

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. Высокомолекулярные соединения

1.4.3. Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2024

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

Официальные оппоненты: Бадамшина Эльмира Рашатовна

доктор химических наук, профессор, заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук.

Вацадзе Сергей Зурабович

доктор химических наук, профессор РАН, заведующий лабораторией супрамолекулярной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Защита диссертации состоится «14» марта 2024 года на заседании диссертационного совета 24.1.161.02 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, адрес сайта <https://ineos.ac.ru/>.

Автореферат разослан « » 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.161.02
кандидат химических наук

Беломоина Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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'-метилбензимидазолил)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 шитых полимеров на их основе, изучение реологических, оптических, термических, механических свойств полученных систем;

- Разработка методики получения молекулярных композитов для увеличения механических характеристик шитых 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 нанообъекты 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** к диссертации обоснована актуальность научного исследования, определена цель диссертационной работы, ее актуальность, научная новизна и практическая значимость. **Литературный обзор** состоит из двух разделов, в первом из которых проведен анализ работ, посвященных синтезу β -дикетонатов, включая синтез кремнийорганических производных, получению комплексных соединений на их основе изучению их строения, свойств и применения. Второй раздел включает анализ литературы, посвященной синтезу и изучению металло-супрамолекулярных координационных полимеров линейного и сшитого строения, отдельно рассмотрены координационные полимеры на основе полисилоксанов и области применения данных систем. В **экспериментальной части** приведены методики синтеза функциональных силоксанов и дибензоилметанов, а также силоксановых систем, полученных на их основе. Указаны технические характеристики приборов и приведены методы анализа и характеристики соединений. Основные результаты диссертации изложены в главе **«Обсуждение результатов»**, состоящей из шести разделов, в которых представлен синтез исходных и модельных соединений, а также координационных систем, приведены результаты исследования их строения и оптических, термических, механических и других свойств.

Синтез исходных соединений

Для получения кремнийорганических соединений на основе β -дикетонатов были синтезированы их функциональные производные, которые затем были введены в реакцию с силоксановыми субстратами. Поскольку одним из наиболее распространенных и удобных методов функционализации кремнийорганических соединений является реакция гидросилилирования,

было получено функциональное производное дибензоилметана (ДБМ), содержащее аллильный фрагмент в своей структуре. Схема синтеза приведена на рис. 1.

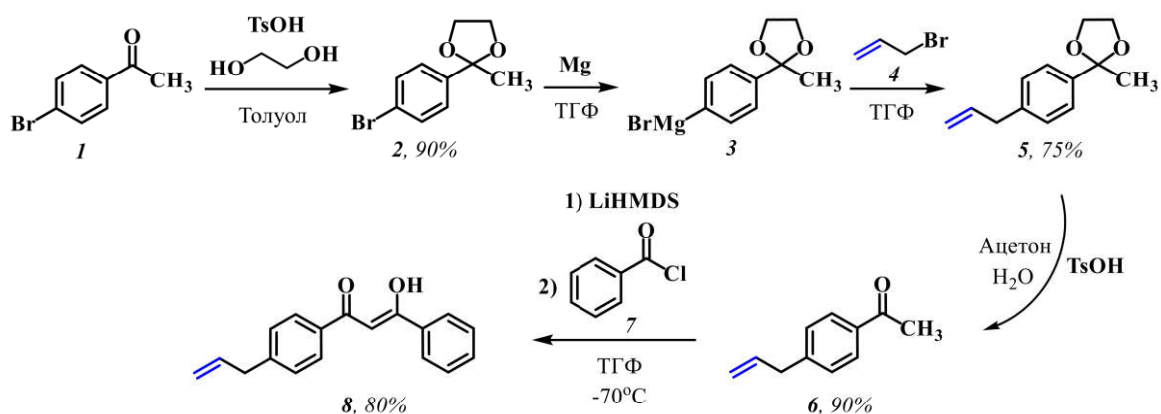


Рис. 1. Синтез аллильного производного дибензоилметана

Затем соединение **8** вводили в реакцию гидросилилирования с различными гидридсодержащими силоксановыми субстратами. Таким образом были получены мономерные, олигомерные и полимерные производные силоксанов, содержащие фрагменты дибензоилметана в своей структуре. Строение полученных субстратов приведено на рис. 2, а молекулярно-массовые характеристики полимеров **27 a-d** приведены в табл. 1.

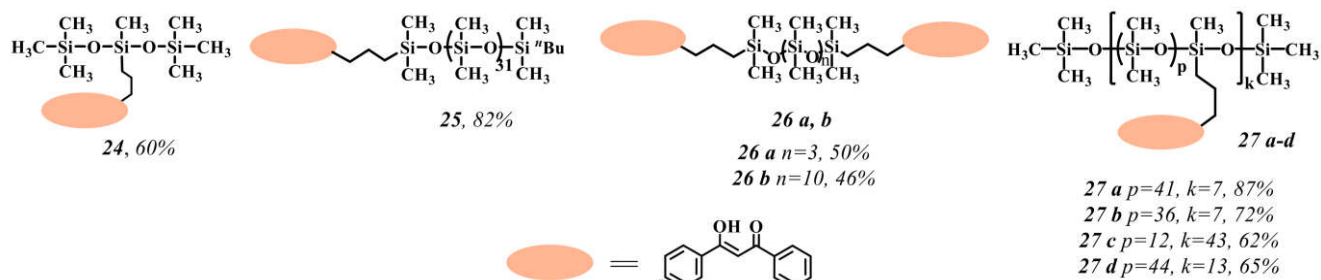


Рис. 2. Строение силоксанов, содержащих β -дикетоновые лиганды

Таблица 1. Состав и 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 дибензоилметан-содержащего полимера **27 a** были проведены реологические испытания, результаты которых соотносили с реологическими характеристиками полисилоксана **22 a**, не содержащего лиганды. По характеру кривых течения (рис. 3) можно заключить, что обе жидкости проявляют ньютоновский характер течения при невысоких скоростях сдвига, однако, вязкость полимера, содержащего лиганды, в 8.3 раза превышает вязкость гидридсодержащего полимера. Энергия активации вязкого течения составила 15.0 кДж/моль для **22 a** и 19.6 кДж/моль для **27 a**. Повышение реологических характеристик полисилоксана **27 a**, судя по всему, связано с возникновением взаимодействия между объемными фрагментами дибензоилметана.

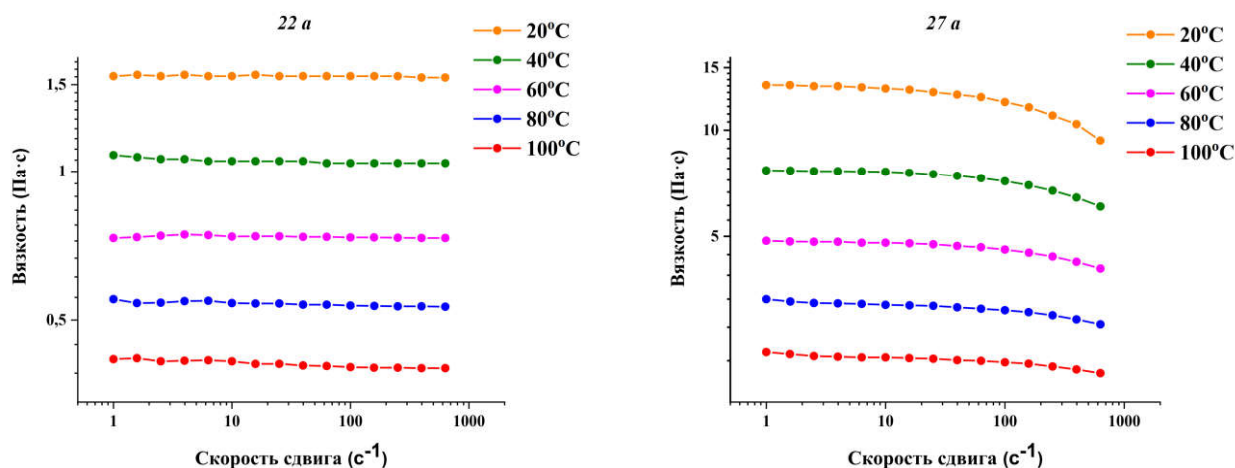


Рис. 3. Кривые течения полимеров **22 a** (слева) и **27 a** (справа)

Для получения комплексных соединений, содержащих два иона металла, были синтезированы бис- β -дикетоны, в которых фрагменты дибензоилметана связаны через атом кремния (рис. 4). Введение в структуру атома кремния позволяет легко расширить возможности дальнейшей функционализации по сравнению с углеродными аналогами, что дает возможность создавать более сложные архитектуры.

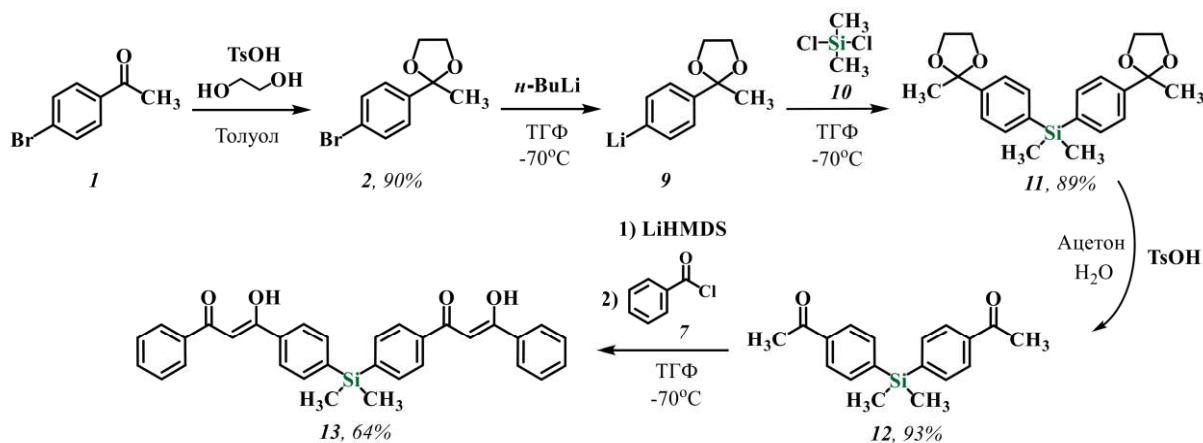


Рис. 4. Синтез бис- β -дикетона **13**

Модельные комплексы

На первом этапе исследования была отработана методика получения координационных соединений на основе соединения **24**, которое представляет собой фрагмент, повторяющийся во многих структурах, изучаемых в данной работе. На основе данного лиганда были синтезированы модельные комплексы **30 a-d** состава ДБМ₂М с ионами двухвалентных переходных и непереходных металлов (рис. 5) и изучены их свойства. Реакцию проводили в растворе ДМСО, продукт реакции очищали перекристаллизацией. Строение полученных соединений подтверждено методами масс-спектрометрии и элементного анализа, также были определены химические сдвиги в спектрах ЯМР и характерные полосы на ИК-спектрах комплексов для идентификации других структур, синтезированных в данном исследовании.

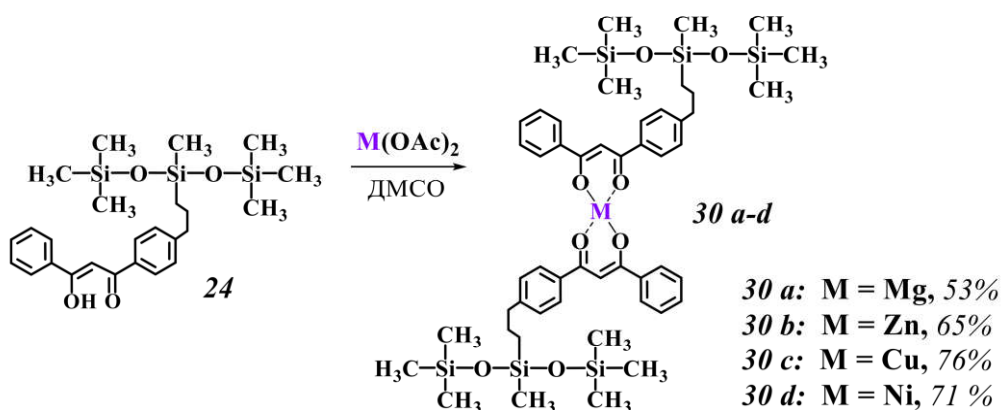


Рис. 5. Получение модельных комплексов **30 a-d**

Для оценки влияния дибензоилметанатов металлов на термические свойства высокомолекулярных образцов, была изучена термическая стабильность соединений **30 a-d** методом термогравиметрического анализа на воздухе, который показал, что деструкция комплексов начинается в диапазоне температур 230-240 °С. Наиболее стабильным оказался комплекс **30 c**, его температура начала деструкции составила 278 °С. Также были зарегистрированы спектры поглощения комплексов в растворе и определены λ_{\max} , специфичные для каждого соединения.

Помимо соединений **30 a-d**, был получен модельный олигомерный комплекс дибензоилметаната никеля **31** (рис. 6). Низкомолекулярные комплексы β -дикетонов с ионами Ni^{2+} являются одними из распространенных и хорошо изученных, однако, в рамках исследования было необходимо изучить изменение свойств при переходе от мономерных систем к более высокомолекулярным.

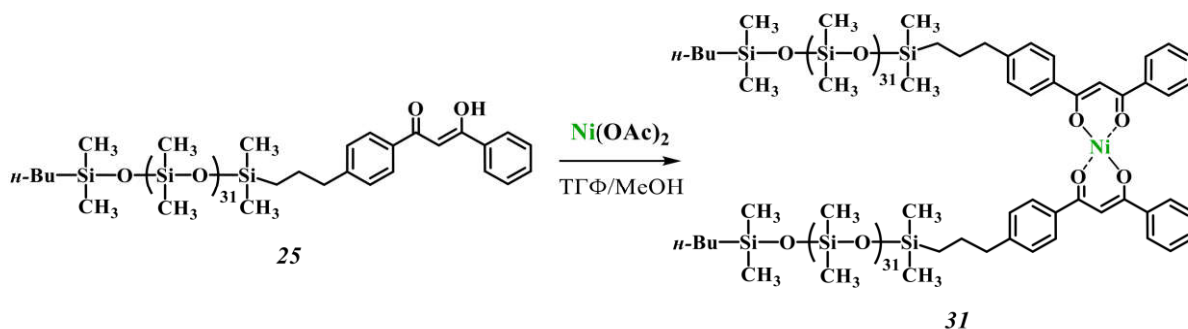


Рис. 6. Схема синтеза модельного комплекса **31**

Соединение **31** было проанализировано методом динамического светорассеяния в растворе, в результате было обнаружено наличие в разбавленном растворе гексана агрегатов со средним диаметром около 90 нм (рис. 7, слева). Метод АСМ также подтверждает наличие агрегатов с диаметром 100–700 нм и высотой около 90 нм при нанесении разбавленного раствора на подложку методом спин-коутинга (рис. 7, справа). Поскольку у исходного олигомера **25** образования агрегатов не наблюдается, сделан вывод о том, что агрегируют полярные плоские фрагменты дибензоилметаната никеля.

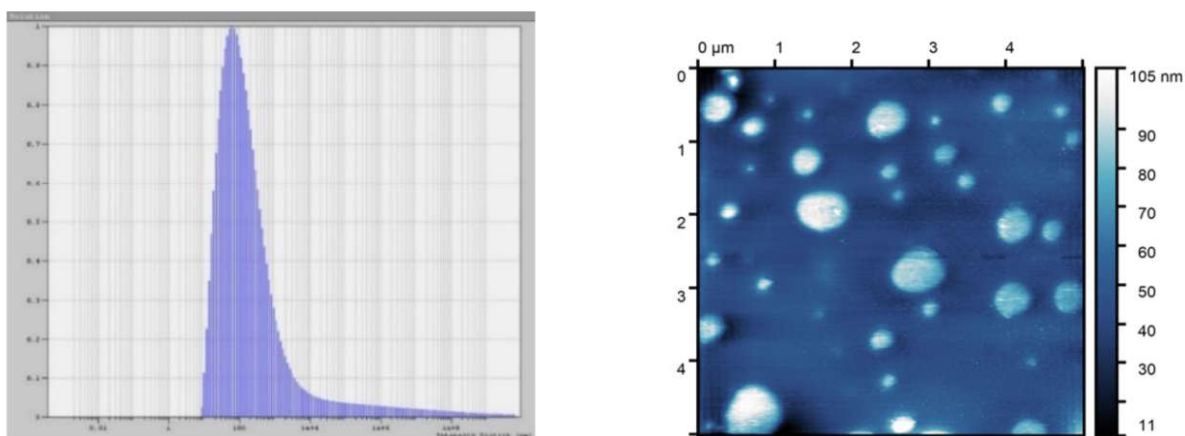


Рис. 7. Результаты анализа раствора соединения **31** методами ДРС (слева) и АСМ (справа)

Таким образом, в данном разделе описан синтез модельных мономерных и олигомерных соединений, полученных для идентификации более сложных силоксановых систем, изучены их термические и оптические свойства; для олигомерной системы установлено образование агрегатов комплексов, что может оказывать влияние на характеристики полимерных образцов.

Биядерные комплексы

На основе бис-добензоилметана **13** были получены циклические комплексные соединения, содержащие по два иона металла в структуре (рис. 8). Для данных соединений было изучено влияние валентности металла на строение итогового комплекса.

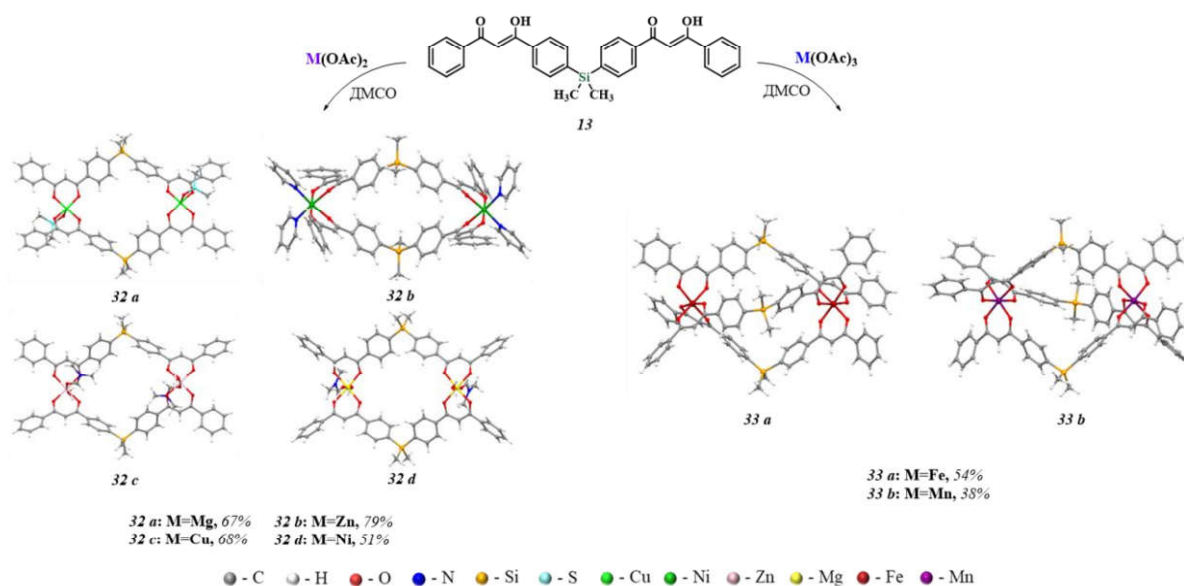


Рис. 8. Получение циклических комплексов **32 a-d**, **33 a-b** и их молекулярные структуры

Циклические структуры **32 a-d**, **33 a-b** были получены по методике, разработанной для синтеза мономерных комплексов. Целевые соединения были очищены перекристаллизацией из различных растворителей (ДМСО, ДМФА, пиридин). Строение полученных комплексов было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 8). Макроциклы **32 a-d**, полученные с использованием ионов двухвалентных металлов, являются димерами и состоят из двух ионов металлов, хелатированных двумя лигандами **13** и молекулами растворителя. Металлы в

кристаллах **32 a, b, d** имеют октаэдрическое окружение, в то время как медь в кристалле **32 c** имеет искаженное тетрагонально-пирамидальное окружение. Комплексы **33 a, b** являются трехцепочечными спиральными структурами и содержат два шестикоординированных металлических центра, хелатированных тремя лигандами, каждый из которых связан с обоими атомами металла. Во внутренней полости кристаллов геликатов **33 a, b** содержатся молекулы растворителя.

Термические свойства полученных соединений были изучены в диапазоне температур 50-800°C. Наиболее термически стабильным, как и в случае соединений **30 a-d**, оказался комплекс Cu^{2+} ($T_d^{50\%}=330^\circ\text{C}$). Остальные образцы начинали терять массу в диапазоне температур 213-323°C. Максимумы спектров поглощения соединений **32 a-d** соответствуют максимумам поглощения комплексов **30 a-d**, а соединений **33 a, b** – литературным данным.

Хелатные комплексы, подобные полученным в данном разделе, вызывают большой интерес, поскольку могут применяться в качестве молекулярных устройств для спинтроники, молекулярных контейнеров, катализаторов и в других областях. Циклические структуры на основе кремнийорганических бис- β -дикетонатов металлов получены впервые. Установлено, что, используя металлы различной валентности возможно варьировать строение итогового комплекса.

Макроциклические комплексы

Для изучения влияния длины кремнийорганического спейсера между фрагментами дибензоилметана на строение комплексных соединений были получены соединения **34 a-c** на основе олигомерных телухелиевых лигандов **26 a, b**, содержащих соответственно 5 и 12 силоксановых звеньев, и ацетатов цинка, никеля и меди (рис. 9).

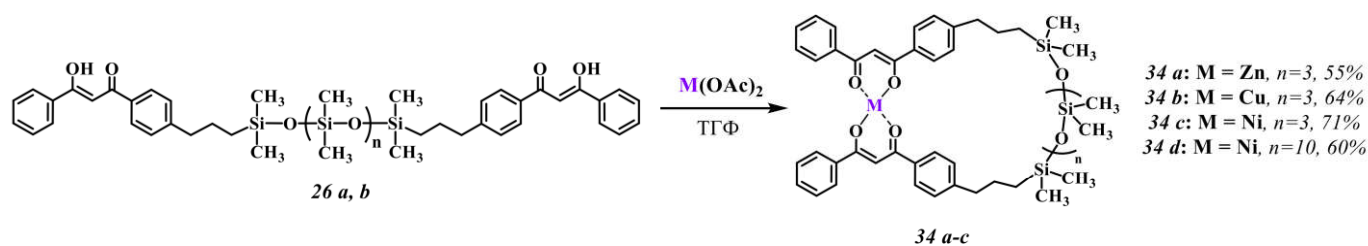


Рис. 9. Схема синтеза макроциклических комплексов

Анализ продуктов реакции методом гель-проникающей хроматографии показал изменение спектров поглощения совместно с увеличением времени выхода целевых соединений по сравнению с исходными лигандами. Исходя из этого, было сделано предположение, что наиболее вероятным является образование макроциклических структур. Масс-спектрометрия подтвердила образование макроциклических комплексов и отсутствие линейных высокомолекулярных структур. В случае олигомера **34 d** в масс-спектре наблюдается молекулярно-массовое распределение, сходное с исходным лигандом **26 b**. Теоретические и экспериментальные молекулярные массы полученных макроциклов составили соответственно 948.80 и 948.15 для **34 a**, 947.97 и 947.31 для **34 b**, 941.27 и 941.20 для **34 c**, 1461.19 и 1461.36 для **34 d**.

Таким образом, увеличение спейсера между лигандами приводит к тому, что основным направлением реакции комплексообразования становится внутримолекулярная циклизация, в отличие от структур, полученных на основе лиганда **13**. Макроциклические соединения являются ценными объектами, которые часто используют при получении супрамолекулярных архитектур, и отработка методики получения силоксановых макроциклов может открыть широкие возможности для синтеза кремнийорганических катенанов и ротаксанов.

Металло-супрамолекулярные координационно-сшитые полисилоксаны

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. В данной работе было получено 16 полимеров, сшитых ацетатами металлов, трихлоридом бора и органометаллосилоксанами общей формулы $[(RSiO_{1.5})_xM^{x+}]_z$, также было варьировано соотношение дибензоилметан : металл. Как схематически изображено на рис. 14, при взаимодействии фрагментов дибензоилметана с ионами двухвалентных металлов или трихлоридом бора предполагается сшивание двух полимерных цепей, а при взаимодействии с трехвалентными металлами – трех.

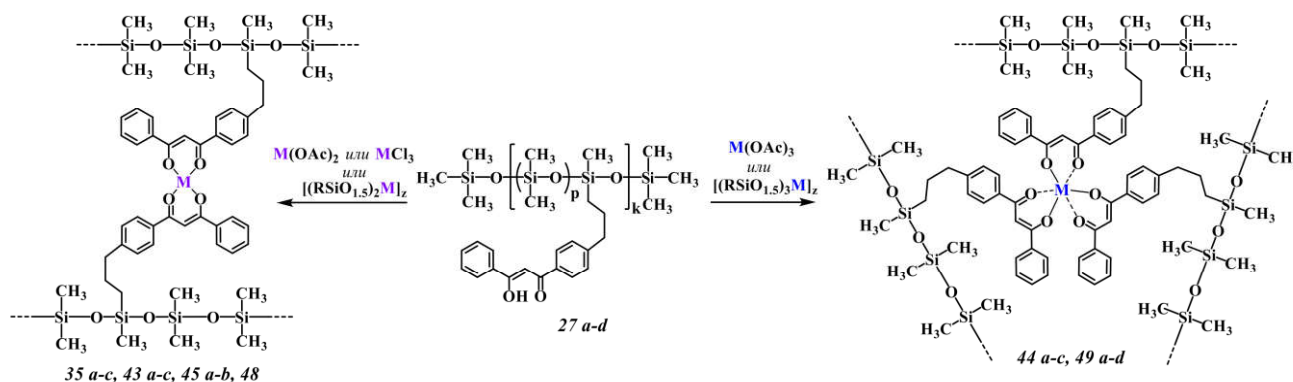


Рис. 10. Общая схема получения координационно-сшитых полимеров

Источник сшивающего агента, распределение β -дикетонатов в полимерах, соотношение ДБМ:М, а также тип органического радикала в органометаллосилоксане приведены в табл. 2.

Таблица 2. Состав координационно-сшитых полимеров

Полимер	Источник M^{x+}	Полимер, p/k	Соотношение ДБМ : М	Р в $[(RSiO_{1.5})_xM^{x+}]_z$
35 a	Ni(OAc) ₂	27 a , 41/7	2 : 1	-
35 b	Ni(OAc) ₂	27 a , 41/7	2 : 2	-
35 c	Ni(OAc) ₂	27 a , 41/7	2 : 3	-
43 a	Mg(OAc) ₂	27 a , 41/7	2 : 1	-
43 b	Zn(OAc) ₂	27 a , 41/7	2 : 1	-
43 c	Cu(OAc) ₂	27 b , 36/7	2 : 1	-
44 a	Fe(OAc) ₃	27 b , 36/7	3 : 1	-
44 b	Mn(OAc) ₃	27 b , 36/7	3 : 1	-
44 c	Eu(OAc) ₃	27 a , 41/7	3 : 1	-

Продолжение таблицы 2.

45 a	BCl_3	27 b , 36/7	2 : 1	-
45 b	BCl_3	27 c , 12/43	2 : 1	-
48	$[(\text{RSiO}_{1.5})_2\text{Zn}]_z$	27 a , 41/7	2 : 1	Этил
49 a	$[(\text{RSiO}_{1.5})_3\text{Eu}]_z$	27 d , 44/13	3 : 1	Фенил
49 b	$[(\text{RSiO}_{1.5})_3\text{Eu}]_z$	27 d , 44/13	3 : 1	Фенил
49 c	$[(\text{RSiO}_{1.5})_3\text{Eu}]_z$	27 d , 44/13	3 : 1	Этил
49 d	$[(\text{RSiO}_{1.5})_3\text{Eu}]_z$	27 d , 44/13	3 : 1	Этил

Полисилоксаны, сшитые ацетатами различных металлов. Первые образцы, выбранные нами для исследования, были сшиты ионами Ni^{2+} . Для изучения влияния количества сшивающего агента на свойства итоговых материалов, были получены полимеры, содержащие стехиометрическое количество (**35 a**), а также двухкратный (**35 b**) и трехкратный (**35 c**) избыток ионов никеля, из которых были отлиты тонкие пленки (рис. 11).

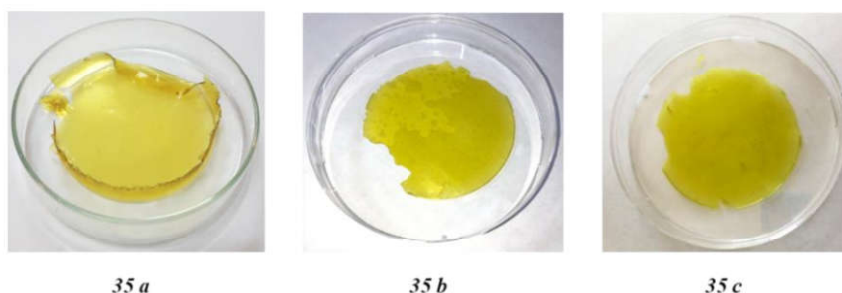


Рис. 11. Фотографии пленок, полученных на основе полимеров **35 a-c**

Образцы **35 a, b** способны растворяться в органических растворителях, после растворения пленку можно отлить заново, получив материал, аналогичный исходному (рис. 12).



Рис. 12. Эксперимент с растворением и повторным получением пленки полимера **35 b**

Анализ раствора полимера **35 b** методом динамического светорассеяния показывает, что он представляет собой наногель, состоящий в основном из частиц со средним диаметром около 200 нм, что согласуется с данными, полученными для модельного олигомерного комплекса **31**.

Исследование механических свойств показало, что увеличение содержания ионов Ni^{2+} в образцах приводит к улучшению их деформационно-прочностных характеристик по сравнению с силиконовым аналогом **38**, не содержащим координационных узлов (рис. 14). По-видимому, такие свойства связаны с наличием в полимерах агрегатов β -дикетонатов никеля, которые наблюдались в растворах образцов **31** (рис. 7) и **35 b**.

Для улучшения механических свойств образцов был проведен эксперимент по получению дважды-сшитой полимерной системы. Полисилоксан, содержащий силгидридные группы, был

последовательно введен в реакцию гидросилилирования с дибензоилметаном **8**, а затем – с телехелиевым дивинил-олигосилоксаном. После получения пленку подвергли набуханию в ТГФ, содержащем Ni(OAc)₂, таким образом был получен вулканизованный полимер **42**, содержащий помимо ковалентных сшивок узлы дибензоилметаната никеля (рис. 13). Модуль Юнга данного полимера имеет промежуточное значение по сравнению со значениями модуля Юнга для полимеров **35 a** и **38**, сшитых только координационными и только ковалентными взаимодействиями, соответственно. Однако, процент деформации образца составил более 300%, что может быть связано с большим количеством силоксановых звеньев в дивинильном олигомере.

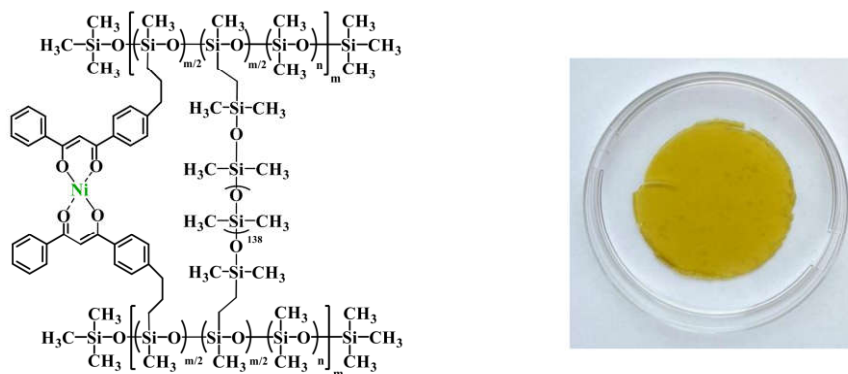
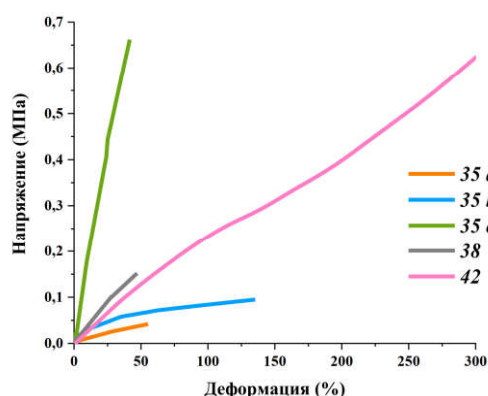


Рис. 13. Структура полимера **42** и фотография пленки, полученной на его основе



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

Рис.14. Механические свойства полимеров **35 a-c**, **38**, **42**

После изучения систем, сшитых ионами Ni²⁺, была изучена возможность синтеза полисилоксанов, сшитых ионами других металлов, в частности, тех, комплексообразование которых было изучено на мономерных системах, а также с ионами Eu³⁺ для получения материала, обладающего люминесцентными свойствами (рис. 15).

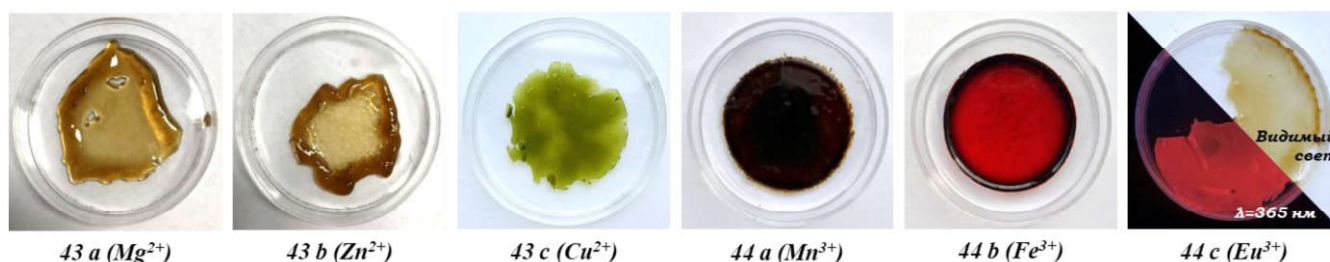
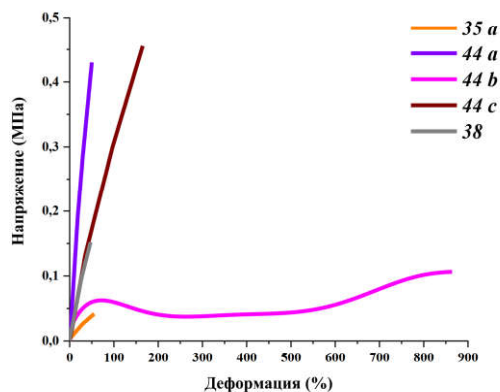


Рис. 15. Фотографии материалов, полученных на основе полимеров **43 a-c**, **44 a-c**

Механические свойства были изучены только у образцов, образующих тонкие пленки. Из кривых, представленных на рис. 16, видно, что свойства материалов, сшитых ионами трехвалентных металлов, существенно отличаются от свойств полимера, сшитого ионами Ni^{2+} : пределы прочности и модули Юнга полимеров *44 a, c* превосходят характеристики полимера *35 a* в 5-10 раз, а процент деформации полимера *44 b*, сшитого ионами Mn^{3+} – в 15 раз (рис. 16).



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

Рис. 16. Механические свойства образцов *35 a*, *38*, *44 a-c*

Таким образом, в данном разделе была продемонстрирована возможность получения полисилоксанов, сшитых дибензоилметанатами различных металлов, изучено влияние количества и типа ионов на свойства образцов.

Полисилоксаны, сшитые дибензоилметанатами 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. Для изучения влияния количества комплексов на свойства материалов, были получены полимеры *45 a, b* с различным содержанием координационных узлов (рис. 17).

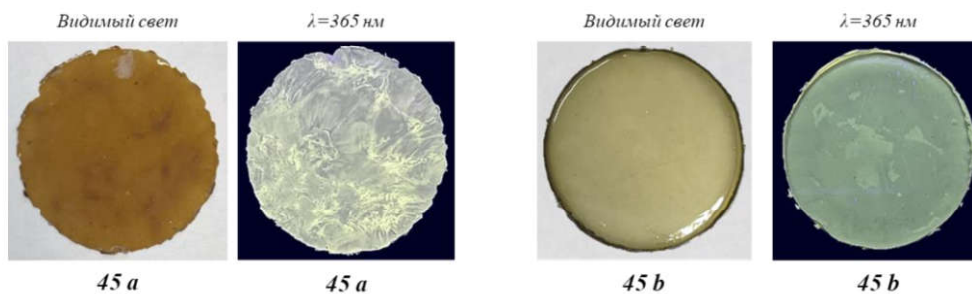


Рис. 17. Фотографии пленок *45 a* (слева) и *45 b* (справа)

Механические свойства полученных образцов сходны со свойствами систем, сшитых ионами никеля, демонстрируя низкие пределы прочности, модуль Юнга и деформацию до 120-140%.

Более интересными являются оптические свойства полимеров *45 a, b*. При рассмотрении спектров флуоресценции образцов в конденсированном состоянии, представленных на рис. 18, слева, видно, что форма спектров меняется в зависимости от количества боратных комплексов в

структуре полимера. Так, в случае полимера **45 b**, содержащего большое количество комплексов, в спектре флуоресценции наблюдается широкая бесструктурная полоса с максимумом при 530 нм, характерная для эмиссии эксимеров данных комплексов, образующихся из агрегатов в возбужденном состоянии, а также плечо в области 430 нм, соответствующее эмиссии мономерных комплексов. В случае полимера **45 a**, содержащего меньшее количество сшивок, в спектрах флуоресценции наблюдается значительная доля эмиссии мономерных комплексов с максимумом около 420 нм, и небольшая часть флуоресценции эксимеров. Спектры возбуждения флуоресценции представлены на рис. 18, справа. 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.

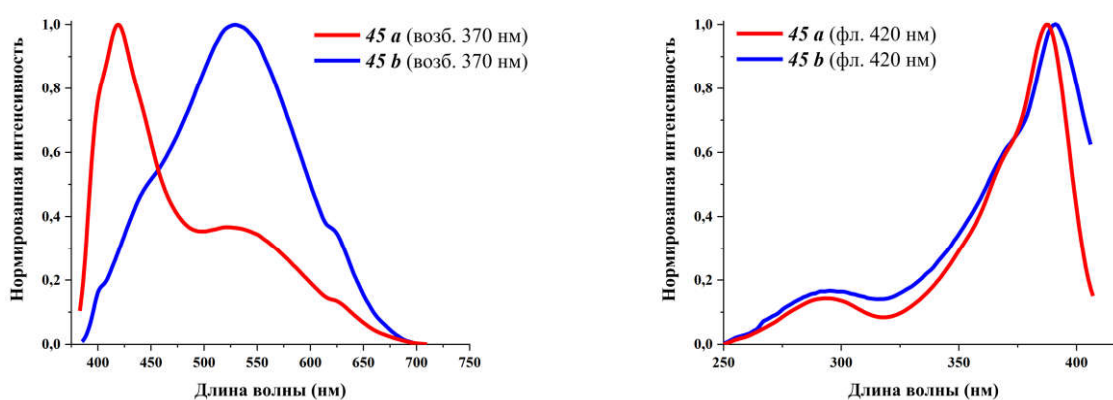


Рис. 18. Спектры флуоресценции (слева) и возбуждения флуоресценции (справа) полимеров **45 a, b**

Полисилоксаны, сшитые органометаллосилоксанами. Координационно-сшитые структуры, синтез которых описан выше, получены с использованием ацетатов металлов или BCl_3 . Однако, при отработке методики синтеза были выявлены сложности с их использованием, такие как плохая растворимость в органических растворителях или осаждение из реакционной массы.

Поэтому, нами была разработана методика получения сшитых полимеров с использованием в качестве источников ионов металлов олигомерных органометаллосилоксанов общей формулы $[(RSiO_{1.5})_yM^{y+}]_z$, схема получения которых представлена на рис. 19.

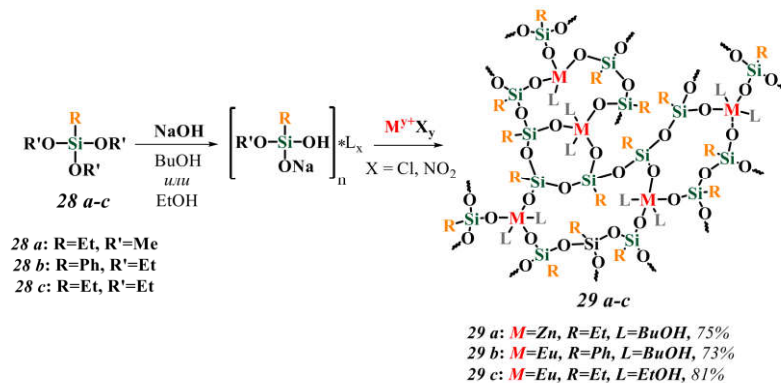


Рис. 19. Схема синтеза олигомерных органометаллосилоксанов **29 a-c**

Схожая природа металлосилоксана и полисилоксановой матрицы обеспечивает их совместимость, а наличие органического радикала увеличивает растворимость в органических растворителях. Распределенные по полимерной матрице олигоорганометаллосилоксаны могут выступать в качестве армирующего наполнителя, улучшающего механические свойства итоговых материалов, что было продемонстрировано на примере полимера **48**, полученного на основе полисилоксана **27 a** и олигоэтилцинксилосксана **29 a**: данный образец демонстрирует предел прочности 1 МПа, модуль Юнга 1.4 МПа, деформацию – до 200%, и является тонкой эластичной пленкой, в отличие от полимера **43 b**, полученного с использованием $Zn(OAc)_2$ (рис. 15).

После определения применимости металлосилоксанов для синтеза сшитых полимеров, были получены полисилоксаны, сшитые олигоорганоевропейскими силиксанами, содержащими различные органические радикалы, с целью определить более подходящий для исследуемых систем. Наличие ионов европия обеспечивает материалам люминесцентные свойства, а координация с лигандами увеличивает их интенсивность за счет «эффекта антенны».

На основе синтезированных полимеров было получено 4 тонкие пленки (рис. 20). Несмотря на гомогенность всех исходных растворов, материалы, полученные с использованием фенильного европийсидоксана (**49 a, b**), оказались опалесцирующими, в то время как при использовании этилсодержащего олигомера образцы были прозрачными (**49 c, d**), что можно объяснить большей совместимостью данного металлосилоксана с матрицей. В случае двухкратного избытка ионов Eu^{3+} образцы являются бесцветными (**49 b, d**), возможно, вследствие различной степени комплексообразования лигандов.

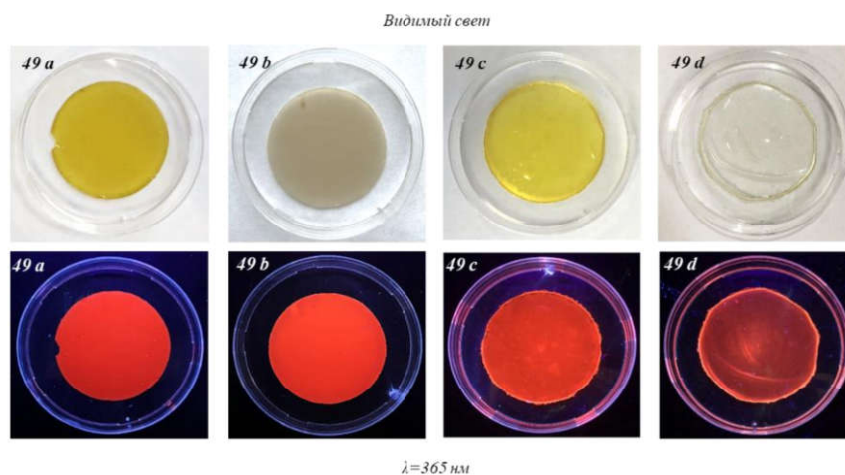
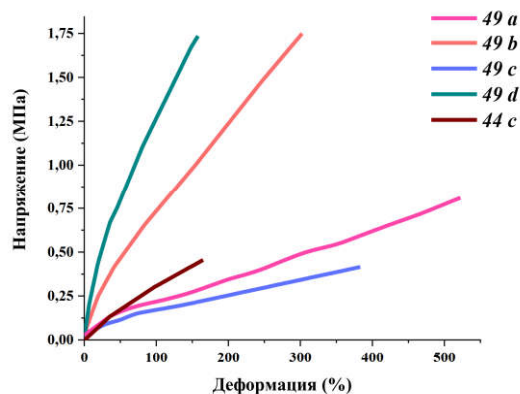


Рис. 20. Фотографии пленок, полученных на основе полимеров **49 a-d**, при дневном свете (сверху) и при облучении светом с длиной волны 365 нм (снизу)

Деформационно-прочностные свойства образцов зависят как от количества ионов металлов, так и от типа органического радикала в олигоорганоевропейском силиксане. Увеличение количества ионов Eu^{3+} , как и в случае полимеров, сшитых ионами никеля, приводит к увеличению предела прочности и модуля Юнга. Механические свойства образцов, полученных с использованием органоэвропейских силиксанов, превышают свойства полимера **44 c**, сшитого $Eu(OAc)_3$: полимеры **49**

a-d демонстрируют больший процент деформации, чем полимер *44 c*, а при использовании избытка металла – более высокую прочность (рис. 21).



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

Рис. 21. Механические свойства полимеров *49 a-d* и *44 c*

Полисилоксаны *49 a-d* проявляют способность к самозалечиванию. Порезы, нанесенные на фрагменты пленок, восстанавливаются после термической обработки образцов при 150 °C в течение двух часов (рис. 22, слева). Стоит отметить, что данный процесс может происходить и при комнатной температуре, однако, с более низкой скоростью.

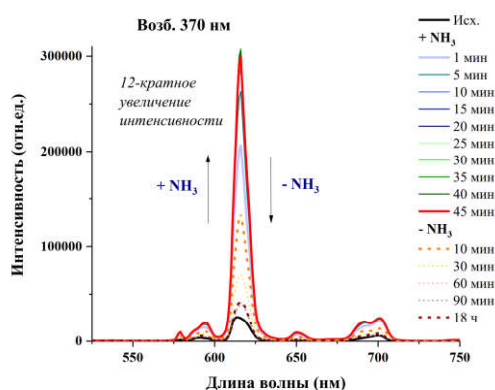
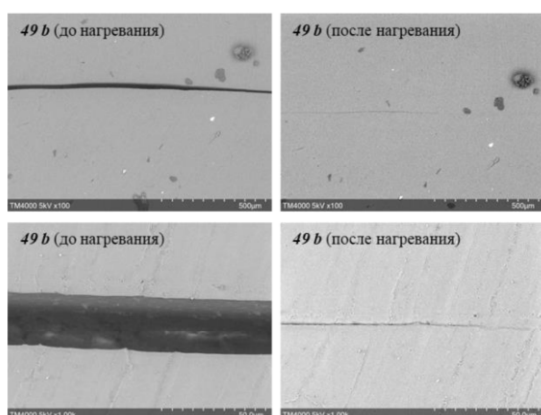


Рис. 22. СЭМ-микротографии, демонстрирующие самозалечивание полимера *49 b* (слева); спектры люминесценции полимера *49 a* при экспозиции в парах аммиака (справа)

Помимо способности к самозалечиванию, полимеры *49 a-d* проявляют сенсорные свойства: экспозиция образца *49 a* в парах аммиака приводит к 12-кратному увеличению интенсивности люминесценции, которая достигает своего максимума за 45 минут (рис. 22, справа). При удалении аммиака, спектры возвращаются к своей изначальной форме за 60 минут, что демонстрирует обратимость наблюдаемых хемосенсорных свойств. Таким образом, на основе полученных полимеров возможна дальнейшая разработка люминесцентных, самозаживляющихся силиконовых покрытий, обладающих сенсорным откликом на аммиак.

Термические свойства материалов. У всех координационных полимеров были изучены термические свойства. На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии наблюдается только стеклование, лежащее в диапазоне температур, характерном для полидиметилсилоксанов. По-видимому, наличие комплексов дибензоилметана в структуре подавляет кристаллизационную

способность полимеров. Термогравиметрический анализ показал, что все полимеры являются термически стабильными в диапазоне температур от комнатной до 300-400 °С в зависимости от типа сшивающего агента. Наиболее стабильными являются образцы, сшитые ионами меди и бора, причем, высокая термическая стабильность комплексов Cu^{2+} была обнаружена так же для модельных и циклических соединений.

Перспективы практического применения

Лиганды на основе дибензоилметана, содержащие силоксановые фрагменты, и олигоорганосилоксаны **29 b, c** перспективны для получения прозрачных силоксановых композиций с регулируемыми люминесцентными свойствами. Наличие ионов Eu^{3+} обеспечивает люминесцентные свойства образцам, а введение лигандов, координирующихся с ионами европия, усиливает интенсивность люминесценции.

В рамках данной работы была получена серия композиционных материалов на основе лестничных полифенилсилесквиоксанов, поли(силоксан-уретанов) и лигандов **24, 28**. Как видно из рис. 23, введение лиганда значительно увеличивает интенсивность люминесценции образцов.

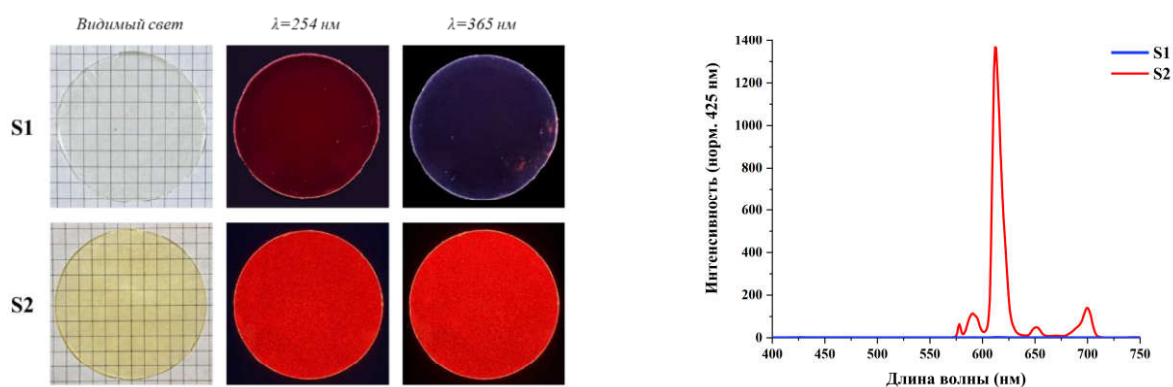


Рис. 23. Фотографии композитов на основе поли(силоксан-уретанов), не содержащих (S1) и содержащих (S2) лиганд **24** (слева); спектры люминесценции композитов S1, S2 (справа)

Дибензоилметан-содержащие полисилоксаны **27 a-d** проявляют высокую активность при образовании сшитых структур, что представляется перспективным для разработки материалов для 3D-печати. Быстрая вулканизация и отсутствие выделения побочных продуктов является важным преимуществом данных систем.

Кинетика образования геля была изучена методом реометрии: при введении в раствор полимера **27 a** раствора $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ вязкость системы резко возрастает и гель образуется за несколько секунд, а через 30-50 секунд образовавшийся гель начинает разрушаться в механическом поле. Также для наглядной демонстрации высокой скорости сшивания полимеров был проведен «флип-тест», заключающийся в переворачивании бюкса сразу после смешения реагентов для оценки скорости образования геля. Данный тест продемонстрировал моментальное образование геля, не стекающего даже после продолжительного выдерживания в перевернутом виде.

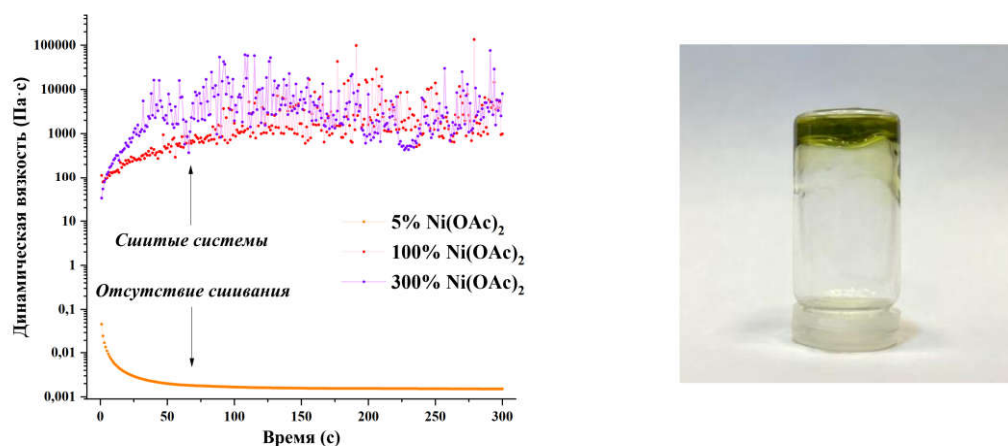


Рис.24.Реология гелеобразования (справа) и флип-тест (слева) полисилоксана, сшитого $\text{Ni}(\text{OAc})_2$

Однако, помимо высокой скорости вулканизации, материалы, используемые в 3D-печати, должны обладать высокой прочностью. Для улучшения механических свойств координационных полимеров была разработана методика, заключающаяся в синтезе молекулярных композитов на основе взаимопроникающих сшитых сеток. 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** (рис. 25).

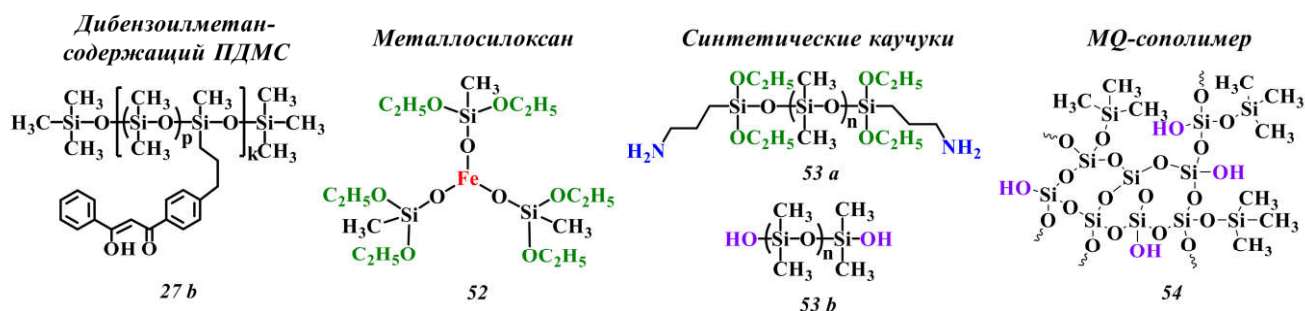


Рис. 25. Структура соединений **27 b**, **52**, **53 a**, **b**, **54**

Координация дибензоилметановых лигандов с ионами Fe^{3+} приводит к образованию сшитого полимера, подобного полимеру **44 a**, а гидролиз этокси-групп металлосилоксана **52** 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.

Таким образом, было получено три образца (**M1-M3**), содержащих различные силоксановые каучуки, а также различное соотношение реагентов. Схематическое строение сшитых систем приведено на рис. 26. По кривым, представленным на рис. 27, видно, что введение функционального металлосилоксана и молекулярного наполнителя в систему значительно увеличивает прочность полимеров. Сравнивая механические характеристики композитов с

полимером **44 a**, видно, что модуль Юнга возрастает в 80-120 раз в зависимости от состава композита. Наибольший процент деформации достигается при использовании блокированного полисилоксана **53 a** и его соотношении с полимером **27 b** и MQ-сополимером **54** 1:1:1. Композиты **M2**, **M3** содержащие полисилоксан **53 b**, являются более хрупкими, наибольший модуль Юнга демонстрирует образец **M2**.

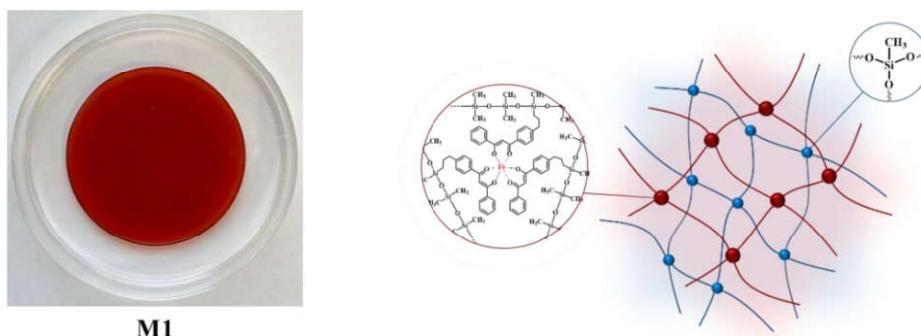
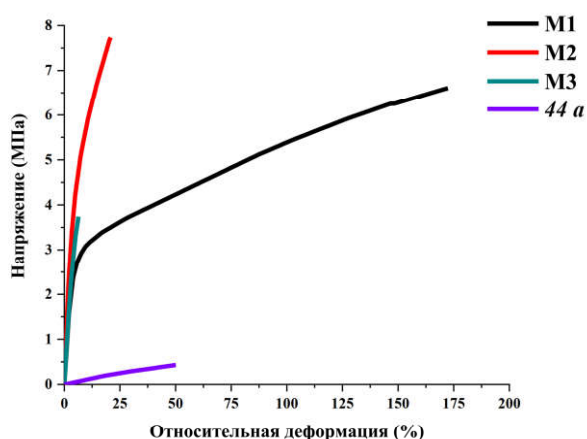


Рис. 26. Фотография молекулярного композита **M1** (справа), схематическое строение материалов, полученных на основе взаимопроникающих сеток (слева)



Полимер	σ_p , МПа	ε_p , %	E, МПа
M1	6.6	172	75.2
M2	7.7	21	122.7
M3	3.7	6.4	82.9
44 a	0.43	50	1.07

Рис. 27. Механические свойства молекулярных композитов **M1-M3** и полимера **44 a**

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.

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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи в журналах:

1. Dinuclear macrocycles and helicates based on organosilicon bis-dibenzoylmethane ligand / **E.E. Kim**, Yu.N. Kononevich, A.D. Volodin, D.A. Khanin, A.A. Korlyukov, A.M. Muzafarov // 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**, Yu.N. Kononevich, A.A. Anisimov, M.I. Buzin, V.G. Vasil'ev, A.A. Korlyukov, D.S. Ionov, D.A. Khanin, E.V. Shtykova, V.V. Volkov, A.M. Muzafarov // Reactive and Functional Polymers. – 2021. – Vol. 164. – P. 104896.
3. Cross-Linked Luminescent Polymers Based on β -Diketone-Modified Polysiloxanes and Organoeuropiumsiloxyanes / **E. E. Kim**, Yu. N. Kononevich, Y. S. Dyuzhikova, D.S. Ionov, D.A. Khanin, G.G. Nikiforova, O.I. Shchegolikhina, V.G. Vasil'ev, A.M. Muzafarov // 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, D.S. Ionov, D.A. Khanin, G.G. Nikiforova, A.M. Muzafarov // Polymer Science, Series C. – 2023. – Vol. 65. – № 2. – P. 284–294.

Избранные 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. **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.
3. **Kim 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.
4. **Kim 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 органометалосилоксанов различного строения, IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные композиты», Тула, Россия, 08-12 октября, 2023. С. 76.