных ненаполненных вулканизатов в 1.5-2 раза превосходят механические параметры стандартной композиции, не содержащей металл- β -дикетонатных узлов. При переходе к композициям с молекулярными наполнителями модули упругости образцов достигают 75-122 МПа.

5. Мономерные и олигомерные кремнийорганические производные дибензоилметана были использованы для получения люминесцентных кремнийорганических композиционных материалов с заданными оптическими свойствами. Прозрачные, интенсивно люминесцирующие пленочные материалы на основе ПДМС, лестничных ПФССО и силоксан-уретановых полимерных матриц могут найти применение в качестве индикаторных покрытий при дефектоскопии технических изделий большой площади и сложной формы.

6. Полидиметилсилоксаны с β -дикетонатными заместителями у атомов кремния в составе цепи обеспечивают быструю вулканизацию композиций при комнатной температуре. Время формирования сшитой структуры не превышает 60 секунд. Перечисленные факторы

позволяют рассматривать такие полимерные системы в качестве перспективных материалов для 3D-печати силиконовых изделий.

Перспективы дальнейшей работы по теме диссертационного исследования заключаются в получении супрамолекулярных систем с использованием макроциклических комплексов; отработке методик получения материалов, обладающих белой флуоресценцией, для создания оптических устройств; разработке методов увеличения механической прочности полимеров и получении защитных самозаживляющихся покрытий для люминесцентной дефектоскопии.

6. Список использованной литературы

1. Radzaminska-Lenarcik E. Solvent extraction of copper ions by 3-substituted derivatives of β -diketones / E. Radzaminska-Lenarcik, K. Witt // *Separation Science and Technology*. – 2018. – Vol. 53. – № 8. – P. 1223-1229.
2. Belova N. V. Tautomeric and conformational properties of dibenzoylmethane, $C_6H_5-C(O)-CH_2-C(O)-C_6H_5$: gas-phase electron diffraction and quantum chemical study / N. V. Belova, H. Oberhammer, G. V. Girichev // *Structural Chemistry*. – 2011. – Vol. 22. – № 2. – P. 269-277.
3. Belova N. V. Tautomeric Properties and Gas-Phase Structure of 3-Chloro-2,4-pentanedione / N. V. Belova, H. Oberhammer, G. V. Girichev, S. A. Shlykov // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2008. – Vol. 112. – № 14. – P. 3209-3214.
4. Belova N. V. Tautomeric and conformational properties of dipivaloylmethane / N. V. Belova, N. H. Trang, H. Oberhammer, G. V. Girichev // *Journal of Molecular Structure*. – 2017. – Vol. 1132. – P. 63-69.
5. Henry M. C. FT-IR studies of acetylacetonates in supercritical CO_2 using a capillary cell at pressures up to 3.1 kbar / M. C. Henry, C. R. Yonker // *Analytical Chemistry*. – 2004. – Vol. 76. – № 16. – P. 4684-4689.
6. Belova N. V. Tautomeric properties and gas-phase structure of acetylacetone / N. V. Belova, H. Oberhammer, N. H. Trang, G. V. Girichev // *Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – Vol. 79. – № 12. – P. 5412-5419.
7. Anjomshoa S. The Effect of Solvent on Tautomerism, Acidity and Radical Stability of Curcumin and Its Derivatives Based on Thermodynamic Quantities / S. Anjomshoa, M. Namazian, M. R. Noorbala // *Journal of Solution Chemistry*. – 2016. – Vol. 45. – № 7. – P. 1021-1030.
8. Adeniyi A. A. The stability, kinetics and inter-fragment electron communication of the tautomers of twelve selected β -diketone molecules: A computational study / A. A. Adeniyi, J. Conradie // *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. – 2018. – Vol. 85. – P. 25-39.
9. Sandler I. Explanation of Substituent Effects on the Enolization of β -Diketones and β -Ketoesters / I. Sandler, J. B. Harper, J. Ho // *Journal of Chemical Education*. – 2021. – Vol. 98. – № 3. – P. 1043-1048.
10. Sloop J. C. Electron-deficient aryl β -diketones: Synthesis and novel tautomeric preferences / J. C. Sloop, P. D. Boyle, A. W. Fountain [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2011. – Vol. 2011. – № 5. – P. 936-941.
11. Belova N. V. Tautomeric and conformational properties of β -diketones / N. V. Belova, V. V. Sliznev, H. Oberhammer, G. V. Girichev // *Journal of Molecular Structure*. – 2010. – Vol. 978. – № 1-3. – P. 282-293.
12. Jios J. L. Substituent influences on the Keto-Enol tautomerism in 1-(2-Hydroxyphenyl)-3- α - and - β -naphthylpropane-1,3-diones monitored by 1H and ^{13}C NMR spectroscopy / J. L. Jios, H. Duddeck // *Zeitschrift fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences*. – 2000. – Vol. 55. – № 2. – P. 193-202.
13. Kopf J. 1,3-Dicyclopropyl-2-(1,2,3-triphenyl-cyclopropen-3-yl)propane-1,3-dione: A substituted cyclopropene with a β -dicarbonyl fragment / J. Kopf, C. Bretzke, I. N. Domnin, V. N. Plotkin // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*. – 1996. – Vol. 52. – № 3. – P. 722-724.
14. Herbstein F. H. X-ray and neutron diffraction study of benzoylacetone in the temperature range 8-300 K: Comparison with other *cis*-enol molecules / F. H. Herbstein, B. B. Iversen, M. Kapon [et al.] // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. – 1999. – Vol. 55. – № 5. – P. 767-787.
15. Thomas L. H. Hydrogen atom behaviour imaged in a short intramolecular hydrogen bond using the combined approach of X-ray and neutron diffraction / L. H. Thomas, A. J. Florence, C. C. Wilson // *New Journal of Chemistry*. – 2009. – Vol. 33. – № 12. – P. 2486.
16. Perrin C. L. "Strong" hydrogen bonds in chemistry and biology / C. L. Perrin, J. B. Nielson // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 1997. – Vol. 48. – № 1. – P. 511-544.

17. Bertolasi V. Intramolecular O-H \cdots O hydrogen bonds assisted by resonance. Correlation between crystallographic data and ^1H NMR chemical shifts / V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli // *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2.* – 1997. – № 5. – P. 945-952.
18. Lin C.-C. Inhibition by dietary dibenzoylmethane of mammary gland proliferation, formation of DMBA–DNA adducts in mammary glands, and mammary tumorigenesis in Sencar mice / C.-C. Lin, Y.-P. Lu, Y.-R. Lou [et al.] // *Cancer Letters.* – 2001. – Vol. 168. – № 2. – P. 125-132.
19. Claisen L. Condensationen von Ketonen mit Aldehyden / L. Claisen, A. Claparède // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.* – 1881. – Vol. 14. – № 2. – P. 2460-2468.
20. Meerwein H. Über Borfluorid-Verbindungen und die Verwendung des Borfluorids für Synthesen (Vorläuf. Mitteil.) / H. Meerwein // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series).* – 1933. – Vol. 66. – № 3. – P. 411-414.
21. Stanetty P. ChemInform Abstract: Synthesis of Aza Analogues of the Herbicide Sindone B. / P. Stanetty, G. Puerstinger // *ChemInform.* – 2010. – Vol. 30. – № 27. – P. no-no.
22. Zwaagstra M. Synthesis of carboxylated flavonoids as new leads for LTD₄ antagonists / M. Zwaagstra, H. Timmerman, R. Abdoelgafoer, M. Zhang // *European Journal of Medicinal Chemistry.* – 1996. – Vol. 31. – № 11. – P. 861-874.
23. Cui J.-N. Control of enantioselectivity in the baker's yeast asymmetric reduction of γ -chloro β -diketones to γ -chloro (S)- β -hydroxy ketones / J.-N. Cui, T. Ema, T. Sakai, M. Utaka // *Tetrahedron: Asymmetry.* – 1998. – Vol. 9. – № 15. – P. 2681-2692.
24. Kalyanaraman V. Alkali metal reduction of aromatic nitro compounds / V. Kalyanaraman, M. V. George // *The Journal of Organic Chemistry.* – 1973. – Vol. 38. – № 3. – P. 507-514.
25. Amer A. M. On the Synthesis of Pyrazino[2,3-b]phenazine and 1H-Imidazo[4,5-b]phenazine Derivatives / A. M. Amer, A. A. El-Bahnasawi, M. R. H. Mahran, M. Lapib // *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly.* – 1999. – Vol. 130. – № 10. – P. 1217-1225.
26. Grünebaum M. New efficient synthetic routes to trifluoromethyl substituted pyrazoles and corresponding β -diketones / M. Grünebaum, A. Buchheit, C. Günther, H. D. Wiemhöfer // *Tetrahedron Letters.* – 2016. – Vol. 57. – № 14. – P. 1555-1559.
27. Crossman A. S. Synthesis of Sterically Hindered β -Diketones via Condensation of Acid Chlorides with Enolates / A. S. Crossman, A. T. Larson, J. X. Shi [et al.] // *Journal of Organic Chemistry.* – 2019. – Vol. 84. – № 11. – P. 7434-7442.
28. Shabalin D. A. Retrosynthetic Analysis of α -Alkenyl- β -Diketones: Regio- and Stereoselective Two-Step Synthesis of Highly Arylated Representatives from Acetylenes, Ketones, and Acyl Chlorides / D. A. Shabalin, E. V. Ivanova, I. A. Ushakov [et al.] // *Journal of Organic Chemistry.* – 2020. – Vol. 85. – № 13. – P. 8429-8436.
29. Kuang J. Facile access to 1,3-diketones by gold(I)-catalyzed regioselective hydration of ynones / J. Kuang, T. Zhou, T. You [et al.] // *Organic & Biomolecular Chemistry.* – 2019. – Vol. 17. – № 16. – P. 3940-3944.
30. He Z. Transition-metal-free formal decarboxylative coupling of α -oxocarboxylates with α -bromoketones under neutral conditions: A simple access to 1,3-diketones / Z. He, X. Qi, S. Li [et al.] // *Angewandte Chemie - International Edition.* – 2015. – Vol. 54. – № 3. – P. 855-859.
31. He Z. Room-Temperature Coupling/Decarboxylation Reaction of α -Oxocarboxylates with α -Bromoketones: Solvent-Controlled Regioselectivity for 1,2- and 1,3-Diketones / Z. He, X. Qi, Z. She [et al.] // *Journal of Organic Chemistry.* – 2017. – Vol. 82. – № 3. – P. 1403-1411.
32. Wu T. Enantioselective α -Carboxylative Arylation for Facile Construction of Chiral Spirocyclic β,β' -Diketones. / T. Wu, Q. Zhou, W. Tang. // *Angewandte Chemie - International Edition.* – 2021. – Vol. 60. – № 18. – P. 9978-9983.
33. Xiang S. H. Advances in asymmetric organocatalysis over the last 10 years. Vol. 11 / S. H. Xiang, B. Tan. – 2020. – Vol. 1. – P. 3786.
34. Singh S. Nucleophilic acylation of α -haloketones with aldehydes: an umpolung strategy for the synthesis of 1,3-diketones / S. Singh, P. Singh, V. K. Rai [et al.] // *Tetrahedron Letters.* – 2011. – Vol. 52. – № 1. – P. 125-128.
35. Lehwald P. Enantioselective Intermolecular Aldehyde-Ketone Cross-Coupling through an

- Enzymatic Carbonylation Reaction / P. Lehwald, M. Richter, C. Röhr [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – Vol. 49. – № 13. – P. 2389-2392.
36. Giovannini P. P. *Bacillus stearothermophilus* acetylacetoin synthase: A new catalyst for C–C bond formation / P. P. Giovannini, P. Pedrini, V. Venturi [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. – 2010. – Vol. 64. – № 1-2. – P. 113-117.
37. Zhao L. Self assembled polynuclear [3×3] grids—structural and magnetic properties of Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with $M_9(\mu_2-O)_{12}$ cores / L. Zhao, Z. Xu, L. K. Thompson, D. O. Miller // *Polyhedron*. – 2001. – Vol. 20. – № 11-14. – P. 1359-1364.
38. Martin D. F. Bis-(β -diketones). III. Synthesis and Properties of Compounds of the Type (RCO)(R'CO)CH-Y-CH(COR)(COR') / D. F. Martin, W. C. Fernelius, M. Shamma // *Journal of the American Chemical Society*. – 1959. – Vol. 81. – № 1. – P. 130-133.
39. Lintvedt R. L. Synthesis and Structure of Binuclear Chromium (III) Complexes with Unfolded Diamine Schiff Bases of 1,3,5-Triketones. Molecular Structure of Tris[7,7'-(1,2-ethanediyldinitrilo)bis(2,2-dimethyl-3,5-octanedionato)(2-)]dichromium-(III)-6-Pyridine-1-Water, Cr / R. L. Lintvedt, G. Ranger, C. Ceccarelli // *Inorganic Chemistry*. – 1985. – Vol. 24. – № 12. – P. 1819-1821.
40. Aromí G. Poly beta-diketones: Prime ligands to generate supramolecular metallocusters / G. Aromí, P. Gamez, J. Reedijk // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2008. – Vol. 252. – № 8-9. – P. 964-989.
41. Gasking D. I. Some bifunctional acylsilanes and their photochemical reactions / D. I. Gasking, G. H. Whitham // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. – 1985. – № 21. – P. 409-413.
42. Campion B. K. Reactivity of a Sc-Si Bond toward CO and CN(2,6-Me₂C₆H₃). Generation and Reactivity of an Apparent Silene Intermediate Resulting from Isocyanide Coupling at Scandium / B. K. Campion, R. H. Heyn, T. Don Tilley // *Journal of the American Chemical Society*. – 1990. – Vol. 112. – № 5. – P. 2011-2013.
43. Degl'Innocenti A. Metallocupration of Acetylenic Silyl Ketone: Synthesis and Reactivity of Polymetalated Functionalized Building Blocks / A. Degl'Innocenti, E. Stucchi, A. Capperucci [et al.] // *Synlett*. – 1992. – Vol. 1992. – № 04. – P. 332-334.
44. Capperucci A. Acetylenic silyl ketone as polysynthetic equivalent of useful building blocks in organic synthesis / A. Capperucci, A. Degl'Innocenti, P. Dondoli [et al.] // *Tetrahedron*. – 2001. – Vol. 57. – № 29. – P. 6267-6276.
45. Yamamoto Y. Ring transformation of 4-acylmethyl-2-chloro-4-hydroxy-2-cyclobutenone to γ -acylmethylenetetronate by thermal rearrangement: New synthetic aspect of squaric acid as a C4-synthon / Y. Yamamoto, M. Ohno, S. Eguchi // *Tetrahedron*. – 1994. – Vol. 50. – № 26. – P. 7783-7798.
46. Plantier-Royon R. A General Synthesis of β -Hydroxy Acylsilanes, α,β -Unsaturated Acylsilanes, and β -Oxo Acylsilanes. Application to the Synthesis of Sugar Derived Acylsilanes. / R. Plantier-Royon, C. Portella // *Synlett*. – 1994. – Vol. 1994. – № 07. – P. 527-529.
47. Plantier-royon R. Synthesis of 3-trialkylsilyl pyrazoles from β -oxo acylsilanes / R. Plantier-royon, J. Nuzillard, C. Portella. – 2000. – Vol. 41. – P. 9791-9795.
48. Bouillon J.-P. Synthesis of new functionalized bis-acylsilanes. β -hydroxy- and β -oxo-bis-acylsilanes / J.-P. Bouillon, C. Portella // *Tetrahedron Letters*. – 1997. – Vol. 38. – № 37. – P. 6595-6598.
49. Claessen R. U. Investigations into the preparation of sila- β -diketones via 2-trimethylsilyl-1,3-dithianes: Structural characterization of a second polymorph of bis(2,2,6,6-tetramethyl-2-sila-3,5-heptanedionato)copper(II) / R. U. Claessen, A. M. Kornilov, K. K. Banger [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2004. – Vol. 689. – № 1. – P. 71-81.
50. Banger K. K. The first metal complex containing a silylated β -diketonate ligand: bis(2,2,6,6-tetramethyl-2-sila-3,5-heptanedionato) copper(II) / K. K. Banger, A. Kornilov, R. U. Claessen [et al.] // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2001. – Vol. 4. – № 9. – P. 496-500.
51. Ngo S. C. Synthesis and physical and structural characterization of Ag(I) complexes

- supported by non-fluorinated β -diketonate and related ancillary ligands / S. C. Ngo, K. K. Banger, P. J. Toscano, J. T. Welch // *Polyhedron*. – 2002. – Vol. 21. – № 12-13. – P. 1289-1297.
52. Banger K. K. Facile synthesis of a novel class of organometalloid-containing ligands, the sila- β -diketones: Preparation and physical and structural characterization of the copper(II) complexes, $\text{Cu}[\text{R}'\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{SiR}_3]_2$ / K. K. Banger, S. C. Ngo, S. Higashiya [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2003. – Vol. 678. – № 1-2. – P. 15-32.
53. Higashiya S. Synthesis of fluorinated α -sila- β -diketones and their copper(II) complexes / S. Higashiya, K. K. Banger, S. C. Ngo [et al.] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2003. – Vol. 351. – № 1. – P. 291-304.
54. Higashiya S. Synthesis of mono- and difluoroacetyltrialkylsilanes and the corresponding enol silyl ethers / S. Higashiya, W. J. Chung, D. S. Lim [et al.] // *Journal of Organic Chemistry*. – 2004. – Vol. 69. – № 19. – P. 6323-6328.
55. Pariya C. Organosilicon-based multifunctional β -diketones and their rhodium and iridium complexes / C. Pariya, Y. S. Marcos, Y. Zhang [et al.] // *Organometallics*. – 2008. – Vol. 27. – № 17. – P. 4318-4324.
56. Kononevich Y. N. Tetrahedral Silicon-Centered Dibenzoylmethanoboron Difluorides: Synthesis, Crystal Structure, and Photophysical Behavior in Solution and the Solid State / Y. N. Kononevich, M. N. Temnikov, A. A. Korlyukov [et al.] // *ChemPlusChem*. – 2020. – Vol. 85. – № 6. – P. 1111-1119.
57. Sakai A. New Fluorescence Domain “excited Multimer” Formed upon Photoexcitation of Continuously Stacked Diaroylmethanoboron Difluoride Molecules with Fused π -Orbitals in Crystals / A. Sakai, E. Ohta, Y. Yoshimoto [et al.] // *Chemistry - A European Journal*. – 2015. – Vol. 21. – № 50. – P. 18128-18137.
58. Dutta A. Sustainable parts-per-million level catalysis with Fe(III): One-pot cascade synthesis of 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones in water / A. Dutta, P. Trivedi, A. Kulshrestha [et al.] // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2021. – Vol. 35. – № 3. – P. 1-14.
59. Gildenast H. A Rigid Linker for Site-Selective Coordination of Transition Metal Cations: Combining an Acetylacetonate with a Caged Phosphine / H. Gildenast, G. Hempelmann, L. Gruszien, U. Englert // *Inorganic Chemistry*. – 2023. – Vol. 62. – № 7. – P. 3178-3185.
60. Clegg J. K. Oligo- β -diketones as versatile ligands for use in metallo-supramolecular chemistry: Recent progress and perspectives / J. K. Clegg, F. Li, L. F. Lindoy // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2022. – Vol. 455. – P. 214355.
61. Tan Z. High-performance inverted polymer solar cells with solution-processed titanium chelate as electron-collecting layer on ITO electrode / Z. Tan, W. Zhang, Z. Zhang [et al.] // *Advanced Materials*. – 2012. – Vol. 24. – № 11. – P. 1476-1481.
62. Vigato P. A. The evolution of β -diketone or β -diketophenol ligands and related complexes / P. A. Vigato, V. Peruzzo, S. Tamburini // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2009. – Vol. 253. – № 7-8. – P. 1099-1201.
63. Holliday B. J. Strategies for the Construction of Supramolecular Compounds through Coordination Chemistry / B. J. Holliday, C. A. Mirkin // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2001. – Vol. 40. – № 11. – P. 2022-2043.
64. Zhang Y. Polynuclear Co(II) and Cu(II) complexes of tetraacetyethane: $\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{dpa})_2(\text{tae})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$, $\{[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{dpa})_2(\text{tae})(4,4'\text{-bipy})](\text{O}_2\text{CCF}_3)_2\}_n$, and $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{dpa})_4(\text{tae})](\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, dpa = 2,2'-dipyridylamine, tae = tetraacetyethane dianion / Y. Zhang, S. R. Breeze, S. Wang [et al.] // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1999. – Vol. 77. – № 8. – P. 1424-1435.
65. Bonitatebus Jr. P. J. Synthesis and crystal structures of low-valent binuclear vanadium complexes using the tethering ligand *m*-xylylenebis(acetylacetonate) (*m*- xba^{2-}) / P. J. Bonitatebus Jr., S. K. Mandal // *Chemical Communications*. – 1998. – Vol. 941. – № 8. – P. 939-940.
66. Davidson G. J. E. Solution and solid-state characterization of a dicopper receptor for large substrates / G. J. E. Davidson, A. J. Baer, A. P. Côté [et al.] // *Canadian Journal of Chemistry*. – 2002. – Vol. 80. – № 5. – P. 496-498.
67. Clegg J. K. Triangles and tetrahedra: metal directed self-assembly of metallo-supramolecular

- structures incorporating bis- β -diketonato ligands / J. K. Clegg, L. F. Lindoy, B. Moubaraki [et al.] // Dalton Trans. – 2004. – Vol. 4. – № 16. – P. 2417-2423.
68. Grillo V. A. Bis(β -diketonate) ligands for the synthesis of bimetallic complexes of Ti^{III}, V^{III}, Mn^{III} and Fe^{III} with a triple-helix structure / V. A. Grillo, E. J. Seddon, C. M. Grant [et al.] // Chemical Communications. – 1997. – Vol. 11. – № 16. – P. 1561-1562.
69. Chen P. Crystallization of triple- and quadruple-stranded dinuclear bis- β -diketonate-Dy(III) helicates: single molecule magnetic behavior / P. Chen, H. Li, W. Sun [et al.] // CrystEngComm. – 2015. – Vol. 17. – № 37. – P. 7227-7232.
70. Farooq M. Q. Investigating the effect of ligand and cation on the properties of metal fluorinated acetylacetonate based magnetic ionic liquids / M. Q. Farooq, D. Chand, G. A. Odugbesi [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2019. – Vol. 43. – № 28. – P. 11334-11341.
71. Zhang P. Ionic liquids with metal chelate anions / P. Zhang, Y. Gong, Y. Lv [et al.] // Chemical Communications. – 2012. – Vol. 48. – № 17. – P. 2334-2336.
72. Xie Q. W. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of dinuclear Ni^{II}Ln^{III} complexes based on a flexible polydentate ligand / Q. W. Xie, S. Q. Wu, C. M. Liu [et al.] // Dalton Transactions. – 2013. – Vol. 42. – № 31. – P. 11227-11233.
73. Tamang S. R. Nickel-Catalyzed Regioselective 1,4-Hydroboration of N-Heteroarenes / S. R. Tamang, A. Singh, D. K. Unruh, M. Findlater // ACS Catalysis. – 2018. – Vol. 8. – № 7. – P. 6186-6191.
74. Uber J. S. Molecules Designed to Contain Two Weakly Coupled Spins with a Photoswitchable Spacer / J. S. Uber, M. Estrader, J. Garcia [et al.] // Chemistry - A European Journal. – 2017. – Vol. 23. – № 55. – P. 13648-13659.
75. Fernandez A. Making hybrid [n]-rotaxanes as supramolecular arrays of molecular electron spin qubits / A. Fernandez, J. Ferrando-Soria, E. M. Pineda [et al.] // Nature Communications. – 2016. – Vol. 7. – P. 1-6.
76. Nehra K. Lanthanides β -diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: A review / K. Nehra, A. Dalal, A. Hooda [et al.] // Journal of Molecular Structure. – 2022. – Vol. 1249. – P. 131531.
77. Weissman S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of Europium / S. I. Weissman // The Journal of Chemical Physics. – 1942. – Vol. 10. – № 4. – P. 214-217.
78. Junker A. K. R. Shining light on the antenna chromophore in lanthanide based dyes / A. K. R. Junker, L. R. Hill, A. L. Thompson [et al.] // Dalton Transactions. – 2018. – Vol. 47. – № 14. – P. 4794-4803.
79. Reddy M. L. P. Visible-light sensitized luminescent europium(III)- β -diketonate complexes: bioprobes for cellular imaging / M. L. P. Reddy, V. Divya, R. Pavithran // Dalton Transactions. – 2013. – Vol. 42. – № 43. – P. 15249.
80. Li H.-F. Highly luminescent bis-diketone lanthanide complexes with triple-stranded dinuclear structure / H.-F. Li, P.-F. Yan, P. Chen [et al.] // Dalton Trans. – 2012. – Vol. 41. – № 3. – P. 900-907.
81. Chen P. Z. Difluoroboron β -diketonate dyes: Spectroscopic properties and applications. Vol. 350 / P. Z. Chen, L. Y. Niu, Y. Z. Chen, Q. Z. Yang. – 2017.
82. Martin D. Coördination Compounds of Boron Trichloride. I. A Review. / D. Martin // Chemical Reviews. – 1944. – Vol. 34. – № 3. – P. 461-473.
83. W. Gerrard and M. F. Lappert. Reactions Of Boron Trichloride With Organic Compounds / W. Gerrard and M. F. Lappert // Chemical Reviews. – 1958. – Vol. 58. – № 6. – P. 1081-1111.
84. Barabás A. Heterocyclic organoboron compounds—VII / A. Barabás, E. Işfan, M. Roman [et al.] // Tetrahedron. – 1968. – Vol. 24. – № 3. – P. 1133-1144.
85. Sui Z. Inhibition of the HIV-1 and HIV-2 proteases by curcumin and curcumin boron complexes / Z. Sui, R. Salto, J. Li [et al.] // Bioorganic and Medicinal Chemistry. – 1993. – Vol. 1. – № 6. – P. 415-422.
86. Shao W.-Y. Facile preparation of new unsymmetrical curcumin derivatives by solid-phase synthesis strategy / W.-Y. Shao, Y.-N. Cao, Z.-W. Yu [et al.] // Tetrahedron Letters. – 2006. – Vol. 47.

– № 24. – P. 4085-4089.

87. Shi L. A novel selective mitochondrial-targeted curcumin analog with remarkable cytotoxicity in glioma cells / L. Shi, L. Gao, S. Cai [et al.] // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2021. – Vol. 221. – P. 113528.

88. Banet P. Hybrid mesostructured thin films functionalized with DBM as new selective sensors of BF₃ / P. Banet, L. Legagneux, P. Hesemann [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2008. – Vol. 130. – № 1. – P. 1-8.

89. Chen X. Wide-range thermochromic luminescence of organoboronium complexes / X. Chen, X. Zhang, G. Zhang // *Chemical Communications*. – 2015. – Vol. 51. – № 1. – P. 161-163.

90. Zhang X. Hydrochromic fluorescence of organo-boronium-avobenzene complexes / X. Zhang, G. Zhang // *Analytical Methods*. – 2012. – Vol. 4. – № 9. – P. 2641.

91. Mirochnik A. G. Crystal structure and excimer fluorescence of dibenzoylmethanoboron difluoride / A. G. Mirochnik, B. V. Bukvetskii, E. V. Gukhman [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2001. – Vol. 50. – № 9. – P. 1612-1615.

92. Sakai A. White light emission from a single component system: Remarkable concentration effects on the fluorescence of 1,3-diaroylmethanoboron difluoride / A. Sakai, M. Tanaka, E. Ohta [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2012. – Vol. 53. – № 32. – P. 4138-4141.

93. Tanaka K. Recent progress of optical functional nanomaterials based on organoboron complexes with β -diketonate, ketoiminate and diiminate. Vol. 7 / K. Tanaka, Y. Chujo. – 2015.

94. Zhang H. A difluoroboron β -diketonate-based luminescent material with tunable solid-state emission and thermally activated delayed fluorescence / H. Zhang, P. Z. Chen, L. Y. Niu, Q. Z. Yang // *Materials Chemistry Frontiers*. – 2020. – Vol. 4. – № 1. – P. 285-291.

95. Liu W. Design, synthesis, photophysical properties and intrinsic mechanism of two difluoroboron β -diketonate complexes with TPE and N-alkyl pyrrole units / W. Liu, Y. Wang, G. Ge [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2019. – Vol. 171. – P. 107704.

96. Poon C. T. A versatile photochromic dithienylethene-containing β -diketonate ligand: Near-infrared photochromic behavior and photoswitchable luminescence properties upon incorporation of a boron(III) center / C. T. Poon, W. H. Lam, H. L. Wong, V. W. W. Yam // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – № 40. – P. 13992-13993.

97. Li Z. Dithienylethene-functionalized difluoroboron β -diketonate complexes: Synthesis, photophysical properties and NIR photochromism / Z. Li, Y. Xie, M. Zhu [et al.] // *Optical Materials*. – 2019. – Vol. 94. – P. 257-265.

98. Jiang Q. Nopinone-based aggregation-induced emission (AIE)-active difluoroboron β -diketonate complex: Photophysical, electrochemical and electroluminescence properties / Q. Jiang, M. Zhang, Z. Wang [et al.] // *RSC Advances*. – 2018. – Vol. 8. – № 52. – P. 30055-30060.

99. Wang J. X. Organic Thermometers Based on Aggregation of Difluoroboron β -Diketonate Chromophores / J. X. Wang, T. S. Zhang, X. Zhu [et al.] // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2020. – Vol. 124. – № 48. – P. 10082-10089.

100. Li P. Boron(III) β -diketonate-based small molecules for functional non-fullerene polymer solar cells and organic resistive memory devices / P. Li, Q. Liang, E. Y. H. Hong [et al.] // *Chemical Science*. – 2020. – Vol. 11. – № 42. – P. 11601-11612.

101. Zhuang M. Difluoroboron β -diketonate polylactic acid oxygen nanosensors for intracellular neuronal imaging / M. Zhuang, S. Joshi, H. Sun [et al.] // *Scientific Reports*. – 2021. – Vol. 11. – № 1. – P. 1076.

102. Zhai L. Spirofluorene-Cored Difluoroboron β -Diketonate Complexes with Terminal Carbazole: Synthesis, Self-Assembling, and Fluorescent Sensory Properties / L. Zhai, Y. Shu, J. Sun [et al.] // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – Vol. 2019. – № 20. – P. 3093-3100.

103. Tamilarasan D. Reversible Addition of Cyanide to Triphenylamine Attached Difluoroboron β -Diketonate Facilitated Selective Colorimetric and Fluorimetric Detection of Cyanide Ion / D. Tamilarasan, R. Suhasini, V. Thiagarajan, R. Balamurugan // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2020. – Vol. 2020. – № 8. – P. 993-1000.

104. Li Z. Solvent-dependent and visible light-activated NIR photochromic dithienylethene

- modified by difluoroboron β -diketonates as fluorescent turn-on pH sensor / Z. Li, Y. Wang, M. Li [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2019. – Vol. 162. – № October 2018. – P. 339-347.
105. Kononevich Yu. N. Turn-on exciplex fluorescence induced by complexation of nonfluorescent pentafluorinated dibenzoylmethanoboron difluoride with benzene and its derivatives / Y. N. Kononevich, V. A. Sazhnikov, A. S. Belova [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – Vol. 43. – № 35. – P. 13725-13734.
106. Kononevich Yu. N. Synthesis and photophysical properties of halogenated derivatives of (dibenzoylmethanato)boron difluoride / Y. N. Kononevich, N. M. Surin, V. A. Sazhnikov [et al.] // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2017. – Vol. 175. – P. 177-184.
107. Arias Espinoza J. D. Gas response behaviour and photochemistry of borondiketonate in acrylic polymer matrices for sensing applications / J. D. Arias Espinoza, V. Sazhnikov, E. C. P. Smits [et al.] // *Journal of Fluorescence*. – 2014. – Vol. 24. – № 6. – P. 1735-1744.
108. Saloutin V. I. Heterometallic Molecular Architectures Based on Fluorinated β -Diketone Ligands / V. I. Saloutin, Y. O. Edilova, Y. S. Kudryakova [et al.] // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – № 22.
109. Lindoy L. F. Interaction of lanthanide shift reagents with co-ordination complexes; direct observation of nuclear magnetic resonance signals for free and complexed tris(pentane-2,4-dionato)cobalt(III) at ambient temperature, and X-ray crystal and molecular structure of / L. F. Lindoy, H. C. Lip, H. W. Louie [et al.] // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1977. – № 21. – P. 778-780.
110. Han H. Heterotrimetallic Mixed-Valent Molecular Precursors Containing Periodic Table Neighbors: Assignment of Metal Positions and Oxidation States / H. Han, J. C. Carozza, A. P. Colliton [et al.] // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2020. – Vol. 59. – № 24. – P. 9624-9630.
111. Han H. Heterotrimetallic Precursor with 2:2:1 Metal Ratio Requiring at Least a Pentanuclear Molecular Assembly / H. Han, J. C. Carozza, Z. Zhou [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – Vol. 142. – № 29. – P. 12767-12776.
112. Yu T. Synthesis, structure, photo- and electro-luminescence of an iridium(III) complex with a novel carbazole functionalized β -diketone ligand / T. Yu, Y. Cao, W. Su [et al.] // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 4. – № 2. – P. 554-562.
113. Sabea H. Al. Dual Light and Redox Control of NIR Luminescence with Complementary Photochromic and Organometallic Antennae / H. Al Sabea, L. Norel, O. Galangau [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2019. – Vol. 141. – № 51. – P. 20026-20030.
114. Yu G. Energy-Transfer Mechanisms in Ir III -Eu III Bimetallic Complexes / G. Yu, Y. Xing, F. Chen [et al.] // *ChemPlusChem*. – 2013. – Vol. 78. – № 8. – P. 852-859.
115. Atanassova M. Thenoyltrifluoroacetone: Preferable Molecule for Solvent Extraction of Metals — Ancient Twists to New Approaches / M. Atanassova // *Separations*. – 2022. – Vol. 9. – № 6.
116. Sudo A. Highly efficient catalysts-acetylacetonato complexes of transition metals in the 4th period for ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazine / A. Sudo, S. Hirayama, T. Endo // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2010. – Vol. 48. – № 2. – P. 479-484.
117. Gorkum R. Van. Fast Autoxidation of Ethyl Linoleate Catalyzed by [Mn(acac)₃] and Bipyridine: A Possible Drying Catalyst for Alkyd Paints / R. Van Gorkum, E. Bouwman, J. Reedijk // *Inorganic Chemistry*. – 2004. – Vol. 43. – № 8. – P. 2456-2458.
118. Meng X. Magnetism in one-dimensional metal-nitronyl nitroxide radical system / X. Meng, W. Shi, P. Cheng // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2019. – Vol. 378. – P. 134-150.
119. Schwieger S. Platina- β -diketonates as catalysts for hydrosilylation and their reactivity towards hydrosilanes / S. Schwieger, R. Herzog, C. Wagner, D. Steinborn // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2009. – Vol. 694. – № 22. – P. 3548-3558.
120. Liang J. Discovery of metal-based complexes as promising antimicrobial agents / J. Liang, D. Sun, Y. Yang [et al.] // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2021. – Vol. 224. – P. 113696.

121. Itoh T. Vanadium-catalyzed epoxidation of cyclic allylic alcohols. Stereoselectivity and stereocontrol mechanism / T. Itoh, K. Jitsukawa, K. Kaneda, S. Teranishi // *Journal of the American Chemical Society*. – 1979. – Vol. 101. – № 1. – P. 159-169.
122. Matiadis D. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of N-acetyl-3-acetyl-5-benzylidene tetramic acid-metal complexes. X-ray analysis and identification of the Cd(II) complex as a potent antifungal agent / D. Matiadis, D. Tsironis, V. Stefanou [et al.] // *Journal of Inorganic Biochemistry*. – 2019. – Vol. 194. – № October 2018. – P. 65-73.
123. Gao H. Recent advances of organometallic complexes in emerging photovoltaics / H. Gao, R. Yu, Z. Ma [et al.] // *Journal of Polymer Science*. – 2022. – Vol. 60. – № 6. – P. 865-916.
124. Priya N. P. Catalytic and antimicrobial studies of binuclear ruthenium(III) complexes containing bis- β -diketones / N. P. Priya, S. V. Arunachalam, N. Sathya [et al.] // *Transition Metal Chemistry*. – 2009. – Vol. 34. – № 4. – P. 437-445.
125. Omoregie H. O. Antidiabetes, antimicrobial and antioxidant studies of mixed β -diketone and diimine copper(II) complexes / H. O. Omoregie, T. L. Yusuf, S. D. Oladipo [et al.] // *Polyhedron*. – 2022. – Vol. 217. – № 1288. – P. 115738.
126. Wilson J. J. In vitro anticancer activity of cis-diammineplatinum(II) complexes with β -diketonate leaving group ligands / J. J. Wilson, S. J. Lippard // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2012. – Vol. 55. – № 11. – P. 5326-5336.
127. Schilling T. Clinical phase I and pharmacokinetic trial of the new titanium complex budotitane / T. Schilling, K. B. Keppler, M. E. Heim [et al.] // *Investigational New Drugs*. – 1995. – Vol. 13. – № 4. – P. 327-332.
128. Seršen S. Structure-related mode-of-action differences of anticancer organoruthenium complexes with β -diketonates / S. Seršen, J. Kljun, K. Kryeziu [et al.] // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2015. – Vol. 58. – № 9. – P. 3984-3996.
129. Pettinari R. Half-Sandwich Metal Complexes with β -Diketone-Like Ligands and Their Anticancer Activity / R. Pettinari, F. Marchetti, C. Di Nicola, C. Pettinari // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 2018. – № 31. – P. 3521-3536.
130. Prasad S. Curcumin, a component of golden spice: From bedside to bench and back / S. Prasad, S. C. Gupta, A. K. Tyagi, B. B. Aggarwal // *Biotechnology Advances*. – 2014. – Vol. 32. – № 6. – P. 1053-1064.
131. Zhao S. Recent advances of analogues of curcumin for treatment of cancer / S. Zhao, C. Pi, Y. Ye [et al.] // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2019. – Vol. 180. – № 319. – P. 524-535.
132. Priyadarsini K. I. The chemistry of curcumin: From extraction to therapeutic agent / K. I. Priyadarsini // *Molecules*. – 2014. – Vol. 19. – № 12. – P. 20091-20112.
133. Shakeri A. Biological properties of metal complexes of curcumin / A. Shakeri, Y. Panahi, T. P. Johnston, A. Sahebkar // *BioFactors*. – 2019. – Vol. 45. – № 3. – P. 304-317.
134. Mei X. Gastroprotective and antidepressant effects of a new zinc(II)-curcumin complex in rodent models of gastric ulcer and depression induced by stresses / X. Mei, D. Xu, S. Xu [et al.] // *Pharmacology Biochemistry and Behavior*. – 2011. – Vol. 99. – № 1. – P. 66-74.
135. Yan F. S. Neuroprotective effects and mechanisms of curcumin-Cu(II) and -Zn(II) complexes systems and their pharmacological implications / F. S. Yan, J. L. Sun, W. H. Xie [et al.] // *Nutrients*. – 2018. – Vol. 10. – № 1. – P. 28.
136. Singh A. Green synthesis, characterization and biological evaluation of chitin glucan based zinc oxide nanoparticles and its curcumin conjugation / A. Singh, P. K. Dutta // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – Vol. 156. – P. 514-521.
137. Ghaffari S. B. Functionalization of ZnO nanoparticles by 3-mercaptopropionic acid for aqueous curcumin delivery: Synthesis, characterization, and anticancer assessment / S. B. Ghaffari, M. H. Sarrafzadeh, Z. Fakhroueian [et al.] // *Materials Science and Engineering C*. – 2017. – Vol. 79. – P. 465-472.
138. Banerjee S. Metal Complexes of Curcumin for Cellular Imaging, Targeting, and Photoinduced Anticancer Activity / S. Banerjee, A. R. Chakravarty // *Accounts of Chemical Research*. – 2015. –

Vol. 48. – № 7. – P. 2075-2083.

139. Mei X. Novel role of Zn(II)-curcumin in enhancing cell proliferation and adjusting proinflammatory cytokine-mediated oxidative damage of ethanol-induced acute gastric ulcers / X. Mei, D. Xu, S. Xu [et al.] // *Chemico-Biological Interactions*. – 2012. – Vol. 197. – № 1. – P. 31-39.
140. Al-Ali K. Dual Effect of Curcumin–Zinc Complex in Controlling Diabetes Mellitus in Experimentally Induced Diabetic Rats / K. Al-Ali, H. S. Abdel Fatah, Y. A.-M. El-Badry // *Biological & Pharmaceutical Bulletin*. – 2016. – Vol. 39. – № 11. – P. 1774-1780.
141. Lu W. P. Zn(II)-curcumin protects against oxidative stress, deleterious changes in sperm parameters and histological alterations in a male mouse model of cyclophosphamide-induced reproductive damage / W. P. Lu, X. T. Mei, Y. Wang [et al.] // *Environmental Toxicology and Pharmacology*. – 2015. – Vol. 39. – № 2. – P. 515-524.
142. Tay H. M. Synthetic strategies towards chiral coordination polymers / H. M. Tay, N. Kyrtzis, S. Thoonen [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2021. – Vol. 435. – P. 213763.
143. Li N. Conformation versatility of ligands in coordination polymers: From structural diversity to properties and applications / N. Li, R. Feng, J. Zhu [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2018. – Vol. 375. – P. 558-586.
144. Wang H. N. Coordination polymer-based conductive materials: Ionic conductivity: Vs. electronic conductivity / H. N. Wang, X. Meng, L. Z. Dong [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – № 42. – P. 24059-24091.
145. Loukopoulos E. Review: Recent advances of one-dimensional coordination polymers as catalysts / E. Loukopoulos, G. E. Kostakis // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2018. – Vol. 71. – № 3. – P. 371-410.
146. Rubio-Giménez V. Electrical conductivity and magnetic bistability in metal-organic frameworks and coordination polymers: Charge transport and spin crossover at the nanoscale / V. Rubio-Giménez, S. Tatay, C. Martí-Gastaldo // *Chemical Society Reviews*. – 2020. – Vol. 49. – № 15. – P. 5601-5638.
147. Yang J. Metal–Organic Frameworks for Biomedical Applications. / J. Yang, Y. W. Yang. // *Small*. – 2020. – Vol. 16. – № 10. – P. 1906846.
148. Zhang X. A historical overview of the activation and porosity of metal–organic frameworks / X. Zhang, Z. Chen, X. Liu [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2020. – Vol. 49. – № 20. – P. 7406-7427.
149. Li X. Metal–organic frameworks as a platform for clean energy applications / X. Li, X. Yang, H. Xue [et al.] // *EnergyChem*. – 2020. – Vol. 2. – № 2. – P. 100027.
150. Lawson H. D. Metal–Organic Frameworks for Drug Delivery: A Design Perspective / H. D. Lawson, S. P. Walton, C. Chan // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2021. – Vol. 13. – № 6. – P. 7004-7020.
151. Mugemana C. Metallo-supramolecular diblock copolymers based on heteroleptic cobalt(III) and nickel(II) bis-terpyridine complexes / C. Mugemana, P. Guillet, S. Hoepfner [et al.] // *Chemical Communications*. – 2010. – Vol. 46. – № 8. – P. 1296-1298.
152. Yang S. K. Main-chain supramolecular block copolymers / S. K. Yang, A. V. Ambade, M. Weck // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – Vol. 40. – № 1. – P. 129-137.
153. Knapton D. Synthesis and Properties of Metallo-Supramolecular Poly(*p*-phenylene ethynylene)s / D. Knapton, S. J. Rowan, C. Weder // *Macromolecules*. – 2006. – Vol. 39. – № 2. – P. 651-657.
154. Burnworth M. Decoupling optical properties in metallo-supramolecular poly(*p*-phenylene ethynylene)s. / M. Burnworth, J. D. Mendez, M. Schroeter [et al.]. // *Macromolecules*. – 2008. – Vol. 41. – № 6. – P. 2157-2163.
155. Burnworth M. Metallo-supramolecular polymerization: A route to easy-to-process organic/inorganic hybrid materials / M. Burnworth, D. Knapton, S. J. Rowan, C. Weder // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2007. – Vol. 17. – № 1. – P. 91-103.
156. Winter A. Self-assembly of π -conjugated bis(terpyridine) ligands with zinc(II) ions: New metallosupramolecular materials for optoelectronic applications / A. Winter, C. Friebe, M. Chiper [et

- al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2009. – Vol. 47. – № 16. – P. 4083-4098.
157. Chen Y. Y. Synthesis and characterization of light-emitting main-chain metallo-polymers containing bis-terpyridyl ligands with various lateral substituents / Y. Y. Chen, H. C. Lin // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2007. – Vol. 45. – № 15. – P. 3243-3255.
158. Paulusse J. M. J. Reversible mechanochemistry of a Pd(II) coordination polymer / J. M. J. Paulusse, R. P. Sijbesma // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2004. – Vol. 43. – № 34. – P. 4460-4462.
159. Paulusse J. M. J. Quantification of ultrasound-induced chain scission in Pd(II)-phosphine coordination polymers / J. M. J. Paulusse, J. P. J. Huijbers, R. P. Sijbesma // *Chemistry - A European Journal*. – 2006. – Vol. 12. – № 18. – P. 4928-4934.
160. Paulusse J. M. J. Reversible switching of the sol-gel transition with ultrasound in rhodium(I) and iridium(I) coordination networks / J. M. J. Paulusse, D. J. M. Van Beek, P. P. Sijbesma // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – Vol. 129. – № 8. – P. 2392-2397.
161. Vermonden T. Water-soluble reversible coordination polymers: Chains and rings / T. Vermonden, J. Van Der Gucht, P. De Waard [et al.] // *Macromolecules*. – 2003. – Vol. 36. – № 19. – P. 7035-7044.
162. Vermonden T. Linear rheology of water-soluble reversible neodymium(III) coordination polymers / T. Vermonden, M. J. Van Steenbergen, N. A. M. Besseling [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126. – № 48. – P. 15802-15808.
163. Vermonden T. 3-D Water-Soluble Reversible Neodymium(III) and Lanthanum(III) Coordination Polymers / T. Vermonden, W. M. de Vos, A. T. M. Marcelis, E. J. R. Sudhölter // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2004. – Vol. 2004. – № 14. – P. 2847-2852.
164. Beck J. B. Metal/ligand-induced formation of metallo-supramolecular polymers / J. B. Beck, J. M. Ineman, S. J. Rowan // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38. – № 12. – P. 5060-5068.
165. Beck J. B. Multistimuli, Multiresponsive Metallo-Supramolecular Polymers / J. B. Beck, S. J. Rowan // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 125. – № 46. – P. 13922-13923.
166. Weng W. Understanding the mechanism of gelation and stimuli-responsive nature of a class of metallo-supramolecular gels / W. Weng, J. Benjamin Beck, A. M. Jamieson, S. J. Rowan // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – № 35. – P. 11663-11672.
167. Schmatloch S. Linear coordination polymers: Synthetic strategies and solution viscosities / S. Schmatloch, A. M. J. Van Den Berg, H. Hofmeier, U. S. Schubert // *Designed Monomers and Polymers*. – 2004. – Vol. 7. – № 1-2. – P. 191-201.
168. Gucht J. Van Der. Supramolecular coordination polymers: Viscosimetry and voltammetry / J. Van Der Gucht, N. A. M. Besseling, H. P. Van Leeuwen // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – № 8. – P. 2531-2539.
169. Lohmeijer B. G. G. Supramolecular engineering with macromolecules: An alternative concept for block copolymers / B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2002. – Vol. 41. – № 20. – P. 3825-3829.
170. Jeon S. L. Main-chain dynamics in metallo-supramolecular polymers: From solution to elastomeric fibres / S. L. Jeon, D. M. Loveless, S. L. Craig // *Supramolecular Chemistry*. – 2010. – Vol. 22. – № 11-12. – P. 697-703.
171. Lewis R. W. Ultra-high molecular weight linear coordination polymers with terpyridine ligands / R. W. Lewis, N. Malic, K. Saito [et al.] // *Chemical Science*. – 2019. – Vol. 10. – № 24. – P. 6174-6183.
172. Lewis R. W. Linear Coordination Polymer Synthesis from Bis-Catechol Functionalized RAFT Polymers / R. W. Lewis, N. Malic, K. Saito [et al.] // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2020. – Vol. 41. – № 18. – P. 2000366.
173. Hofmeier H. High molecular weight supramolecular polymers containing both terpyridine metal complexes and ureidopyrimidinone quadruple hydrogen-bonding units in the main chain / H. Hofmeier, R. Hoogenboom, M. E. L. Wouters, U. S. Schubert // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127. – № 9. – P. 2913-2921.

174. Chow C. F. Metallodynamers: Neutral dynamic metallosupramolecular polymers displaying transformation of mechanical and optical properties on constitutional exchange / C. F. Chow, S. Fujii, J. M. Lehn // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2007. – Vol. 46. – № 26. – P. 5007-5010.
175. Mozhdehi D. Tuning Dynamic Mechanical Response in Metallopolymer Networks through Simultaneous Control of Structural and Temporal Properties of the Networks / D. Mozhdehi, J. A. Neal, S. C. Grindy [et al.] // *Macromolecules*. – 2016. – Vol. 49. – № 17. – P. 6310-6321.
176. Wang Z. Bioinspired ultrasound-responsive fluorescent metal–ligand cross-linked polymer assemblies / Z. Wang, Z. Wang, H. Xia // *Polymer Chemistry*. – 2017. – Vol. 8. – № 17. – P. 2581-2585.
177. Wu J. Polyacrylic Acid-Based Coordination Supramolecular Elastomer with High Strength, Excellent Fatigue-Resistance, and Self-Recovery Properties / J. Wu, W. Niu, S. Zhang [et al.] // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2019. – Vol. 220. – № 8. – P. 1-9.
178. Jiang F. Supramolecular luminescent triblock copolymer thermoplastic elastomer via metal–ligand coordination / F. Jiang, X. Zhang, W. Hwang [et al.] // *Polymer Testing*. – 2019. – Vol. 78. – № April. – P. 105956.
179. Mozhdehi D. Self-Healing Multiphase Polymers via Dynamic Metal–Ligand Interactions / D. Mozhdehi, S. Ayala, O. R. Cromwell, Z. Guan // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol. 136. – № 46. – P. 16128-16131.
180. Yin Q. Y. Tough Double Metal-ion Cross-linked Elastomers with Temperature-adaptable Self-healing and Luminescence Properties / Q. Y. Yin, C. H. Dai, H. Chen [et al.] // *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)*. – 2021. – Vol. 39. – № 5. – P. 554-565.
181. Bode S. Self-Healing Polymer Coatings Based on Crosslinked Metallosupramolecular Copolymers / S. Bode, L. Zedler, F. H. Schacher [et al.] // *Advanced Materials*. – 2013. – Vol. 25. – № 11. – P. 1634-1638.
182. Enke M. Histidine–Zinc Interactions Investigated by Isothermal Titration Calorimetry (ITC) and their Application in Self-Healing Polymers / M. Enke, F. Jehle, S. Bode [et al.] // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2017. – Vol. 218. – № 5. – P. 1-15.
183. Wang W. Reprocessable Supramolecular Thermoplastic BAB-Type Triblock Copolymer Elastomers with Enhanced Tensile Strength and Toughness via Metal-Ligand Coordination / W. Wang, J. Zhang, F. Jiang [et al.] // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2019. – Vol. 1. – № 3. – P. 571-583.
184. Vidavsky Y. Tuning the Mechanical Properties of Metallopolymers via Ligand Interactions: A Combined Experimental and Theoretical Study / Y. Vidavsky, M. R. Buche, Z. M. Sparrow [et al.] // *Macromolecules*. – 2020. – Vol. 53. – № 6. – P. 2021-2030.
185. Jiang F. Synergistically Tailoring Mechanical and Optical Properties of Diblock Copolymer Thermoplastic Elastomers via Lanthanide Coordination / F. Jiang, Z. Wang, X. Zhang [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2022. – Vol. 34. – № 4. – P. 1578-1589.
186. Zhang X. Bridging experiments and theory: Isolating the effects of metal-ligand interactions on viscoelasticity of reversible polymer networks / X. Zhang, Y. Vidavsky, S. Aharonovich [et al.] // *Soft Matter*. – 2020. – Vol. 16. – № 37. – P. 8591-8601.
187. Jackson A. C. Role of Metal–Ligand Bond Strength and Phase Separation on the Mechanical Properties of Metallopolymer Films / A. C. Jackson, F. L. Beyer, S. C. Price [et al.] // *Macromolecules*. – 2013. – Vol. 46. – № 14. – P. 5416-5422.
188. Zhang P. Chemoresponsive Shape-Memory Effect of Rhodium–Phosphine Coordination Polymer Networks / P. Zhang, M. Behl, X. Peng [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2019. – Vol. 31. – № 15. – P. 5402-5407.
189. Xu J. Novel sea cucumber-inspired material based on stiff, strong yet tough elastomer with unique self-healing and recyclable functionalities / J. Xu, S. Ye, J. Fu // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6. – № 47. – P. 24291-24297.
190. Liu H. A fast-healing and high-performance metallosupramolecular elastomer based on pyridine-Cu coordination / H. Liu, Q. Shen, L. Zhang [et al.] // *Science China Materials*. – 2022. – Vol. 65. – № 7. – P. 1943-1951.

191. Pan G. F. Self-healable recyclable thermoplastic polyurethane elastomers: Enabled by metal–ligand bonds between the cerium(III) triflate and phloretin / G. F. Pan, Z. Wang, X. Bin Gong [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 446. – № 4. – P. 137228.
192. Gai G. A Tough Metal-Coordinated Elastomer: A Fatigue-Resistant, Notch-Insensitive Material with an Excellent Self-Healing Capacity / G. Gai, L. Liu, C. H. Li [et al.] // *ChemPlusChem*. – 2019. – Vol. 84. – № 4. – P. 432-440.
193. Xu J. Room-temperature self-healing supramolecular polyurethanes based on the synergistic strengthening of biomimetic hierarchical hydrogen-bonding interactions and coordination bonds / J. Xu, X. Wang, X. Zhang [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 451. – № 2. – P. 138673.
194. Li Q. Photo-responsive rapid self-healing polyurethane elastomer with anticorrosion and antibacterial functions / Q. Li, L. Cao, W. Wang [et al.] // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2022. – Vol. 163. – P. 107213.
195. Han T. Autonomously self-healing and ultrafast highly-stretching recoverable polymer through trans-octahedral metal-ligand coordination for skin-inspired tactile sensing / T. Han, C.-H. Lin, Y. Lin [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 438. – P. 135592.
196. Shao J. Stretchable Self-Healing Plastic Polyurethane with Super-High Modulus by Local Phase-Lock Strategy / J. Shao, X. Dong, D. Wang // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2023. – Vol. 44. – № 1. – P. 1-9.
197. Hou Y. A fast self-healing and mechanical-enhanced polyurethane via Cu-pyridine coordination / Y. Hou, H. Liu, Y. Peng [et al.] // *Polymer*. – 2022. – Vol. 257. – P. 125266.
198. Zhang L. A Highly Efficient Self-Healing Elastomer with Unprecedented Mechanical Properties / L. Zhang, Z. Liu, X. Wu [et al.] // *Advanced Materials*. – 2019. – Vol. 31. – № 23. – P. 32-34.
199. Teng J. Efficient, Room-Temperature Self-Healing Polyurethane Elastomers with Superior Tensile Properties and Solvatochromic Capacities / J. Teng, L. Qu, Z. Liu [et al.] // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2022. – Vol. 4. – № 10. – P. 7801-7811.
200. Lin C. Coordination Bonds and Diels–Alder Bonds Dual Crosslinked Polymer Networks of Self-healing Polyurethane / C. Lin, D. Sheng, X. Liu [et al.] // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2019. – Vol. 57. – № 22. – P. 2228-2234.
201. Li M. Fluorescent Metallosupramolecular Elastomers for Fast and Ultrasensitive Humidity Sensing / M. Li, Q. Lyu, L. Sun [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2020. – Vol. 12. – № 35. – P. 39665-39673.
202. Zhang W. Preparation of room-temperature self-healing elastomers with high strength based on multiple dynamic bonds / W. Zhang, M. Wang, J. Zhou [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2021. – Vol. 156. – P. 110614.
203. Yuan J. Using metal–ligand interactions to access biomimetic supramolecular polymers with adaptive and superb mechanical properties / J. Yuan, H. Zhang, G. Hong [et al.] // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2013. – Vol. 1. – № 37. – P. 4809.
204. Mo S.-R. New insights into the mechanical and self-healing properties of polymers cross-linked by Fe(III)-2,6-pyridinedicarboxamide coordination complexes / S.-R. Mo, J.-C. Lai, K.-Y. Zeng [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2019. – Vol. 10. – № 3. – P. 362-371.
205. Das M. Room temperature Self-healable and extremely stretchable elastomer with improved mechanical Properties: Exploring a simplistic Metal-Ligand interaction / M. Das, A. Baran Bhattacharya, A. Rahman Parathodika, K. Naskar // *European Polymer Journal*. – 2022. – Vol. 174. – P. 111341.
206. Das M. Development, characterization and applications of a unique self-healable elastomer: Exploring a facile metal-ligand interaction / M. Das, K. Naskar // *Polymer*. – 2021. – Vol. 237. – № September. – P. 124373.
207. Kee J. Stretchable and Self-Healable Poly(styrene-co-acrylonitrile) Elastomer with Metal-Ligand Coordination Complexes / J. Kee, H. Ahn, H. Park [et al.] // *Langmuir*. – 2021. – Vol. 37. – № 48. – P. 13998-14005.

208. Das M. Biologically Derived Metal–Cysteine Coordination Complexes Crosslink Carboxylated Nitrile Rubber and Enable Room Temperature Self-Healing, Stretchability, and Recyclability / M. Das, T. K. Sreethu, S. Pal, K. Naskar // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2022. – Vol. 4. – № 9. – P. 6414-6425.
209. Zhang Z. F. Design of Coordination-Crosslinked Nitrile Rubber with Self-Healing and Reprocessing Ability / Z. F. Zhang, X. T. Liu, K. Yang, S. G. Zhao // *Macromolecular Research*. – 2019. – Vol. 27. – № 8. – P. 803-810.
210. Vislavath P. Heterogeneous Coordination Environment and Unusual Self-Assembly of Ionic Aggregates in a Model Ionomeric Elastomer: Effect of Curative Systems / P. Vislavath, S. Billa, S. Praveen [et al.] // *Macromolecules*. – 2022. – Vol. 55. – № 15. – P. 6739-6749.
211. Zhang G. Mechanically Robust, Self-Repairable, Shape Memory and Recyclable Ionomeric Elastomer Composites with Renewable Lignin via Interfacial Metal-Ligand Interactions / G. Zhang, C. Tian, J. Shi [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2022. – Vol. 14. – № 33. – P. 38216-38227.
212. Dai C. Iron (III) cross-linked thermoplastic nitrile butadiene elastomer with temperature-adaptable self-healing property / C. Dai, X. Cao, K. Gou [et al.] // *Journal of Polymer Research*. – 2021. – Vol. 28. – № 3. – P. 1-9.
213. Das M. Exploring various metal-ligand coordination bond formation in elastomers: Mechanical performance and self-healing behavior / M. Das, S. Pal, K. Naskar // *Express Polymer Letters*. – 2020. – Vol. 14. – № 9. – P. 860-880.
214. Sanoja G. E. Ion Transport in Dynamic Polymer Networks Based on Metal–Ligand Coordination: Effect of Cross-Linker Concentration / G. E. Sanoja, N. S. Schausser, J. M. Bartels [et al.] // *Macromolecules*. – 2018. – Vol. 51. – № 5. – P. 2017-2026.
215. Grindy S. C. Control of hierarchical polymer mechanics with bioinspired metal-coordination dynamics / S. C. Grindy, R. Learsch, D. Mozhdehi [et al.] // *Nature Materials*. – 2015. – Vol. 14. – № 12. – P. 1210-1216.
216. Kumpfer J. R. Stimuli-responsive europium-containing metallo-supramolecular polymers / J. R. Kumpfer, J. Jin, S. J. Rowan // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – Vol. 20. – № 1. – P. 145-151.
217. An X. A reconfigurable crosslinking system via an asymmetric metal-ligand coordination strategy / X. An, Y. Li, M. Xu [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2022. – Vol. 13. – № 17. – P. 2531-2537.
218. Filippidi E. Toughening elastomers using mussel-inspired iron-catechol complexes / E. Filippidi, T. R. Cristiani, C. D. Eisenbach [et al.] // *Science*. – 2017. – Vol. 358. – № 6362. – P. 502-505.
219. Liu J. An advanced elastomer with an unprecedented combination of excellent mechanical properties and high self-healing capability / J. Liu, J. Liu, S. Wang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5. – № 48. – P. 25660-25671.
220. Kumpfer J. R. Thermo-, Photo-, and Chemo-Responsive Shape-Memory Properties from Photo-Cross-Linked Metallo-Supramolecular Polymers / J. R. Kumpfer, S. J. Rowan // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – № 32. – P. 12866-12874.
221. Xie F. A Metal Coordination-Based Supramolecular Elastomer with Shape Memory-Assisted Self-Healing Effect / F. Xie, Z. Ping, W. Xu [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – № 22. – P. 4879.
222. Wang Q. SBS Thermoplastic Elastomer Based on Dynamic Metal-Ligand Bond: Structure, Mechanical Properties, and Shape Memory Behavior / Q. Wang, Y. He, Q. Li, C. Wu // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2021. – Vol. 306. – № 5. – P. 1-17.
223. Zhang X. Elastomer Reinforced with Innate Sulfur-Based Cross-Links as Ligands / X. Zhang, S. Yu, Z. Tang, B. Guo // *ACS Macro Letters*. – 2019. – Vol. 8. – № 9. – P. 1091-1095.
224. Liu Y. Biomimetic design of elastomeric vitrimers with unparalleled mechanical properties, improved creep resistance and retained malleability by metal–ligand coordination / Y. Liu, Z. Tang, D. Wang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – № 47. – P. 26867-26876.
225. Zhang X. Enabling design of advanced elastomer with bioinspired metal-oxygen coordination

- / X. Zhang, Z. Tang, B. Guo, L. Zhang // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2016. – Vol. 8. – № 47. – P. 32520-32527.
226. Han Y. Self-Healing, Highly Sensitive Electronic Sensors Enabled by Metal–Ligand Coordination and Hierarchical Structure Design / Y. Han, X. Wu, X. Zhang, C. Lu // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – Vol. 9. – № 23. – P. 20106-20114.
227. Mandal S. Controlled Release of Metal Ion Cross-Linkers and Development of Self-Healable Epoxidized Natural Rubber / S. Mandal, F. Simon, S. S. Banerjee [et al.] // ACS Applied Polymer Materials. – 2021. – Vol. 3. – № 2. – P. 1190-1202.
228. Burnworth M. Optically healable supramolecular polymers / M. Burnworth, L. Tang, J. R. Kumpfer [et al.] // Nature. – 2011. – Vol. 472. – № 7343. – P. 334-337.
229. Neumann L. N. Structure–Property Relationships of Microphase-Separated Metallosupramolecular Polymers / L. N. Neumann, I. Gunkel, A. Barron [et al.] // Macromolecules. – 2020. – Vol. 53. – № 13. – P. 5068-5084.
230. Balkenende D. W. R. Mechanochemistry with Metallosupramolecular Polymers / D. W. R. Balkenende, S. Coulibaly, S. Balog [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – Vol. 136. – № 29. – P. 10493-10498.
231. Wang F. Metal coordination mediated reversible conversion between linear and cross-linked supramolecular polymers / F. Wang, J. Zhang, X. Ding [et al.] // Angewandte Chemie - International Edition. – 2010. – Vol. 49. – № 6. – P. 1090-1094.
232. Yan X. A multiresponsive, shape-persistent, and elastic supramolecular polymer network gel constructed by orthogonal self-assembly / X. Yan, D. Xu, X. Chi [et al.] // Advanced Materials. – 2012. – Vol. 24. – № 3. – P. 362-369.
233. Wang C. Recyclable Cu(II)-Coordination Crosslinked Poly(benzimidazolyl pyridine)s as High-Performance Polymers / C. Wang, L. Yang, G. Chang // Macromolecular Rapid Communications. – 2018. – Vol. 39. – № 6. – P. 1-6.
234. Nagai D. Facile and efficient recovery of mercury based on poly(amine-ester)-bearing metal-complexation and acidic aqueous solution-soluble groups / D. Nagai, A. Nakazato, H. Morinaga // Polymer Journal. – 2015. – Vol. 47. – № 11. – P. 761-766.
235. Wei J. Flexible and color-tunable poly(ether ether ketone) co-coordinated with Eu(III) and Tb(III) fluorescent films: Thermal stability and luminescence property / J. Wei, W. Huang, J. Song [et al.] // High Performance Polymers. – 2021. – Vol. 33. – № 8. – P. 938-947.
236. Wu Z. Dynamic Polyphosphazene Networks with Modulating Shape Memory and Self-Healing Capacity by Double Coordination Interactions / Z. Wu, Y. Zhao, L. Zhang, X. Wang // Macromolecular Materials and Engineering. – 2021. – Vol. 306. – № 10. – P. 2100349.
237. Liu T. Recyclable and high-performance metal coordination bonds cross-linked polybenzimidazole aerogels for flame retardancy, thermal insulation and dyes adsorption applications / T. Liu, Y. Wang, J. Yu, Z. Hu // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2022. – Vol. 163. – P. 107253.
238. He D. Interfacial Coordination Interaction Enables Soft Elastomer Composites High Thermal Conductivity and High Toughness / D. He, Z. Wang, X. Zeng [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2022. – Vol. 14. – № 29. – P. 33912-33921.
239. Yount W. C. Small-molecule dynamics and mechanisms underlying the macroscopic mechanical properties of coordinatively cross-linked polymer networks / W. C. Yount, D. M. Loveless, S. L. Craig // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – Vol. 127. – № 41. – P. 14488-14496.
240. Wu Y. H-bonds and metal-ligand coordination-enabled manufacture of palm oil-based thermoplastic elastomers by photocuring 3D printing / Y. Wu, M. Fei, T. Chen [et al.] // Additive Manufacturing. – 2021. – Vol. 47. – P. 102268.
241. Nair K. P. Multiresponsive Reversible Polymer Networks Based on Hydrogen Bonding and Metal Coordination / K. P. Nair, V. Breedveld, M. Weck // Macromolecules. – 2011. – Vol. 44. – № 9. – P. 3346-3357.
242. Jung J. H. Coordination polymer gels with important environmental and biological

- applications / J. H. Jung, J. H. Lee, J. R. Silverman, G. John // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – Vol. 42. – № 3. – P. 924-936.
243. Brassinne J. Polymer Gels Constructed Through Metal-Ligand Coordination / J. Brassinne, C. A. Fustin, J. F. Gohy // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2013. – Vol. 23. – № 1. – P. 24-40.
244. Shi L. Self-Healing Polymeric Hydrogel Formed by Metal–Ligand Coordination Assembly: Design, Fabrication, and Biomedical Applications / L. Shi, P. Ding, Y. Wang [et al.] // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2019. – Vol. 40. – № 7. – P. 1-18.
245. Zhang T. Doubly-crosslinked, emulsion-templated hydrogels through reversible metal coordination / T. Zhang, M. S. Silverstein // *Polymer*. – 2017. – Vol. 126. – P. 386-394.
246. Zhao W. Tough hydrogel based on covalent crosslinking and ionic coordination from ferric iron and negative carboxylic groups / W. Zhao, H. Liu, L. Duan, G. Gao // *European Polymer Journal*. – 2018. – Vol. 106. – P. 297-304.
247. Zhang T. Dual Physically Cross-Linked Nanocomposite Hydrogels Reinforced by Tunicate Cellulose Nanocrystals with High Toughness and Good Self-Recoverability / T. Zhang, T. Zuo, D. Hu, C. Chang // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2017. – Vol. 9. – № 28. – P. 24230-24237.
248. Shao C. High-Strength, Tough, and Self-Healing Nanocomposite Physical Hydrogels Based on the Synergistic Effects of Dynamic Hydrogen Bond and Dual Coordination Bonds / C. Shao, H. Chang, M. Wang [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2017. – Vol. 9. – № 34. – P. 28305-28318.
249. Li J. Hybrid hydrogels with extremely high stiffness and toughness / J. Li, W. R. K. Illeperuma, Z. Suo, J. J. Vlassak // *ACS Macro Letters*. – 2014. – Vol. 3. – № 6. – P. 520-523.
250. Yang C. H. Strengthening alginate/polyacrylamide hydrogels using various multivalent cations / C. H. Yang, M. X. Wang, H. Haider [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2013. – Vol. 5. – № 21. – P. 10418-10422.
251. Guo Y. Multiple Cross-Linking-Dominated Metal-Ligand Coordinated Hydrogels with Tunable Strength and Thermosensitivity / Y. Guo, Z. Gao, Y. Liu [et al.] // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2019. – Vol. 1. – № 9. – P. 2370-2378.
252. Dutta A. Dual Cross-Linked Hydrogels with High Strength, Toughness, and Rapid Self-Recovery Using Dynamic Metal–Ligand Interactions / A. Dutta, R. K. Das // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2019. – Vol. 304. – № 8. – P. 1900195.
253. Wei Z. Autonomous self-healing of poly(acrylic acid) hydrogels induced by the migration of ferric ions / Z. Wei, J. He, T. Liang [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2013. – Vol. 4. – № 17. – P. 4601-4605.
254. Li X. Highly stretchable, tough, and self-recoverable and self-healable dual physically crosslinked hydrogels with synergistic “soft and hard” networks / X. Li, Y. Zhao, D. Li [et al.] // *Polymer Engineering and Science*. – 2019. – Vol. 59. – № 1. – P. 145-154.
255. Lewis A. L. Coordinative cross-linking of pyridyl- and bipyridyl-based hydrogel polymer membranes / A. L. Lewis, J. D. Miller // *Polymer*. – 1993. – Vol. 34. – № 11. – P. 2453-2457.
256. Li X. Dual physically crosslinked double network hydrogels with high toughness and self-healing properties / X. Li, Q. Yang, Y. Zhao [et al.] // *Soft Matter*. – 2017. – Vol. 13. – № 5. – P. 911-920.
257. Yi X. Tunable Mechanical, Antibacterial, and Cytocompatible Hydrogels Based on a Functionalized Dual Network of Metal Coordination Bonds and Covalent Crosslinking / X. Yi, J. He, X. Wang [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2018. – Vol. 10. – № 7. – P. 6190-6198.
258. Shi L. Dynamic Coordination Chemistry Enables Free Directional Printing of Biopolymer Hydrogel / L. Shi, H. Carstensen, K. Hölzl [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2017. – Vol. 29. – № 14. – P. 5816-5823.
259. Grindy S. C. Engineering Elasticity and Relaxation Time in Metal-Coordinate Cross-Linked Hydrogels / S. C. Grindy, M. Lenz, N. Holtén-Andersen // *Macromolecules*. – 2016. – Vol. 49. – № 21. – P. 8306-8312.
260. Holtén-Andersen N. pH-induced metal-ligand cross-links inspired by mussel yield self-

- healing polymer networks with near-covalent elastic moduli / N. Holten-Andersen, M. J. Harrington, H. Birkedal [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2011. – Vol. 108. – № 7. – P. 2651-2655.
261. Teixeira I. Polydimethylsiloxane mechanical properties: A systematic review / I. Teixeira, I. Castro, V. Carvalho [et al.] // *AIMS Materials Science*. – 2021. – Vol. 8. – № 6. – P. 952-973.
262. Kučera M. Thermal stability of polydimethylsiloxane. I. Deactivation of basic active centers / M. Kučera, J. Láníková // *Journal of Polymer Science*. – 1961. – Vol. 54. – № 160. – P. 375-384.
263. Kučera M. Thermal stability of polydimethylsiloxane. II. Formation of stable complexes on basic active centers / M. Kučera, J. Láníková // *Journal of Polymer Science*. – 1962. – Vol. 59. – № 167. – P. 79-85.
264. Blanco I. Polysiloxanes in theranostics and drug delivery: A review / I. Blanco // *Polymers*. – 2018. – Vol. 10. – № 7. – P. 1-11.
265. González Calderón J. A. Polysiloxanes as polymer matrices in biomedical engineering: their interesting properties as the reason for the use in medical sciences. Vol. 77 / J. A. González Calderón, D. Contreras López, E. Pérez, J. Vallejo Montesinos. – Springer Berlin Heidelberg, 2020. – 2749-2817 p.
266. Ariati R. Polydimethylsiloxane Composites Characterization and Its Applications: A Review / R. Ariati, F. Sales, A. Souza [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – № 23. – P. 4258.
267. Tegge G. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Fifth, Completely Revised Edition. Volume B 4: Principles of Chemical Reaction Engineering and Plant Design. VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim (Fed. Rep. of Germany), 1992. ISBN 3-527-20134-3 Wei / G. Tegge // *Starch - Stärke*. – 1993. – Vol. 45. – № 5. – P. 201-201.
268. Bode S. Self-Healing Polymer Coatings Based on Crosslinked Metallosupramolecular Copolymers / S. Bode, L. Zedler, F. H. Schacher [et al.] // *Advanced Materials*. – 2013. – Vol. 25. – № 11. – P. 1634-1638.
269. Pakuła D. Direct Synthesis of Silicon Compounds — From the Beginning to Green Chemistry Revolution / D. Pakuła, B. Marciniak, R. E. Przekop // *AppliedChem*. – 2023. – Vol. 3. – № 1. – P. 89-109.
270. Clarke M. P. The direct synthesis of methylchlorosilanes / M. P. Clarke // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1989. – Vol. 376. – № 2-3. – P. 165-222.
271. Apeloig Y. The Chemistry of organic silicon compounds, pt. 1 / Y. Apeloig // *Choice Reviews Online*. – 1990. – Vol. 27. – № 08. – P. 27-4520-27-4520.
272. Fink M. Comprehensive Handbook on Hydrosilylation. Herausgegeben von B. Marciniak. Pergamon Press, Oxford, 1992. / M. Fink // *Angewandte Chemie*. – 1995. – Vol. 107. – № 1. – P. 131-132.
273. Chojnowski J. Kinetically controlled siloxane ring-opening polymerization / J. Chojnowski // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. – 1991. – Vol. 1. – № 3. – P. 299-323.
274. Michael A Brook. Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry / Michael A Brook. – Wiley: New York, 2000. – 1-704 p.
275. Bezlepina K. A. Ring-Opening Polymerization (ROP) and Catalytic Rearrangement as a Way to Obtain Siloxane Mono- and Telechelics, as Well as Well-Organized Branching Centers: History and Prospects / K. A. Bezlepina, S. A. Milenin, N. G. Vasilenko, A. M. Muzafarov // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – № 12. – P. 2408.
276. Sutar A. K. Ring-opening polymerization by lithium catalysts: an overview / A. K. Sutar, T. Maharana, S. Dutta [et al.] // *Chem. Soc. Rev*. – 2010. – Vol. 39. – № 5. – P. 1724-1746.
277. Yilgör İ. Polysiloxane containing copolymers: A survey of recent developments / İ. Yilgör, J. E. McGrath // *Polysiloxane Copolymers/Anionic Polymerization*. – 2005. – P. 1-86.
278. Troegel D. Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view / D. Troegel, J. Stohrer // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2011. – Vol. 255. – № 13-14. – P. 1440-1459.
279. Roy A. K. A Review of Recent Progress in Catalyzed Homogeneous Hydrosilylation (Hydrosilylation) / A. K. Roy // *Advances in Organometallic Chemistry*. – 2007. – Vol. 55. – № 07.

– P. 1-59.

280. Nakajima Y. Hydrosilylation reaction of olefins: Recent advances and perspectives / Y. Nakajima, S. Shimada // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – № 26. – P. 20603-20616.

281. Leichner C. Thiolated polymers: Bioinspired polymers utilizing one of the most important bridging structures in nature / C. Leichner, M. Jelkmann, A. Bernkop-Schnürch // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2019. – Vols. 151-152. – P. 191-221.

282. Rissing C. Thiol-ene chemistry of vinylsilanes / C. Rissing, D. Y. Son // *Main Group Chemistry*. – 2009. – Vol. 8. – № 4. – P. 251-262.

283. Sinha A. K. Thiol–Ene Reaction: Synthetic Aspects and Mechanistic Studies of an Anti-Markovnikov-Selective Hydrothiolation of Olefins / A. K. Sinha, D. Equbal // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – Vol. 8. – № 1. – P. 32-47.

284. Bhosle S. M. Adsorption of strontium (II) metal ions using phosphonate-functionalized polymer / S. M. Bhosle, S. Ponrathnam, S. S. Tambe, N. N. Chavan // *Bulletin of Materials Science*. – 2016. – Vol. 39. – № 6. – P. 1541-1556.

285. Wu Q. Metal complex-substituted polysiloxanes as novel coatings for capillary electrophoresis and capillary electrochromatography / Q. Wu, M. L. Lee, R. G. Harrison // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – Vol. 954. – № 1-2. – P. 247-258.

286. Shi X. Robust, Self-Healable Siloxane Elastomers Constructed by Multiple Dynamic Bonds for Stretchable Electronics and Microsystems / X. Shi, K. Zhang, L. Zhao [et al.] // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2021. – Vol. 60. – № 5. – P. 2154-2162.

287. Lai Q. Color-Tunable Luminescent Materials Based on Functional Polysiloxane and Lanthanide Ions / Q. Lai, H. Lu, D. Wang [et al.] // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2011. – Vol. 212. – № 14. – P. 1435-1442.

288. Lai J. C. A rigid and healable polymer cross-linked by weak but abundant Zn(II)-carboxylate interactions / J. C. Lai, L. Li, D. P. Wang [et al.] // *Nature Communications*. – 2018. – Vol. 9. – № 1.

289. Zheng F. White photoluminescent material based on a functional polysiloxane complex with lanthanide ions (Eu^{3+} and Dy^{3+}) / F. Zheng, J. Zhang, S. Feng // *RSC Advances*. – 2013. – Vol. 3. – № 25. – P. 9957-9964.

290. Xu Y. Supramolecular Elastomers with Excellent Dielectric Properties and High Recyclability Based on the Coordinative Bond / Y. Xu, S. Lu, Z. Wei, S. Feng // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2023. – Vol. 44. – № 5. – P. 2200766.

291. Ji Y. Adaptable thermal conductive, high toughness and compliant Poly(dimethylsiloxane) elastomer composites based on interfacial coordination bonds / Y. Ji, Z. Wen, J. Fan [et al.] // *Composites Science and Technology*. – 2023. – Vol. 231. – P. 109840.

292. Shi J. Design of a mechanically strong and highly stretchable thermoplastic silicone elastomer based on coulombic interactions / J. Shi, N. Zhao, D. Yan [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – Vol. 8. – № 12. – P. 5943-5951.

293. Lei Y. A novel polysiloxane elastomer based on reversible aluminum-carboxylate coordination / Y. Lei, W. Huang, Q. Huang, A. Zhang // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – Vol. 43. – № 1. – P. 261-268.

294. Martín R. Room temperature self-healing power of silicone elastomers having silver nanoparticles as crosslinkers / R. Martín, A. Rekondo, J. Echeberria [et al.] // *Chemical Communications*. – 2012. – Vol. 48. – № 66. – P. 8255-8257.

295. Zuo Y. Preparation and characterization of luminescent silicone elastomer by thiol-ene “click” chemistry / Y. Zuo, H. Lu, L. Xue [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – Vol. 2. – № 15. – P. 2724-2734.

296. Hu P. Fouling resistant silicone coating with self-healing induced by metal coordination / P. Hu, Q. Xie, C. Ma, G. Zhang // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 406. – P. 126870.

297. García F. Multi-responsive coordination polymers utilizing metal-stabilised, dynamic covalent imine bonds / F. García, J. Pelss, H. Zuilhof, M. M. J. Smulders // *Chemical Communications*. – 2016. – Vol. 52. – № 58. – P. 9059-9062.

298. Wang X. Healable, Recyclable, and Mechanically Tough Polyurethane Elastomers with

- Exceptional Damage Tolerance / X. Wang, S. Zhan, Z. Lu [et al.] // *Advanced Materials*. – 2020. – Vol. 32. – № 50. – P. 1-8.
299. Li C.-H. A highly stretchable autonomous self-healing elastomer / C.-H. Li, C. Wang, C. Keplinger [et al.] // *Nature Chemistry*. – 2016. – Vol. 8. – № 6. – P. 618-624.
300. Oh J. Y. Stretchable self-healable semiconducting polymer film for active-matrix strain-sensing array / J. Y. Oh, D. Son, T. Katsumata [et al.] // *Science Advances*. – 2019. – Vol. 5. – № 11. – P. eaav3097.
301. Yang J. Self-Healing Material with Reversible Luminescence Switch Behavior / J. Yang, T. Wang, R. Guo [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020. – Vol. 12. – № 48. – P. 54026-54034.
302. Zhang Q. Disassociation and Reformation under Strain in Polymer with Dynamic Metal-Ligand Coordination Cross-Linking / Q. Zhang, X. Zhu, C. H. Li [et al.] // *Macromolecules*. – 2019. – Vol. 52. – № 2. – P. 660-668.
303. Deriabin K. V. Nickel(II)-pyridinedicarboxamide-co-polydimethylsiloxane complexes as elastic self-healing silicone materials with reversible coordination / K. V. Deriabin, N. A. Ignatova, S. O. Kirichenko [et al.] // *Polymer*. – 2021. – Vol. 212. – P. 123119.
304. Deriabin K. V. Structural Features of Polymer Ligand Environments Dramatically Affect the Mechanical and Room-Temperature Self-Healing Properties of Cobalt(II)-Incorporating Polysiloxanes / K. V. Deriabin, N. A. Ignatova, S. O. Kirichenko [et al.] // *Organometallics*. – 2021. – Vol. 40. – № 15. – P. 2750-2760.
305. Tian M. A silicone elastomer with optimized and tunable mechanical strength and self-healing ability based on strong and weak coordination bonds / M. Tian, M. Tian, M. Tian [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2020. – Vol. 11. – № 24. – P. 4047-4057.
306. Liu L. A stretchable polysiloxane elastomer with self-healing capacity at room temperature and solvatochromic properties / L. Liu, S. Liang, Y. Huang [et al.] // *Chemical Communications*. – 2017. – Vol. 53. – № 89. – P. 12088-12091.
307. Huang Y. Coordinated silicon elastomer coating@fabrics with oil/water separation capabilities, outstanding durability and ultra-fast room-temperature self-healing ability / Y. Huang, Y. Shan, S. Liang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6. – № 35. – P. 17156-17163.
308. Shan Y. Recovery of the self-cleaning property of silicon elastomers utilizing the concept of reversible coordination bonds / Y. Shan, Z. Zhou, H. Bai [et al.] // *Soft Matter*. – 2020. – Vol. 16. – № 36. – P. 8473-8481.
309. Wang D. P. Distinct Mechanical and Self-Healing Properties in Two Polydimethylsiloxane Coordination Polymers with Fine-Tuned Bond Strength / D. P. Wang, J. C. Lai, H. Y. Lai [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 57. – № 6. – P. 3232-3242.
310. Jia X. Y. A Highly Stretchable Polymer that Can Be Thermally Healed at Mild Temperature / X. Y. Jia, J. F. Mei, J. C. Lai [et al.] // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2016. – Vol. 37. – № 12. – P. 952-956.
311. Jia X. Y. A self-healing PDMS polymer with solvatochromic properties / X. Y. Jia, J. F. Mei, J. C. Lai [et al.] // *Chemical Communications*. – 2015. – Vol. 51. – № 43. – P. 8928-8930.
312. Shan Y. Self-healing strain sensor based on silicone elastomer for human motion detection / Y. Shan, Z. Li, T. Yu [et al.] // *Composites Science and Technology*. – 2022. – Vol. 218. – P. 109208.
313. Zhao P. Mechanically Strong, Autonomous Self-Healing, and Fully Recyclable Silicone Coordination Elastomers with Unique Photoluminescent Properties / P. Zhao, L. Wang, L. Xie [et al.] // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2021. – Vol. 42. – № 24. – P. 1-10.
314. Wang N. Dynamic covalent bond and metal coordination bond-cross-linked silicone elastomers with excellent mechanical and aggregation-induced emission properties / N. Wang, H. W. Feng, X. Hao [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2023. – Vol. 142. – № 24. – P. 1396-1403.
315. Lai J. C. Thermodynamically stable whilst kinetically labile coordination bonds lead to strong and tough self-healing polymers / J. C. Lai, X. Y. Jia, D. P. Wang [et al.] // *Nature Communications*. – 2019. – Vol. 10. – № 1. – P. 1-9.

316. Wu X. Robust, Stretchable, and Self-Healable Supramolecular Elastomers Synergistically Cross-Linked by Hydrogen Bonds and Coordination Bonds / X. Wu, J. Wang, J. Huang, S. Yang // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2019. – Vol. 11. – № 7. – P. 7387-7396.
317. Zhao D. Luminescent self-healing materials constructed via coordination between lanthanide ions and phenanthroline-tethered to polymer chain / D. Zhao, J. Yang, Y. Wang, H. Li // *Dyes and Pigments*. – 2022. – Vol. 197. – P. 109864.
318. Ma Z. Ultra-Sensitive, Self-Healable, and Robust Silicone Elastomer-Based Flexible Sensor with Wrinkle and Crack Structures for Wearable Electronics / Z. Ma, X. Jing, H. Mi [et al.] // *SSRN Electronic Journal*. – 2022. – P. 1-32.
319. Williams Z. H. Rubber-elasticity and electrochemical activity of iron(II) tris(bipyridine) crosslinked poly(dimethylsiloxane) networks / Z. H. Williams, E. D. Burwell, A. E. Chiomento [et al.] // *Soft Matter*. – 2017. – Vol. 13. – № 37. – P. 6542-6554.
320. Wrzesińska A. Effect of metal-ligand coordination complexes on molecular dynamics and structure of cross-linked poly(dimethylsiloxane) / A. Wrzesińska, I. Bobowska, P. Maczugowska [et al.] // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – № 8.
321. Rao Y.-L. Stretchable Self-Healing Polymeric Dielectrics Cross-Linked Through Metal-Ligand Coordination / Y.-L. Rao, A. Chortos, R. Pfattner [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138. – № 18. – P. 6020-6027.
322. Rao Y. L. The effects of counter anions on the dynamic mechanical response in polymer networks crosslinked by metal-ligand coordination / Y. L. Rao, V. Feig, X. Gu [et al.] // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2017. – Vol. 55. – № 18. – P. 3110-3116.
323. Yi B. Dual-Cross-Linked Supramolecular Polysiloxanes for Mechanically Tunable, Damage-Healable and Oil-Repellent Polymeric Coatings / B. Yi, P. Liu, C. Hou [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019. – Vol. 11. – № 50. – P. 47382-47389.
324. Zhao D. Self-healing metallo-supramolecular polymers showing luminescence off/on switching based on lanthanide ions and terpyridine moieties / D. Zhao, J. Yang, X. Tian [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 434. – P. 134806.
325. Tan H. Metallo-supramolecular Photonic Elastomers with Self-Healing Capability and Angle-Independent Color / H. Tan, Q. Lyu, Z. Xie [et al.] // *Advanced Materials*. – 2019. – Vol. 31. – № 6. – P. 1-7.
326. Hu H. Imine-functionalized polysiloxanes for supramolecular elastomers with tunable mechanical properties / H. Hu, L. Wang, L. Wang [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2020. – Vol. 11. – № 48. – P. 7721-7728.
327. Wang X. Multifunctional Polysiloxane with coordinative ligand for ion recognition, reprocessable elastomer, and reconfigurable shape memory / X. Wang, L. Wang, X. Fan [et al.] // *Polymer*. – 2021. – Vol. 229. – P. 124021.
328. Yu D. Room Temperature Self-Healing Methyl Phenyl Silicone Rubbers Based on the Metal-Ligand Cross-Link: Synthesis and Characterization / D. Yu, X. Zhao, C. Zhou [et al.] // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2017. – Vol. 218. – № 8. – P. 1-6.
329. Lu H. Self-Recoverable Dual-Network Silicon Elastomer Applied in Cell Adhesives / H. Lu, Z. Hu, D. Wang [et al.] // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2019. – Vol. 1. – № 11. – P. 2826-2832.
330. Shan Y. Stretchable dual cross-linked silicon elastomer with a superhydrophobic surface and fast triple self-healing ability at room temperature / Y. Shan, S. Liang, X. Mao [et al.] // *Soft Matter*. – 2021. – Vol. 17. – № 17. – P. 4643-4652.
331. Lei Y. A stretchable and rapidly self-healable polysiloxane elastomer based on reversible aluminum-amino coordination / Y. Lei, Q. Huang, S. Shan [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – Vol. 43. – № 44. – P. 17441-17445.
332. Mo J. A systematic study on Zn(II)-Iminocarboxyl complexation applied in supramolecular PDMS networks / J. Mo, W. Wu, S. Shan [et al.] // *Polymer*. – 2022. – Vol. 250. – P. 124896.
333. Yeh H. C. Metal-Acetylacetonate Chelate Crosslinked Gels. / H. C. Yeh, B. E. Eichinger, N. H. Andersen // *Journal of polymer science. Part A-1, Polymer chemistry*. – 1982. – Vol. 20. – № 9. – P. 2575-2602.

334. Shi L. Self-Healing Polymeric Hydrogel Formed by Metal–Ligand Coordination Assembly: Design, Fabrication, and Biomedical Applications / L. Shi, P. Ding, Y. Wang [et al.] // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2019. – Vol. 40. – № 7. – P. 1800837.
335. Aiswarya S. Self-healing thermoplastic elastomeric materials: Challenges, opportunities and new approaches. / S. Aiswarya, P. Awasthi, S. S. Banerjee. // *European Polymer Journal*. – 2022. – Vol. 181. – P. 111658.
336. Ahner J. Conjugated Oligomers as Fluorescence Marker for the Determination of the Self-Healing Efficiency in Mussel-Inspired Polymers / J. Ahner, D. Pretzel, M. Enke [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2018. – Vol. 30. – № 8. – P. 2791-2799.
337. Shi L. “Smart” drug loaded nanoparticle delivery from a self-healing hydrogel enabled by dynamic magnesium-biopolymer chemistry / L. Shi, Y. Han, J. Hilborn, D. Ossipov // *Chemical Communications*. – 2016. – Vol. 52. – № 74. – P. 11151-11154.
338. Yavvari P. S. Injectable, Self-Healing Chimeric Catechol-Fe(III) Hydrogel for Localized Combination Cancer Therapy / P. S. Yavvari, S. Pal, S. Kumar [et al.] // *ACS Biomaterials Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 3. – № 12. – P. 3404-3413.
339. Ohta S. Production of Cisplatin-Incorporating Hyaluronan Nanogels via Chelating Ligand-Metal Coordination / S. Ohta, S. Hiramoto, Y. Amano [et al.] // *Bioconjugate Chemistry*. – 2016. – Vol. 27. – № 3. – P. 504-508.
340. Haller C. M. Mussel-mimetic tissue adhesive for fetal membrane repair: An ex vivo evaluation / C. M. Haller, W. Buerzle, A. Kivelio [et al.] // *Acta Biomaterialia*. – 2012. – Vol. 8. – № 12. – P. 4365-4370.
341. Liu Y. A Moldable Nanocomposite Hydrogel Composed of a Mussel-Inspired Polymer and a Nanosilicate as a Fit-to-Shape Tissue Sealant / Y. Liu, H. Meng, Z. Qian [et al.] // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2017. – Vol. 56. – № 15. – P. 4224-4228.
342. Chan Choi Y. Human gelatin tissue-adhesive hydrogels prepared by enzyme-mediated biosynthesis of DOPA and Fe³⁺ ion crosslinking / Y. Chan Choi, J. S. Choi, Y. J. Jung, Y. W. Cho // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2014. – Vol. 2. – № 2. – P. 201-209.
343. Shi L. Self-Healing Silk Fibroin-Based Hydrogel for Bone Regeneration: Dynamic Metal-Ligand Self-Assembly Approach / L. Shi, F. Wang, W. Zhu [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2017. – Vol. 27. – № 37. – P. 1-14.
344. Nejadnik M. R. Self-healing hybrid nanocomposites consisting of bisphosphonated hyaluronan and calcium phosphate nanoparticles / M. R. Nejadnik, X. Yang, M. Bongio [et al.] // *Biomaterials*. – 2014. – Vol. 35. – № 25. – P. 6918-6929.
345. Lee B. P. Novel hydrogel actuator inspired by reversible mussel adhesive protein chemistry / B. P. Lee, S. Konst // *Advanced Materials*. – 2014. – Vol. 26. – № 21. – P. 3415-3419.
346. Liu S. Dual ionic cross-linked double network hydrogel with self-healing, conductive, and force sensitive properties / S. Liu, O. Oderinde, I. Hussain [et al.] // *Polymer*. – 2018. – Vol. 144. – P. 111-120.
347. Ho C. L. Efficient electrophosphorescence from a platinum metallopolyne featuring a 2,7-carbazole chromophore / C. L. Ho, C. H. Chui, W. Y. Wong [et al.] // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2009. – Vol. 210. – № 21. – P. 1786-1798.
348. Zhou G. J. Large optical-limiting response in some solution-processable polyplatinaynes / G. J. Zhou, W. Y. Wong, D. Cui, C. Ye // *Chemistry of Materials*. – 2005. – Vol. 17. – № 20. – P. 5209-5217.
349. Wild A. π -Conjugated Donor and Donor-Acceptor Metallo-Polymers / A. Wild, F. Schlütter, G. M. Pavlov [et al.] // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2010. – Vol. 31. – № 9-10. – P. 868-874.
350. Chan B. Q. Y. Recent Advances in Shape Memory Soft Materials for Biomedical Applications / B. Q. Y. Chan, Z. W. K. Low, S. J. W. Heng [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – Vol. 8. – № 16. – P. 10070-10087.
351. Xie F. Carboxyl-Terminated Polybutadiene–Poly(styrene-co-4-vinylpyridine) Supramolecular Thermoplastic Elastomers and Their Shape Memory Behavior / F. Xie, C. Huang, F.

- Wang [et al.] // *Macromolecules*. – 2016. – Vol. 49. – № 19. – P. 7322-7330.
352. Zou F. Development of supramolecular shape-memory polyurethanes based on Cu(II)–pyridine coordination interactions / F. Zou, H. Chen, S. Chen, H. Zhuo // *Journal of Materials Science*. – 2019. – Vol. 54. – № 6. – P. 5136-5148.
353. Bai L. Robust, reprocessable and shape-memory vinylogous urethane vitrimer composites enhanced by sacrificial and self-catalysis Zn(II)–ligand bonds / L. Bai, J. Zheng // *Composites Science and Technology*. – 2020. – Vol. 190. – P. 108062.
354. Wang L. Self-healing and shape memory capabilities of copper-coordination polymer network / L. Wang, S. Di, W. Wang, S. Zhou // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – № 37. – P. 28896-28900.
355. Wang W. Robust, Reprocessable, and Reconfigurable Cellulose-Based Multiple Shape Memory Polymer Enabled by Dynamic Metal-Ligand Bonds / W. Wang, F. Wang, C. Zhang [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2020. – Vol. 12. – № 22. – P. 25233-25242.
356. Lu W. Supramolecular shape memory hydrogels: A new bridge between stimuli-responsive polymers and supramolecular chemistry. Vol. 46 / W. Lu, X. Le, J. Zhang [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – Vol. 46. – № 5. – P. 1284-1294.
357. Li Z. Self-healing flexible sensor based on metal-ligand coordination / Z. Li, Y. Shan, X. Wang [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 394. – P. 124932.
358. Kim E. E. Dinuclear macrocycles and helicates based on organosilicon bis-dibenzoylmethane ligand / E. E. Kim, Y. N. Kononevich, A. D. Volodin [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2020. – Vol. 929. – P. 121578.
359. Kim E. E. Cross-linked polymer networks based on polysiloxane and nickel β -diketonate precursors / E. E. Kim, Y. N. Kononevich, A. A. Anisimov [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 2021. – Vol. 164. – P. 104896.
360. Kim E. E. Cross-Linked Luminescent Polymers Based on β -Diketone-Modified Polysiloxanes and Organoeuropiumsioxanes / E. E. Kim, Y. N. Kononevich, Y. S. Dyuzhikova [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – № 13. – P. 2554.
361. Kim E. E. New Fluorescent Materials Based on Polysiloxanes and Boron Bis(β -diketonates) / E. E. Kim, T. M. Il'ina, Y. N. Kononevich [et al.] // *Polymer Science, Series C*. – 2023. – Vol. 65. – № 2. – P. 284–294
362. Ionov D. S. Ink-Jet Printing of Chemosensing Layers Based on Surface-Functionalized Silica Nanoparticles / D. S. Ionov, G. A. Yurasik, Y. N. Kononevich [et al.] // *Nanotechnologies in Russia*. – 2017. – Vol. 12. – № 7-8. – P. 338-351.
363. Singh P. Chemical and spectroscopic studies in metal β -diketonates. VIII. Electronic spectral studies on some trivalent 3d metal diketonates and their γ -substituted derivatives / P. Singh, R. Sahai // *Australian Journal of Chemistry*. – 1969. – Vol. 22. – № 6. – P. 1169.
364. Kashin A. S. A SEM study of nanosized metal films and metal nanoparticles obtained by magnetron sputtering / A. S. Kashin, V. P. Ananikov // *Russian Chemical Bulletin*. – 2011. – Vol. 60. – № 12. – P. 2602-2607.
365. Nečas D. Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis / D. Nečas, P. Klapetek // *Central European Journal of Physics*. – 2012. – Vol. 10. – № 1. – P. 181-188.
366. Konarev P. V. PRIMUS: a Windows PC-based system for small-angle scattering data analysis / P. V. Konarev, V. V. Volkov, A. V. Sokolova [et al.] // *Journal of Applied Crystallography*. – 2003. – Vol. 36. – № 5. – P. 1277-1282.
367. Franke D. ATSAS 2.8: a comprehensive data analysis suite for small-angle scattering from macromolecular solutions / D. Franke, M. V. Petoukhov, P. V. Konarev [et al.] // *Journal of Applied Crystallography*. – 2017. – Vol. 50. – № 4. – P. 1212-1225.
368. Camino G. Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects / G. Camino, S. Lomakin, M. Lazzari // *Polymer*. – 2001. – Vol. 42. – № 6. – P. 2395-2402.
369. Belova A. S. Polydimethylsiloxanes with Grafted Dibenzoylmethanato-boron Difluoride: Synthesis and Properties / A. S. Belova, A. G. Khchoyan, T. M. Il'ina [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – № 23. – P. 5075.

370. Eaton D. F. Recommended methods for fluorescence decay analysis / D. F. Eaton // *Pure and Applied Chemistry*. – 1990. – Vol. 62. – № 8. – P. 1631-1648.
371. Sun X. Polymerization-Enhanced Intersystem Crossing: New Strategy to Achieve Long-Lived Excitons / X. Sun, X. Wang, X. Li [et al.] // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2015. – Vol. 36. – № 3. – P. 298-303.
372. Belova A. S. Polydimethylsiloxanes with Grafted Dibenzoylmethanoboron Difluoride: Synthesis and Properties / A. S. Belova, A. G. Khchoyan, T. M. Il'ina [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – № 23. – P. 5075.
373. Fedorenko E. V. Nitrogen-Containing Analog of Dibenzoylmethanate of Boron Difluoride: Luminescence, Structure, Quantum Chemical Modeling, and Delay Fluorescence / E. V. Fedorenko, G. O. Tretyakova, A. G. Mirochnik [et al.] // *Journal of Fluorescence*. – 2016. – Vol. 26. – № 5. – P. 1839-1847.
374. Khrebtov A. A. Laser activated room-temperature excimer delayed fluorescence of difluoroboron β -diketonate complexes in polymer matrix / A. A. Khrebtov, E. V. Fedorenko, A. G. Mirochnik // *Polymer*. – 2022. – Vol. 256. – P. 125255.
375. Yang X.-Y. Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design / X.-Y. Yang, L.-H. Chen, Y. Li [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – Vol. 46. – № 2. – P. 481-558.
376. Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra / K. Binnemans // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2015. – Vol. 295. – P. 1-45.
377. Pol'shchikova N. V. Luminescent polymer films based on blocksil siloxane copolymers and phenyleuropiumsiloane molecular filler / N. V. Pol'shchikova, N. V. Sergienko, A. S. Belova [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 2023. – Vol. 186. – P. 1-12.
378. Bakirov A. V. True Molecular Composites: Unusual Structure and Properties of PDMS-MQ Resin Blends / A. V. Bakirov, S. V. Krashennnikov, M. A. Shcherbina [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 15. – № 1. – P. 48.
379. Meshkov I. New Principles of Polymer Composite Preparation. MQ Copolymers as an Active Molecular Filler for Polydimethylsiloxane Rubbers / I. Meshkov, A. Kalinina, V. Gorodov [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – № 17. – P. 2848.
380. Ershova T. O. A versatile equilibrium method for the synthesis of high-strength, ladder-like polyphenylsilsesquioxanes with finely tunable molecular parameters / T. O. Ershova, A. A. Anisimov, M. N. Temnikov [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – № 24.
381. Filimonova L. V. Poly(Siloxane–Propylene Oxide–Urethane–Ureas) Based on Cycloaliphatic Diisocyanates: Synthesis and Properties / L. V. Filimonova, G. G. Nikiforova, M. I. Buzin [et al.] // *INEOS OPEN*. – 2023. – Vol. 5. – № 6. – P. 161-164.
382. Tebeneva N. A. Polyfunctional branched metallosiloxane oligomers and composites based on them / N. A. Tebeneva, I. B. Meshkov, A. N. Tarasenkov [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2018. – Vol. 868. – P. 112-121.
383. Sheldrick G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. – 2015. – Vol. 71. – № 1. – P. 3-8.
384. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. – 2015. – Vol. 71. – № Md. – P. 3-8.
385. Vainshtein B. K. Diffraction of X-rays by Chain Molecules / B. K. Vainshtein. – Elsevier, 1966.
386. Kachala V. V. Target-oriented analysis of gaseous, liquid and solid chemical systems by mass spectrometry, nuclear magnetic resonance spectroscopy and electron microscopy / V. V. Kachala, L. L. Khemchyan, A. S. Kashin [et al.] // *Russian Chemical Reviews*. – 2013. – Vol. 82. – № 7. – P. 648-685.

7. Список публикаций автора по теме диссертации

Статьи в журналах:

1. Dinuclear macrocycles and helicates based on organosilicon bis-dibenzoylmethane ligand / **E. E. Kim**, Y. N. Kononevich, A. D. Volodin [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Vol. 929. – P. 121578.
2. Cross-linked polymer networks based on polysiloxane and nickel β -diketonate precursors / **E. E. Kim**, Y. N. Kononevich, A. A. Anisimov [et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2021. – Vol. 164. – P. 104896.
3. Cross-Linked Luminescent Polymers Based on β -Diketone-Modified Polysiloxanes and Organoeuropiumsiloxanes / **E. E. Kim**, Y. N. Kononevich, Y. S. Dyuzhikova [et al.] // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – № 13. – P. 2554
4. New Fluorescent Materials Based on Polysiloxanes and Boron Bis(β -diketonates) / **E. E. Kim**, T. M. Il'ina, Y. N. Kononevich [et al.] // Polymer Science, Series C. – 2023. – Vol. 65. – № 2. – P. 267–276.

Тезисы докладов на конференциях:

1. **Kim E.E.**, Kononevich Yu.N., Korlyukov A.A., Volodin A.D., Khanin D.A., Muzafarov A.M., Design and Synthesis of New Organosilicon Metal β -Diketonates, 14th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Лечче, Италия, 2-6 июня, 2019. С. 415.
2. **Ким Э.Е.**, Кононевич Ю.Н., Анисимов А.А., Васильев В.Г., Бuzин М.И., Ханин Д.А., Музафаров А.М., Координационно-сшитые полимеры на основе полисилоксанов и β -дикетонатов металлов, Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», Москва, Россия, 10-27 ноября, 2020. С. 253.
3. **Ким Э.Е.**, Кононевич Ю.Н., Ханин Д.А., Корлюков А.А., Володин А.Д., Музафаров А.М., Дизайн и синтез новых кремнийорганических β -дикетонатов металлов, X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, Россия, 2020. С. 240.
4. **Ким Э.Е.**, Кононевич Ю.Н., Ханин Д.А., Анисимов А.А., Васильев В.Г., Бuzин М.И., Музафаров А.М., Получение координационно-сшитых полимеров на основе поддиметилсилоксана,, Восьмая Всероссийская Каргинская Конференция. Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ. «Полимеры-2020»» Москва, Россия, 9-13 ноября, 2020. С. 106.
5. **Kim E.E.**, Kononevich Yu.N., Anisimov A.A., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Korlyukov A.A., Ionov D.S., Khanin D.A., Shtykova E.V., Volkov V.V., Muzafarov A.M., Cross-linked polymer networks based on polysiloxane and Nickel β -diketonates, VIII Бакеевская всероссийская с

международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты», Москва, Россия, 21-22 декабря, 2020. С. 64.

6. **Ким Э.Е.**, Кононевич Ю.Н., Высочинская Ю.С., Ханин Д.А., Щеголихина О.И., Музафаров А.М., Получение новых флуоресцентных пленок на основе модифицированного ПДМС и органоэвропийсилоксана, XVII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы», Нальчик, Россия, 5-10 июля, 2021. С. 106.

7. **Kim E.E.**, Kononevich Yu.N., Vysochinskaya Yu.S., Shchegolikhina O.I., Vasil'ev V.G., Busin M.I., Khanin D.A., Muzafarov A.M., Cross-linked polymer networks based on polysiloxanes and metal β -diketonates, XII Международная Конференция Молодых Ученых «Менделеев 2021», Санкт-Петербург, Россия, 6-10 сентября, 2021. С. 736.

8. **Ким Э.Е.**, Кононевич Ю.Н., Дюжикова Ю.С., Щеголихина О.И., Ханин Д.А., Васильев В.Г., Бузин М.И., Музафаров А.М., Сшитые координационные полимеры на основе полисилоксанов и β -дикетонатов металлов, Школа-конференция для молодых ученых «Бесхлорная химия силиконов», Москва, Россия, 01-03 декабря, 2021. С. 24.

9. **Ким Э.Е.**, Кононевич Ю.Н., Щеголихина О.И., Дюжикова Ю.С., Музафаров А.М., Получение координационно-сшитых полимеров на основе кремнийорганических лигандов и органометаллосилоксанов, Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных, «Ломоносов-2022», Москва, Россия, 12-22 апреля, 2022. С. 48.

10. **Ким Э.Е.**, Кононевич Ю.Н., Дюжикова Ю.С., Ионов Д.С., Ханин Д.А., Никифорова Г.Г., Щеголихина О.И., Васильев В.Г., Музафаров А.М., Люминесцентные материалы на основе координационно-сшитых полисилоксанов: синтез и свойства, XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», Туапсе, Россия, 18-23 сентября, 2022. С. 66.

11. **Ким Э.Е.**, Кононевич Ю.Н., Дюжикова Ю.С., Щеголихина О.И., Ханин Д.А., Васильев В.Г., Никифорова Г.Г., Бузин М.И., Музафаров А.М., Получение материалов на основе полисилоксанов, сшитых за счет координационных взаимодействий, XV Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез. Свойства. Применение.», Москва, Россия, 31 октября - 02 ноября, 2022. С. 26.

12. **Ким Э.Е.**, Белова А.С., Кононевич Ю.Н., Ханин Д.А., Никифорова Г.Г., Андропова У.С., Филимонова Л.В., Щеголихина О.И., Музафаров А.М., Новые люминесцентные композиты на основе поли(силоксан-уретановых) матриц и органометаллосилоксанов различного строения, IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты», Тула, Россия, 08-12 октября, 2023. С. 76.