



XIII Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение»

Сборник тезисов докладов

**28 июня — 1 июля, 2015
Москва**

**ХІІІ АНДРИАНОВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ”**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ

НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИМ. А. Н. ЕСМЕЯНОВА РАН**

**ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИМ. Н. С. ЕНИКОЛОВА РАН**

**ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО РАН**

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
“ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ И
ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ”**

**МОСКОВСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ТОНКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА**

**РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Д.И.
МЕНДЕЛЕЕВА**

Москва, ИНЭОС РАН

28 июня – 1 июля 2015

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

А. М. Музафаров (председатель)

В. С. Папков (зам. председателя)

С. А. Пономаренко (зам. председателя)

Ю. И. Бауков

М. П. Егоров

Б. Г. Завин

П. В. Иванов

В. В. Киреев

А. Д. Кирилин

В. М. Копылов

Л. А. Лейтес

А. Н. Поливанов

В. В. Семенов

П. А. Стороженко

Е. Ш. Финкельштейн

Е. А. Чернышев

О. И. Щеголихина

А. С. Жильцов – уч. секретарь

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

В. С. Папков (председатель)

А. И. Демченко

С. С. Карлов

В. В. Негребецкий

В. Н. Таланов

Д. И. Шрагин

Программа конференции

28/06/2015, воскресенье

16:00 – 19:00	Регистрация Фуршет /ИНЭОС РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28/
---------------	---

29/06/2015, понедельник

10:00 – 10:15	Открытие конференции	
10:15 – 11:40	Председатель: В. С. Папков	
10:15 – 10:55	P-1	На пути к новому способу образования двойной связи Si=C: кремниевая версия процесса метатезиса <u>В. Я. Лу</u> Университет г. Цукуба (Цукуба, Япония), Химический факультет
10:55 – 11:40	P-2	Escaping the Tyranny of Carbothermal Reduction. Conversion of Biowaste Silica to Alkoxysilanes without using Silicon <u>R. M. Laine, J. Furgal, V. Popova</u> Depts. of Mater. Sci. and Enging, and Macromolecular Sci. and Eng. University of Michigan, USA
11:40 – 12:00	Кофе-брейк	
12:00 – 13:40	Председатель: С. Н. Чвалун	
12:00 – 12:40	P-3	Bottlebrushes: From superflexible molecules to superelastic materials W. Daniel, M. V. Vatankeh, J. Burdyńska, K. Matyjaszewski, M. Rubinstein, A. V. Dobrynin, <u>S. S. Sheiko</u> Department of Chemistry, University of North Carolina at Chapel Hill, USA
12:40 – 13:10	I-1	Синтез и газоразделительные свойства кремнийзамещенных политрициклононов <u>М. В. Бермешев, П. П. Чапала, Л. Э. Старанникова, М. Л. Грингольц, Н. П. Гаврилова, В. Г. Лахтин, В. П. Шантарович, Ю. П. Ямпольский, Е. Ш. Финкельштейн</u> Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН
13:10 – 13:40	I-2	Hybrid Porous Materials Based on Octavinylsilsesquioxane <u>H. Liu</u> Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan, China
13:40 – 15:00	Обед	
15:00 – 16:30	Председатель: С. С. Карлов	
15:00 – 15:30	I-3	Новые O,O-, C,O- и C,N-хелатные комплексы кремния на основе 2-гидроксикислот и 2-ациламинопиридинов <u>Ю. И. Бауков, А. Г. Шипов, С. Ю. Быликин, Н. А. Калашикова, А. А. Николин, Д. Е. Архипов, Е. П. Крамарова, А. А. Корлюков, Ю. Е. Анисина, В. В. Негребецкий</u> Российский Национальный Исследовательский Медицинский Университет

15:30 – 16:00	I-4	Возможности современной микро-спектроскопии КР при исследовании кремнийорганических соединений <i>С. С. Букалов</i> Институт элементоорганических соединений РАН им. А. Н. Несмеянова
16:00 – 16:30	I-5	Динамическая стереохимия гипервалентных соединений кремния, германия и олова: от истории к современности <i>В. В. Негребецкий, Е. П. Крамарова, А. Г. Шипов, А. А. Николин, С. В. Воробьев, Ю. Е. Анисина, Ю. И. Бауков</i> Российский Национальный Исследовательский Медицинский Университет
16:30 – 16:50	Кофе-брейк	
16:50 – 18:35	Председатели: В. В. Негребецкий, Д. И. Шрагин	
16:50 – 17:05	O-1	Исследование процессов, протекающих на поверхности кремния в ходе «прямого» синтеза триэтоксисилана, с помощью комплекса физико-химических методов <i>Н. Ю. Адонин, С. А. Приходько, А. Ю. Шабалин, И. П. Просвирина, В. И. Зайковский, Д. И. Кочубей, Е. А. Монин, И. А. Быкова, П. О. Мартынов, С. Л. Русаков</i> Институт катализа СО РАН, Новосибирск
17:05 – 17:20	O-2	Олигогерманы и родственные им соединения, содержащие связь элемент - элемент: синтез, структура, свойства <i>К. В. Зайцев, В. А. Тафеенко, А. В. Чураков, Г. С. Зайцева, С. С. Карлов</i> Московский Государственный Университет, Химический факультет
17:20 – 17:35	O-3	Природа связей в комплексном кальциевом мыле при приготовлении пластичных смазок на основе солей стеариновой и уксусной кислот в среде олигоорганосилоксанов <i>П. А. Стороженко, М. В. Гусев, А. И. Поливанов, И. Ю. Левенто, А. И. Демченко, М. В. Полякова</i> ФГУП ГНЦ РФ «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»
17:35 – 17:50	O-4	Синтез и превращения новых классов циклических кремнийсодержащих пероксидов <i>А. О. Терентьев, А. В. Арзуманян, М. М. Платонов, Г. И. Никишин</i> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
17:50 – 18:05	O-5	Полисилалкилены в качестве мембранных материалов для газоразделения и первапарации <i>Н. В. Ушаков, Е. Ш. Финкельштейн, Ю. П. Ямпольский, И. Л. Борисов, В. В. Волков</i> Институт нефтехимического синтеза РАН
18:05 – 18:20	O-6	Керамообразующие силиконовые резины <i>А. Ю. Федоров, В. М. Копылов, В. В. Киреев, Е. И. Костылева</i> ООО «ПЕНТА-91 an ITW»

18:20 – 18:35	O-7	Получение и исследование газотранспортных свойств композитных материалов на основе высокопроницаемого поли(3-триметилсилил-трициклононена-7) и наполнителей органической природы (каликсаренов и циклодекстринов) <u>П. П. Чапала, М. В. Бермешев, Л. Э. Старанникова, И. В. Митрясова, В. П. Шантарович, М. П. Филатова, Ю. П. Ямпольский, Е. Ш. Финкельштейн</u> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
---------------	------------	--

30/06/2015, вторник

10:00 – 11:40	Сессия, посвященная 70-летию образования ГНИИХТЭОС Председатель: А. М. Музафаров	
10:00 – 10:40	P-4	Синтез, технологические аспекты получения и применение кремнийорганических соединений <u>П. А. Стороженко</u> ГНЦ РФ ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»
10:40 – 11:10	I-6	Керамообразующие элементоорганические поли(олиго)меры – для создания компонентов модифицированных карбидокремниевых керамокомпозитов <u>Г. И. Щербакова, П. А. Стороженко, Д. В. Сидоров, Д. В. Жигалов, М. Х. Блохина, Т. Л. Апухтина</u> ГНЦ РФ ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»
11:10 – 11:40	I-7	Алгоритмы синтеза полиорганосилоксанов. К 60-летию эмульсионной схемы гидролиза органохлорсиланов К.А. Андрианова и Н.Н. Соколова <u>П. В. Иванов</u> Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова
11:40 – 12:00	Кофе-брейк	
12:00 – 14:00	Председатель: Н. Н. Макарова	
12:00 – 12:30	I-8	Специфические взаимодействия и особенности реологических свойств силоксанов <u>В. Г. Васильев</u> Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
12:30 – 13:00	I-9	Полиорганосилоксан-полиоксиалкиленовые гребнеобразные сополимеры. Синтез и свойства. <u>В. М. Копылов, А. В. Петроградский, И. Ю. Маркузе, А. Е. Травкин, Е. Ю. Грешилова</u> ООО «ПЕНТА-91»

13:00 – 13:30	I-10	Синтез, структура и химические свойства «тяжелых» аналогов карбенов <i>С. С. Карлов, К. В. Зайцев, Б. Н. Манкаев, Е. А. Кучук, В. С. Черепашин, А. В. Чураков, Г. С. Зайцева</i> Московский государственный университет, химический факультет
13:30 – 13:40	S-1	Продукция компании TCI (Япония) для химии кремнийорганических соединений <i>Надежда Полосина</i> ООО «ФИЗЛАБПРИБОР»
13:40 – 13:50	S-2	В рабочий полдень: некоторые иллюстрации на тему торговли продуктами кремнийорганики <i>С. А. Гладков, Д. И. Хлудов</i> ПО «САЗИ»
13:50 – 14:00	S-3	Аналитическое оборудование компании Shimadzu. Готовые решения для широкого спектра приложений. <i>Н. Ю. Исупова</i> Группа Компаний «Аналит»
14:00 – 15:30	Обед	
15:30 – 17:00	Круглый стол «Проблемы малого и среднего инновационного бизнеса в области производства и применения силиконов» Председатель: А. М. Музафаров	
15:30 – 17:00	Председатель: М. Л. Грингольц, О. И. Щеголихина	
15:30 – 16:00	I-11	Синтез, реологические и термические свойства полидиметил-силоксанов, модифицированных длинноцепными углеводородными заместителями, содержащими полярные фрагменты <i>Д. И. Шрагин, Т. А. Пряхина, В. Г. Васильев, М. И. Бузин, Ю. Н. Кононевич, А. М. Музафаров</i> Институт синтетических полимерных материалов РАН
16:00 – 16:15	O-8	Самоорганизующиеся функциональные карбосилан-силоксаны как перспективные модификаторы поверхности для гибких электронных устройств <i>Е. В. Агина, М. Н. Кирикова, О. В. Борцев, А. С. Сизов, А. А. Бессонов, С. А. Пономаренко</i> Институт синтетических полимерных материалов РАН
16:15 – 16:30	O-9	Синтез фторкремнийорганических сополимеров, совместимых с эпоксидной матрицей <i>М. А. Солдатов, А. А. Калинина, Н. А. Шереметьева, О. А. Серенко, А. М. Музафаров</i> Институт синтетических полимерных материалов РАН
16:30 – 16:45	O-10	Новые полидиалкилсилоксан-силикатные и полидиалкилсилоксан-полисилсесквиоксанные композиционные материалы <i>Ю. В. Хорошавина, Ю. В. Французова, Г. А. Николаев</i>

		Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева
17:45 – 17:00	O-11	Синтез полиэлементоорганосилоксанов в условиях механохимической активации <i>А. А. Капустина, Н. П. Шапкин, В. В. Либанов</i> Дальневосточный федеральный университет
17:00 – 19:00	Стендовая сессия (РО-1 – РО-95) + кофе-брейк	

01/07/2015, среда

10:00 – 11:45	Председатель: В. С. Папков	
10:00 – 10:30	I-12	Дизайн новых кремнийорганических люминофоров для органической фотоники <i>С.А.Пономаренко, О.В.Борщев, М.С.Скоротецкий, Ю.Н.Лупонос, Н.М.Сури</i> Институт синтетических полимерных материалов РАН
10:30 – 11:00	I-13	Новые подходы к синтезу стереорегулярных циклолинейных полиорганосилесквиоксанов <i>И. М. Петрова, А. К. Буряк, Н. С. Иконников, Ф. М. Долгушин, А. С. Перегудов, Т. В. Стрелкова, Н. Н. Макарова</i> Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
11:00 – 11:30	I-14	Структурная и химическая модификация полимеров кремний- и германийсодержащих 1,2-дизамещенных ацетиленов <i>В. С. Хотимский, С. М. Матсон, Е. Г. Литвинова, А. А. Коссов</i> Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
11:45 – 12:00	Кофе-брейк	
12:00 – 13:30	Председатель: Ю. И. Бауков	
12:00 – 12:30	I-15	Новые катализаторы гидросилилирования полисилоксанов <i>Р. М. Исламова, Г. В. Григорян, В. Ю. Кукушкин</i> Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
12:30 – 13:00	I-16	Синтез, молекулярная и стереоэлектронная структура фенилгидросилокана – источника силатранилиевых катионов <i>Т. А. Кочина</i> Институт химии силикатов РАН
13:00 – 13:30	I-17	Кремнийорганические производные тиакаликс[4]арена: синтез и применение <i>И. И. Стойков, Л. С. Якимова, В. В. Горбачук</i> Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А. М. Бутлерова
13:30 – 15:00	Обед	

15:30 – 17:30	Круглый стол «Проблемы подготовки кадров в области производства и применения силиконов» <i>Председатель: С. А. Пономаренко</i>	
15:00 – 16:30	Председатель: И. И. Стойков	
15:00 – 15:30	I-18	Методологические и химические аспекты золь-гель синтеза биоактивных гидрогелей на основе полиолатов кремния, комбинированных с полиолатами биогенных элементов <i>О. Н. Чупахин, Т. Г. Хонина</i> Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН
15:30 – 16:00	I-19	Микроканальные силиконовые каучуки, композиционные железо-полисилоксановые гибкие микроиглы и супергидрофобные поверхности <i>В. В. Семенов, Н. В. Золотарева, В. В. Логинова</i> Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН
16:00 – 16:30	I-20	Термоокислительная модификация кремнийзамещенных метатезисных полинорборненов <i>М. Л. Грингольц, Ю. В. Костина, Г. Н. Бондаренко, Ю. Г. Богданова, Е. Ш. Финкельштейн</i> Институт нефтехимического синтеза РАН
16:30 – 16:50	Кофе-брейк	
16:50 – 18:05	Председатель: Б. Г. Завин	
16:50 – 17:05	O-12	Образование 3D-структур при взаимодействии поверхности микроорганизмов с кремнийорганическими соединениями <i>Д. Г. Федосеева, О. А. Каманина, Е. Л. Афонина, О. Н. Пономарева</i> ФГБОУВО Тульский государственный университет
17:05 – 17:20	O-13	Гидрогели на основе поливинилпирролидона и производных поликремниевой кислоты как сорбционные материалы <i>И. И. Пашкин, А. В. Крылов, Д. О. Лукьяненко, П. В. Иванов</i> Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова
17:20 – 17:35	O-14	Новые гибридные материалы для биотехнологии на основе метилотрофных дрожжей, иммобилизованных в органосиликатную золь-гель матрицу <i>О. А. Каманина, Т. В. Бурмистрова, О. Н. Пономарева, В. А. Алферов</i> ФГБОУВО Тульский государственный университет
17:35 – 18:05	P-5	Цели и задачи развития химии силиконов в Российской Федерации на современном этапе <i>А. М. Музафаров</i> Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
18:05 – 18:30	Заккрытие конференции	
18:30 – 20:30	Фуршет	

Стендовая сессия. 30 июня 17:00 – 19:00

- РО-1 Заливочные компаунды аддитивной вулканизации на основе фенилсодержащих каучуков с концевыми винильными группами**
К.С. Алешина, В.А. Ковязин, В.М. Копылов, И.Ю. Маркузе, А.Б. Полеев, Б.А. Астапов
ООО «ПЕНТА-91»
- РО-2 Молекулярный дизайн поверхности материалов**
А. А. Амеличев, Е. Н. Родловская, В. А. Васнев, Б. А. Измайлов
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
- РО-3 Синтез и строение новых полиэдрических Ni₂Na- и Cu₂Na-металлосилоксанов с толильным заместителем у атома кремния**
А.А. Анисимов^{1*}, П.В. Жемчугов¹, Ю.Н. Кононович¹, С.А. Миленин², Д.Е. Архипов¹, У.С. Царева¹, М.А. Еськова¹, А.А. Корлюков¹, Р.У. Таказова¹, О.И.Щеголихина¹, А.М. Музафаров^{1,2}
¹Институт элементоорганических соединений РАН
²Институт синтетических полимерных материалов РАН
- РО-4 Синтез и свойства новых функциональных стереорегулярных циклосилсесквиоксанов и полимерных материалов на их основе**
А.А. Анисимов^{1*}, Ю.Н. Кононович¹, П.В. Жемчугов¹, М.В. Щемелинина¹, Е.Г. Кононова¹, М.И. Бузин¹ О.И. Щеголихина¹, А.М. Музафаров^{1,2}
¹Институт элементоорганических соединений РАН
²Институт синтетических полимерных материалов РАН
- РО-5 Волокна карбида кремния с защитными стеклокерамическими покрытиями на для армирования керамокомпозитов**
Т.Л. Апухтина, Г.И. Щербакова, Д.В. Сидоров, Н.С. Кривцова, А.И. Драчев
ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»
- РО-6 Особенности получения олигоборорганосилазанов и квазикристаллической керамики Si-B-C-N на их основе**
О.Г. Рыжова¹, П.А. Стороженко¹, З.Р. Багаутдинова^{1*}, А.Н. Поливанов¹, А.И.Драчев¹, Э.Л. Гуркова¹, И.А. Тимофеев², П.А. Тимофеев², С.Н.Дугин¹, М.Г.Кузнецова¹
¹ Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений
²ОАО «КОМПОЗИТ»
- РО-7 Синтез и исследование полимагнийфенилсилоксанов**
Э.А. Токарь, Н.П. Шапкин, М.И. Баланов, Л.Б. Леонтьев, В.Н. Макаров
Дальневосточный федеральный университет

- РО-8 Исследование полиметаллорганосилоксанов методами рентгеновской дифрактометрии и позитронной аннигиляционной спектроскопии**
С.В. Гардионов, Н.П. Шапкин, М.И. Баланов, В.В. Васильева, В.И. Разов, В.О. Трухин, А.В. Аликовский*
 Дальневосточный федеральный университет
- РО-9 Эффективные пропитывающие составы на основе наполненных наноразмерными наполнителями олигосилазанов**
О.Г. Рыжова¹, П.А. Стороженко¹, А.Н. Поливанов¹, И.А. Тимофеев², В.А. Беляев¹, П.А. Тимофеев², А.И. Драчев¹
¹Государственный научный центр Российской Федерации Научно-исследовательский Институт Химии и Технологии Элементоорганических Соединений
²ОАО «Композит»
- РО-10 Тиофенсодержащие силиконы, иммобилизованные на поверхности различных подложек**
В.В. Боков, Е.Н. Родловская, В.А. Васнев, Б.А. Измайлов
 Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
- РО-11 Использование препаративной хроматографии для выделения полиметилсилсесквиоксановых дендримеров с нефункциональной оболочкой**
К. Л. Болдырев^{I,II}, М. А. Обрезкова^I, А. П. Плешкова^{II}, С. А. Миленин^I, А. М. Музафаров^{I,II}
¹Институт элементоорганических соединений РАН
²Институт синтетических полимерных материалов РАН
- РО-12 Кремнийорганические покрытия с эффектом самозалечивания**
К.М. Борисов^{1*}, А.А. Калинина^{1,2}, Н.А. Тебенева¹, А.М. Музафаров^{1,2}, О.А. Серенко^{1,2}
¹Институт элементоорганических соединений РАН
²Институт синтетических полимерных материалов РАН
- РО-13 Изучение формирования полимерной цепи в гидролизе диорганодиэтоксисиланов**
А.В. Бутузов, А.А. Черкасова, П.В. Иванов*
 ООО «НПФ «МИКС»
- РО-14 Влияние природы растворителя на формирование полимерной цепи в гидролизе метилтриэтоксисилана**
А.В. Бутузов, П.В. Иванов*
 ООО «НПФ «МИКС»

- РО-15 Исследование взаимодействия диорганилстанноксидов с полифенилсилсесквиоксаном в присутствии этиленгликоля**
А.В. Аликовский¹, Е.Т. Данько², В.В. Васильева^{1*}, С.Г. Красицкая¹
¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия
²Алматинский университет энергетики и связи, г. Алма-Аты, Казахстан
- РО-16 Кремнийсодержащие пирамиданы**
О.А. Гапуренко^{1*}, В.Я. Лу², Т. Мегуро², Р.М. Миняев¹, В.И. Минкин¹, А. Секигучи²
¹Южный федеральный университет, НИИ Физической и органической химии
²Университет Цукубы, химический факультет
- РО-17 Кремнийсодержащие триангулены: квантово-химическое исследование**
О.А. Гапуренко^{1*}, А.Г. Стариков², Р.М. Миняев¹, В.И. Минкин¹
¹Южный федеральный университет, НИИ Физической и органической химии
²Южный научный центр РАН
- РО-18 Синтез кремнийсодержащих мочеви́н с использованием кремний- и карбофункциональных кремнийорганических изоцианатов**
Н.А. Голуб, М.В. Плетнева, Л.О. Белова, А.Д. Кирилин*
 Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИТХТ)
- РО-19 Получение полиэтилсилоксановых жидкостей методом каталитической перегруппировки жидкости СГС -2 с использованием волокнистого сульфокатионита**
Городецкая А.В., Демченко А.И., Стороженко П.А., Поливанов А.Н., Шункевич А.А., Поликарпов А.П., Прохорцев В.В.
 ФГУП ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС»
 Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси
- РО-20 Синтез и свойства полидиметилсилоксанов, содержащих карбоксильные группы**
В.В. Городов^{1*}, Д.И. Шрагин¹, А.М.Музафаров^{1,2}
¹Институт синтетических полимерных материалов РАН им. Н. С. Ениколопова
²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
- РО-21 Синтез новых мультиблок-сополимеров по реакции кросс-метатезиса с участием политриметилсиллнорборнена и полициклооктена**
Денисова Ю.И., Перегудов А.С., Литманович А.Д., Кренцель Л.Б., Кудрявцев Я.В., Грингольц М.Л., Финкельштейн Е.Ш.
 Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
- РО-22 Новые лекарственные композиты антикоагулянта варфарин на основе мезопристого аморфного диоксида кремния: разработка условий синтеза**
Долинина Е.С., Власенкова М.И., Романова Н.С.
 Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г.Иваново

- РО-23 Исследование реакции сополимеризации циклосилоксанов в зависимости от природы заместителей и регулятора молекулярной массы**
Т.И. Шулятьева¹, Т.В. Трушкина¹, И.Ю. Рускол², А.Р. Долошко¹, В.В. Киреев², Е.И. Алексеева¹, С.Р. Нанушьян¹
¹Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений
²Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева
- РО-24 Особенности синтеза каучуков МВК-1 различного молекулярного веса**
Е.И. Алексеева¹, А.Р. Долошко¹, В.В.Киреев², С. Р. Нанушьян¹, И.Ю. Рускол²
¹Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений
²Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева
- РО-25 Новые композиционные материалы на основе полиорганосилоксанов с повышенными физико-механическими свойствами**
Т.М. Чигорина¹, Д.И.Егоров^{1*}, Е.А. Чигорина², Г.А.Габараев¹
¹ФГБОУ ВПО «Северо-Осетинский государственный университет им.К.Л.Хетагурова, Химико-технологический факультет
²ФГУП «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ «ИРЕА»» (ФГУП «ИРЕА»)
- РО-26 Взаимодействие этилхлорсиланов с фенилхлорсиланами в присутствии $AlCl_3$**
М. И. Еремеева^a, В.Г. Лахтин^a, Е. Г. Гордеев^b, Н.В.Ушаков^c, В.Г.Быковченко, А.Д.Кирилин^b, Е.А. Чернышев^a
^aГосударственный научный центр Российской Федерации "Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений"
^bМосковский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова
^cИнститут нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН
- РО-27 Синтез и исследование новых силоксанолятов натрия с толильным заместителем у атомов кремния**
П.В. Жемчугов^{1*}, А.А. Анисимов¹, С.А. Миленин², Д.Е. Архипов¹, А.А. Корлюков¹, М.В. Таланова¹, О.И. Щеголихина¹, А.М. Музафаров^{1,2}
¹Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова
²Институт синтетических полимерных материалов РАН им Н.С. Еникколопова
- РО-28 Органо-неорганические структуры на основе кремнийазотсодержащих полимеров**
Е.А. Грузинова, А.Б. Зачернюк, М.Ю. Митрофанов, А.М. Музафаров
 Институт синтетических полимерных материалов РАН им Н.С. Еникколопова

- РО-29 Новые гидрофобизаторы на основе октилалкоксисилоксанов и аминокалкоксисилоксанов**
В.В. Иванов*, О.В. Криволапова, И.Ю. Маркузе, В.М. Копылов
 ООО «ПЕНТА-91»
- РО-30 Гидролитическая поликонденсация диметилдиэтоксисилана под давлением**
А.А. Калинина^{1,2*}, М.А. Пигалева^{2,3}, И.В. Эльманович^{2,3}, М.Н. Темников^{1,2},
 А.С. Жильцов², М.О. Галлямов^{2,3}, А.М. Музафаров^{1,2}
¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
³Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова
- РО-31 Синтез и фотофизические свойства полидиметилсилоксана, содержащего краситель DBMBF₂ в боковой цепи**
Ю.Н. Кононевич^{1*}, М.В. Стукалова¹, Т.А. Пряхина¹, В.А. Сажников²,
 Н.М. Сурин³, Е.А. Свидченко³, А.М. Музафаров^{1,3}
¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
²Центр фотохимии РАН
³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
- РО-32 Исследование синтеза лаковых основ для антикоррозионных эпоксидно-силоксановых лакокрасочных композиций для антикоррозионной защиты металлов**
Д.В. Котов¹, А.А. Калинина², А.А. Аришинов¹, А.М. Музафаров², А.Н. Поливанов¹,
 А.И. Демченко¹
¹Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений
²Институт синтетических полимерных материалов Н.С. Ениколопова РАН
- РО-33 Синтез и исследование полититано- и полициркониофенилсилоксанов**
А.В. Аликовский, С.Г. Красицкая*, В.В. Васильева, М.И. Баланов,
 А.В. Ермолаева
 Дальневосточный федеральный университет, Школа естественных наук
- РО-34 Термостойкие теплоизолирующие покрытия на основе кремнийорганических связующих**
 П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, Т.И. Федотова, А.В. Левчук*,
 Е.И. Минскер, Н.В. Тюрикова, В.А. Бардакова
 ГНЦ РФ ФГУП ГНИИХТЭОС
- РО-35 Повышение качества углепластиковых стержней**
 П.В. Иванов¹, Н.Г. Мажорова^{1*}, А.В. Лахин², С.Ю. Кантерин², О.В. Зайченко²,
 А.И. Симачко²
¹Московский Государственный Университет Тонких Химических технологий им. М.В. Ломоносова
²ОАО «Композит»

- РО-36 Исследование структуры цепи полиорганосилоксанов методом ^{29}Si ЯМР**
Макарова Н. Н., Перегудов А. С., Петрова И. М.
 Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
- РО-37 Ленгмюровские пленки молекулярных силиказолей и частиц Stober с этиленоксидной оболочкой**
Ю.Н. Малахова^{1,2}, А.И. Бузин¹, Д.Н. Холодков¹, А.С. Жильцов³,
О.Б. Горбачевич¹, В.В. Казакова¹, А.М. Музафаров^{1,3}
¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
- РО-38 Карбосилановые дендримеры с силоксановыми концевыми группами в ленгмюровских пленках**
Ю.Н. Малахова^{1,2*}, А.И. Бузин¹, G. Brezesinski³, Е.Ю. Катаржнова¹,
Г.М. Игнатьева¹, С.Н. Чвалун^{1,3}, А.М. Музафаров^{1,4}
¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
³Max Planck Institute of Colloids and Interfaces
⁴Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
- РО-39 Низковалентные производные элементов IV группы на основе полидентатных лигандов: синтез, структура, свойства**
Б. Н. Манкаев¹, В. С. Черепяхин¹, Е. А. Кучук¹, К. В. Зайцев¹, А. В. Чураков²,
Г. С. Зайцева¹, С. С. Карлов¹
¹Московский Государственный Университет, Химический факультет
²ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН
- РО-40 Новые кремнийорганические смазки**
И.Ю.Маркузе, К.А.Гончарук, В.М.Копылов
 ООО «ПЕНТА-91»
- РО-41 Контролируемая поликонденсация мононатрийоксоаминопропил-диалкоксисиланов –мономеров АВ₂ –типа**
Д. А. Мигулин¹, С.А. Миленин¹, Г.В. Черкаев¹, А.М. Музафаров^{1,2}
¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
- РО-42 Блочный синтез карбосилановых дендримеров**
С.А. Миленин^{1*}, В. В. Городов¹, Е.А. Татарина¹, А.М. Музафаров²
¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

- РО-43 Влияние растворителя на реакцию прямого синтеза триэтоксисилана**
Е.А. Монин^{1*}, Н.Ю. Адонин², И.А. Быкова¹, С.А. Приходько², П.О. Мартынов¹,
 С.Л. Русаков¹, П.А. Стороженко¹
¹Московский Государственный Институт химии и технологии
 элементоорганических соединений
²Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН
- РО-44 Эпоксидирование кремнийзамещённых метатезисных полинонборненов**
А.А. Моронцев^{1,2*}, М.П. Филатова¹, М.Л. Грингольц¹, Е.Ш. Финкельштейн¹
¹Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН
²Московский государственный университет тонких химических технологий
- РО-45 Применение кремнийорганической смолы для регулирования свойств эпоксифенольной композиции**
Л. Х. Нгуен^{1*}, Ю. В. Олихова¹, А. И. Кочетков¹
¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
- РО-46 Исследование свойств покрытий на основе кремнийорганических сополимеров, модифицированных линейными олигоорганосилоксанами с различной молекулярной массой**
 Н.С. Китаева¹, Э.К. Кондрашов¹, Ю.М. Ширякина¹, С.А. Пономаренко¹, А.А. Шимкин¹, А.А. Новикова^{1*}, А.В. Апальков², И. А. Федосов²
¹ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ
²ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»
- РО-47 Полиметилсилсесквиоксановые дендримеры: синтез и свойства**
М.А. Обрезкова^{1*}, Е.А. Ребров¹, А.М. Музафаров^{1,2}
¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
- РО-48 Исследование реологических свойств серусодержащих сверхразветвленных поликарбосиланов**
Г.Г. Пак,¹ А.Н. Тарасенков², Е.В. Гетманова², В.Г. Васильев¹,
Е.Ю. Крамаренко^{1,3}
¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
³ Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
- РО-49 Влияние структуры гибкой развязки в гребнеобразных жидкокристаллических стереорегулярных циклолинейных метилсилоксановых сополимерах с лактатной производной в боковой мезогенной группе на фазовые переходы**
Петрова И. М.¹, Щербина М. А.², Харламов А.А.², Макарова Н.Н.^{1*}
¹Институт элементоорганических соединений им.А.Н.Несмеянова РАН
²Институт синтетических полимерных материалов РАН

- РО-50 Особенности десорбционной масс-спектрометрии кремнийорганических производных олиготиофенов и дендримеров на их основе**
А.П.Плешкова^{1*}, В.И.Каденцев², Д.Б.Еремин², С.А.Пономаренко³, О.В.Борщев³,
Ю.Н.Лупонос³, Е.А.Клеймюк³, М.С.Борисов³, А.М.Музафаров^{1,3}
¹Институт элементоорганических соединений РАН
²Институт органической химии РАН
³Институт синтетических полимерных материалов РАН
- РО-51 Бромированные кремнийсодержащие 1,2-дизамещенные полиацетилены. Синтез и свойства.**
В.Г. Полевая*, В.С. Хотимский
 Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
- РО-52 Синтез и термические превращения полимера триэтоксисилил-пропиламида перфтор-2,5-диметил-3,6-диоксанановой кислоты.**
М.Ю.Попович*, С.П. Круковский, А.М. Сахаров.
 Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
- РО-53 Синтез тетраэтиловых эфиров замещенных N-формиламинометилен-дифосфоновых кислот на основе их триметилсилильных аналогов**
А.А. Прищенко*, М.В. Ливанцов, О.П. Новикова, Л.И. Ливанцова,
Г.М. Аверочкин, В.С. Петросян
 Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
 Химический факультет
- РО-54 Синтез новых триметилсилиловых эфиров аминотетраэтил-дифосфорсодержащих кислот и их производных**
А.А. Прищенко*, М.В. Ливанцов, О.П. Новикова, Л.И. Ливанцова,
Г.М. Аверочкин, В.С. Петросян
 Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
 Химический факультет
- РО-55 Получение товарных полиэтилсилоксановых жидкостей методом конденсации в среде уксусной кислоты продуктов магнийорганического синтеза этилэтоксисиланов**
В.В. Прохорцев¹, * А.М. Музафаров^{2,3}, П.А.Стороженко¹, Н.В. Демченко², А.А. Калинина², Городетская А.В¹
¹ФГУП ГНЦ РФ «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»
²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
- РО-56 Синтез и исследование полимочевинсилоксанов**
И.М. Райгородский^{1*}, А.Б. Полеес², Е.Н.Шуклина², В.М. Копылов¹, Д.И.Шрагин³
¹Московский государственный университет тонких химических технологий
²ООО «Пента-91»
³Институт синтетических полимерных материалов РАН

- РО-57 Спектроскопия ЯМР ^1H высокого разрешения в анализе линейных винилсодержащих полисилоксанов**
А.К. Шестакова¹, И.Ю. Рускол², А.Р. Долотко¹, Е.И. Алексеева¹, В.В. Киреев²
¹Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений
²Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева
- РО-58 Структура гибридных композитов на основе MQ-смол и гетероциклических полимеров**
Сапрыкина Н.Н.¹, Тихомиров А.К.¹, Мягова Л.А.¹, Светличный В.М.¹, Татаринова Е.А.², Мешков И.Б.², Елоховский В.Ю.¹, Юдин В.Е.¹
¹Институт высокомолекулярных соединений РАН
²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
- РО-59 Гибридные композиты на основе модифицированных MQ-смол и гетероциклических полимеров**
Мягова Л.А.¹, Мешков И.Б.², Юдин В.Е.¹, Попова Е.Н.¹, Гофман И.В.¹, Светличный В.М.¹
¹Институт высокомолекулярных соединений РАН
²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
- РО-60 Получение гибких железо-полисилоксановых микрогел из суспензии микрочастиц карбонильного железа в жидком силиконовом каучуке в поле постоянного магнита**
В.В. Логинова, В. В. Семенов
 Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
- РО-61 Водопоглощение отечественного атмосферостойкого поликарбоната с абразивостойким кремнийорганическим покрытием**
П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, Т.И. Федотова, А.В. Левчук, В.А. Власова, К.Е. Смирнова, Ю.А. Старостина, Э.И. Валеева*
 ГНЦ РФ ФГУП ГНИИХТЭОС
- РО-62 Синтез и исследование кремнийсодержащих бензоксазинов**
В.Н. Соколик^{1*}, Ш.Ф. Гизатуллин¹, И.М. Райгородский¹, В.М. Копылов¹, М.И. Бузин²
¹Московский государственный университет тонких химических технологий
²ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова
- РО-63 РФА структуры мезопористых оксидов, полученных золь-гель методом на основе тетраэтоксисилана**
П.А. Стороженко¹, А.Н. Поливанов¹, Ю.А. Великодный², Т.И. Федотова¹, А.В. Левчук¹, А.Г. Иванов¹, В.А. Власова¹, К.Е. Смирнова¹, Ю.А. Старостина^{1*}
 ГНЦ РФ ФГУП ГНИИХТЭОС, МГУ им. М.В. Ломоносова

- РО-64 Твердоконтактные потенциометрические сенсоры для определения неорганических анионов на основе полианилина и силикатных наночастиц**
Е.Е. Стойкова*, В.В. Горбачук, С.В.Белякова, И.И.Стойков, Г.А.Евтюгин
 Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова
- РО-65 Синтез нового силоксанового флуоресцентного красителя на основе BODIPY**
М.В. Стукалова¹, Ю.Н. Кононевич^{1*}, А.А. Пахомов², О.И. Щеголихина¹, А.М. Музафаров^{1,3}
¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
²Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А.Овчинникова
³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
- РО-66 Синтез и выделение монофункциональных диметилсилоксановых олигомеров в условиях активной среды**
В.О. Суслова¹, А.А. Калинина^{1,2*}, Н.В. Демченко¹, А.М. Музафаров^{1,2}
¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН
²Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН
- РО-67 Методы направленного синтеза диметилциклосилоксанов в условиях активной среды**
Е.В. Талалаева^{1*}, А.А. Калинина^{1,2}, Н.В. Демченко¹, А.М. Музафаров^{1,2}
¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН
²Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН
- РО-68 Синтез серусодержащих сверхразветвленных карбосилоновых полимеров**
Р.Э. Курашин^{1*}, Е.В. Гетманова¹, А.Н. Тарасенков¹, М.И. Бузин², А.М. Музафаров^{1,2}
¹Институт синтетических полимерных материалов РАН
²Институт элементоорганических соединений РАН
- РО-69 Получение и свойства органо-неорганических гибридных материалов на основе полиарилэнэфиркетона**
Н.А. Тебенева¹, У.С. Андропова², А.Н. Тарасенков¹, В.В. Шапошникова³, О.А. Серенко³
¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
²Московский государственный университет тонких химических технологий
³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
- РО-70 Изучение влияния УФ-излучения на прямое взаимодействие кремния со спиртом**
М.Н. Темников^{1,2}, А.С. Жильцов^{1,2}, Д. Холодков^{1,2}, Ю.Н. Адонин³, И.П. Просвирина³, В.И. Зайковский³, А.М. Музафаров^{1,2}
¹Институт элементоорганических соединений РАН
²Институт синтетических полимерных материалов РАН
³Институт катализа СО РАН

- РО-71 Координационные соединения CuCl_2 с 1-(1-гетерилметил)силатранами**
*Е.Н. Тимофеева**, Е.Ф. Белоголова, Ю.И. Болгова, О.М. Трофимова
 Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
- РО-72 Структура жесткого ПФССО блока силоксановых блок-сополимеров при разной величине этого блока**
Н.А. Тихонов^{1*}, Л.Н. Панкратова², В.В. Фролов², Н.В. Черкун³
¹Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова
²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
³Институт Элементоорганических Соединений РАН им. А.Н. Несмеянова
- РО-73 Синтез силоксансодержащих дикарбоновых ароматических кислот**
П.А. Тихонов^{1*}, В.В. Городов², Д.И. Шрагин^{2,3}, А.М. Музафаров^{2,3}
¹Московский Государственный Университет тонких химических технологий
²Институт синтетических полимерных материалов РАН им. Н. С. Ениколопова
³Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
- РО-74 Исследование взаимодействия кремнийорганических полимеров с сульфенилхлоридами ацетилацетонатов металлов и анилином, в том числе на поверхности вермикулита с получением органно-неорганических электропроводящих композитов**
М.В. Тутов, Е.И. Карпова, В.К. Степанович, Н.П. Шапкин
 Дальневосточный федеральный университет
- РО-75 Монолитный атмосферостойкий отечественный поликарбонат с абразивостойким просветляющим кремнийорганическим покрытием**
 П.А.Стороженко¹, А.Н. Поливанов¹, Т.И. Андреева², В.А. Богатов³, И.В. Мекалина³, *Т.И.Федотова^{1*}*, А.В. Левчук¹
 ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС», ОАО «Институт пластмасс», ФГУП «ВИАМ»
- РО-76 Термопластичные полиуретаны на основе олигоалкилен- и олигосилоксандиолов: синтез и свойства**
*Л.В. Филимонова,** Л.И. Макарова, Г.Г. Никифорова, Е.М. Белавцева, М.И. Бузин, Е.С. Афанасьев, В.Г. Васильев, О.В. Сеницына, А.А. Бурмистров, И.О. Волков, Л.Н. Булатникова, Б.Г. Завин, В.С. Папков
 Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
- РО-77 Структура поли(этиленоксид)уретанов, модифицированных олигомерными органосилоксанами**
*И.О. Волков, Л.И. Макарова, Л.В. Филимонова**, М.И. Бузин, О.В. Сеницына, А.А. Бурмистров, А.А. Анисимов, О.А. Белякова, Р.У. Таказова, Е.М. Белавцева
 Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
- РО-78 Хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в 1,3,5-триметил- 1,3,5-трифенилциклотрисилоксане**
А.М. Филиппов, Т.И.Шулятьева, А.В. Кисин
 ГНЦ РФ ФГУП ГНИИХТЭОС

- РО-79 Формирование кремнийорганических молекулярных композитов структуры DxTy по реакции гидролитической поликонденсации ди- и трихлорсиланов**
Французова Ю.В., Хорошавина Ю.В., Николаев Г.А.
 Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева
- РО-80 Синтез полифункциональный гибридных силоксанов, содержащих 1-аминофосфонатный фрагмент**
Хайрова Р.Р.¹, Стойков И.И.¹, Музафаров А.М.²
¹Химический институт им. А.М.Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет
²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
- РО-81 Способ получения полимагнийфенилсилоксана в среде кипящего толуола**
И.Г. Хальченко*, Н.П. Шапкин, А.А. Капустина, С.В. Гардионов
 Дальневосточный федеральный университет Школа естественных наук
- РО-82 Структура и фазовое поведение карбосилановых дендримеров на основе α, α' -диалкилкватрофена**
Харламов А.А.^{1,2}, Щербина М.А.^{2,3}, Пономаренко С.А.², Чвалун С.Н.^{3,4}
 1. Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
 2. Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
 3. Московский физико-технический институт
 4. Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт»
- РО-83 Синтез дифильных молекулярных силиказолей**
Д.Н. Холодков^{1,2*}, О.Б. Горбачевич¹, В.В. Казакова¹, А.М. Музафаров^{1,2}
¹Институт синтетических полимерных материалов РАН
²Институт элементоорганических соединений РАН
- РО-84 Новые полимерные материалы на основе полибутадиена и эвгенола: синтез и свойства**
Е.В. Бермешева,^{1,2} П.П. Чапала,¹ Б.А. Булгаков,³ С.В. Антонов.¹
¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН
²ГБОУ ВПО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова
³Химический факультет Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова
- РО-85 Получение метилсилоксановых блок-сополимеров гидролитической поликонденсацией в безводных активных средах**
Н.В. Черкун^{1*}, Е.С. Транкина¹, Н.А. Тихонов², Л.Н. Панкратова², Р.У. Токазова¹, Б.Г. Завин¹
¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

- РО-86 Синтез $(Et_2Si)_5$ каталитической деполимеризацией полидиэтилсилана**
А.И. Чернявский, Н.А. Чернявская
 Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН
- РО-87 Разработка полимерных связующих – прекурсоров для получения керамоматричных композиционных материалов**
В.Т. Минаков, А.М. Шестаков, Н.И. Швец, С.С. Солнцев, В.А. Розененкова, И.С. Деев, Л.Ю. Бадьина*
 Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов
- РО-88 Полимеризации гексаметилциклотрисилоксана под действием бис(триметилсилил)амидов лития и натрия**
А.А. Анисимов¹, Д.И. Шрагин^{2*}, С.А. Миленин², А.М. Музафаров¹
¹Институт элементоорганических соединений РАН
²Институт синтетических полимерных материалов РАН
- РО-89 Синтез макроциклического додекафенилциклододекасилоксандодекаола в угольной кислоте**
О. И. Щеголихина^{1*}, М.В. Щемелинина¹, А.А. Анисимов¹, А.С. Головешкин¹, А.А. Корлюков¹, Е.Г. Кононова¹, М.А. Пигалева^{1,3}, И.В. Эльманович^{1,3}, М.О. Галлямов^{1,3}, А.М. Музафаров^{1,2}
¹Институт элементоорганических соединений РАН
²Институт синтетических полимерных материалов РАН
³Физический Факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова
- РО-90 Синтез фторкремнийорганических соединений на основе гексафторацетона и исследование свойств получаемых олигомеров и полимеров**
А.А. Ярош, А.А. Глазков, Л.И. Игнатущенко, А.М. Сахаров
 Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
- РО-91 Синтез фторкремнийорганических соединений, содержащих циклобутановые фрагменты и исследование свойств получаемых олигомеров**
А.А. Ярош, А.А. Глазков, Л.И. Игнатущенко, А.М. Сахаров
 Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
- РО-92 Неожиданное взаимодействие производных триазола с 1-(иодметил)-1,1,3,3,3- пентаметилдисилоксаном**
Н.О. Ярош, Л.Г. Шагун, И.А. Дорофеев, Л.В. Жилицкая, Л.И. Ларина
 Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
- РО-93 Новые реакционноспособные олигоарилсиланы и кремнийорганические люминесцентные материалы на их основе**
М.С. Скоротецкий^{1*}, О.В. Борщев¹, Н.М. Сурин¹, И.Б. Мешков¹, С.А. Пономаренко¹, А.М. Музафаров¹
¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

РО-94 Синтез и оптические свойства новых разветвленных олигоарилсиланов
*О.В. Борцев**, М.С. Скоротецкий, М.С. Сурин, С.А. Пономаренко
Институт синтетических полимерных материалов РАН

РО-95 Синтез и фотофизические свойства нового кремнийорганического наноструктурированного люминофора
Т.Ю.Старикова^{1,2}, *О.В.Борщев*², *Н.М.Сурин*², *Е.А.Свидченко*², *Ю.В.Фёдоров*³,
С.А.Пonomаренко^{2,4}

¹ МГУ им.М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах

² ИСПМ РАН им. Н.С. Ениколопова

³ ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова

⁴ МГУ им.М.В.Ломоносова, химический факультет

РО-96 Исследование управляемой гидролитической поликонденсации диорганохлорсиланов в системе кетон-карбамид
Кондрашова А.А.^{1,2}, *Транкина Е.С.*¹, *Каграманов Н.Д.*¹, *Мысова Н.Е.*¹,
*Иконников Н.С.*¹, *Завин Б.Г.*¹, *Музафаров А.М.*¹
¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
² Московский государственный университет тонких химических технологий

Пленарные доклады

На пути к новому способу образования двойной связи Si=C: кремниевая версия процесса метатезиса

В. Я. Ли

Университет г. Цукуба (Цукуба, Япония), Химический факультет
e-mail: leevya@chem.tsukuba.ac.jp

Карбеновые комплексы переходных металлов, как ключевые интермедиаты в процессе каталитического метатезиса алкенов, классифицируются как Фишеровские или Шроковские комплексы, в зависимости от типа взаимодействия между переходным металлом и карбеновым лигандом. Что же касается комплексов переходных металлов аналогов карбенов тяжёлых элементов 14 группы (прежде всего, кремния), то только Фишеровские комплексы были известны до начала наших исследований.¹

В настоящем докладе, мы представляем неописанные ранее Шроковские силилиденовые(гермилиденовые) комплексы металлов 4 группы (Ti, Zr, Hf), соединения **1**, характеризующиеся слабосвязанными и потому легко удаляемыми лигандами L, основаниями Льюиса (эфирами, фосфинами, изоцианидами) (Рис. 1).² Такая специфическая структура Шроковских комплексов **1** обеспечивает вакантное место, требуемое для первоначальной координации ненасыщенного субстрата (алкин, нитрил и т.д.) при переходном металле, и таким образом обеспечивает образование беспрецедентных сила(герма)титанациклбутенов **2**, как "замороженных" интермедиатов в кремниевой(германиевой) версии метатезиса (Рис. 1). Циркониевые и гафниеые аналоги силилиденов **1** также синтетически легко доступны, что демонстрирует общность предложенного препаративного подхода для всех металлов 4 группы. Все выделенные карбеновые комплексы **1** и металлациклбутены **2** полностью охарактеризованы современными физико-химическими методами исследования, включая рентгеноструктурный анализ. Структура, природа связи металл–кремний(германий) и реакционная способность металлациклов **2** (включая их циклоэлиминирование как следующий шаг на пути к реализации кремниевой(германиевой) версии метатезиса) также будут обсуждены.

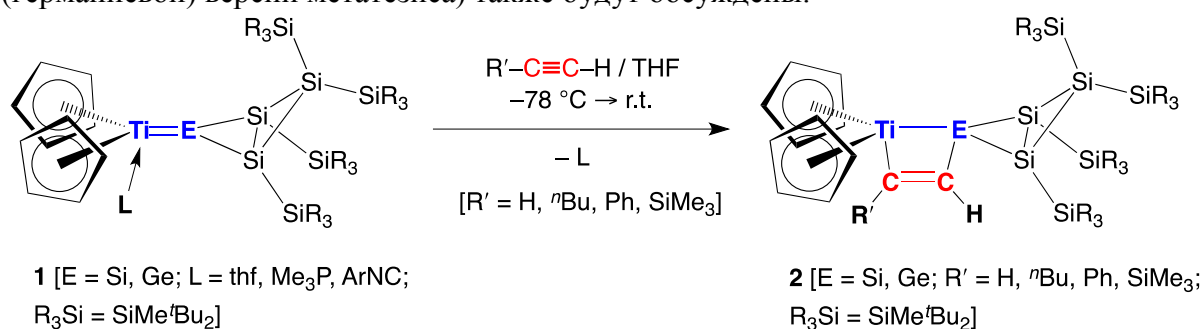


Рис. 1. Получение сила(герма)титанациклбутенов **2** из Шроковских силилиденовых(гермилиденовых) комплексов титана **1**.

Работа выполнена при финансовой поддержке JSPS (проект № 15K05413).

¹ Lee V. Ya., Sekiguchi A. *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*; Wiley, Chichester, 2010, Chapter 4.

² Lee V. Ya., Aoki S., Yokoyama T., Horiguchi S., Sekiguchi A., Gornitzka H., Guo J.-D., Nagase S. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, **135**, 2987–2990.

Escaping the Tyranny of Carbothermal Reduction. Conversion of Biowaste Silica to Alkoxysilanes without using Silicon

R. M. Laine,¹ J. Furgal,¹ V. Popova²

¹Depts. of Mater. Sci. and Enging, and Macromolecular Sci. and Eng. University of Michigan, 1 Ann Arbor, MI. 48109-213

²Mayaterials Inc. 2 1665 Highland, Suite A, Ann Arbor, MI 48108

**e-mail: talsdad@umich.edu*

Agricultural byproducts used as alternate energy sources generate considerable waste. Harvested rice is milled producing rice hulls that are often burned to generate electricity also producing rice hull ash (RHA). In the U.S. some 100k tons of RHA are produced annually. RHA consists of 70-90 wt % low impurity, high surface area (20-80 m²/g) amorphous, porous silica mixed with low impurity, amorphous carbon.

The rice plant does not extract heavy metals from the ground and as such the resulting RHA is relatively pure. Furthermore, it is very easily purified using simple acid extraction to remove small amounts of phosphates and other minor minerals. In this presentation we describe methods of directly depolymerizing RHA SiO₂ to transform it into distillable alkoxysilanes.

Bottlebrushes: From superflexible molecules to superelastic materials

W. Daniel¹, M.V. Vatankehah², J. Burdyńska², K. Matyjaszewski², M. Rubinstein,¹
A. V. Dobrynin,³ S.S. Sheiko^{1*}

¹ Department of Chemistry, University of North Carolina at Chapel Hill, North Carolina, 27599, USA

² Department of Chemistry, Carnegie Mellon University, 4400 Fifth Avenue, Pittsburgh, Pennsylvania, 15213, USA

³Institute of Materials Science, University of Connecticut, Storrs, Connecticut 06268, USA
*e-mail: sergei@email.unc.edu

Soft elastic materials with a Young's modulus below 1 atm (100 kPa) are vital for the creation of biocompatible implants, substrates, and robots with mechanical properties matching that of biological cells, tissues, and organs. Currently, polymer gels are the only viable class of synthetic materials for low modulus applications, yet with a caveat: their properties are entirely dependent on the fraction of solvent in the system. Solvent is a potential source for various complications including phase separation, drying, and leakage upon deformation that not only compromise the gel elasticity, but may also elicit severe inflammatory response in surrounding tissues. Herein, we elucidate, both theoretically and experimentally, a concept for the design of super-soft and super-elastic solvent-free elastomers using bottlebrush macromolecules. The brush-like architecture facilitates disentanglement of polymer species and allows for effective reduction of the elastic modulus through synthetic control of bottlebrush architecture. This concept was verified for different types of bottlebrush systems (pBA melts and PDMS elastomers) and enabled an unprecedented combination of gel-like modulus down to 100 Pa and elastomer-like deformability.

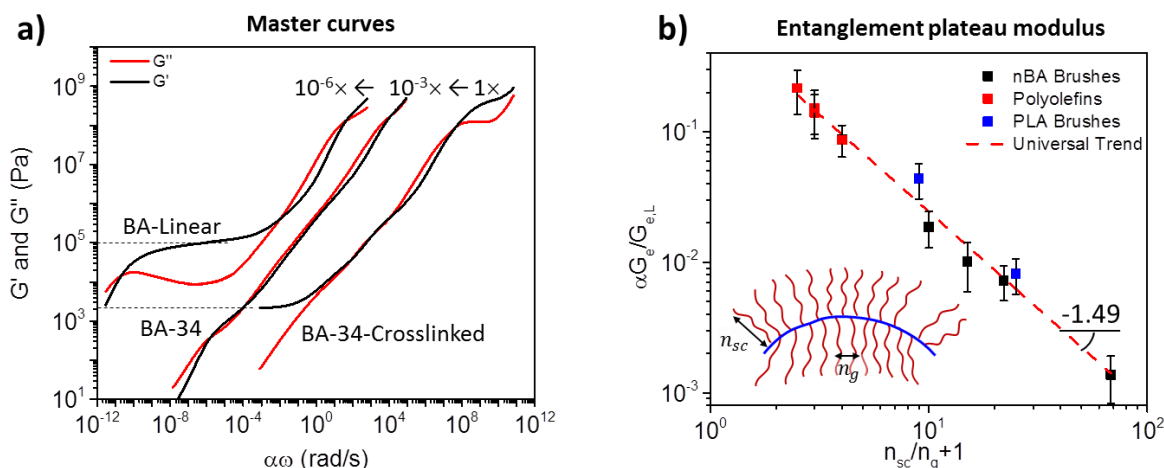


Fig. 1. Shifting mechanical properties by architecture. (a) Frequency shifted master curves for the storage (black - G') and loss (red - G'') moduli of pBA linear-chain melt, bottlebrush polymer melt ($n_{sc}=34$), and a randomly cross-linked bottlebrush elastomer at 25°C. (b) Log-log plots of the plateau modulus ratio of bottlebrush and linear chain melts as a function of DP of poly(*n*-butyl acrylate) side chains (n_{sc}).

The work was supported by the National Science Foundation (DMR-1407645, and DMR-1436201).

**Синтез, технологические аспекты получения и применение
кремнийорганических соединений**

П.А. Стороженко

ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС

Рассмотрены различные способы получения кремнийорганических соединений: прямой синтез, магнийорганический синтез, метод ВТК, дигидрирование, гидросилилирование, хлорирование, реакция Вюрца, гидрирование, комплексообразование.

Проведено сравнение целесообразности и технологической обоснованности использования того или иного способа синтеза для различных классов кремнийорганических соединений, в том числе способов, позволяющих получать ранее неизвестные соединения.

Приводятся многочисленные примеры применения кремнийорганических соединений в различных высокотехнологичных отраслях промышленности и в агротехнике. Показано, что только использование кремнийорганических материалов и компонентов позволило решить проблемы, которые в течение длительного срока были неразрешимы при использовании традиционных органических и неорганических соединений и материалов.

**Цели и задачи развития химии силиконов в Российской Федерации
на современном этапе**

А. М. Музафаров^{1,2*}

¹Институт элементоорганических соединений РАН

²Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: aziz@ineos.ac.ru.ru

Современное состояние производства кремнийорганической продукции в РФ базируется более чем на 90 % на импортном сырье. Основные производственные мощности характеризуются высокой степенью износа, нуждаются в серьезной реконструкции и инновационном управлении. Существующее положение открывает широкие перспективы коренной перестройки всего производственного цикла с ориентиром на использование принципиально новых подходов, начиная со стадии производства основных мономеров и заканчивая расширением номенклатуры кремнийорганической продукции за счет создания высокоэффективных методов синтеза и модификации полимеров и олигомеров.

В докладе будут рассмотрены наиболее перспективные направления синтеза новых силоксановых и карбосилановых соединений, а также основные предпосылки расширения областей практического применения новых силиконовых продуктов, в том числе основанной на использовании возобновляемого сырья.

Приглашённые доклады

Синтез и газоразделительные свойства кремнийзамещенных политрициклононенов

*М.В. Бермешев,¹ П.П. Чапала,¹ Л.Э. Старанникова,¹ М.Л. Грингольц,¹ Н.П. Гаврилова,²
В.Г. Лахтин,³ В.П. Шантарович,⁴ Ю.П. Ямпольский,¹ Е.Ш. Финкельштейн¹*

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

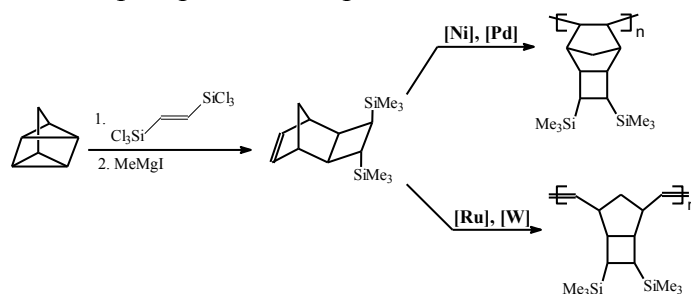
²Российский Химико-технологический Университет им. Д.И. Менделеева

³Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии им. М.В.Ломоносова

⁴Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН

*e-mail: bmv@ips.ac.ru

Создание новых газоразделительных материалов, обладающих комплексом необходимых физико-химических свойств, является актуальной задачей современной полимерной и мембранной науки. Среди этих свойств важными являются высокая и селективная газопроницаемость, хемо- и термостабильность, хорошие пленкообразующие и прочностные характеристики. Для направленного синтеза полимеров, обладающих указанным набором физико-химических характеристик, необходимо знание взаимосвязи между строением полимера и его газоразделительными свойствами. Для выявления такой корреляции привлекательными объектами являются полинорборнены и, в частности, политрициклононены. Мономеры для синтеза последних могут быть получены с помощью термоинициируемой реакции [2+2]-циклоприсоединения квадрициклана к соответствующим кремнийолефинам. Эта реакция, ввиду строгой стереоселективности и простоты экспериментального оформления, представляет большой интерес, как для кремнийорганической химии, так и для химии высокомолекулярных соединений. Благодаря удалённости Me_3Si -группы от двойной связи и повышенному напряжению углеводородного скелета, полученные трициклононены проявляют заметно более высокую активность в условиях аддитивной и метатезисной полимеризации, чем структурно подобные норборнены. Указанные особенности обеспечили синтез ряд структур Si -замещенных политрициклононенов, которые невозможно реализовать для полинорборненов, например, аддитивные полинорборнены с двумя и более Me_3Si -заместителями. Особенно важно, что именно такие полимеры обладают рекордной газопроницаемостью.



Систематическое изучение полимеризации серии Me_3C -, Me_3Si - и Me_3Ge -содержащих трициклононенов позволило установить ряд важных корреляций между газотранспортными свойствами и структурой полимера (строением основной цепи, природой заместителя, их числом и относительным расположением). На основании полученных данных была успешно синтезирована группа новых высокопроницаемых полимеров, находящихся на одном уровне по газопроницаемости с полиацетиленами.

Благодарности

Работа выполнена финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект №14-19-01362).

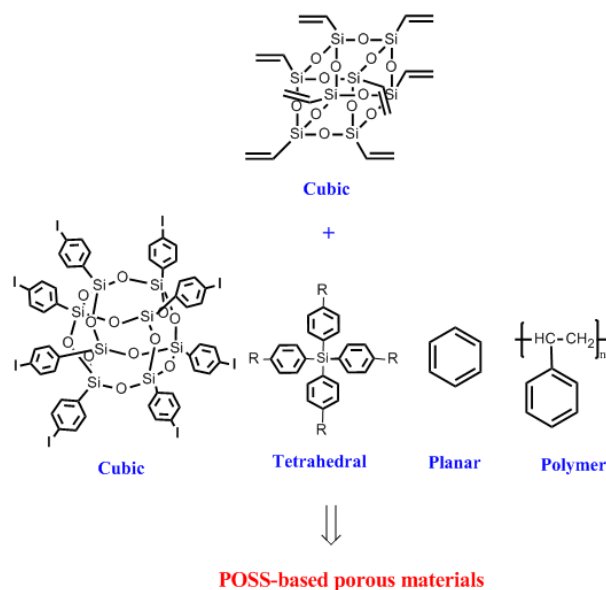
Hybrid Porous Materials Based on Octavinylsilsesquioxane

Hongzhi Liu*

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University,
Jinan, China, 250100.

*e-mail: liuhongzhi@sdu.edu.cn

Porous polymers have elicited considerable interest due to their extensive potential applications, such as gas storage and separation, heterogeneous catalysis and sensors. The “bottom-up” topology combination has proved to be an efficient strategy to construct porous materials. Rational selection of suitable rigid building blocks with different geometry will help to construct polymer networks with novel topology structures and properties. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) are hybrid molecules with three-dimensional nanometer-sized inorganic-organic hybrid structures and a general formula of $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ ($n = 6, 8, 10, 12$). Rigid cage make POSS become an ideal building block to construct novel inorganic-organic hybrid porous materials. Some hybrid porous materials based on POSS have been synthesized by the reaction of other building blocks with different geometries. Starting from cubic octavinylsilsesquioxane (OVS), we have successfully prepared some hybrid porous materials by the combination with planar molecules, tetrahedral molecules or polymer *via* the Friedel-Crafts reaction or Heck coupling reaction (Scheme).



References

1. D. Wang, L. Xue, L. Li, B. Deng, S. Feng, H. Liu and X. Zhao, *Macro. Rapid Commun.*, 2013, **34**, 861–866.
2. D. Wang, W. Yang, L. Li, X. Zhao, S. Feng and H. Liu, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 13549–13558.
3. D. Wang, W. Yang, S. Feng and H. Liu, *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 3634–3642.
4. Y. Wu, D. Wang, L. Li, W. Yang, S. Feng, H. Liu, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 2160–2167.
5. W. Yang, D. Wang, L. Li, and H. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 2976–2982.
6. D. Wang, L. Li, W. Yang, S. Feng, H. Liu, *RSC Advances*, 2014, **4**, 59877–59884.
7. Y. Wu, L. Li, W. Yang, S. Feng, H. Liu, *RSC Advances*, 2015, **5**, 12987 – 12993.

Новые O,O-, C,O- и C,N-хелатные комплексы кремния на основе 2-гидроксикислот и 2-ациламинопиридинов

Ю.И. Бауков^{1*}, А.Г. Шипов¹, С.Ю. Быликин^{1,2}, Н.А. Калашникова¹, А.А. Николин¹, Д.Е. Архипов³, Е.П. Крамарова¹, А.А. Корлюков³, Ю.Е. Анисина¹, В.В. Негребецкий¹

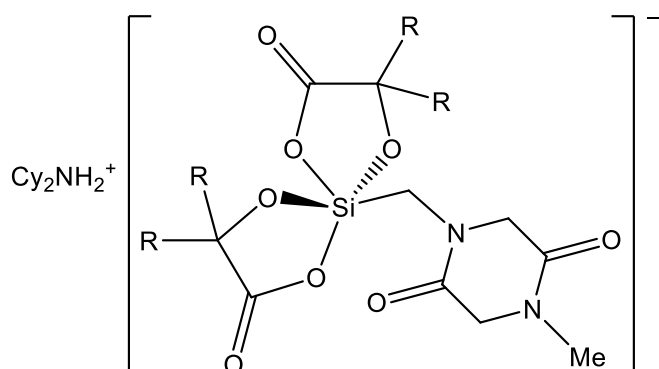
¹Российский Национальный Исследовательский Медицинский Университет

²Открытый университет, Волтон Холл (Великобритания)

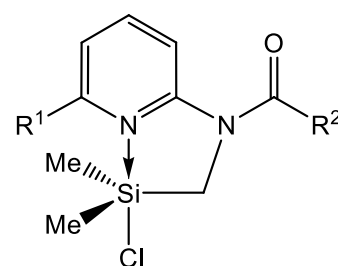
³Институт элементоорганических соединений РАН

*e-mail: baukov@rsmu.ru

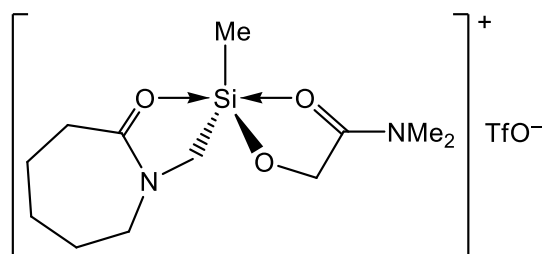
Особенности строения, повышенная в ряде случаев реакционная способность, стереохимическая нежесткость и широкий спектр биологической активности хелатных комплексов гиперкоординированного кремния продолжают привлекать внимание исследователей. К настоящему времени, однако, не все типы этих соединений изучены достаточно подробно. В настоящей работе приводятся сведения о новых типах комплексов пентакоординированного кремния: анионных бисхелатах с дианионными O,O-хелатными лигандами на основе 2-гидроксикислот и с фрагментом 4-метил-2,5-пиперазиндиона и противоионом дициклогексиламмония (Cu – циклогексил) (**1**), нейтральных моно-C,N-хелатах с фрагментом 2-ациламинопиридинов (**2**), а также катионного смешанного трифлатного бисхелата с лактамометильным C,O-координирующим лигандом и O,O-координирующим лигандом на основе N,N-диметиламида гликолевой кислоты (**3**).



1, R = Me, Ph



2, R¹ = H, Me; R² = Me, CF₃



3

Пентакоординация центрального атома в **1–3** подтверждена методом РСА, в том числе и для анионных хелатов **1**, в случае которых координация между атомами Si и O2 фрагмента 4-метил-2,5-пиперазиндиона отсутствует.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-03-01084 и № 14-03-00955) в рамках деятельности Научно-образовательного центра РНИМУ.

Возможности современной микро-спектроскопии КР при исследовании кремнийорганических соединений

С.С. Букалов

Научно-технический центр по спектроскопии КР РАН,
Институт элементоорганических соединений РАН им.А.Н. Несмеянова
*e-mail: buklei@ineos.ac.ru

Лазерная спектроскопия КР с использованием микроскопов, CCD детекторов и различных возбуждающих линий является на сегодня незаменимым методом при исследовании продуктов реакций, полимеров и композитов, а также для контроля технологических процессов. Метод позволяет проводить КР микрокартографирование образцов с пространственным разрешением 1-3 мкм, выявлять гетерогенность образца на микроуровне, обнаруживать и идентифицировать микровключения, контролировать протекание фазовых переходов в полимерах. Использование конфокальной оптики при регистрации спектров КР позволяет проникать внутрь объекта исследования, в частности, исследовать пленочные покрытия..

Будут продемонстрированы соответствующие примеры из области кремнийорганических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00993).

Динамическая стереохимия гипервалентных соединений кремния, германия и олова: от истории к современности

*В.В. Негребецкий**, Е.П. Крамарова, А.Г. Шипов, А.А. Николин, С.В. Воробьев,

Ю.Е. Анисина, Ю.И. Бауков

Российский Национальный Исследовательский Медицинский Университет

*e-mail: negrebetsky1@rsmu.ru

Спектроскопия ЯМР — метод исследования химических соединений, использующий явление ядерного магнитного резонанса. Наиболее информативной в изучении особенностей строения и стереохимической нежесткости соединений пента- и гексакоординированных кремния, германия и олова (**TBP**, **Oh**, M = Si, Ge, Sn) является спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si , ^{119}Sn .



В отличие от большинства других физико-химических методов спектроскопия ЯМР дает информацию не только о молекулярном строении, но и позволяет изучать различные внутри- и межмолекулярные процессы, протекающие в координационном узле таких соединений, определяя их количественные параметры, такие как: константы скорости химических превращений, активационные параметры и др.

В докладе рассматриваются также получившие в последние годы широкое применение при изучении стереодинамических превращений импульсные методики 2D спектроскопии ЯМР. Приводятся и обсуждаются на основе данных РСА и квантовохимических расчетов также результаты, полученные методом твердотельной (CP/MAS) спектроскопии ЯМР.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-03-01084 и № 14-03-00955) в рамках деятельности Научно-образовательного центра РНИМУ.

Керамообразующие элементоорганические поли(олиго)меры – для создания компонентов модифицированных карбидокремниевых керамокомпозитов

*Г.И. Щербакова**, П.А. Стороженко, Д.В. Сидоров, Д.В. Жигалов, М.Х. Блохина,
Т.Л. Анухтина

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

*e-mail: galinanica@rambler.ru

ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» - одно из ведущих предприятий России по разработке новых методов синтеза керамообразующих элементоорганических олигомеров (полимеров), которые представляют собой новый класс непревзойденных прекурсоров для получения высококачественной перспективной керамики. Они позволяют применить принципиально иную полимерную технологию получения керамики пиролизом керамообразующих элементоорганических поли(олиго)меров.

Керамообразующие элементоорганические поли(олиго)меры необходимы для получения компонентов высокопрочной высокотемпературной и окислительностойкой наноструктурной керамики в виде керамических волокон, матриц, комплексных защитных и барьерных покрытий, порошков^{1,2}.

Элементоорганические керамообразующие поли(олиго)меры – это в первую очередь кремнийорганические полимеры (олигомеры) - поли(олиго)карбосиланы и модифицированные тугоплавкими металлами (цирконий, гафний, тантал) олигокарбосиланы³, при пиролизе которых образуется кремнийкарбидная керамика, а также алюминийорганические олигомеры - органоалюмоксаны, в результате пиролиза которых, образуется высокочистый керамический материал корундового состава.

В ГНИИХТЭОС детально изучены синтез, физико-химические свойства и перспективные области использования органоалюмоксанов (хелатированных алкоксиалюмоксановых олигомеров)⁴.

Установлено, что керамообразующие органоалюмоксаны легко взаимодействуют с алкоксидами и ацетилацетонатами металлов и могут включать в свою структуру широкий набор элементов и металлов в различных сочетаниях и соотношениях с гомогенным распределением в матрице олигомера на молекулярном уровне.

На основе органоалюмоксанов были синтезированы органоалюмоксансилоксаны⁵, органоиттрийоксаналюмоксаны⁶, органоиттрийоксаналюмоксаны, содержащие тугоплавкие металлы (цирконий, гафний, хром), а также органоиттрийоксаналюмоксансилоксаны⁷. Металлоорганический синтез обеспечивает высокую чистоту исходных олигомеров. Это дает возможность получать высокочистые оксидные системы заданного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12014 офи_м).

¹ Щербакова Г.И., Стороженко П.А. и др. *Нанотехника*. 2013, 3(35), 15-23.

² Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I. *Mendeleev Commun.* 2014, **24**, 133-137.

³ Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A. et al. *J. Chem. Chem. Eng.* 2014, **8**, 232-242.

⁴ Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I., et al. *Inorganic Materials*. 2007, **43**(3), 320-328.

⁵ Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I. *Inorganic Materials*. 2011, **47**(2), 167–171.

⁶ Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A. et al. *Inorganic Materials*, 2012, **48**(10), 1058–1063.

⁷ Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A. et al. *Inorganic Materials*, 2014, **50**(3), 306–313.

**Алгоритмы синтеза полиорганосилоксанов.
К 60-летию эмульсионной схемы гидролиза органохлорсиланов
К.А. Андрианова и Н.Н. Соколова**

П.В. Иванов

Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова
*e-mail: ivanov-p-v@yandex.ru

Для решения проблемы нежелательного циклообразования в синтезе линейных полиорганосилоксанов К.А. Андриановым и Н.Н. Соколовым была рассмотрена эмульсионная схема гидролиза и поликонденсации на границе раздела фаз вода-органохлорсилан¹. Развитием эмульсионной схемы стали исследования сотрудников кафедры ХТЭОС МИТХТ и в настоящем сообщении приводится современная теория² гидролитической поликонденсации (ГПК) кремнийорганических мономеров R_nSiX_{4-n} ($X=Hal, OR', OCOR'$), представляемая здесь тремя группами алгоритмов: 1- алгоритм макрокинетики процесса, 2- алгоритм химической сборки макромолекул и 3- алгоритмы разработки технологий синтеза полиорганосилоксанов (ПОС) различного строения.

1. Из-за взаимной ограниченной растворимости воды в мономере (до 10^{-3} мол.д.) и мономера в воде (до 10^{-6} мол.д., расчет методом UNIFAC и NRTL) ГПК R_nSiX_{4-n} является гетерофазным процессом (даже при применении общего растворителя), в котором соотношение воды и мономера определяется фазовым квазиравновесием реакционной системы, интенсивностью и порядком смешения компонентов системы.

1.1. Основной зоной образования ПОС является граница раздела фаз в условиях диффузионного режима или объем органической фазы (в меньшей степени водной) в условиях кинетического режима; граница между макрокинетическими режимами зависит от концентрации компонентов системы и интенсивности их массопереноса: в частности в присутствии общего растворителя переход из диффузионного в кинетический режим осуществляется при скорости потока реакционной массы $V \geq 1$ м/с (для хлор- и ацетоксисиланов) и $V \geq 0.1$ м/с (для алкоксисиланов).

1.2 По мере развития гидролиза R_nSiX_{4-n} за счет образования гидроксилпроизводных кремния $R_nSiX_{4-n-m}(OH)_m$, а также выделения низших спиртов и карбоновых кислот область гомогенных составов и концентрация воды в органических фазах существенно увеличивается. Выделение HCl меняет фазовое квазиравновесие системы сложным образом.

2. Гетерофазность процесса ГПК обуславливает недостаток воды в зоне реакции. Поэтому сомономерами для поликонденсации являются интермедиаты частичного гидролиза исходного мономера - $R_nSiX_{4-n-m}(OH)_m$, гетерофункциональная сополиконденсация (ГТФК) которых и приводит к образованию полиорганосилоксанов³.

2.1. Химическая сборка ПОС за счет ГТФК характеризуется значительной долей позвенного формирования цепи в отличие от блочной сборки олигомеров путем гомоконденсации (ГМФК) силанолов. Дифференциация путей образования олигосилоксанов осуществляют по экспериментальным зависимостям – конверсия R_nSiX_{4-n} (X_M)-конверсия X-групп (X_f)³. Получены уравнения, оценивающие соотношение ГМФК/ ГТФК.

3. Разработаны принципы управления составом продуктом ГПК² и макрокинетический алгоритм⁴ (М-алгоритм) разработки технологий производства силанолов, линейных, циклических, спироциклических и разветвленных ПОС.

1. К.А.Андрианов, Н.Н. Соколов, ДАН СССР, 1955 г., т. 101, № 1, с.81-84.

2. П.В. Иванов и др., ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1998, т. XLII, № 6, с. 87 - 94.

3. П.В. Иванов, Д.Н. Голубых и др., Известия РАН, 2001, № 11, с. 1909-1919.

4. П.В. Иванов, Н.Г. Мажорова, XIV н/т конференция «Наукоемкие химические технологии-2012», г. Тула, с. 73, 2012 г.

Специфические взаимодействия и особенности реологических свойств силоксанов*В.Г.Васильев*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
e-mail: viktor@ineos.ru

Механические и реологические свойства, силоксанов в значительной степени определяются слабым межмолекулярным взаимодействием и высокой гибкостью полимерной силоксановой цепи. В этой связи особое значение приобретает изучение влияния специфических взаимодействий в полиорганосилоксанах на процессы структурообразования в них, проявляющихся в особенностях их физико-химических и физических, в частности реологических свойств. К усилению межмолекулярного взаимодействия способно также приводить введение в боковое обрамление полимерной цепи функциональных полярных групп. По аналогии с карбоцепными карбоксилатными каучуками этот подход был осуществлен путем синтеза молекул ПДМС, содержащих небольшое количество карбоксильных групп, которые обеспечили точечное специфическое межмолекулярное взаимодействие, но не изменили нативные свойства силоксановой цепи в целом. В результате был создан особый тип силоксановых полимеров, которые характеризуются уникальными реологическими свойствами при повышенных температурах, открывающих принципиально новые возможности практического использования материалов на основе ПДМС.

Взаимодействие карбоксилсодержащего полимера с солями или гидроокисями металлов способно приводить к классу полимерных материалов с более сложным уровнем структурной организации – к иономерам. В этих полимерах в результате электростатического взаимодействия ионных пар образуются узлы пространственной сетки, которые представляют собой мультиплеты, объединяющие несколько подобных ионных пар. Помимо чисто электростатических взаимодействий, в зависимости от природы металла, в формировании пространственной сетчатой структуры могут участвовать солевые и координационные связи. Изучен процесс образования обратимой физической сетки в карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанах и иономерам на их основе. В зависимости от температуры, типа противоионов и их количества, величины напряжения и условий деформирования силоксановые иономеры могут проявлять реологические свойства типичные для ньютоновских, пластичных, псевдопластичных, дилатантных жидкостей, а также для обратимых или необратимых пространственно сшитых полимеров.

Перспективным способом усиления межмолекулярного взаимодействия в ПДМС является введение в макромолекулу длинноцепных углеводородных заместителей, содержащих полярные фрагменты. Изучены реологические свойства ПДМС содержащих у атомов кремния длинноцепные углеводородные заместители, включающие фрагменты со сложноэфирной и амидной группировками. На основании измерения температурной зависимости вязкости были рассчитаны энергии активации вязкого течения (E_a) модифицированных полимеров. Величина E_a , характеризующая силу межмолекулярного взаимодействия, зависит от типа модифицирующих звеньев, и возрастает с увеличением их содержания.

При небольшом содержании модифицированных звеньев полимеры являются вязкими жидкостями, при увеличении количества таких звеньев полимеры проявляют свойства эластомеров.

Полиорганосилоксан-полиоксиалкиленовые гребнеобразные сополимеры. Синтез и свойства.

В.М.Копылов, А.В.Петроградский, И.Ю.Маркузе, А.Е.Травкин, Е.Ю.Грешилова.

ООО «ПЕНТА-91» Россия, 109316, г. Москва, а/я 73,

*e-mail: vmkopylov@rambler.ru

В настоящее время гребнеобразные полисилоксан-полиоксиалкиленовые сополимеры (ПСПЭ) нашли очень широкое применение в качестве поверхностно-активных добавок в составе косметических и фармацевтических композиций, высокоэффективных смачивателей или растекателей в текстильной промышленности, производстве лакокрасочных материалов, компонентов разделительных смазок, пеногасителей, деэмульгаторов и деаэраторов, соэмульгаторов в производстве органических и кремнийорганических водных эмульсий. Исключительно важную роль они играют при получении пенополиуретанов в качестве пеностабилизаторов.

В связи с высокой эффективностью практического применения ПСПЭ, был проведен синтез большой группы соединений с метильными, октильными, октафторпентилоксихпропильными, фенильными, трифторпропильными заместителями у атома кремния и исследование их поверхностно-активных, смачивающих и эмульгирующих свойств в зависимости от состава и строения полиорганосилоксанового и полиоксиалкиленового блоков.

Исследование зависимости поверхностного натяжения (σ) ПСПЭ и их водных растворов от состава и строения показало, что определяющее влияние на его величину для гребнеобразных соединений оказывает полиорганосилоксановый блок, а на диблочные соединения, полиоксиалкиленовый блок.

Определены значения краевых углов смачивания (Θ), а также коэффициент растекания по Гаркинсу (F) для ПСПЭ и их водных растворов на поверхности стали, стекла, поликарбоната. Показано, что подобно полидиметилсилоксанам они имеют низкие значения энергии растекаемости и высокие смачивающие свойства на поверхности данных материалов. Смачивающие свойства возрастают с уменьшением размеров полиоксиалкиленового блока и увеличением размеров силоксанового блока. Некоторые ПСПЭ проявляют свойства суперрастекателей.

Проведена оценка способности ПСПЭ к самоэмульгированию и выступать в качестве эмульгаторов. С использованием метода РИТ разработан метод получения стабильных субмикронных эмульсий ПМС с использованием ПСПЭ в качестве эмульгаторов.

Синтез, структура и химические свойства «тяжелых» аналогов карбенов

С.С. Карлов^{1*}, К.В. Зайцев¹, Б.Н. Манкаев¹, Е.А. Кучук¹, В.С. Черепяхин¹, А.В. Чураков², Г.С. Зайцева¹

¹Московский государственный университет, химический факультет

²Институт общей и неорганической химии РАН

*e-mail: sergej@org.chem.msu.ru

Низковалентные производные элементов 4А группы ($M(II) = Si, Ge, Sn, Pb$) привлекают значительное внимание как «тяжелые» аналоги карбенов.¹ Центральный атом в этих производных является высоко реакционноспособным, поэтому такие соединения могут применяться в синтезе более сложных веществ и интермедиатов, выступать в качестве лигандов в комплексах переходных металлов.² Стабилизации $M(II)$ достигается кинетическими (введение стерически объемных заместителей) или термодинамическими (введение дополнительных доноров) методами.

В докладе представлены результаты, недавно полученные в нашей научной группе, по синтезу и исследованию структуры и свойств гермиленов, станниленов и плюмбиленов на основе новых полидентатных лигандов, а также синтетические подходы к родственным соединениям кремния (Рис. 1).

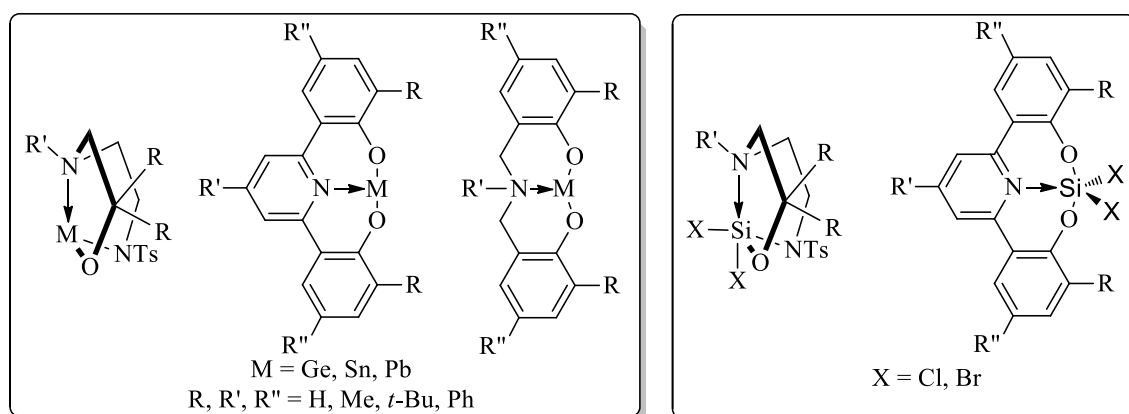


Рис. 1. Общий вид структур исследованных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 14-13-01456).

¹ Lee V. Y., Sekiguchi A., *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*, Wiley, 2010.

² а) Huang M., Kireenko M.M., Zaitsev K.V., Oprunenko Y.F., Churakov A.V., Howard J.A.K., Zabalov M.V., Lermontova E.Kh., Sundermeyer J., Linder T., Karlov S.S., Zaitseva G.S., *J. Organomet. Chem.*, 2012, **706–707**, 66-83; б) Huang M., Kireenko M.M., Zaitsev K.V., Oprunenko Y.F., Churakov A.V., Howard J.A.K., Lermontova E.Kh., Sorokin D., Linder T., Sundermeyer J., Karlov S.S., Zaitseva G.S. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 3712-3724; в) Kireenko M.M., Zaitsev K.V., Oprunenko Y.F., Churakov A.V., Tafeenko V.A., Karlov S.S., Zaitseva G.S. *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 7901-7912; г) Huang M., Kireenko M.M., Djedakov P.B., Zaitsev K.V., Oprunenko Y.F., Churakov A.V., Tyurin D.A., Karlov S.S., Zaitseva G.S. *J. Organomet. Chem.*, 2013, **735**, 15-25.

Синтез, реологические и термические и свойства полидиметилсилоксанов, модифицированных длинноцепными углеводородными заместителями, содержащими полярные фрагменты

Д.И. Шрагин^{1,2*}, Т.А. Пряхина², В.Г. Васильев², М.И. Бузин², Ю.Н. Кононевич², А.М. Музафаров²

¹ Институт синтетических полимерных материалов РАН

² Институт элементоорганических соединений РАН

*e-mail: dshragin@mail.ru

Модификация свойств ПДМС за счет введения различных заместителей у атома кремния является одним из основных направлений оптимизации свойств таких материалов. Одним из подходов, приводящих к увеличению ММВ соседних полимерных цепей является введение в состав полимера групп, проявляющих диполь-дипольные взаимодействия и образующих водородные связи, в частности, полярных амидных, уретановых, мочевиновых и др.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию реологического и термического поведения силоксановых полимеров, содержащих у атомов кремния длинноцепные углеводородные заместители, включающие фрагменты со сложноэфирной и амидной группировками, с целью оценки влияния их природы и содержания на уровень межмолекулярного взаимодействия модифицированных полисилоксанов

По реакции гидросилилирования и посредством полимераналогичных превращений синтезирован ряд полидиметилсилоксанов, модифицированных длинноцепными углеводородными заместителями, содержащими терминальные сложноэфирные или амидные группы. Сополимеры охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР ¹H, ГПХ, ДСК и ДМА.

Показано, что введение в молекулу ПДМС длинноцепных углеводородных заместителей, содержащих полярные фрагменты, является эффективным подходом к увеличению ММВ, которое проявляется в соответствующем изменении реологических характеристик и T_{ст} модифицированных полимеров. При замене всего лишь 5 % мол. метильных групп на амидсодержащие заместители в модифицированном ПДМС он начинает проявлять свойства эластомера.

Показано, что введение более 2 % мол. модифицирующих звеньев полностью подавляет кристаллизацию ПДМС цепей, но при этом наблюдается кристаллизация длинноцепных заместителей у атомов кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-00651а).

Дизайн новых кремнийорганических люминофоров для органической фотоники

С.А.Пономаренко^{1,2}, О.В.Борицев¹, М.С.Скоротецкий¹, Ю.Н.Лупоносов, Н.М.Сурин¹

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН

² Московский государственный университет, Химический факультет

*e-mail: ponomarenko@ispm.ru

Органические люминофоры находят широкое применение в различных устройствах фотоники, таких как лазеры с перестраиваемой длиной волны, жидкие и пластмассовые сцинтилляторы. В последнее время идет активное изучение возможностей создания на их основе органических светоизлучающих устройств. Получение кремнийорганических производных органических люминофоров позволяет придать им новые свойства – повышенную растворимость и термостабильность,¹ способность к росту монокристаллических пленок с молекулярно-гладкой поверхностью (Рис. 1, структура 1),² улучшить их спектрально-люминесцентные характеристики.^{3,4}

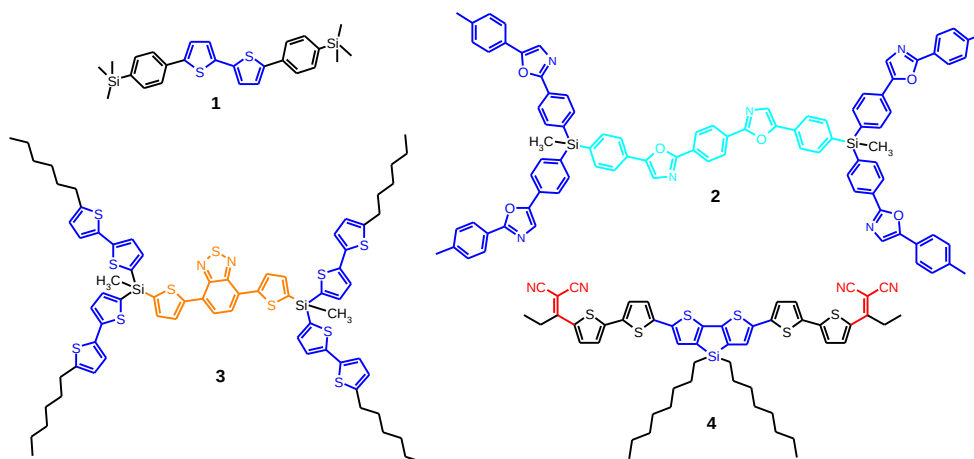


Рис. 1. Примеры новых кремнийорганических люминофоров и полупроводников.

Показано, что присоединение нескольких люминофоров к атому кремния может приводить к повышению квантового выхода люминесценции,³ а также к получению разветвленных и дендритных кремнийорганических люминофоров, обладающих эффектом «молекулярной антенны».⁴ Такие молекулы (например, 2 и 3), обладающие как высоким квантовым выходом люминесценции, так и эффективным внутримолекулярным переносом энергии были названы «кремнийорганические наноструктурированные люминофоры» (КНЛ) благодаря схожести их свойств с неорганическими люминесцентными наноструктурами – квантовыми точками.^{5,6} КНЛ имеют большие перспективы применения в жидких и пластмассовых сцинтилляторах и спектросместителях, использующихся в физике высоких энергий. Введение атомов кремния в структуру узкозонных органических полупроводников (4) позволяет получать на их основе высокоэффективные органические фотовольтаические ячейки.⁷

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (13-03-01315 и 13-03-12451).

1. S.A. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, *Adv. Polym. Sci.* 2011, **235**, 33-110.
2. V.A. Postnikov, Y.I. Odarchenko, A.V. Iovlev et al., *Cryst. Growth Des.* 2014, **414**, 1726–1737
3. E.A. Shumilkina, O.V. Borschev, S.A. Ponomarenko, et al., *Mendeleev Commun.* 2007, **17**, 34-36.
4. Y.N. Luponosov, S.A. Ponomarenko, N.M. Surin, A.M. Muzafarov, *Organic Lett.* 2008, **10**(13), 2753-2756.
5. S.A. Ponomarenko, N.M. Surin, O.V. Borshchev et al., *Sci. Rep.* 2014, **4**, 6549.
6. M.S. Skorotetsky, O.V. Borshchev, N.M. Surin et al., *Silicon*, 2015, **7**, 191-200.
7. Y.N. Luponosov, J. Min, T. Ameri, C.J. Brabec, S.A. Ponomarenko, *Organic Electronics*, 2014, **15**(12), 3800.

**Новые подходы к синтезу стереорегулярных циклолинейных
полиорганосилсесквиоксанов**

*Петрова И.М.¹, Буряк А.К.², Иконников Н.С.¹, Долгушин Ф.М.¹, Перегудов А.С.¹,
Стрелкова Т.В.¹, Макарова Н.Н.^{1*}*

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН

*e-mail: nmakar@ineos.ac.ru

Циклолинейный полифенилсилсесквиоксан (ПФССО), имеющий стереорегулярную структуру двухтяжевой цепи с *цис*-синдиотактической конформацией синтезирован пятьдесят лет назад реакцией анионной полимеризации предполимера продукта гидролитической поликонденсации фенилтрихлорсилана ¹. Другие полиорганосилсесквиоксаны являлись предметом интенсивных исследований в связи с их ценными свойствами. В последнее время внимание исследователей направлено на поиск методов получения полиорганосилсесквиоксанов (ПОССО) с разной конформацией звена циклолинейных полимеров, используя в качестве исходных соединений 1,3-тетрагидрокси-1,3-дифенилдисилоксан, все *цис*-тетрагидрокси(тетрафенил)циклотетрасилоксан, *цис-транс-цис*-тетрагидрокси(тетраметил)циклотетрасилоксан, *цис*-тетрагидрокси(тетра-изопропил)-циклотетрасилоксан.

Цель работы исследование реакции гомоконденсации четырех изомеров тетрагидрокси(тетрафенил)циклотетрасилоксана (**1 - 4**) и одного изомера тетрагидрокси(тетра-м-хлорфенил)циклотетрасилоксана ($R_f=0.60$) (**5**) в растворе в неравновесных и “псевдоравновесных” условиях в отсутствии соединений с активной поверхностью разной архитектуры или при введении последних на образование циклолинейных ПФССО с разной конформацией и конфигурацией структурой звена цепи. Для установления состава и структуры продуктов реакции поликонденсации использовали АРСИ и MALDI-TOF масспектрометрию, ²⁹Si ЯМР, ИК спектроскопию, порошковой рентгеновской дифракцию, ГПХ. В продуктах реакции поликонденсации в растворе в отсутствии соединений со слоистой структурой образуются дефектные клеткоподобные гомологи с ММ до 2000; изомер все *транс*-тетрагидрокси(тетрафенил)циклотетрасилоксан не вступает в реакцию. При гомоконденсации соединений **1 - 5** в растворе в присутствии слоистого силиката Na⁺-ММТ (монтмориллонит), угля при температуре 110-200°C образуются циклолинейные ПОССО не только с разной конформацией звена, но и структурой полимерной цепи колончатого типа ^{2,3}. Реакцией сополиконденсации двух изомеров в разных соотношениях все *цис*- и *цис-транс-цис*-тетрагидрокси(тетрафенил)циклотетрасилоксанов синтезированы ПФССО, в ²⁹Si ЯМР спектрах в области -78 ÷ -80 м.д., характерной для PhSiO_{1.5} групп присутствуют два сигнала с разной интенсивностью, отвечающие за конформацию исходных соединений с шириной сигнала $\Delta\delta_{1/2}=1.5 - 2.0$ м.д.⁴.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00541).

1. Brown J.F., J.Polym.Sci, part C, 1963, **1**, p.83.
2. Петрова И.М., Буряк А.К., Долгушин Ф.М., Перегудов А.С., Клеменкова З.С., Макарова Н.Н., *Изв.РАН, сер.хим.*, 2014, **№10**, с.2395-2998.
3. Petrova I.M., Buryak A.K., Peregudov A.S., Strelkova T.V., Kononova E.G., Bushmarinov I.S., Makarova N.N., *Mendeleev Commun.*, 2015, **25**, p.225-231.
4. Makarova N.N., Peregudov A.S., Klemenkova Z. S., Petrova I.M., *Mendeleev Commun.*, 2015, **25**, p. .

Структурная и химическая модификация полимеров кремний- и германийсодержащих 1,2-дизамещенных ацетиленов

В.С. Хотимский, С.М. Матсон, Е. Г. Литвинова, А. А. Коссов*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

*e-mail: hotimsky@ips.ac.ru

Разделение многокомпонентных смесей, содержащих компоненты различной химической природы, составляет современную задачу мембранного разделения. Такими многокомпонентными смесями являются природный и попутный газы, многочисленные потоки нефтепереработки и нефтехимии, жидкие органические и водноорганические смеси различных каталитических и ферментационных процессов. Разработка полимерных материалов для газо- и паро- разделительных мембран, а так же мембран для нанофильтрации, применяемых в процессах разделения многокомпонентных смесей, является актуальной развивающейся тематикой. Особое место в таких разработках занимают стеклообразные полимеры кремний- и германийсодержащих 1,2-дизамещенных ацетиленов, в частности, поли(1-триметилсилил(гермил)-1-пропины). Эти полимеры обладают уникальными пермеационными свойствами - наивысшими среди известных полимеров газо- и паро- проницаемостями, способностью к молекулярной фильтрации при разделении жидких сред, преимущественной проницаемостью больших молекул при их выделении из смесей с постоянными газами. Высокие, не характерные для стеклообразных полимеров механические свойства, в частности, удлинение при разрыве, позволяют получать на их основе ультратонкие разделительные слои при создании мембран различной конфигурации (плоские и половолоконные). Успешное практическое использование полимеров 1,2-дизамещенных ацетиленов в мембранных процессах разделения многокомпонентных смесей, в ряде случаев, сдерживается их недостаточной селективностью выделения целевых компонентов, а также недостаточной устойчивостью к органическим соединениям различных классов, содержащихся в реальных промышленных смесях. В работе приведены результаты исследований, направленных на получение на основе дизамещенных ацетиленов мембранных материалов, сочетающих высокие транспортные параметры, хорошие механические свойства и устойчивость к различным органическим компонентам. Для регулирования свойств полимеров, работы велись по следующим направлениям:

- контроль геометрической структуры полимера путем выбора определенных условий синтеза полимера;
- статистическая и блок-сополимеризация 1,2-дизамещенных ацетиленов различного строения;
- введение функциональных групп в состав полимера по реакциям полимераналогичных превращений.

Проведенные исследования позволяют определять пути создания новых мембранных материалов со свойствами, отвечающими требованиям разделения конкретных технологических смесей.

Новые катализаторы гидросилилирования полисилоксанов

Р.М. Исламова^{1*}, Г.В. Григорян², В.Ю. Кукушкин¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

²ФГУП Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева

*e-mail: r.islamova@spbu.ru

Гидросилилирование олефинов является ключевой реакцией в получении промышленно важных кремнийорганических соединений. Особое практическое значение имеет каталитическое гидросилилирование для сшивания силоксановых каучуков и получения на их основе компаундов/вулканизатов с рядом полезных свойств. К этим свойствам, в частности, относится устойчивость к действию высоких и низких температур, хорошие электроизоляционные характеристики, стойкость к облучению, воздействию озона, масло- и бензостойкость при термических нагрузках, высокая химическая и биологическая инертность, долговечность и экологическая безопасность. Спрос на силоксановые компаунды в последние годы существенно возрос.

Проблема выбора катализатора до сих пор является одной из важнейших в процессах вулканизации кремнегидридных систем. Наиболее широкое применение в качестве катализаторов для вулканизации ненасыщенных силоксановых каучуков по реакции гидросилилирования находят соединения переходных металлов, особое место среди которых занимают комплексы платины. Несмотря на то, что со времени открытия катализатора Спайера, представляющего собой гексагидрат платинахлористоводородной кислоты, и Карстедта – винилсилоксановый комплекс платины(0), круг новых катализаторов значительно расширился (преимущественно для гидросилилирования низкомолекулярных олефинов), именно катализаторы Спайера и Карстедта до сих пор наиболее часто используются в промышленности.

При использовании катализатора Спайера активное взаимодействие кремнегидрида с силоксановым каучуком протекает уже при смешении компонентов и сопровождается преждевременной вулканизацией. Наиболее востребованный катализатор Карстедта даже требует использования ингибитора в связи со своей гиперактивностью, которая приводит к неселективности действия и в ряде случаев ухудшению свойств получаемых продуктов. В связи с перечисленными недостатками промышленных катализаторов остро стоит вопрос молекулярного дизайна и синтеза более доступных и одновременно эффективных катализаторов направленного действия и создание на их основе новых композиций с полезными свойствами.

В докладе будут представлены результаты исследования вулканизации за счёт реакции гидросилилирования между винилсодержащими полисилоксанами и гидридсодержащими олигомерами в присутствии новых катализаторов на основе платины(II). Изученные нами процессы обеспечивают не только эффективное контролируемое протекание процесса сшивки, но и позволяют получать вулканизаты с улучшенными физико-химическими и механическими характеристиками. Среди последних необходимо отметить более высокое сопротивление разрыву, повышенную термостойкость, высокую устойчивость при хранении и др. Будет проанализировано влияние структуры, геометрической изомерии, лигандного окружения, а также природы металлоцентра на процесс сшивки и свойства получаемых силоксановых вулканизатов. В докладе будут также обсуждаться возможные области применения полученных силоксановых продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00260-а) и ФЦП (соглашение № 14.576.21.0028).

Синтез, молекулярная и стереоэлектронная структура фенилгидросилокана – источника силатранилиевых катионов

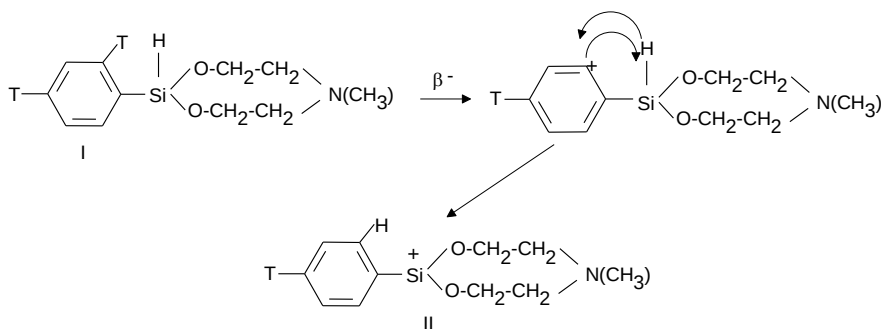
Т.А. Кочина

Институт химии силикатов РАН

e-mail: t-kochina@mail.ru

Возможность существования катионов с атрановой структурой была впервые предсказана квантово-химическим методом [1] на примере силатранилиевого катиона. Согласно расчетам силатранилиевый катион устойчив и может рассматриваться как важнейший интермедиат реакций силатранов. Правда, еще раньше была высказана гипотеза о рассмотрении структуры металлатранов как суперпозиции двух мезомерных форм – одна из них ионная, состоящая из металлатранилиевого катиона с ковалентной связью N-M и аниона X^- , а вторая характеризуется отсутствием трансаннулярной связи $N \rightarrow M$ (трехкоординированный атом азота и тетракоординированный атом M) [2]. Позднее с использованием теории функционала плотности (B3LYP/6-311+G**) было изучено стереоэлектронное строение ряда металлатранилиевых катионов $N(CH_2CH_2O)_3M^+$ (M= Si, Ge, Sn, Pb) – потенциальных интермедиатов реакций металлатранов [3]. Атранилиевые катионы, предсказанные теоретически и зарегистрированные в газовой фазе методом масс-спектрометрии в конденсированной фазе до сих пор зарегистрированы не были.

В наших исследованиях для генерирования катионов элементов 14 группы мы используем разработанный нами ядерно-химический метод, основанный на процессах β^- -распада трития в составе соответствующего меченного тритием соединения. В качестве источника катионов с атрановой структурой нами был выбран 2-(2,4-дитритийфенил)-2-гидро-1,3-окса-6-аза-2-силациклооктан - фенилгидросилокан. Ранее нами было показано, что β^- -распад трития в *орто*-положении бензольного кольца в фенилсилане приводит в результате гидридного сдвига к возникновению фенилсилиевого иона [4]. Этот эффект мы использовали для генерирования силилиевых катионов с атрановой структурой.



Фенилгидросилокан $PhHSi(OCH_2CH_2)_2NMe$ и его меченый аналог (I) получали взаимодействием фенилсилана $PhSiH_3$ ($C_6H_5SiH_3$) с $MeN(CH_2CH_2OH)_3$. Стереoeлектронная и кристаллическая структура фенилгидросилокана была изучена нами методами рентгеновской дифракции, ЯМР и ИК спектроскопии.

¹ Lee S., C.Bae C., Do Y., Lee Y.S. *Bull.Korean Chem.Sos.* 2002, **23** (5), 215.

² Belyakov S., Ignatovich L., Lukevics E. *J. Organomet. Chem.* 1999, **577**, 205.

³ Karlov S.S., Turin D.A., Zabalov M.V., Churakov A.V., Zaitseva G.S. *J. Mol. Struct. TEOCHEM.* 2005, **724**, 31.

⁴ Shishigin E.A., Kochina T.A., Avrorin V.V., Ignatyev I.S. *Russ. J. Gen. Chem.* 2005, **75**, 1395.

Кремнийорганические производные тиакаликс[4]арена: синтез и применение

*И.И. Стойков**, Л.С. Якимова, В.В. Горбачук

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М.

Бутлерова

*e-mail: ivan.stoikov@mail.ru

Для создания синтетических рецепторов широко используются различные макроциклические «строительные» платформы: краун-эфиры, циклодекстрины, каликсарены. В настоящее время интенсивно развивается химия тиакаликсаренов – аналогов классических каликсаренов. Замена в структуре *n-трет*-бутилкаликс[4]арена метиленовых мостиков на сульфидные привела к увеличению конформационной подвижности макроциклического кольца, что позволяет получать стереоизомеры (*конус*, *частичный конус*, *1,3-альтернат*) тетразамещенных по нижнему ободу *n-трет*-бутилтиакаликс[4]аренов с высокими выходами.

Уникальность тиакаликс[4]аренов заключается в доступности исходных макроциклов одностадийным синтезом; в существовании нескольких конфигураций, способных фиксировать требуемую пространственную ориентацию центров связывания; а также в возможности реализации аллостерического эффекта при связывании «гостей».

Объединение свойств наноразмерных коллоидных частиц диоксида кремния и комплексообразующей способности тиакаликсаренов является перспективным при создании гибридных органо-неорганических частиц, что может привести в дальнейшем к созданию новых материалов на основе самоорганизующихся систем, обладающих специфическими функциями.

Предложена и реализована методология синтеза функционализированных коллоидных наночастиц диоксида кремния с применением двух подходов: поверхностной модификации с использованием пошагового или блочного синтеза и поликонденсации кремнийорганических ациклических и макроциклических производных. Модификация частиц диоксида кремния изученными органилтриалкоксисилильными производными позволяет получать в исследуемых условиях низкодисперсные коллоидные суспензии.

Объединение в единой, образованной ковалентными связями, наноразмерной структуре силикатных частиц в качестве подложки или ядра и каликсаренов как структурных элементов (фрагментов) для распознавания сложной топологии поверхности биополимеров (белков и ДНК) позволило создать новые материалы, способные избирательно связывать биологические макромолекулы. Модифицированные наночастицы были исследованы с помощью совмещённой термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, метода динамического светорассеяния, УФ- и ИК-спектроскопии, а также методами электронной микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12055_офи_м).

Методологические и химические аспекты золь-гель синтеза биоактивных гидрогелей на основе полиолатов кремния, комбинированных с полиолатами биогенных элементов

О.Н. Чупахин^{1,2}, Т.Г. Хонина^{1*}

¹Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Химический факультет

*e-mail: khonina@ios.uran.ru

Нами разработаны методологические подходы к синтезу биоактивных гидрогелей, которые позволяют осуществлять направленный синтез гидрогелей на основе полиолатов кремния, комбинированных с полиолатами биогенных микро- и макроэлементов (цинка, бора, кальция и др.) – в качестве потенциальных лекарственных средств для местного применения с широким спектром фармакологической активности. Особое внимание в докладе будет уделено химическим аспектам золь-гель синтеза гидрогелей из полиолатных прекурсоров, изученных в значительно меньшей степени, чем традиционные – алкоксильные. Рассмотрено влияние различных факторов на процесс гелеобразования: pH среды, мольного соотношения прекурсор / полиол / вода, гелеобразующих добавок. Установлены общие закономерности и выявлены особенности процесса гелеобразования для различных типов прекурсоров в сравнении с полиолатами и алкоксидами кремния. Изучен состав, структура и физико-химические свойства синтезированных новых гидрогелей; определен тип гелеобразования (коллоидный или полимерный).

Проведена первичная оценка фармакологической активности гидрогелей оптимального состава. Синтезированные гидрогели могут быть использованы как в качестве самостоятельных лекарственных средств для местного применения в медицинской и/или ветеринарной практике, так и в качестве основ фармацевтических композиций, содержащих активные лекарственные добавки или биологически активные вещества. Приведены конкретные составы гидрогелей и композиций на их основе, перспективных для внедрения в медицинскую, в частности, стоматологическую практику в качестве противовоспалительных, антибактериальных и иммуностимулирующих средств. Предложен ряд средств для ветеринарии – для лечения заболеваний молочной железы, органов репродуктивной системы и копыт у сельскохозяйственных животных.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-01770).

Микроканальные силиконовые каучуки, композиционные железо-полисилоксановые гибкие микроиглы и супергидрофобные поверхности

В. В. Семенов, Н.В. Золотарева, В.В. Логинова

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
e-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Микроканальные силиконовые каучуки с параллельно ориентированным расположением каналов получены посредством термического отверждения жидкого компаунда типа СИЭЛ, наполненного металлизированными нитевидными кристаллами парааминобензойной кислоты. Кристаллы ориентированы в жидком каучуке постоянным магнитным полем. После вулканизации наполнитель удален обработкой спиртовым раствором трифторуксусной кислоты. Магнитные свойства кристаллам приданы нанесением на их поверхность методом CVD тонкого слоя кобальта.

Предложен простой способ получения вертикально расположенных гибких железо – полисилоксановых магнитных игл длиной до 12 мм самоорганизацией микрочастиц карбонильного железа в растворе термически отверждаемого полидиметилсилоксанового каучука в вертикальном магнитном поле. Сформированные структуры выдерживают нагревание до 300°C с заметной потерей гибкости.

Исследован процесс отверждения тонкого слоя суспензии микрочастиц карбонильного железа в кремнийорганическом и фторорганическом лаках на поверхности постоянного магнита. Показано, что микрочастицы подвергаются самоорганизации, группируясь в вертикальные структуры, которые придают получающемуся покрытию супергидрофобные свойства.

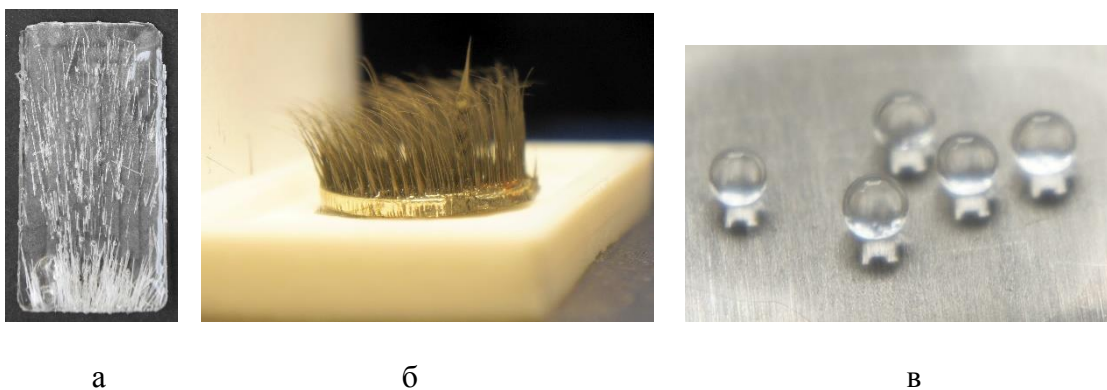


Рис. 1. Микроканальный силиконовый каучук (а), пучок железо-полисилоксановых гибких игл в магнитном поле (б), капли воды на поверхности алюминия с нанесенной пленкой лаковой суспензии микрочастиц карбонильного железа, высушенной на поверхности постоянного магнита (в).

Термоокислительная модификация кремнийзамещенных метатезисных полинорборненов

*М.Л. Грингольц¹, Ю.В. Костина¹, Г.Н. Бондаренко¹, Ю.Г. Богданова²,
Е.Ш. Финкельштейн¹*

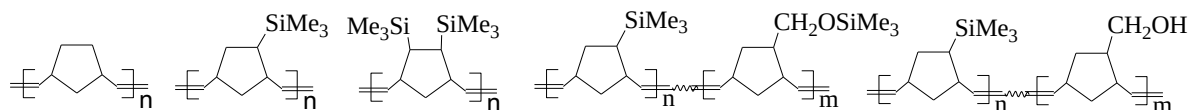
¹Институт нефтехимического синтеза РАН

²Московский Государственный Университет, Химический факультет

*e-mail: gringol@ips.ac.ru

Полимеризация норборнена (НБ) и его кремнийсодержащих производных по схеме метатезиса является перспективным подходом к получению материалов с интересными свойствами. Так, нами показано, что при введении Me_3Si -групп в мономерное звено метатезисных полинорборненов (МПНБ) существенно увеличивается их газопроницаемость¹. Наличие двойных связей в основной цепи МПНБ открывает возможности их дальнейшей модификации путем полимераналогичных превращений. В данной работе изучена возможность модификации МПНБ с целью введения адгезионноактивных кислородсодержащих групп путем контролируемого термоокисления пленок МПНБ на воздухе.

Для выяснения закономерностей термоокислительной модификации МПНБ синтезирован ряд гомо- и сополимеров НБ и его производных с закономерно изменяющимся числом и типом Si-содержащих заместителей:



Термоокислительная модификация образцов МПНБ на воздухе в диапазоне температур от комнатной до 200 °С (ниже температуры разложения) изучена методами ДСК, ТГА и высокотемпературной ИК-Фурье спектроскопии при различной скорости нагрева. Показано, что при такой термообработке протекают окислительные процессы с образованием адгезионноактивных карбоксильных и карбонильных групп, сопровождаемые сшивкой полимеров с участием двойных связей. Установлено, что варьирование температурно-временных условий режима термоокисления позволяет формировать пленки МПНБ с различным содержанием кислородсодержащих групп. Для новых, модифицированных описанным способом гомо- и сополимеров норборненового типа, определена удельная свободная поверхностная энергия и межфазная энергия на границах с жидкостями различной полярности, рассчитана работа адгезии к полярной и неполярной фазам. Таким образом, продемонстрирована возможность направленного регулирования окислительной способности, термостойкости и адгезионных характеристик путем изменения типа и количества заместителей в полимерной цепи МПНБ. Показана эффективность использования окисленного полинорборнена в качестве аппрета для нитей СВМ.

¹ Finkelshtein E. Sh., Bermeshev M. V., Gringolts M. L., Starannikova L. E., Yampolskii Yu. P. *Russ. Chem. Rev.* 2011, **80**(4), 341-363.

Спонсорские доклады

Продукция компании TCI (Япония) для химии кремнийорганических соединений

Надежда Полосина

ООО «ФИЗЛАБПРИБОР»

*e-mail: anton@fizlabpribor.ru

TCI (Tokyo Chemical Industry, Япония), компания с более чем 70-летним опытом производства органических реагентов, один из наиболее крупных производителей лабораторных реактивов в Японии, имеющая подразделения в Европе, Америке, Индии и Китае. В каталоге продукции TCI содержится свыше 25 000 наименований - органические соединения, аналитические реагенты, функциональные материалы, реактивы для биохимии и т. д. Отдельными разделами представлены: кремнийорганические соединения, кремнийорганические соединения для полимеров, связывающие агенты для силанов, дисилены.

**В рабочий полдень: некоторые иллюстрации на тему
торговли продуктами кремнийорганики**

С. А. Гладков, Д. И. Хлудов

ПО «САЗИ»

*e-mail: d.khludov@sazi.ru

Одним из многочисленных свойств, продуктов кремнийорганики, является придание гидрофобизирующих свойств минеральным материалам. Нами разработан метод продвижения и популяризации линейки продуктов, обладающих такими способностями. Целью доклада является на примере рассказа про кремнийорганические гидрофобизаторы продемонстрировать методы работы с потребителем, и его реакции. В докладе отражена адаптация научной теории для непрофессионалов, основанная на демонстрации опытов, экспонатов, эффектов гидрофобизации, объясняющих суть капиллярного и гидрофобизирующего эффектов.

**Аналитическое оборудование компании Shimadzu.
Готовые решения для широкого спектра приложений.**

Н.Ю. Исупова

Группа Компаний «Аналит»

*e-mail: isupova@analit-spb.ru

Компания Shimadzu (Япония) известна как один из крупнейших мировых производителей аналитического оборудования. Shimadzu производит беспрецедентно широкий спектр оборудования: весы, УФ-ВИД спектрофотометры, атомно-абсорбционные-, ИСП-, ИК Фурье спектрометры, газовые и жидкостные хроматографы и хроматомасс-спектрометры, MALDI спектрометры, рентгеновские дифрактометры, рентгенофлуоресцентные спектрометры, атомно-силовые микроскопы, анализаторы общего углерода и азота, лазерные анализаторы размеров частиц, приборы для термоанализа, испытательные машины, электронные микронзонды, уникальные анализаторы, объединяющие оптический микроскоп высокого разрешения и MALDI спектрометр, системы для автоматической пробоподготовки.

Такое многообразие оборудования позволяет реализовать комплексный исследовательский подход при изучении различных объектов, включая анализ полимеров.

Одной из наиболее распространенных задач при изучении полимеров является исследование молекулярно-массового распределения. Обычно фракции разделяют по гидродинамическим радиусам макромолекул с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии на соответствующих колонках. Для этих целей хорошо подходит блочная модель ВЭЖХ Shimadzu - Prominence. Благодаря блочной конфигурации прибор может комплектоваться разными детекторами (абсорбционными, рефрактометрическим, лазерным светорассеивающим, вискозиметрическим, масс-селективным, флюориметрическим), автодозатором или ручным инжектором, различными термостатами колонок, специализированным программным обеспечением для расчета распределения по молекулярным массам.

Все более популярным при исследовании полимеров становится метод MALDI, позволяющий определять массы мономерных звеньев, распределение звеньев в полимере по массам. Метод не требует длительной пробоподготовки и является очень точным и информативным. Shimadzu производит несколько моделей MALDI спектрометров, различающихся разрешением и чувствительностью.

Газовые хроматомасс-спектрометры Shimadzu QP 2010 SE и QP 2010 Ultra в комбинации с двухстадийным пиролизером PY 3030 позволяют изучать химический состав полимеров, а также определять продукты их деградации под действием температуры и УФ облучения. Наличие библиотек масс-спектров продуктов пиролиза существенно упрощает идентификацию.

Исследование прочностных характеристик полимерных материалов проводится с помощью испытательных машин и микротвердометров Shimadzu.

Устные доклады

Исследование процессов, протекающих на поверхности кремния в ходе «прямого» синтеза триэтоксисилана, с помощью комплекса физико-химических методов

Н.Ю. Адонин^{1,2*}, С.А. Приходько^{1,2}, А.Ю. Шабалин^{1,2}, И.П. Просвирин¹,
В.И. Зайковский^{1,2}, Д.И. Кочубей¹, Е.А. Монин³, И.А. Быкова³,
П.О. Мартынов³, С.Л. Русаков³

¹Институт катализа СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

³ФГУП «ГНИИХТЭОС», Москва,

e-mail: adonin@catalysis.ru

Понимание процессов, протекающих на поверхности кремния на всех стадиях «прямого» синтеза алкоксисиланов, является важным для эффективной реализации этой реакции в промышленности. В настоящей работе представлены результаты исследований, направленных на выяснение механизма активации и дезактивации контактной массы в ходе «прямого» синтеза триалкоксисиланов. Так, изучение двух серий образцов контактной массы, наиболее показательных для ключевых стадий «прямого» синтеза триэтоксисилана методами электронной микроскопии (включая энергодисперсионный анализ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа и EXAFS спектроскопии, позволило предположить механизм взаимодействия кремния со спиртом, иллюстрирующий ключевую роль растворителя в процессе и удовлетворительно объясняющий наблюдаемые экспериментальные факты. Кроме того, был определен ряд особенностей растворителей, необходимых для успешного их применения в качестве реакционных сред в процессах «прямого» синтеза триалкоксисиланов. С помощью специально разработанной методики элементного профилирования поверхностей, осуществляемой с использованием послойного травления положительно заряженными ионами аргона, сопровождаемого измерением рентгеновских фотоэлектронных спектров, подтверждена ранее высказанная гипотеза о дезактивации контактной массы за счет отложения органических загрязнителей на поверхности кремния. Проведена оценка толщины слоя таких загрязнителей и определено распределение химических элементов, входящих в их состав, в зависимости от расстояния до поверхности кремния.

При сравнении качественного и количественного состава высокотемпературных органических теплоносителей до и после «прямого» синтеза триэтоксисилана было зафиксировано изменение состава высокотемпературного органического теплоносителя на основе гидрированных терфенилов («Терминол-66») за счет уменьшения концентрации таких компонентов, как изомерные формы терфенилов, дициклогексилбензола и фенилбициклогексила. Причем, в случае алкилированных ароматических соединений такого рода изменений обнаружено не было. Квантовохимическое моделирование энергетических характеристик изомерных терфенилов и их гидрированных производных позволило допустить возможность участия некоторых компонентов растворителя «Терминол-66» в процессах «прямого» синтеза в качестве источников водорода.

Совокупность полученных данных позволила предложить новый механизм ингибирования процесса «прямого» синтеза триэтоксисилана, заключающийся в дезактивации поверхности кремния за счет образования слоя загрязнителей, препятствующих дальнейшему взаимодействию кремния с медью даже при сохранении близкого контакта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 13-03-12246 офу_м).

Олигогерманы и родственные им соединения, содержащие связь элемент - элемент: синтез, структура, свойства

К.В. Зайцев^{1*}, В.А. Тафеенко¹, А.В. Чураков², Г.С. Зайцева¹, С.С. Карлов¹

¹Московский Государственный Университет, Химический факультет

²Институт общей и неорганической химии РАН

*e-mail: zaitsev@org.chem.msu.ru

Соединения элементов 4 группы (E= Si, Ge, Sn), содержащие одинарные связи элемент–элемент, благодаря наличию σ-сопряжения вдоль цепи атомов E приобретают полезные свойства, типичные для ненасыщенных соединений (интенсивное поглощение в УФ области, проводимость, электрохимические реакции, люминесценция). Подобные свойства определяются строением соединений и зависят от количества сопряженных атомов E, конформации молекулы, электронной природы (электронодонорные или электроноакцепторные) и стерического размера заместителей при атомах E.

В докладе представлены последние результаты, полученные в нашей научной группе, по синтезу и исследованию структуры и свойств олигогерманов и родственных соединений, содержащих атомы кремния и олова (Рисунок 1).¹

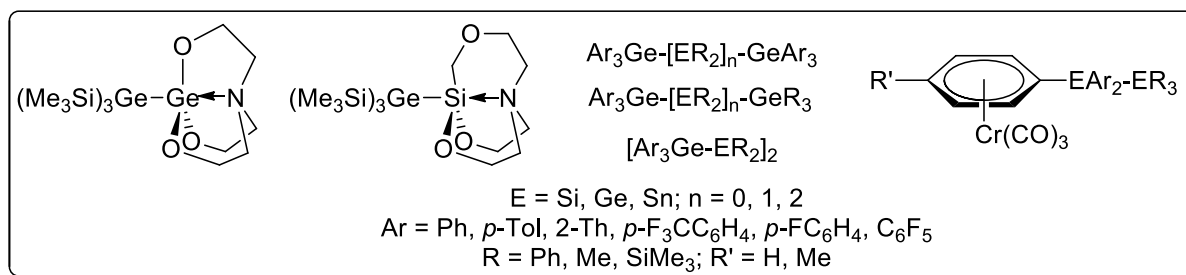


Рис. 1. Структуры исследованных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (проект МК-1790.2014.3).

¹ а) Zaitsev K.V., Kapranov A.A., Oprunenko Y.F., Churakov A.V., Howard J.A.K., Tarasevich B.N., Karlov S.S., Zaitseva G.S. *J. Organomet. Chem.* 2012, **700**, 207-213; б) Zaitsev K. V., Kapranov A. A., Oprunenko Y. F., Churakov A. V., Howard J. A. K., Tarasevich B. N., Karlov S. S., Zaitseva G. S. *Organometallics* 2013, **32**, 6500-6510; в) Zaitsev K. V., Oprunenko Y. F., Churakov A. V., Zaitseva G. S., Karlov S. S. *Main Group Met. Chem.* 2014, **37**, 67-74; г) Zaitsev K. V., Churakov A. V., Poleshchuk O. Kh., Oprunenko Y. F., Zaitseva G. S., Karlov S. S. *Dalton Trans.* 2014, **43**, 6605-6609.

Природа связей в комплексном кальциевом мыле при приготовлении пластичных смазок на основе солей стеариновой и уксусной кислот в среде олигоорганосилоксанов

П.А.Стороженко, М.В.Гусев, А.И.Поливанов, И.Ю.Левенто, А.И.Демченко, М.В.Полякова.*

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

* e-mail: gusevmax@mail.ru

Широкое применение в различных отраслях, в том числе в изделиях специального назначения нашла пластичная смазка ЦИАТИМ-221 на основе полиэтилсилоксановой жидкости 132-24 и комплексного кальциевого загустителя. Промышленное производство этой смазки было начато еще в середине прошлого века. Благодаря таким преимуществам, как работоспособность в широком температурном диапазоне от -60°C до $+150^{\circ}\text{C}$ и инертность по отношению к резиновым уплотнениям, смазка до сих пор не имеет альтернативы и продолжает использоваться в изделиях машиностроения.

Однако при производстве комплексных кальциевых смазок их свойства, которые определяются качеством образования загустителя в процессе приготовления смазки (температура плавления, предел прочности, коллоидная стабильность), часто не соответствуют нормативам. Кроме того работы по изучению процессов образования комплексного кальциевого загустителя в кремнийорганической среде в литературе отсутствуют.

Поэтому целью данной работы было изучение средствами физико-химического анализа (ИК спектроскопия) процесса образования комплексного кальциевого мыла при приготовлении смазки на основе солей стеариновой и уксусной кислот в среде полиэтилсилоксановой жидкости. В ходе работы был приготовлен модельный образец смазки, в котором в качестве дисперсионной среды использовалась кремнийорганическая жидкость 132-24. Смазка готовилась на основе комплексного кальциевого загустителя уксусной и стеариновой кислот. Концентрация загустителя составляла 12% мас.

В аппарате Сокслета из приготовленной смазки было экстрагировано комплексное кальциевое мыло. Полученное мыло, а также промышленные образцы солей диацетата и дистеарата кальция были исследованы методом ИК спектроскопии на ИК Фурье-спектрометре Nicolet 6700 с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

В ИК спектре комплексного кальциевого мыла присутствуют полосы, характерные для стеарата кальция (в области от 3000 см^{-1} до 2800 см^{-1}), однако область колебаний карбоксильной группы ($1650\text{--}1460\text{ см}^{-1}$) ближе по частотам и интенсивности поглощения к спектру ацетата кальция. В спектре загустителя наблюдаются полосы поглощения карбоксильных групп с частотами 1615 , 1544 и 1458 см^{-1} .

Таким образом, на основании изучения ИК спектров комплексного кальциевого мыла, дистеарата и диацетата кальция можно с высокой степенью вероятности предположить, что комплексный кальциевый загуститель, образующийся в среде кремнийорганической жидкости представляет собой разноанионную соль стеариновой и уксусной кислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №13-03-12267).

Синтез и превращения новых классов циклических кремнийсодержащих пероксидов

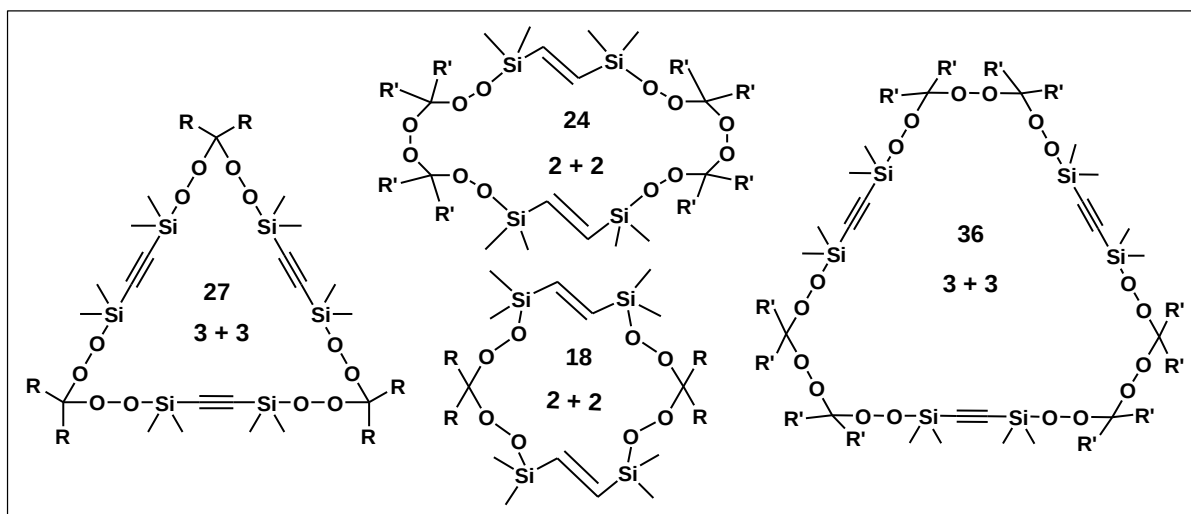
Терентьев А.О., Арзуманян А.В., Платонов М.М., Никишин Г.И.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
E-mail: terentev@ioc.ac.ru

Органические пероксиды – широко распространенный и востребованный класс веществ, они нашли широкое применение в промышленном и лабораторном синтезе в качестве окислителей, инициаторов полимеризации и сшивающих агентов, строительных блоков и полупродуктов, а также как соединения, обладающие противомаларийной и антимикробной активностью.

Пероксиды с фрагментом Si-O-O имеют аналогичные области применения. Они используются, в основном, для инициирования полимеризации, гидроксирования, пероксидирования, и окисления. Однако, химия кремнийорганических пероксидов развита слабее, вероятно, в определенной степени из-за ограниченного числа методов их синтеза.

Нами разработаны подходы к синтезу циклических кремнийорганических пероксидов со средним и большим размером цикла.



1. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Tursina A. I., Chernyshev V.V., Nikishin G.I. // *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 3169-3174.
2. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Tursina A. I., Chernyshev V.V., Nikishin G.I. // *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 1917-1922.
3. Ashot V. Arzumanyan, Roman A. Novikov, Alexander O. Terent'ev, Maxim M. Platonov, Valentin G. Lakhtin, Dmitry E. Arkhipov, Alexander A. Korlyukov, Vladimir V. Chernyshev, Andrew N. Fitch, Alexander T. Zdvizhkov, Igor B. Krylov, Yury V. Tomilov, and Gennady I. Nikishin. // *Organometallics*, 2014, **33**, 2230–2246.
4. Arzumanyan, A. V., Terent'ev, A. O., Novikov, R. A., Lakhtin, V. G., Chernyshev, V. V., Fitch, A. N. and Nikishin, G. I. *Eur. J. Org. Chem.*, 2014, 6877–6883.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-23-00150.

Полисилалкилены в качестве мембранных материалов для газоразделения и первапарации

Н.В. Ушаков, Е.Ш. Финкельштейн, Ю.П. Ямпольский, И.Л. Борисов, В.В. Волков*

Институт нефтехимического синтеза РАН

*e-mail: ushakov@ips.ru

Полимеризацией с раскрытием цикла 1-силациклобутанов получены полиситриметилены $-\text{[Si(R}^1\text{)(R}^2\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{]}_x-$ с одинаковыми ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$, $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$) и различающимися ($\text{R}^1=\text{Me}$; $\text{R}^2=\text{CH}_2\text{SiMe}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiMe}_3$, *мета* C_6H_4 ; $\text{R}^1=\alpha\text{-Npht}$, $\text{R}^2=\text{цикло-C}_6\text{H}_{11}$) заместителями у атома кремния; полимеризацией 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисициклобутана получен полидиметилсилметилен (ПДМСМ) – $[\text{Si(Me}_2\text{)CH}_2]_x-$. Указанные полимеры исследованы в качестве мембранных материалов для разделения углеводородных газов. Наилучшие проницаемость и селективность при разделении пары газов бутан/метан проявляют перметилированные по кремнию производные обоих типов полимеров – аморфный ПДМСМ ($T_{\text{стекл.}} = -92^\circ\text{C}$) и кристаллический ($T_{\text{пл.}}=43^\circ\text{C}$) полидиметилсилтриметилен (ПДМСТМ). Использование наиболее селективного ($\alpha\sim 40$) ПДМСМ затруднительно даже при нанесении его на полые волокна из-за того, что он не образует стабильных пленок. Этот недостаток был преодолен получением статистического сополимера, содержащего в своем составе равные количества звеньев ПДМСМ и ПДМСТМ.

Небольшие добавки ПДМСМ (1.0÷3.0 % мас.) в композиции с политриметилсилилпропином (ПТМСП) позволяют получать первапарационные мембраны, обладающие высокой эффективностью при выделении н-бутанола из водных сред. Такие мембраны имеют более высокие разделительные характеристики и большие потоки при первапарационном разделении бинарных и многокомпонентных смесей жидкостей, а также более стойки во времени в кислых средах по сравнению с мембраной на основе индивидуального ПТМСП¹

Существующие мембраны из полидиметилсилоксана (ПДМС) обладают низкой селективностью в процессе первапарационного разделения водно-бутанольных смесей.

С целью получения более селективных мембранных материалов для первапарации синтезированы полимеры с повышенной гидрофобностью (по сравнению с ПДМС), содержащие в основной цепи как силалкиленовый, так и силоксановый фрагменты, например, полидиметил-силдиметилден-диметилсилоксан

$\text{HO} - [\text{Si(Me}_2\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{Si(Me}_2\text{)O}]_x - \text{H}$. Показано, что этот полимер демонстрирует повышенную селективность в процессе термопервапарационного выделения н-бутанола из разбавленных водных растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-08-06906).

¹ I.L. Borisov, A.O. Malakhov, V.S. Khotimsky, E.G. Litvinova, E.Sh. Finkelshtein, N.V. Ushakov, V.V. Volkov. *Journal of Membrane Science*, 2014, **466**, 322-330

Керамообразующие силиконовые резины

Федоров, А. Ю.¹; Копылов, В. М.¹; Киреев, В. В.²; Костылева, Е. И.²

¹ООО «ПЕНТА-91 an ITW»

²Российский Химико-Технологический Университет им. Д. И. Менделеева

*e-mail: fdr-kom@mail.ru

1. В работе проведено исследование силиконовых материалов кабельного и электротехнического назначения, способных образовывать твердый керамоподобный слой в условиях пожара, при температурах 750-850 °С.
2. В качестве модельных систем были использованы жидкие силиконовые каучуки поликонденсационной вулканизации. В качестве наполнителей, способных приводить к образованию керамоподобного материала, были использованы карбонат кальция, силикат кальция и гидроксид алюминия. Определены концентрационные пределы наполнения этими наполнителями, физико-механические свойства вулканизатов и свойства неорганического керамоподобного остатка после их сжигания.
3. В качестве основного объекта исследования выбраны твердые силиконовые резины перекисной вулканизации, предназначенные для изготовления оболочек кабелей безопасности. В качестве наполнителей были использованы оксиды магния, кальция, алюминия, титана, цинка, карбонат и силикат кальция, каолин. Определены концентрационные пределы наполнения, не приводящие к существенному снижению физико-механических, диэлектрических и технологических свойств резин, свойства вулканизатов и неорганических остатков, образующихся при сгорании резин. Для керамоподобных остатков определены остаток массы после сгорания и прочность при изгибе. Показано, что наиболее перспективным наполнителем для получения прочного керамоподобного остатка является карбонат кальция.
4. Проведено опробование полученного материала совместно с кабельным предприятием.

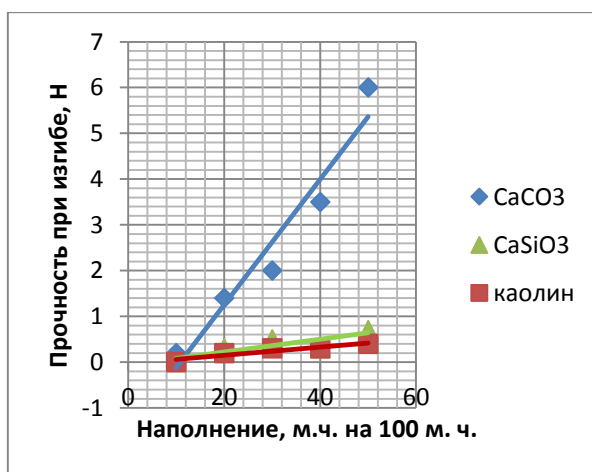


Рис. 1. Зависимость прочности при изгибе керамоподобного остатка от содержания различных наполнителей.

Получение и исследование газотранспортных свойств композитных материалов на основе высокопроницаемого поли(3-триметилсилилтрициклононена-7) и наполнителей органической природы (каликсаренов и циклодекстринов)

П.П. Чапала^{1*}, М.В. Бермешев, Л.Э. Старанникова¹, И.В. Митрясова¹,
В.П. Шантарович², М.П. Филатова¹, Ю.П. Ямпольский¹, Е.Ш. Финкельштейн¹*

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

*e-mail: chapala@ips.ac.ru

Ранее нами было показано, что аддитивный поли(3-триметилсилилтрициклононен-7) (**PTCNSi1**) (рис. 1) характеризуется высокими коэффициентами проницаемости газов и относится к классу высокопроницаемых полимеров¹. Известно, что введение пористых органических наполнителей является перспективным методом регулирования газотранспортных свойств (селективность, проницаемость) полимерных мембран.

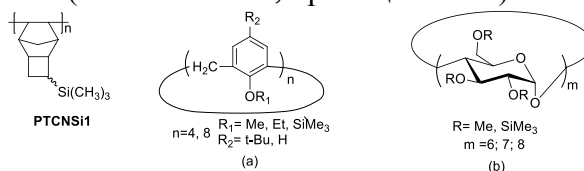


Рис. 1. Структура полимерной матрицы и наполнителей (а-каликсарены, б-циклодекстрины).

Для систематических исследований влияния добавок на газоразделительные свойства **PTCNSi1** мы использовали в качестве наполнителей каликсарены (рис. 1а) и циклодекстрины (рис. 1б) с различным размером цикла и природой заместителей.

Анализ полученных данных для таких композитов позволил сделать вывод, что введение каликсаренов и циклодекстринов приводит к снижению газопроницаемости и увеличению селективности газоразделения. Композиты, содержащие наполнители с объемными группами (SiMe_3), более проницаемы, чем композиты, содержащие аналогичные наполнители, но с менее объемными заместителями (Me). Следует отметить, что уменьшение проницаемости газов напрямую связано с размером пенетранта: наиболее сильное уменьшение проницаемости наблюдается для больших молекул (N_2 , CH_4), наименьшее - для молекул газов малого диаметра (например, He , H_2). Поэтому, введение наполнителей приводит к увеличению селективности таких пар газов, как H_2/N_2 , H_2/CH_4 и He/N_2 . Так же было найдено, что с увеличением размера цикла наполнителя (циклодекстрина или каликсарена) наблюдается рост газопроницаемости.

Кроме того, в работе было изучено влияние концентрации добавки на газоразделительные свойства композитов. Показано, что увеличение содержания наполнителя приводит к снижению газопроницаемости и существенному возрастанию селективности газоразделения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-08-31307 мол_а).

¹ Финкельштейн Е.Ш., Бермешев М.В. и др. *Усп. хим.* 2011, **80** (4), 362-383.

Самоорганизующиеся функциональные карбосилан-силоксаны как перспективные модификаторы поверхности для гибких электронных устройств

Е.В.Агина¹, М.Н.Кирикова¹, О.В.Борщев¹, А.С.Сизов¹, А.А.Бессонов², С.А.Пономаренко¹

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН

² Sensor Systems, Nokia Technologies

*e-mail: werdass@mail.ru

Одна из актуальных проблем органической электроники заключается в печати металлических наночернил на полимерных подложках и связана с потребностью в создании гибких и/или растяжимых электронных устройств. Поверхность большинства широко используемых в органической электронике полимеров, таких как полиэтиленнафталат (ПЭН) или полидиметилсилоксан (ПДМС) является гидрофобной и инертной, что препятствует нанесению на них электропроводящих структур, в частности, металлических проводящих дорожек и электродов, а также не обеспечивает достаточной адгезии между проводящим слоем и полимерной подложкой.

Для улучшения печатаемости металлических наночернил на полимерах и повышения адгезии между напечатанным проводящим слоем металла и гибкой полимерной подложкой впервые предложен новый технологичный подход к модификации поверхности полимеров путем формирования на них самоорганизующихся слоев функциональных амино- или меркапто-алкил алкоксисилоанов, а также меркапто-содержащих олигоалкоксисилоксанов. Разработанный подход позволяет создавать методами трафаретной и струйной печати высокопроводящие структуры (сопротивление не превышает $0.1 \Omega/\square$) на гибких (ПЭН) и растяжимых (ПДМС) подложках, обеспечивает 100%-ю адгезию металлических чернил к полимеру без деламинации проводящего слоя и значительной потери проводимости при многократном (более 1000 циклов) изгибании с радиусом кривизны до 10 мм и растяжении подложек (до 10%).

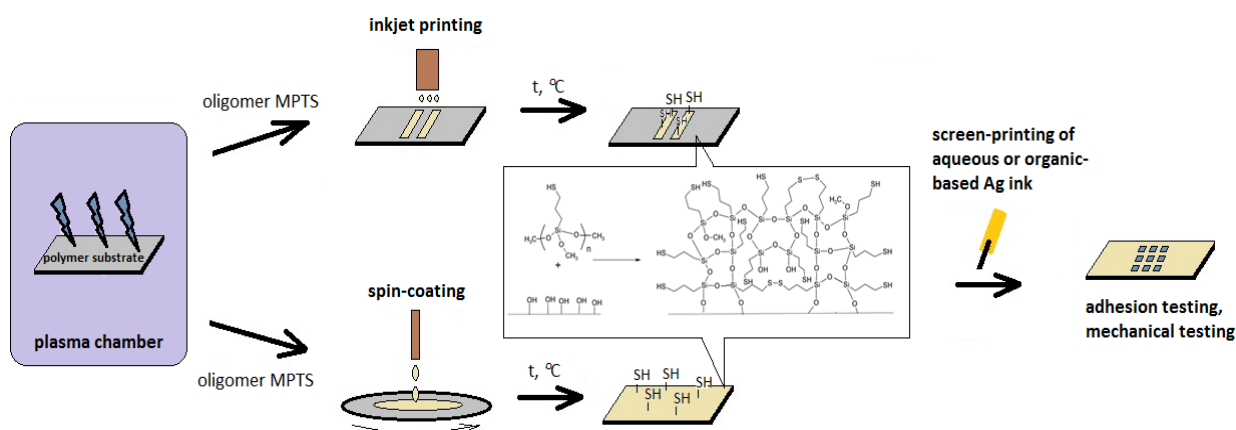


Рис. 1. Модификация поверхности полимера функциональными олигоалкоксисилоксанами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00873).

Синтез фторкремнийорганических сополимеров, совместимых с эпоксидной матрицей

М. А. Солдатов¹, А. А. Калинина¹, Н. А. Шереметьева¹, О. А. Серенко²,
А. М. Музафаров^{1,2}

¹ Институт синтетических полимерных материалов РАН

² Институт элементоорганических соединений РАН

*e-mail: SoldatovMA@ispm.ru

Эпоксидные олигомеры уже давно зарекомендовали себя в качестве перспективных лакокрасочных материалов в силу их высокой адгезии ко всем типам подложек, низкой усадки при эксплуатации, а также высоких диэлектрических показателей. При этом придание таким материалам гидрофобных свойств является актуальной задачей. Возможны несколько путей для этого, таких как введение в структуру полимера гидрофобных групп, поверхностная обработка готового покрытия гидрофобизатором или же создание полимерных композиций из эпоксидной матрицы и гидрофобизирующего модификатора. Одними из наиболее популярных гидрофобизаторов являются фторкремнийорганические полимеры. Однако, несмотря на высокие значения краевых углов смачивания, фторкремнийорганические гомополимеры плохо совместимы с органическими полимерными матрицами и плохо растворимы в органических растворителях за исключением фторированных.

В данной работе синтезирован ряд кремнийорганических сополимеров, содержащих фенильные группы, обеспечивающие совместимость с эпоксидной матрицей. Синтез осуществлялся путём гидролитической поликонденсации в активной среде по схеме

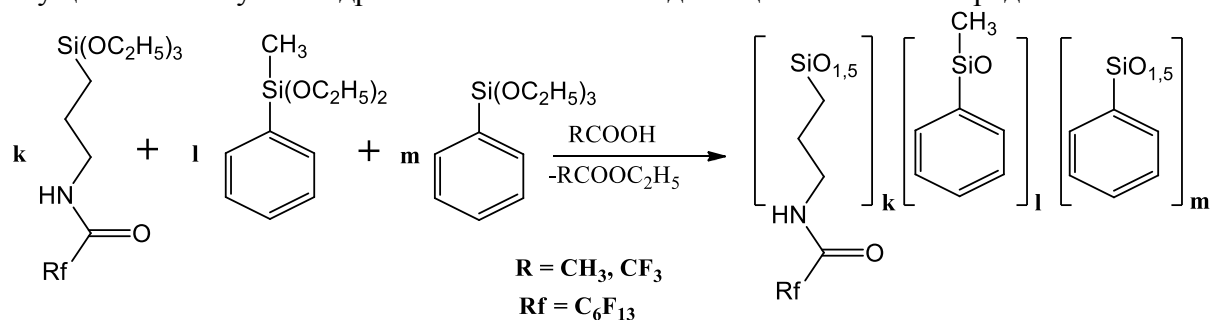


Рис. 1. Синтез фторкремнийорганических сополимеров в условиях активной среды

Показано влияние природы активной среды на молекулярно-массовые характеристики получаемых продуктов. Также оценены гидрофобные свойства композиций из полученных сополимеров и эпоксидного связующего. Оценена их совместимость и стабильность полученных гидрофобных покрытий¹².

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12230 офи_м).

¹ М. А. Soldatov, N. A. Sheremet'eva, A. A. Kalinina, N. V. Demchenko, O. A. Serenko, A. M. Muzafarov *Russ. Chem. Bull.*, 2014, **63**, 267—272

² М. А. Soldatov, Natalia A. Sheremetyeva, O. A. Serenko, A. M. Muzafarov *Silicon*, 2015, **7**, 211–216

Новые полидиалкилсилоксан-силикатные и полидиалкилсилоксан-полисилсесквиоксанные композиционные материалы.

Хорошавина Ю.В., Французова Ю.В., Николаев Г.А.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена
Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического
каучука имени академика С.В. Лебедева
(ФГУП «НИИСК»)
*e-mail: julhor@yandex.ru

Одной из проблем создания наноконпозиционных материалов является несовместимость органического и неорганического компонентов¹. Нам представляется, что наиболее перспективным способом подавления фазового разделения является синтез материалов, в которых неорганическая и органическая составляющие объединены в одной молекуле таким образом, что жесткие сегменты в принципе не могут образовывать отдельную фазу, - так называемых молекулярных композитов.

Нами были получены силоксановые блоксополимеры, содержащие гибкие силоксановые блоки различной природы (диметил-, метилфенил-, метилфенэтил-, метил(гексафторалкил)-, метил(3,3,3-трифторпропил)-) и жесткие силикатные или полиалкилсилсесквиоксанные блоки:

1 стадия - создание хлоролигомера путем обработки низкомолекулярного силоксана дихлорсиланом;

2 стадия – получение жесткого блока,

3 стадия - получение самого блоксополимера гетерофункциональной конденсацией хлоролигомера и жесткого блока в присутствии акцептора соляной кислоты.

В качестве источника полифенилсилсесквиоксанных звеньев были использованы фенилтрихлорсилан и фенэтилтрихлорсилан. Сравнительный анализ результатов термических испытаний нового полифенилсилсесквиоксан-полидиметилсилоксанового блоксополимера и серийных каучуков показывает, что по своим теплофизическим свойствам он значительно превосходит термостойкие линейные силоксаны – полидиметилсилоксан (ПДМС) и полидиметилметилфенилсилоксан (СКТС-ФН-50), а его вулканизаты обладают хорошими физико-механическими показателями и высокой термостойкостью.

В случае с фторсилоксанами были введены тетрафункциональные Q-звенья, источником которых был тетраэтоксисилан. Широко распространенный способ получения органо-неорганических композитов, заключающийся в том, что по концам органического полимера создаются трифункциональные триэтоксисилокси-звенья с последующей золь-гель полимеризацией этого полимера в присутствии тетраэтоксисилана, здесь неприемлем, поскольку фактически в процессе золь-гель полимеризации идет неконтролируемое образование наполнителя в матрице полимера.

Для контроля размеров силикатного блока были введены дифункциональные звенья, источником которых был исходный дихлорсилан.

Полученные блоксополимеры представляют собой гомогенный материал с однородным распределением кремнийорганической и неорганической фазы на молекулярном уровне.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, Соглашение № 14.576.21.0028, уникальный идентификатор RFMEFI57614X0028.

¹С.Н. Чвалун. Природа. 2002, №7, 22 - 30.

Синтез полиэлементоорганосилоксанов в условиях механохимической активации

Капустина А.А., Шапкин Н.П., Либанов В.В.

Дальневосточный федеральный университет

kapustina.aa@dvfu.ru

В условиях механохимической активации получены полиэлементоорганосилоксаны, содержащие атомы железа, меди, молибдена, олова, германия, бора, магния и других элементов. Изучено влияние времени активации, типа активатора, соотношения исходных реагентов. Использованы, как традиционные для этого класса соединений реакции (обменного разложения [1] и гетерофункциональной поликонденсации [2]), так и реакции расщепления силоксановой цепи оксидами [3], алкилоксидами [4], комплексными соединениями [5], кислотами [6]. Состав полученных продуктов охарактеризован методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, рентгенофазового, гель-хроматографического и элементного анализов. Показано, что реакции обменного разложения и гетерофункциональной поликонденсации приводят к получению продуктов с соотношением кремния к металлу, отличающимся от заданного, сопровождаются рядом побочных процессов [1-2]. В случае гетерофункциональной поликонденсации процесс является обратимым [2]. Расщепление силоксановой связи оксидами и вхождение атомов элементов в цепь увеличивается с увеличением кислотности оксида [3]. При использовании борной кислоты получают продукты с соотношением Si/B равным 2, как при исходном соотношении реагентов 2:1, так и 1:1 [6]. Использование в качестве исходных веществ полифенилсилсесквиоксана и ацетилацетоната дифторида бора [5] приводит к получению растворимых полиборфенилсилоксанов, состава: $[(\text{PhSiFO})\text{OBAcAc}]_n$ независимо от исходного соотношения Si/B. Растворимые в толуоле полимолибденфенилсилоксаны с соотношением Si/Mo от 2,4 до 2,7 с выходом более 40 % получают при механохимической активации полифенилсилсесквиоксана и ацетилацетоната молибденила(VI). Состав полученных продуктов мало отличается от аналогичных веществ, полученных при кипячении исходных веществ в ксилоле. Изучена практическая значимость ряда полученных соединений. Так, проведена модификация вермикулита полимагнийфенилсилоксаном (ПМгФС), полученным в условиях механохимической активации. Исследованы триботехнические характеристики ПМгФС, и модифицированного им вермикулита. Показано, что при использовании ПМгФС износ вала уменьшается в зависимости от времени.

Рентгенофазовый анализ показал, что с увеличением содержания атомов элементов в полимерах увеличивается межцепное расстояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Министерства образования и науки РФ №4.1517.2014/К.

-
- [1]. N. P. Shapkin, A. A. Kapustina, E. A. Talashkevich // *Russian Journal of inorganic chemistry*. – 2000. – V. 45, N 4. – P. 601-604.
- [2]. А.А.Капустина, Н.П.Шапкин, Н.И.Гаврилова, М.Ю.Калугина, В.И.Бессонова // *Журнал общей химии*. – 2000. – Т. 70, № 2. – С. 258-260.
- [3]. А.А. Капустина, Н.П. Шапкин, Е.Б.Иванова, А.А.Ляхина // *Журнал общей химии*. – 2005. – Т. 75, № 4. – С. 610-614.
- [4] А.А.Капустина, Н.П.Шапкин, С.В. Вернер // *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 2004 г. - Т. 47, вып. 7, с.45-50.
- [5]. А.А. Kapustina, N.P. Shapkin, V.V. Libanov // *Russian Journal of General Chemistry*, V.84, Issue 7, July 2014, P. 1320-1324
- [6].]А.А.Капустина, Н.П.Шапкин, В.В. Либанов // Патент на изобретение № 2483085, зарегистрировано в Государственном реестре изобретений РФ 27 мая 2013 г.

Образование 3D-структур при взаимодействии поверхности микроорганизмов с кремнийорганическими соединениями

Д.Г.Федосеева*, О.А. Каманина, Е.Л. Афонина, О.Н.Понаморева

ФГБОУВО Тульский государственный университет

*e-mail: d.g.fedoseeva@gmail.com

Многие инновационные достижения, в том числе в области биоматериалов, инициированы живой природой. Одним из важнейших составляющих клеточной стенки диатомовых водорослей является кремнезем, создающий как бы стеклянный защитный панцирь. Такие организмы послужили примером для получения так называемых «искусственных спор» из живых клеток микроорганизмов путем их иммобилизации в силикатные материалы с применением золь-гель химии кремнийорганических соединений. Образующиеся вокруг клеток неорганические оболочки обеспечивают эффективную защиту клеткам от механического, теплового и биологического воздействия¹. Такие бионеорганические гибриды являются перспективными материалами для создания биосенсоров, биореакторов, имплантатов².

Нами было показано, что вокруг живых клеток дрожжей *Cryptococcus curvatus* ВКМ Y-3288 и *Ogataea polymorpha* ВКМ Y-2559 возможно образование органосиликатных капсул из кремнийорганических соединений (тетраэтоксисилана (ТЭОС) и метилтриэтоксисилана (МТЭС)) и полиэтиленгликоля с использованием золь-гель технологий. В работе варьировали отношение силановых прекурсоров МТЭС и ТЭОС, что позволило получать полимеры с разным содержанием органического компонента. При использовании соотношения МТЭС и ТЭОС 10/90 формируется структура, в которой твердые участки матрицы контактируют с остекленевшими клетками. В структуре геля, полученного при равном соотношении силановых прекурсоров (50/50), инкапсулированные клетки дрожжей находятся в массе золь-гель полимерной сети. Наибольший интерес представляет архитектура гибридного биоматериала, полученного при МТЭС и ТЭОС 85/15. Вокруг каждой клетки формируется капсула, при этом инкапсулированные клетки образуют единую структуру. Увеличение содержания МТЭС приводит к неэффективному инкапсулированию дрожжей.

Биологическую активность иммобилизованных микроорганизмов оценивали по дыхательной активности с помощью биосенсора, который представлял собой кислородный электрод с иммобилизованными на его поверхности клетками дрожжей. Время функционирования биосенсора без замены рецепторного элемента достигало 26 суток, что свидетельствует о высокой жизнеспособности метилотрофных дрожжей, инкапсулированных в органосиликатные полимеры.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания Минобрнауки РФ № 2014/227 и гранта РФФИ № 13-03-97514.

¹ Ponomareva O. N., Kamanina O. A. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, **V.67**, P. 321-326

² Ch. Depagne, C. Roux, T. Coradin. *Anal Bioanal Chem*, 2011, **V. 400**, P.965–976

Гидрогели на основе поливинилпирролидона и производных поликремниевой кислоты как сорбционные материалы

Пашкин И.И., Крылов А.В, Лукьяненко Д.О., Иванов П.В.*

Московский государственный университет тонких химических технологий

им. М.В.Ломоносова

* allylnmr@yandex.ru

Гидрогелевые материалы находят широкое применение в различных областях жизнедеятельности человека и, в частности, в медицине и косметологии. Одним из способов синтеза гидрогелей является золь-гель технология, осуществляемая двумя методами: коллоидным и алкоксидным, например, гидролизом тетраэтоксисилана (ТЭС) в растворе гидрофильных полимеров. В данной работе получение формоустойчивых гибридных органо - неорганических композитов осуществлено гидролитической поликонденсацией ТЭС в водном растворе поливинилпирролидона (ПВП) в условиях щелочного и кислотного катализа. В обоих случаях реакции гидролиза и конденсации первоначально протекают в гетерогенной области с последующим переходом в гомогенную область с образованием прозрачных гидрогелей. Методом вискозиметрии и потенциометрии проведено подробное изучение влияния концентраций катализаторов, ТЭС и ПВП на скорость образования и прочностные свойства получаемых гибридных гидрогелей.

Установлено, что изменение концентрации ТЭС от 5 до 9 масс.% практически не влияет на скорость гелеобразования и время золь - гель перехода. Аналогичные результаты получены при увеличении концентрации ПВП, при этом с ростом концентрации полимера существенно возрастает вязкость исходного раствора. В кислых условиях в присутствии молочной кислоты (МК) время золь – гель перехода обратно пропорционально концентрации МК, т.е. уменьшается практически в 10 раз при увеличении концентрации кислоты в 10 раз. При щелочном катализе различными этаноламинами характер золь – гель перехода не меняется при малых концентрациях катализатора (до 0,32 масс.%), но при дальнейшем увеличении амина наблюдается заметное увеличение скорости обратной реакции - деполимеризации геля.

Показано, что добавление в реакционную систему полиолов (бутиленгликоль, триэтиленгликоль, глицерин и ПЭГ-1500) замедляет образование гидрогеля.

Для полученных гидрогелей различного состава изучена сорбция воды и показана симбатная зависимость скорости сорбции от времени созревания геля в интервале от 1 дня до 32 дней, что позволяет использовать полученные гидрогели в качестве влагоудерживающих материалов. Включение в их состав лекарственных и биологически активных соединений позволит использовать их в качестве раневых и других покрытий в медицине и косметологии.

Настоящая работа выполнена в рамках Государственного задания № 2014/114 код проекта №1984 Минобрнауки Российской Федерации.

Новые гибридные материалы для биотехнологии на основе метилотрофных дрожжей, иммобилизованных в органосиликатную золь-гель матрицу

О.А. Каманина*, Т.В. Бурмистрова, О.Н. Понаморева, В.А. Алферов

ФГБОУВО Тульский государственный университет

*e-mail: o.a.kamanina@gmail.com

Сточные воды предприятий-производителей метанола относятся к разряду особо кислых, концентрированных, основными загрязняющими веществами в которых являются метанол, другие низшие и высшие спирты, муравьиная кислота. Одним из подходов для предварительной очистки подобных стоков может быть использование биофильтров на основе специализированных штаммов микроорганизмов, для которых высокие концентрации низших спиртов не являются ингибирующими. Для эффективного использования микроорганизмов в качестве биокатализатора предпочтительна их иммобилизация на грузочном материале биофильтров. Одним из современных подходов для получения гетерогенных биокатализаторов на основе иммобилизованных микроорганизмов является создание защитных капсул вокруг клеток для обеспечения устойчивости к повреждающим факторам, таким как механические, тепловые и биологические воздействия. Нами было показано, что с использованием золь-гель технологии можно обеспечить образование органосиликатных капсул вокруг метилотрофных дрожжей *Ogataea polymorpha* ВКМ У-2559. Прочные оболочки, покрывающие клетки, эффективно защищают их от воздействия ионов тяжелых металлов и ультрафиолетового излучения¹. Золь-гель процесс позволил получить биогибридные материалы с новыми свойствами. В работе представлены результаты исследований по получению и применению новой технологии инкапсулирования живых клеток микроорганизмов на примере создания модели биофильтра для очистки метанолсодержащих стоков.

Защитную функцию органосиликатной капсулы при экстремальных значениях pH фонового раствора оценивали по изменению дыхательной активности инкапсулированных дрожжей в присутствии их природного субстрата - метанола. В качестве контроля использовали клетки дрожжей незащищенных оболочкой. Так, при в сильнокислой (pH 2) и в сильнощелочной (pH 12) средах инкапсулированные клетки сохраняют 25% своей активности, когда как дыхательная активность неинкапсулированных клеток ингибируется полностью. При возвращении в систему буферного раствора с оптимальным значением pH происходит полное восстановление активности инкапсулированных клеток, когда как активность клеток, не имеющих защитную капсулу, ингибируется необратимо.

Разработанный гетерогенный биокатализатор на основе инкапсулированных в золь-гель матрицу метилотрофных дрожжей *Ogataea polymorpha* ВКМ У-2559 может эффективно функционировать в качестве неподвижной фазы колонны для очистки метанолсодержащих стоков (окислительная мощность получаемого биофильтра 2000 г/(м³·сут), 8 циклов в сутки). Технология получения биогибридного материала на основе инкапсулированных в золь-гель матрицу метилотрофных дрожжей позволила разработать новый подход к созданию биофильтров для утилизации метанолсодержащих стоков.

Работа поддержана ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы» (соглашение № 14.574.21.006) и Минобрнауки РФ (государственное задание № 2014/22).

¹ Ponomareva O. N., Kamanina O. A., Alferov V. A., Machulin A. V., Rogova T. V., Arlyapov V. A., Alferov S. V., Suzina N. E., Ivanova E. P. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, V. 67, P. 321-326.

Стендовые доклады

Заливочные компаунды аддитивной вулканизации на основе фенилсодержащих каучуков с концевыми винильными группами.

**К.С. Алешина, **В.А. Ковязин, В.М. Копылов, И.Ю. Маркузе, А.Б. Полеев,*

Б.А. Астапов

ООО «ПЕНТА-91»

*e-mail: findeer@gmail.com, **e-mail: vlkov57@mail.ru

Синтезированы кремнийорганические каучуки различной вязкости с концевыми винильными группами, содержащие в цепи диметил- и метилфенилсилокси- или дифенилсилокси-звенья:

$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n(\text{OSiMePh})_m\text{SiMe}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$, где $n/m = 13,3$.

$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_p(\text{OSiPh}_2)_q\text{SiMe}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$, где $p/q = 14; 28$.

На основе синтезированных каучуков были изготовлены заливочные компаунды аддитивной вулканизации, наполненные диоксидом кремния.

Характеристики диметилметилфенилсилоксановых каучуков и компаундов на их основе (при одинаковой степени наполнения) приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Вязкость каучука при 20°C, сПз	Вязкость наполненного компаунда при 20°C, сПз	Прочность на разрыв, σ , МПа	Относительное удлинение, ϵ , %	Твердость по Шор А, ед.	Температура стеклования компаунда, °C
600	30000	1,83	240	30-32	-117
5750	58700	4,27	530	23-24	-117
13600	130170	4,96	850	20-22	-119
35400	328180	5,39	1080	20-22	-118

Характеристики диметилдифенилсилоксановых каучуков и компаундов на их основе (при одинаковой степени наполнения) приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Вязкость каучука при 20°C, сПз	Вязкость наполненного компаунда при 20°C, сПз	Прочность на разрыв, σ , МПа	Относительное удлинение, ϵ , %	Твердость по Шор А, ед.	Температура стеклования компаунда, °C
279	4630	3,4	230	33-35	-117
750	25400	4,3	390	29-32	-116
4939	43320	5,3	750	16-18	-125
7830	62190	4,8	800	18-19	-115

Полученные компаунды могут найти применение для эксплуатации при пониженных температурах, поскольку обладают низкой температурой стеклования.

Молекулярный дизайн поверхности материалов

А. А. Амеличев, Е. Н. Родловская, В. А. Васнев, Б. А. Измайлов

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

e-mail: amelichev.88@mail.ru

Кремнийорганические олигомеры и полимеры нашли широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря комплексу полезных свойств. На их основе созданы эффективные препараты для придания огнестойких и негорючих свойств текстильным материалам при заключительной отделке.

В настоящем исследовании в качестве потенциального полупродукта для синтеза кремнийорганических олигомеров исследованы доступные промышленные аминопропилтриэтоксисилан (АГМ9) и аминоэтиламинопропилтриметоксисилан.

Целью работы является синтез функциональных, кремнийорганических олигомеров на основе аминопропилтриэтоксисилана и аминоэтиламинопропилтриметоксисилана с со степенью полимеризации $n=10$ и исследование их физико-химических свойств. Изучена поверхностная иммобилизация по типу реакции Кабачника-Филдса^{1,2} на вязкую ткань полученных органосилоксанов.

В настоящее время изучаются огнестойкие и негорючие свойства полученных полимерных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-03-00204, № 15-03-01025).

¹ Ли Дж.Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций / Пер. с англ. В. М. Демьянович. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 456 с.

² Асеева Р. М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов М: Наука 1981. 280с.

Синтез и строение новых полиэдрических Ni,Na- и Cu,Na- металлосилоксанов с толильным заместителем у атома кремния

А.А. Анисимов^{1*}, П.В. Жемчужов¹, Ю.Н. Кононевич¹, С.А. Миленин², Д.Е. Архипов¹, У.С. Царева¹, М.А. Еськова¹, А.А. Корлюков¹, Р.У. Таказова¹, О.И.Щеголихина¹, А.М. Музафаров^{1,2}

¹Институт элементоорганических соединений РАН

²Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: anisimov@ineos.ac.ru

Получение новых макроциклических соединений является актуальной задачей современной супрамолекулярной химии. С этой точки зрения стереорегулярные органосилсесквиоксаны - уникальные макроциклы с комплексом необычных физико-химических свойств, которые получают с высоким выходом. Структура данных соединений определяется строением прекурсора - органометаллосилоксана.

В данной работе нами получены и охарактеризованы новые полиэдрические Ni,Na-металлосилоксаны $\{[\text{ToI}(\text{Si}(\text{O})\text{O})_6\text{Ni}_4\text{Na}_4(\text{NaOH})_2[\text{ToI}(\text{Si}(\text{O})\text{O})_6]\} \cdot (\text{n-BuOH})_x$ (**1**) с 6-звенным гексатолилгексациклосилсесквиоксанным лигандом цис- конфигурации и Cu,Na-металлосилоксан $([\text{ToI}(\text{Si}(\text{O})\text{O})_{12}\text{Cu}_4\text{Na}_4] \cdot (\text{EtOH})_x$ с 12-звенным додекатолилдодекациклосилсесквиоксанным лигандом (**2**, рис.1), Последующая реакция этих толилметаллосилоксанов с триметилхлорсиланом ($\text{ClSi}(\text{Me})_3$) позволяет удалять ионы металлов в виде их солей и получать стереорегулярные циклосилоксаны различного размера с высоким выходом. Интерес к таким макроциклам обусловлен возможностью их дальнейшей модификации по толильной группе.

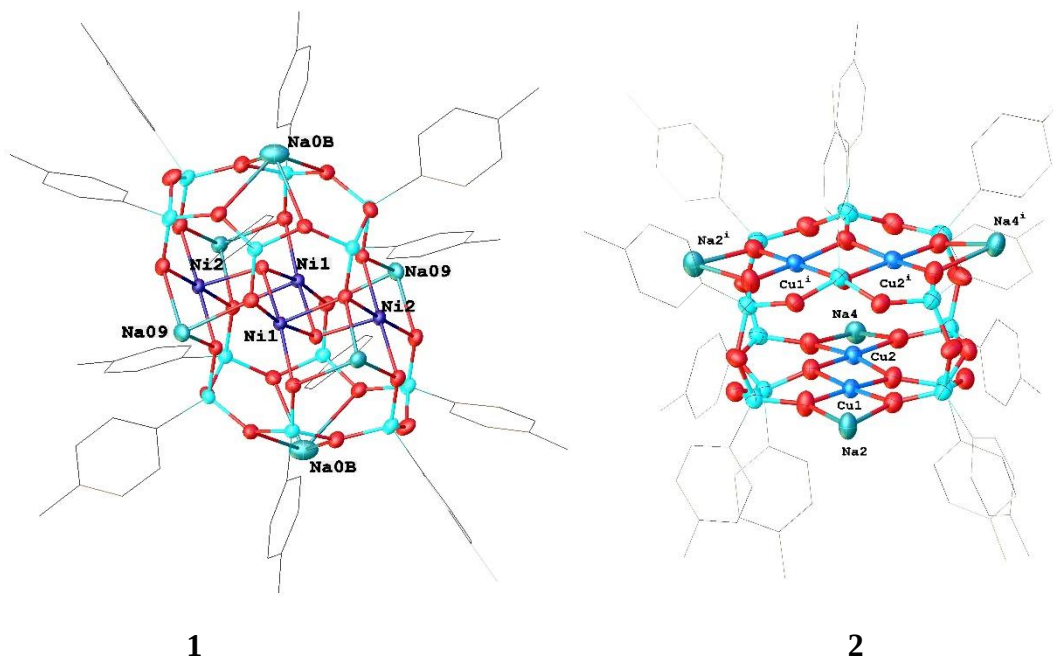


Рис. 1. Общий вид структур **1** и **2**. Атомы водорода и сольватные молекулы EtOH не показаны, толильные группы показаны тонкими линиями.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (грант 14-23-00231).

**Синтез и свойства новых функциональных стереорегулярных
цикლოსилсесквиоксанов и полимерных материалов на их основе**

*А.А. Анисимов^{1*}, Ю.Н. Кононович¹, П.В. Жемчужов¹, М.В. Щемелинина¹, Е.Г.
Кононова¹, М.И. Бузин¹ О.И. Щеголихина¹, А.М. Музафаров^{1, 2}*

¹Институт элементоорганических соединений РАН

²Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: anisimov@ineos.ac.ru

Сетчатые полимеры в последнее время получили широкое распространение в разных областях промышленности в качестве адгезивов, матриц полимерных композитов, адсорбентов и т.п.

В связи с этим актуальной задачей является синтез новых соединений, как составляющих компонентов для сетчатых полимеров. Особый интерес представляют полимерные сетки на основе кремнийорганических соединений. Это обусловлено рядом ценных свойств, присущих кремнийорганическим полимерам, и, в первую очередь, их высокой тепло- и морозостойкостью, влагостойкостью и малым изменением физических характеристик в широком диапазоне температур.

Представляется интересным использовать в качестве компонентов для сетчатых полимеров, синтезируемые нашей группой, функциональные стереорегулярные цикლოსилсесквиоксаны с различным размером цикла.

Нами были получены и охарактеризованы новые стереорегулярные циклосилоксаны с различными функциональными группами у атома кремния (Si-Vi, Si-H). Исследовано термическое поведение полученных циклов.

Также нами были получены полимерные сетки на основе цикლოსилсесквиоксанов, представляющие собой сверхсшитые монолиты. Полученные полимерные материалы были исследованы различными физико-химическими методами анализа.

Волокна карбида кремния с защитными стеклокерамическими покрытиями на для армирования керамокомпозитов

Т.Л. Апухтина*, Г.И. Щербакова, Д.В. Сидоров, Н.С. Кривцова, А.И. Драчев

¹ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и
технологии элементоорганических соединений»

*e-mail: tatiana.apukhtina@yandex.ru

Важнейшим классом современных высокотемпературных композиционных материалов конструкционного назначения являются SiC/SiC_f композиты¹, которые состоят из карбидокремниевой матрицы и армирующих карбидокремниевых волокон.

Керамокомпозиты SiC/SiC_f работают при высоких температурах, обладают повышенной химической стабильностью в окислительных и других коррозионных средах. При этом армирующие волокна карбида кремния характеризуются комплексом высоких механических свойств, но при температурах эксплуатации выше 1200°C в окислительной атмосфере происходит их деструкция, что приводит к необходимости их защиты с помощью высокотемпературных антиокислительных покрытий.

В настоящее время в ГНИИХТЭОС разработан метод получения стеклокерамических покрытий на основе керамообразующих элементоорганических олигомеров (органоиттрийоксаналюмоксансилоксанов), состава $xY_2O_3 - yAl_2O_3 - zSiO_2$ ^{2,3}.

Проведены исследования термоокислительной устойчивости исходных волокон SiC и волокон с защитными стеклокерамическими покрытиями при 1600°C в воздушной атмосфере. В результате испытаний установлено, что после термообработки волокон SiC без покрытий образуется поверхностный слой SiO₂, который постепенно растрескивается и отслаивается от поверхности волокна SiC, тем самым разрушая волокно. При этом, после испытаний при 1600°C волокон с защитными покрытиями разрушение волокон не происходит, покрытия не отслаиваются и не растрескиваются. Физико-механические исследования волокон после термообработки показали, что волокна SiC с антиокислительными покрытиями состава $xY_2O_3 - yAl_2O_3 - zSiO_2$ превосходят по прочности при растяжении в 1,5 раза волокна SiC без покрытий⁴.

На основе исходных волокон SiC, а также волокон с защитными стеклокерамическими покрытиями методом PIP (Polymer Infiltration and Pyrolysis) получены керамокомпозиты. В качестве прекурсора карбидокремниевой матрицы использовали поликарбосилан⁵. В результате физико-механических исследований установлено, что значения прочности при растяжении полученного керамокомпозита, армированного волокнами SiC со стеклокерамическими покрытиями в 10-15 раз выше прочностных показателей керамокомпозита, армированного волокнами SiC без покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12014 офи_м).

¹ Мэттьюз Ф., Ролингс. Р. *Композитные материалы. Механика и технология.* - М.: Техносфера. 2004, 408.

² Пат. №2535537. 2014

³ Щербакова Г.И., Апухтина Т.Л., Варфоломеев М.С., Сидоров Д.В., Драчев А.И., Юрков Г.Ю. *Неорган. матер. РАН.* 2014, **50**(6), 686 – 691.

⁴ Апухтина Т.Л., Щербакова Г.И., Сидоров Д.В., Варфоломеев М.С., Сидоров Д.Г., Драчев А.И. *Неорган. матер. РАН.* 2015, **51**(8) (в печати).

⁵ Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Музафаров А.М., Озерин А.Н. и др. *Нанотехника.* 2009, **4**(20), 7-12.

Особенности получения олигоборорганосилазанов и квазикристаллической керамики Si-B-C-N на их основе

*О.Г. Рыжова¹, П.А. Стороженко¹, З.Р. Багаутдинова^{1*}, А.Н. Поливанов¹, А.И. Драчев¹,
Э.Л. Гуркова¹, И.А. Тимофеев², П.А. Тимофеев², С.Н. Дугин¹, М.Г. Кузнецова¹*

¹ Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений

²ОАО «КОМПОЗИТ»

*e-mail: djiolta@mail.ru

Представленные результаты являются развитием исследований авторов в области разработки новых способов получения олигобороорганосилазанов (ОБОС), в процессе пиролиза которых образуется термо-, окислительностойкая квазикристаллическая керамика (Si-B-C-N). Она характеризуется малой плотностью, низким коэффициентом термического расширения, ультравысокой температурной устойчивостью до 2000°C повышенной температурной кристаллизации (около 1700°C).

Процесс получения ОБОС основывается на взаимодействии органосилазанов и аminosилазанов с амминбораном ($\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$), который является одним из самых богатых водородом гидридов (19.48% масс). Были исследованы следующие соединения: органоциclosилазаны - $[\text{R}^1\text{MeSi-NR}^2]_n$, где $n=3,4$; $\text{R}^1=\text{Me}(1), \text{H}(2)$; $\text{R}^2=\text{H}(1), \text{Me}(2)$; аminosилазаны - $\text{HSi}(\text{NR}^1)_3$, где $\text{R}^1=\text{Et}(3)$; олигоорганосилазаны - $\text{H}_2\text{N}\{[\text{MeR}^1\text{SiNH}]_a[\text{R}^2\text{Si}(\text{NH})_{3/2}]_b\}_c \text{MeR}^1\text{SiNH}_2$, где $\text{R}^1=\text{H}(4), \text{Me}(5)$; $\text{R}^2=\text{O}(4), \text{Vin}(5)$; органодисилазаны - $[\text{Me}_3\text{Si-}]_2\text{NH}$ (6).

ОБОС были выделены и охарактеризованы методами спектроскопии -ИК, -ЯМР ^1H ; ^{29}Si ; ^{11}B , методами ТГА, ДТА. Независимо от природы органосилазанов по спектрам ЯМР ^{11}B была установлена общая последовательность замещения водорода фрагмента В-Н в амминборане. Формирование новых борсодержащих фрагментов соединений (1-6) сопровождается как понижением интенсивности, так и полным исчезновением сигналов бора исходного амминборана. При этом в спектрах ЯМР ^{11}B появляются сигналы бора новых ОБОС.

Установлено, что интенсивность замещения водорода В-Н возрастает при проведении процесса выше 110°C в результате перегруппировки амминборана с образованием H_2BNH_2 . Полное замещение водорода в структуре ОБОС в результате внутримолекулярных перегруппировок сопровождается образованием фрагментов: $\text{B}=\text{NSi}$, $\text{HB}=\text{NSi}$, $\text{H}_2\text{B}=\text{NSi}$ соединений (3-6) и соединений (1-2), борные сигналы которых в спектрах ЯМР ^{11}B регистрируются в областях: (-21)- (-31) м.д. и (-35,6) м.д. соответственно. Степень замещения водорода у атома бора зависит от природы олигоорганосилазана, продолжительности, температуры процесса. Установленный характер замещения водорода в амминборане подтверждается данными ЯМР ^1H ; ^{29}Si , ИК спектроскопии.

По сравнению с исходными органосилазанами и аminosилазанами для всех исследованных ОБОС установлено повышение термической и термоокислительной стабильности. Пиролиз ОБОС при температуре 850°C приводит к образованию квазикристаллической керамики, которая после термической обработки при температурах 1350°C, 1600°C, 1800°C превращается в керамику SiBCN. Последовательные высокотемпературные превращения керамики сопровождаются понижением содержания углерода и азота.

Таким образом, впервые показано, что борсодержащий модификатор - амминборан является эффективным бифункциональным модификатором предкерамических органосилазанов и аminosилазанов, при пиролизе которых получается керамика SiBCN.

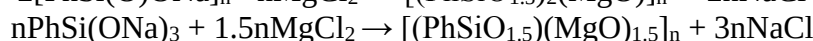
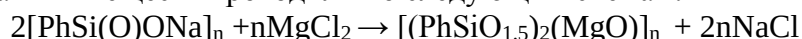
Синтез и исследование полимагнийфенилсилоксанов

Э.А. Токарь*, Н.П. Шапкин, М.И. Баланов, Л.Б. Леонтьев, В.Н. Макаров

Дальневосточный федеральный университет

*e-mail: balanov.m@ya.ru

Синтез полимагнийфенилсилоксанов (ПМгФС) был осуществлен взаимодействием хлорида магния с натриевыми солями фенилсилантриола в смеси растворителей ДМСО и толуола. Получены ПМгФС-ны из фенилсилантриоля натрия и фенилсиликоната натрия с соотношением Si/Mg = 1:1.5 и 2:1, с выходом ПМгФС до 75%. Синтез данных веществ проводили по следующим схемам:



По данным рентгенофазового анализа (РФА), в полученных соединениях наблюдаются рефлексы, отвечающие межплоскостному расстоянию полифенилсилсесквиоксана. Мы предполагали, что при использовании солей фенилсиликоната и силантриоля натрия, имеющих разное строение, мы получим ПМгФС-ны одинаковой структуры. Однако, спектры РФА показывают, что ПМгФС на основе силантриоля (12,230 Å) имеет более низкое межплоскостное расстояние, чем ПМгФС на основе фенилсиликоната (12,639 Å), что свидетельствует о наличии более плотной структуры у ПМгФС на основе силантриоля.

На РФА-спектрах были исследованы следующие характеристики (табл.1):

Таблица 1.

ПМгФС	Рефлексы	d , (нм)	ОКР, (нм)	$S_{\text{попер.сеч.}}$, (нм ²)
[(PhSiO _{1.5}) ₂ (MgO)] _n	1	1.27	3.6	1.18
	2	0.42	1.0	
[(PhSiO _{1.5})(MgO) _{1.5}] _n	1	1.23	3.8	1.12
	2	0.42	1.1	

В итоге, использование силантриолятов натрия вместо фенилсиликоната позволяет получить ПМгФС с достаточно высоким выходом. Так же данные соединения были использованы в качестве добавки в машинные масла для уменьшения трения в условиях трибохимических испытаний.

Работа выполнена при поддержке гранта научного фонда Дальневосточного федерального университета (НИР № 14-08-03-29_и).

Исследование полиметаллорганосилоксанов методами рентгеновской дифрактометрии и позитронной аннигиляционной спектроскопии.

С.В. Гардионов, Н.П. Шапкин, М.И. Баланов*, В.В. Васильева, В.И. Разов, В.О. Трухин, А.В. Аликовский.

Дальневосточный федеральный университет
*e-mail: balanov.m@ya.ru

Методом рентгеновской дифрактометрии и позитронной аннигиляционной спектроскопии были исследованы структурные характеристики образцов полиметаллофенилсилоксанов (ПМОС) с соотношением Si/M, отвечающем валентному состоянию металла, а именно межплоскостные расстояния (d_{001}), размер областей когерентного рассеяния, размер площадей поперечного сечения (s) по Миллеру-Бойеру, степень аморфности.

Было показано, что наблюдается прямопропорциональная зависимость между логарифмом межплоскостного расстояния (d_{001}) и логарифмом площади поперечного сечения (s) для ПМОС, так же наблюдается прямопропорциональная зависимость величины координационного числа иона металла. Эта зависимость является обратной изменению кристаллохимического размера иона.

Исходя из данных позитронной аннигиляционной спектроскопии показано, что наблюдается прямая зависимость интенсивности аннигиляции, скорости аннигиляции (K_3) от площади поперечного сечения полимеров (Рис. 1). Исходя из прямой зависимости K_3 от s можно сделать вывод о том, что K_3 - скорость взаимодействия с веществом на единицу площади, отвечающей сечению полимерной цепи.

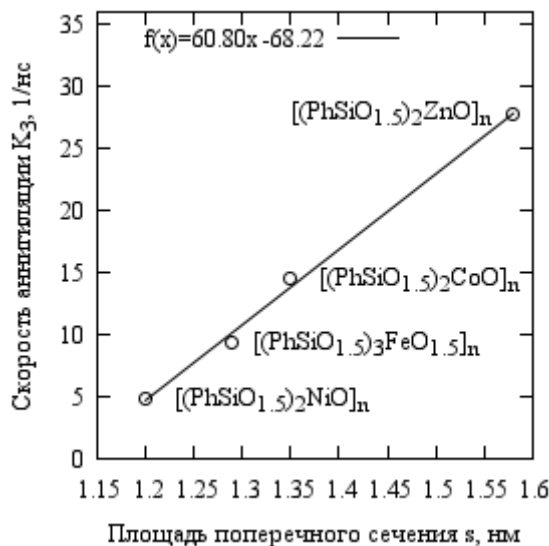


Рис. 1. Зависимость скорости аннигиляции от площади поперечного сечения

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части госзадания в сфере научной деятельности (задание 4.1517.2014/К).

**Тиофенсодержащие силиконы, иммобилизованные
на поверхности различных подложек**

В.В. Боков, Е.Н. Родловская, В.А. Васнев, Б.А. Измайлов

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
e-mail: rodlovskaya@mail.ru

Молекулярная сборка микро-, нано-размерных молекулярных и макромолекулярных структур из функциональных элементоорганических соединений (в том числе и кремнийорганических) на поверхности различных подложек позволяет направленно регулировать молекулярное строение и свойства поверхностных слоев.

Ранее нами были получены новые фотохромные полимеры на основе 1,2-дигетероарилэтепов, которые вводили в структуру полисилоксановых и полисилазановых слоев на подложке из силикатного стекла¹.

Цель настоящего исследования – получение тиофенсодержащих полимеров на основе олигосилоксанов или олигосилазанов с последующей иммобилизацией полученных структур на полимерной подложке, приводящей к образованию “сэндвичевых” пленок. В качестве подложки использовали полиизотерепфталат 2,2-ди(4-гидроксифенил)пропана и силикатное стекло.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проектов № 14-03-00204).

¹ Измайлов Б.А., Васнев В.А., Кештов М.Л., Хохлов А.Р., Краюшкин М.М., Шимкина Н.Г., Барачевский В.А., Дунаев А.А. // Высокомолек. соед. С. 2009. Т. 51. № 7. С. 1306.

**Эффективные пропитывающие составы на основе
наполненных наноразмерными наполнителями олигосилазанов.**

*О.Г.Рыжова¹, П.А.Стороженко¹, А.Н.Поливанов¹, И.А.Тимофеев², В.А.Беляев¹,
П.А.Тимофеев² А.И.Драчев¹*

¹Государственный научный центр Российской Федерации Научно-исследовательский
Институт Химии и Технологии Элементоорганических Соединений

²ОАО «Композит»

* e-mail: djiolta@mail.ru

Керамоматричные композиционные материалы (КМК) с нитридной и карбонитридной матрицей, армированной как наноструктурными волокнистыми образованиями, так и наноразмерными наполнителями являются перспективными керамическими материалами для окислительностойкой тепловой защиты углеродных волокон ответственных изделий, работающих в экстремальных условиях. На основе олигосилазанов, наполненных нанопорошками бора и карбидов, боридов, нитридов тугоплавких металлов в различных соотношениях разработаны эффективные пропитывающие составы. Выявлены существенные отличия в характере изменения вязкостных характеристик олигосилазанов и наполненных композиций на их основе. Установлено, что для композиций с заданной вязкостью температура пропитки определяется концентрацией наполнителя в олигосилазане. Показано, что увеличение жизнеспособности наполненных композиций наблюдается при повышении доли наноразмерной фракции порошка. Природа наполнителя оказывает существенное влияние на морфологию и элементный состав поверхности. На поверхности керамики при пиролизе на воздухе образуется тонкая наноразмерная пленка с развитой поверхностью с элементами шероховатости в виде выпуклых полусфер размером 25-50 нм или с плотной упаковкой шарообразных структур, в результате агрегации которых формируются волокнистые образования (рис.1).

Состав поверхности может быть представлен формулой SiO_y , где $y=1\div 1,8$.

Микрофотографии сколов показывают, что под наноразмерным покрытием находится монолитный слой бездефектной керамики (рис.2).

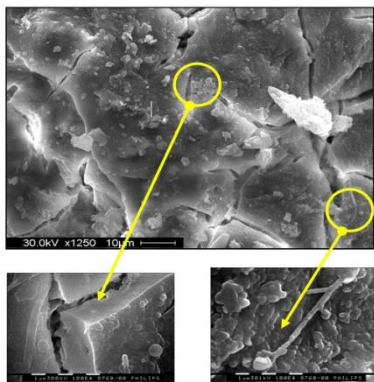


Рис. 1

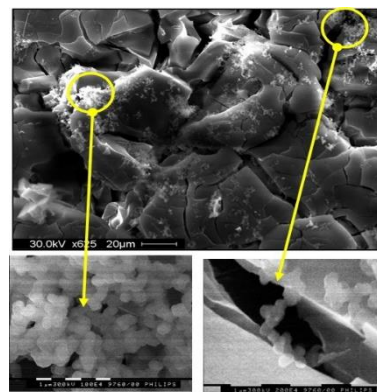


Рис. 2

Использование препаративной хроматографии для выделения полиметилсилсесквиоксановых дендримеров с нефункциональной оболочкой

К. Л. Болдырев^{I,II}, М. А. Обрезкова^I, А. П. Плешкова^{II}, С. А. Миленин^I, А. М. Музафаров^{I,II}

^IИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

^{II}Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

e-mail: boldyrevkl@ispm.ru

Интерес к таким уникальным полимерным объектам, как дендримеры, существует уже довольно давно. Характерной особенностью данных структур является их монодиспертность. По мере увеличения плотности поверхностного слоя, при переходе от дендримеров низших генераций к более высоким, отчетливо заметны изменения физико-механических свойств, что вызывает повышенный интерес к исследованию данных объектов¹.

Не смотря на то, что синтетическая схема обуславливает получение индивидуальных молекул на практике выделить очень чистый продукт пригодный для физических исследований бывает довольно тяжело. Поэтому для получения чистых генераций, как правило, используют препаративную хроматографию².

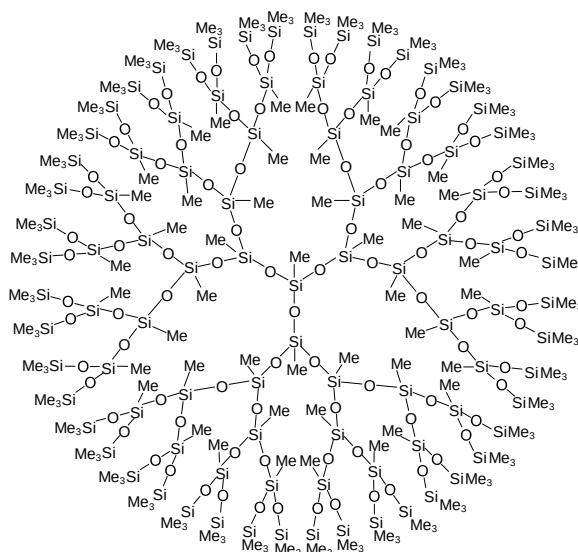


Рис.1. полиметилсилсесквиоксановый дендример 4-ой генерации

Нами было показано, что синтез нефункциональных производных полиметилсилсесквиоксановых дендримеров с 1-ой по 4-ю генераций позволяет осуществить выделение индивидуальных молекул дендримеров при помощи препаративной хроматографии. В работе будут представлены данные по определению чистоты и идентификации строения синтезированных образцов дендримеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-02659).

¹ Н. А. Новожилова, Ю. Н. Малахова, М. И. Бузин, А. И. Бузин, Е. А. Татарина, Н. Г. Василенко, А. М. Музафаров // *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2013, № 11, 2514-2526.

² Е. А. Татарина, Е. А. Ребров, В. Д. Мякушев, И. Б. Мешков, Н. В. Демченко, А. В. Быстрова, О. В. Лебедева, А. М. Музафаров // *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2004, № 11, 2484-2493.

Кремнийорганические покрытия с эффектом самозалечивания

К.М. Борисов^{1*}, А.А. Калинина^{1,2}, Н.А. Тебенева¹, А.М. Музафаров^{1,2}, О.А. Серенко^{1,2}

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

*e-mail: bora.91@mail.ru

Кремнийорганические связующие и композиции на их основе нашли широкое применение в различных областях техники, строительстве, медицине и в быту. Однако различного рода воздействия способны приводить к формированию микротрещин внутри композиций, где их затруднение и обнаружение затруднено, что снижает срок их использования. Поэтому модификация кремнийорганических связующих для создания композиций, способных к самозаживлению, является актуальной задачей и представляет большой научный и практический интерес. Одним из универсальных модификаторов различного назначения являются кремнийорганические MQ-смолы, представляющие собой высокоразветвленные полициклические соединения, неспособные к образованию иных межмолекулярных связей. Возможность получения жидких MQ-смол методом поликонденсации алкоксисиланов в активной среде^{1, 2} явилась предпосылкой данного исследования, идея которого заключается в том, что при введении в кремнийорганические композиции MQ-сополимеры представляют собой неотверждаемую подвижную систему, которая в результате градиента концентраций способна к диффузии в объем образовавшегося повреждения.

Целью данной работы является синтез жидких MQ-смол и исследование их влияния на залечивание композиций на основе кремнийорганических смол и каучуков.

На рис. 1 представлена схема синтеза метил-содержащих MQ-смол в условиях активной среды.

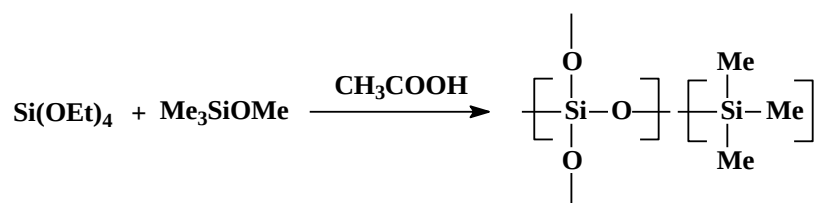


Рис. 1. Схема синтеза метильной MQ-смолы поликонденсацией тетраэтоксисилана и триметилметоксисилана в избытке уксусной кислоты.

В докладе будут представлены результаты исследования залечивания композиций на основе функциональных и нефункциональных жидких метил-содержащих MQ-смол и различных кремнийорганических связующих. (метилсилоксановых смолы, полидиметилсилоксан).

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента (проект №МК-5573-2015-3).

¹ Егорова Е.В., Василенко Н.Г., Демченко Н.В., Татарина Е.А., Музафаров А.М.// ДАН 2009, **424**(2), 200-204.

² Миронова М. В., Татарина Е. А., Мешков И. Б., Музафаров А. М., Куличихин В. Г.// ВМС, Сер. А 2012, **54**(3), 371-381.

Изучение формирования полимерной цепи в гидролизе диорганодиэтоксисиланов

А.В. Бутузоев*, А.А. Черкасова, П.В. Иванов

Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственная фирма «МИКС» (ООО «НПФ «МИКС»)

*e-mail: 5137296@mail.ru

Ранее было установлено, что формирование полимерной цепи в гидролитической поликонденсации (ГПК) $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}_2$ ($\text{X} = \text{OR}$ ($\text{R} = \text{Me, Et, iPr, Bu}$), OCOCH_3 , Cl) проходит не поблочно (как при гомофункциональной конденсации (ГМФК) диметилсиландиола), а с большой долей позвенной сборки. В ряду мономеров $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2 < (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR})_2 < (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2 \approx (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ возрастает доля позвенной сборки олигомерных молекул и увеличивается вклад гетерофункциональной конденсации в рост цепи. Такой ряд зависимостей обусловлен изменением в соотношении скоростей массопередачи и химических реакций, обуславливая различную интенсивность «подпитки» реакционной фазы водой¹.

В докладе приведены сравнительные данные по сборке полимерной цепи для $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_3\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Эта задача решалась путем изучения состава продуктов гидролиза диорганодиэтоксисиланов в зависимости от соотношения вода/мономер. Главным инструментом анализа и критерием оценки олигомерной цепи в работе являлась зависимость конверсии мономера (X_m) от конверсии функциональных групп (X_f). Для оценки состава продуктов и характера сборки цепи использовали метод ГЖХ.

На основе данных о составе продуктов ГПК $\text{RR}'\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ получены зависимости конверсии мономера от конверсии функциональных групп. Установлено, что в ряду диорганодиэтоксисиланов с уменьшением размера заместителя $\text{CH}_3\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 < (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 < (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ возрастает доля позвенной сборки олигомерных молекул.

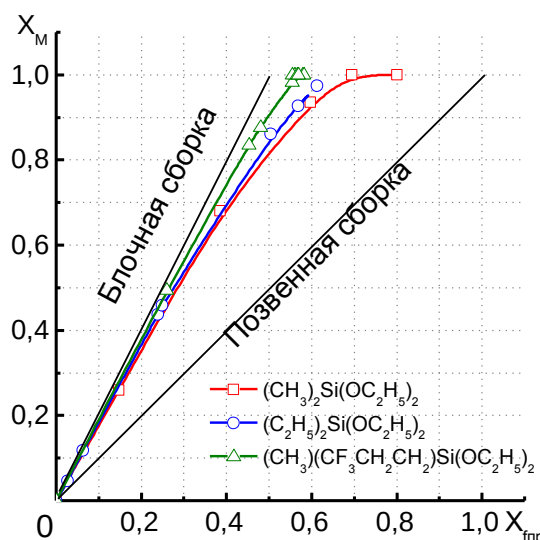


Рис. 1. График зависимости конверсии мономера от конверсии функциональных групп для ГПК $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_3\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

¹ P.V. Ivanov, A.V. Butuzov, A.A. Alexeeva. Heterophase hydrolysis of organochloro(alkoxy,acetoxy)silanes: role of reactionary phase's feeding by water (abstract), XV International Scientific conference, 2014, с. 41.

Влияние природы растворителя на формирование полимерной цепи в гидролизе метилтриэтоксисилана

А.В. Бутузов^{*}, П.В. Иванов

Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственная фирма «МИКС» (ООО «НПФ «МИКС»)

*e-mail: 5137296@mail.ru

Ранее было установлено, что формирование полимерной цепи в гидролитической поликонденсации (ГПК) $C_6H_5SiX_2$ ($X = Cl, OCH_3$) проходит не поблочно (как при гомофункциональной конденсации (ГМФК) $C_6H_5Si(OH)_3$), а с увеличением доли позвенной сборки в ряду: ГМФК $C_6H_5Si(OH)_3 <$ ГПК $C_6H_5Si(OCH_3)_3 <$ ГПК $C_6H_5SiCl_3$. Этот ряд коррелирует с уменьшением взаимной растворимости реагентов, что обуславливает увеличение вклада гетерофункциональной конденсации в рост цепи¹.

Представляло интерес изучить влияние природы растворителя на сборку полимерной цепи в процессе ГПК органотриалкоксисиланов. Эта задача решалась путем изучения состава продуктов гидролиза в зависимости от соотношения реагентов. Главным инструментом анализа и критерием оценки олигомерной цепи в работе являлась зависимость конверсии мономера (X_m) от конверсии функциональных групп (X_f).

Для оценки состава продуктов и характера сборки цепи использовали метод ГЖХ. На основе данных о составе продуктов ГПК $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ получены зависимости конверсии мономера от конверсии функциональных групп. Исследованиями установлено, что состав продуктов гидролиза метилтриэтоксисилана зависит от мольного соотношения – $m = ([H_2O]/[CH_3Si(OC_2H_5)_3])$. Зависимости $X_m = f(X_f)$ показали, что сборка олигомерной цепи в области используемых концентраций не зависит от способа проведения синтеза (без растворителя или в среде как смешивающихся так и не смешивающихся с водой растворителей). Мы предполагаем, что собственная гидрофобность метилтриэтоксисилана маскирует влияние любого другого гидрофобного растворителя. Таким образом транспорт молекул воды в реакционную зону обеспечивается увеличением ее растворимости в этой зоне за счет образования в ходе гидролиза гидрофильных молекул органогидроксиалкоксисилана, гомогенизации выделившимся спиртом, а также тем, что диффузия воды «не отстает» от реакции.

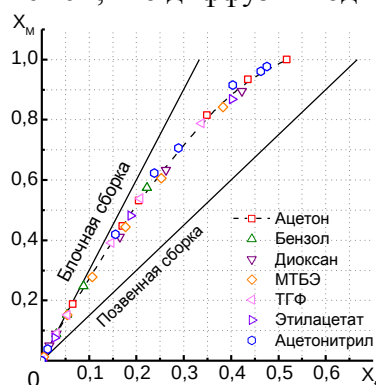


Рис. 1. График зависимости конверсии мономера (X_m) от конверсии функциональных групп (X_f) для ГПК $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ в среде различных растворителей.

¹ П.В. Иванов, А.В. Бутузов, Н.Г. Мажорова, В.В. Прохорцев. Изучение формирования полимерной цепи в гидролизе органотриалкоксисиланов (тезисы), XII Андриановская конференция, 2013, с. 57.

**Исследование взаимодействия диорганилстанноксидов с
полифенилсилсесквиоксаном в присутствии этиленгликоля**

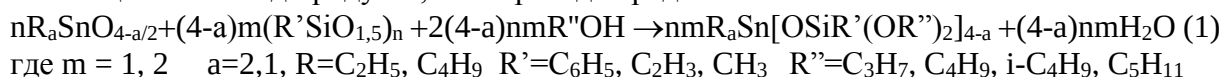
А.В. Аликовский¹, Е.Т. Данько², В.В. Васильева^{1*}, С.Г. Красицкая¹

¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

²Алматинский университет энергетики и связи, г. Алма-Аты, Казахстан

*vasileva.vv@dvfu.ru

Ранее¹ нами с целью упрощения процесса получения мономерного гетеросилоксана и выяснения механизма данного взаимодействия, а также факторов, влияющих на выход продукта, был проведен ряд синтезов по схеме:

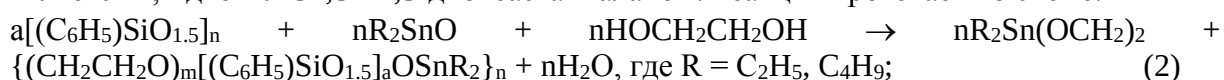


Во всех взаимодействиях использовалась система растворителей толуол - бутанол (2:1). Продукты реакции представляли собой прозрачные легкоподвижные жидкости. Состав и строение полученных соединений подтверждены физико-химическими методами анализа.

Представляло интерес исследовать данную реакцию с использованием в качестве исходных соединений диолов. При проведении синтезов №1 и №2 в качестве гидроксилсодержащего производного применяли этиленгликоль.

N	Исходные реагенты	Продукты реакции	выход по Sn, %
1	(PhSiO _{1.5}) _n , (Et ₂ SnO) _n Si/Sn=2 HOCH ₂ CH ₂ OH	Et ₂ Sn(OCH ₂) ₂	80.8
2	(PhSiO _{1.5}) _n , (Bu ₂ SnO) _n Si/Sn=2 HOCH ₂ CH ₂ OH	Bu ₂ Sn(OCH ₂) ₂	49.5

В ходе синтеза 1 происходило растворение диэтилокси олова, что свидетельствовало о полном взаимодействии реагентов. После охлаждения реакционной системы и перекристаллизации из ксилола было выделено белое кристаллическое вещество, не содержащее кремния в своем составе. На основании данных элементного анализа, ИК, ПМР-спектроскопии можно заключить, что полученное соединение является 2,2-диэтил-Sn,Sn-1,3-диоксастанналаном. Реакция протекает по схеме:



Изменение схемы взаимодействия, на наш взгляд, связано с образованием устойчивого пятичленного станналанового цикла. Образование полимера вызвано конденсацией гидроксильных групп этиленгликоля и образующихся при расщеплении связи Sn-O в гетеросилоксановой структуре силанольных групп.

В случае применения в качестве оловоорганического производного дибутилокси олова (синтез 2) в аналогичных условиях образуется соединение, идентифицированное как 2,2-дибутил-Sn,Sn-1,3-диоксастанналан. Несколько сниженный выход оловоорганического продукта по сравнению с диэтилпроизводным олова, по-видимому, связан с большей растворимостью соединения в ксилоле и вытекающими отсюда препаративными трудностями количественного выделения конечного продукта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Научного Фонда ДВФУ (проект № 14-08-03-29_и).

¹А.В. Аликовский, Е.Т. Данько, В.В. Васильева. Синтез мономерных полифункциональных алкоксиорганилстаннанов. 4-й Международный симпозиум Химия и химическое образование. Владивосток. 2007. с.4

Кремнийсодержащие пирамиданы

О.А. Гапуренко^{1*}, В.Я. Лу², Т. Мезуро², Р.М. Миняев¹, В.И. Минкин¹, А. Секигучи²

¹Южный федеральный университет, НИИ Физической и органической химии

²Университет Цукубы, химический факультет

*e-mail: gapur@ipoc.sfedu.ru

Более тридцати лет назад на теоретическом уровне был предсказан пирамидан $C[C_4H_4]$, неклассическое соединение с пирамидальным тетракоординированным атомом углерода. До сих пор он не реализован синтетически, однако получены аналогичные системы с тяжелыми атомами на вершине: $Ge[C_4R_4]$ и $Sn[C_4R_4]$ ($R = SiMe_3$)¹, а также гомоатомный аналог – пентагермапирамидан $Ge[Ge_4R_4]$ ($R = Si^tBu_2Me$)².

В настоящей работе мы представляем результаты квантово-химических расчетов [B3LYP/6-311+G(d,p); B3LYP/Def2TZVP; Gaussian 09] систем **1** с пирамидальным тетракоординированным атомом кремния и пирамиданов **2** с кремниевым Si_4 -основанием. Как оказалось, планарность основания тяжелых пирамиданов зависит от размера заместителя: модельные структуры с $R = H$ в основном являются точками третьего порядка на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), с увеличением R они стабилизируются до переходного состояния (ПС) или минимума. Системы **1** с C_4 -основанием являются минимумами независимо от R .

Стабилизация плоского основания объемными заместителями осуществляется за счет увеличения электронной плотности системы в целом и пирамидальных связей в частности, что было показано расчетом ELF родственной системы $Ge[Ge_4R_4]$ ².

Таким образом, согласно проведенным расчетам возможна реализация следующих соединений: $Si[C_4R_4]$ ($R = SiMe_3$), $E[Si_4R_4]$ ($E = Si, Ge, Sn, Pb; R = Si^tBu_2Me$), $Si[Ge_4R_4]$ ($R = Si^tBu_2Me$), что было подтверждено успешным синтезом некоторых из них: $Sn[Si_4R_4]$ и $Pb[Si_4R_4]$ ($R = Si^tBu_2Me$)³. По данным расчетов, $Sn[Si_4(Si^tBu_2Me)_4]$ является минимумом на ППЭ, $Pb[Si_4(Si^tBu_2Me)_4]$ представляет собой ПС, дестабилизированное относительно минимума менее чем на 1 ккал/моль.

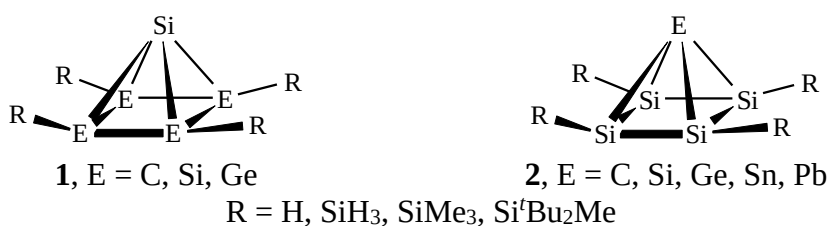


Схема 1. Кремнийсодержащие пирамиданы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-92101) и JSPS (проект 24550038).

¹ Lee V.Ya., Ito Y., Sekiguchi A., Gornitzka H., Gapurenko O.A., Minkin V.I., Minyaev R.M., *J. Am. Chem. Soc.* 2013, **135**(24), 8794-8797.

² Lee V.Ya., Ito Y., Gapurenko O.A., Sekiguchi A., Minkin V.I., Minyaev R.M., Gornitzka H. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, **54**(19), 5654-5657.

³ Meguro T., Lee V.Ya., Sekiguchi A., Gapurenko O.A., Minyaev R.M., Minkin V.I., *Nenkai-2015: The 95th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan*, 26-29 March, 2015, Funabashi-city, Chiba prefecture, Japan.

Кремнийсодержащие триангулены: квантово-химическое исследование

О.А. Гапуренко^{1*}, А.Г. Стариков², Р.М. Миняев¹, В.И. Минкин¹¹Южный федеральный университет, НИИ Физической и органической химии²Южный научный центр РАН

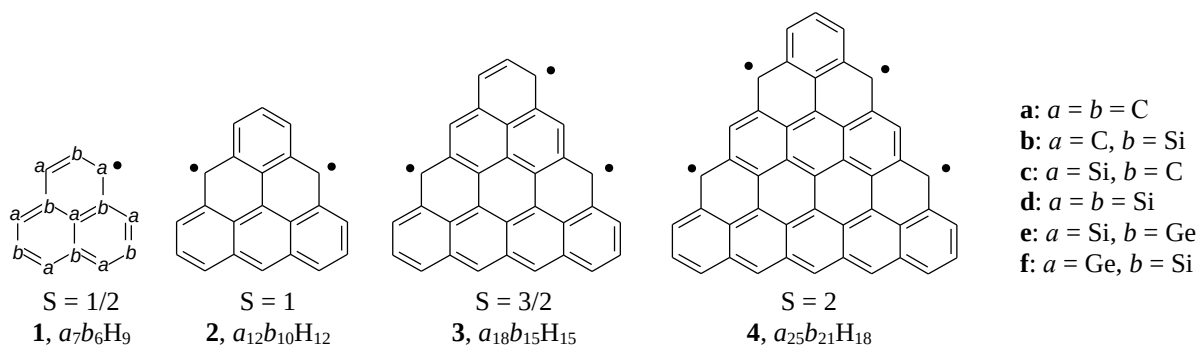
*e-mail: gapur@ipoc.sfedu.ru

Триангулены **1a-4a** (Схема 1) представляют собой альтернантные некекулевские высокоспиновые углеводороды, мультиплетность которых увеличивается с ростом размера молекул. Такие графеноподобные структуры могут быть перспективны в качестве компонентов устройств молекулярной памяти. Изоэлектронные модификации состава триангуленов могут приводить к изменениям магнитных и других свойств.

В настоящей работе мы представляем результаты квантово-химических расчетов [UB3LYP/6-311+G(d,p), Gaussian 09] кремнийсодержащих триангуленов **1-4** (серии **b-f**). При частичной замене углерода на кремний сохраняется планарная геометрия структур **1b-4b**, тогда как из серии с обратным расположением атомов планарны только **1c, 2c**¹. Таким образом, системы с частичной заменой стабилизируются, когда в позициях *a* расположены более электроотрицательные атомы углерода.

Структуры рядов **d-f** имеют креслообразное строение каждого кольца^{2,3} подобно гексасилабензолу. Несмотря на неплоскую структуру, семейства **d-f** сохраняют основные характеристики, присущие углеродным триангуленам **1a-4a**, а именно: близкое распределение спиновой плотности, форму однократно занятых молекулярных орбиталей и др. Заметных различий между семействами **e** и **f** не выявлено.

Рассчитанные константы обменного взаимодействия *J* имеют высокие положительные значения¹⁻³, что указывает на ферромагнитные взаимодействия. Системы с нарушенной структурой (неплоские **3c, 4c**) имеют низкие значения *J*. В пределах каждого ряда наблюдается увеличение *J* при переходе от **2** к **3**, и уменьшение при переходе к **4**. Максимальные значения *J* имеют углеродные триангулены **1a-4a**, минимальные – ряды **c** и **f**.



Работа выполнена в рамках базовой части внутреннего гранта ЮФУ, тема № 213.01-2014/005.

¹ Гапуренко О.А., Миняев Р.М., Стариков А.Г., Минкин В.И. Докл. АН. 2013, **448**(3), 301–306.

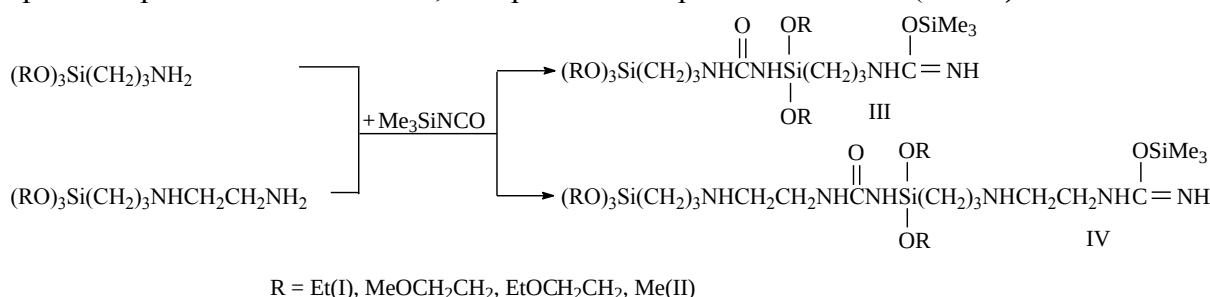
² Гапуренко О.А., Стариков А.Г., Миняев Р.М., Минкин В.И. Изв. АН. Сер. хим. 2011, **60**(8), 1493–1500.

³ Gapurenko O.A., Starikov A.G., Minyaev R.M., Minkin V.I. J. Comput. Chem. 2015, в печати.

Синтез кремнийсодержащих мочевин с использованием кремний- и карбофункциональных кремнийорганических изоцианатов

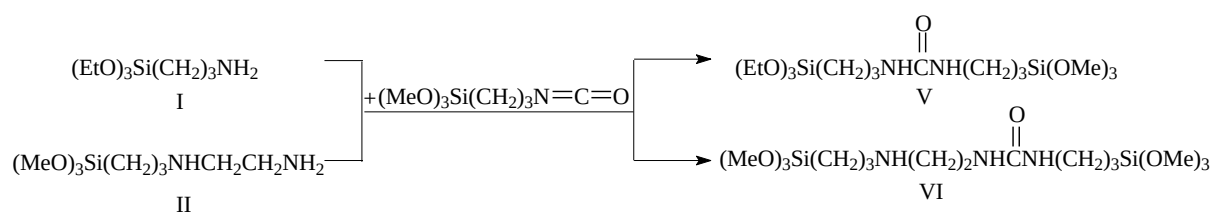
Н.А. Голуб*, М.В. Плетнева, Л.О. Белова, А.Д. Кирилин
 Московский государственный университет тонких химических технологий
 имени М.В. Ломоносова (МИТХТ)
 *e-mail: belova.lya@inbox.ru

Ранее было показано, что реакции 3-аминопропилтриэтоксисилана (I), N-[2-(амино-этил)-N-3-(триметоксисилил)пропил]амин (II) и их производных с кремнийфункциональным изоцианатом – изоцианато(триметил)силаном сопровождаются межмолекулярным десилилированием и заканчиваются получением кремнийорганических мочевин, содержащих неперекрещенные связи (III, IV)¹.



Нами установлено, что 3-аминопропилтриэтоксисилан (I) и N-[2-(амино-этил)-N-3-(триметоксисилил)пропил]амин (II) также легко взаимодействуют и с карбофункциональным изоцианатом – (3-изоцианатопропил)(триметокси)силаном. Однако, в данном случае меж- или внутримолекулярного десилилирования не наблюдалось.

Реакции проходят с выделением тепла и приводят к получению ранее неизвестных кремнийсодержащих полифункциональных мочевин: N-[3-(триэтоксисилил)пропил]-N'-[3-(триметоксисилилпропил)]мочевины (V) и N-[3-(триметоксисилил)пропил]-N'-[2-{3-(триметоксисилил)пропил}амино}этил] мочевины (VI).



Состав и строение полученных продуктов (V, VI) подтверждены совокупностью данных физико-химических исследований, включающих данные ¹H ЯМР и ИК-спектроскопии, а также элементного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания № 1984 "Новые полимерные материалы на основе органических и кремнийорганических соединений, модифицированных углеродсодержащими наполнителями и оксидами металлов"

¹ Кирилин А.Д., Белова Л.О., Гаврилова А.В., Коробова Е.А. ЖОХ. 2009, 79(10), 1642-1646.

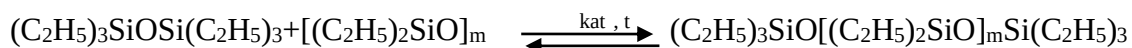
Получение полиэтилсилоксановых жидкостей методом каталитической перегруппировки жидкости СГС -2 с использованием волокнистого сульфокатионита.

*Городецкая А.В., Демченко А.И., Стороженко П.А., Поливанов А.Н., Шункевич А.А.,
Поликарпов А.П., Прохорцев В.В.*

ФГУП ГНЦ РФ «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений».
Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси.

e-mail: nastya.gorodet@yandex.ru

Одной из основных стадий получения полиэтилсилоксановых жидкостей (ПЭС-жидкостей) является каталитическая перегруппировка (КП) жидкости СГС, преимущественно состоящей из смеси низкомолекулярных линейных и циклических диэтилсилоксанов, в присутствии сильных электрофильных и нуклеофильных агентов, с образованием равновесной смеси олигодиэтилсилоксанов.



При получении полиэтилсилоксановых жидкостей в качестве катализаторов наибольшее распространение в промышленности получили катализаторы кислотного типа - минеральные кислоты и кислые алюмосиликаты (серная кислота, активированная глина «КИЛ» и др.). Использование этих катализаторов требует в последующем проведения стадии нейтрализации, что приводит к образованию отходов и уменьшает выход целевых продуктов. Наиболее перспективно использование в качестве катализаторов КП гранульных ионообменных смол на основе сополимеров стирола и дивинилбензола, что позволяет исключить стадию нейтрализации продуктов КП. Кроме того, иониты могут быть использованы многократно в различных операциях. Однако, при использовании ионообменных смол в реакциях КП появляется дополнительная трудоемкая операция подготовки катализатора, включающая стадии отмывки от серной кислоты и ее производных. Это приводит к образованию большого количества сточных вод.

В настоящей работе был применен совершенно новый тип катализатора - волокнистый сульфокатионит «ФИБАН К-1», обладающий высокой обменной емкостью (СОЕ до 3 мг-экв/г КОН) и не требующий отмывки от производных серной кислоты, как того требуют промышленные сульфокатиониты на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом.

С использованием волокнистого сульфокатионита «ФИБАН К-1» получены полиэтилсилоксановые жидкости по вязкостным свойствам соответствующие маркам ПЭС-2, ПЭС-3, ПЭС-4 и ПЭС-5, жидкость №7. Проведено исследование процессов КП и определены оптимальные условия проведения реакции.

Полученные продукты были изучены методами ГПХ, ГЖХ, ¹H ЯМР- и спектроскопии. Результаты показали, что они соответствуют составу марок ПЭС-2, ПЭС-3, ПЭС-4 и ПЭС-5.

Использование «ФИБАН К-1» позволит разработать новые решения в аппаратном оформлении процесса КП.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12267-офи_м).

Синтез и свойства полидиметилсилоксанов, содержащих карбоксильные группы

В.В. Городов^{1*}, Д.И. Шрагин¹, А.М. Музафаров^{1,2}¹Институт синтетических полимерных материалов РАН им. Н. С. Ениколопова²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова

Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

*e-mail: gorodov.v.v@gmail.com

Введение в полидиметилсилоксаны полярных заместителей увеличивает слабое межцепное взаимодействие силоксановых цепей, за счет образования водородных связей^{1,2,3,4}. Регулируя количество и положение полярных заместителей, можно направлено контролировать свойства получаемых материалов.

В настоящей работе синтезирован ряд полидиметилсилоксанов с различной молекулярной массой, содержащих фрагменты карбоновых кислот и их эфиров в различных положениях: по концам макромолекул и распределённых по цепи полидиметилсилоксана (Рис.1).

Методами ДСК и ДМА исследованы термические и реологические свойства синтезированных сополимеров.

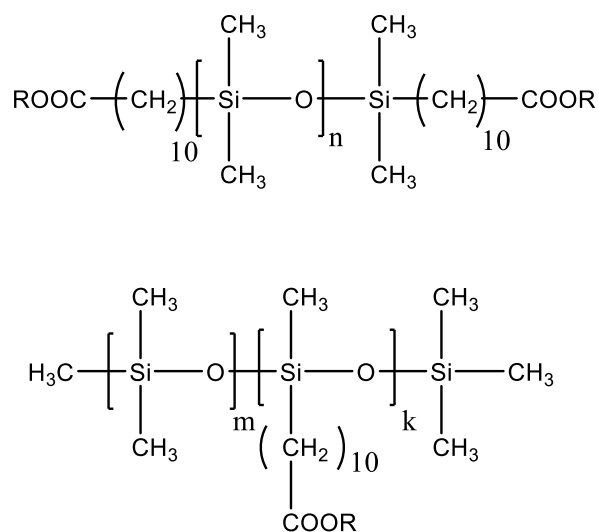
R=H, Si(CH₃)₃, C(CH₃)₃

Рис. 1. Полидиметилсилоксаны, содержащие карбоксильные группы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ № МК-4408.2014.3 и № МК-6390.2014.3, проекта РФФИ № 13-03-01071 А.

¹ Rogovina L.Z., Tchegolihina O.A., Vasiliev V.G., Levin V.Yu., Zhdanov A.A. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1991, **45**, 53-61.

² Klok H.-A., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Michelberger W., Moller M. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1999, **37**, 485-495.

³ Batra A., Cohen C., Duncan T.M. *Macromolecules*, 2006, **39**, 42-438

⁴ Cheng L., Liu Q., Zhang A., Yang L., Lin Y. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2014, **51**, 16-26

Синтез новых мультиблок-сополимеров по реакции кросс-метатезиса с участием политриметилсилилнорборнена и полициклооктена

*Денисова Ю.И., Перегудов А.С., Литманович А.Д., Кренцель Л.Б., Кудрявцев Я.В.,
Грингольц М.Л., Финкельштейн Е.Ш.*

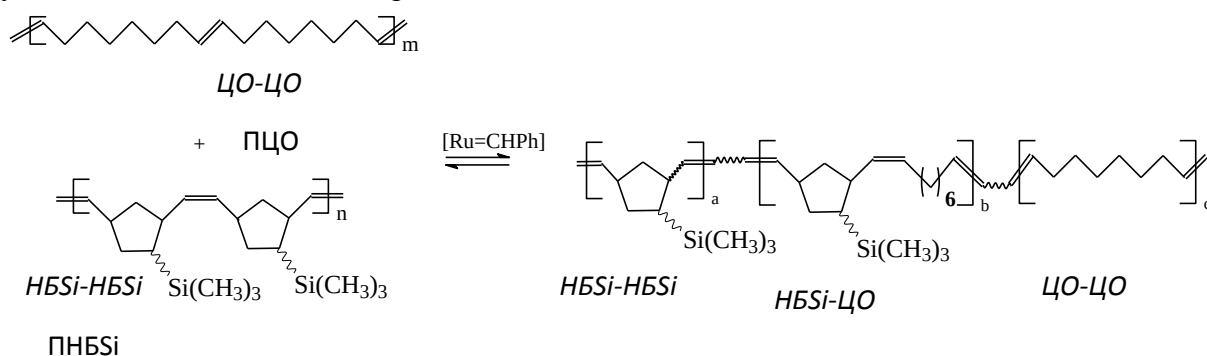
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: denisova@ips.ac.ru

Кросс-метатезис представляет собой реакцию между двумя ненасыщенными соединениями, в ходе которой происходит обмен заместителями у двойной C=C связи. Синтез статистических мультиблок-сополимеров (МБС) по реакции кросс-метатезиса позволяет получать ненасыщенные сополимеры разного строения, обладающие различными физико-химическими характеристиками. Ранее нам удалось синтезировать МБС норборнена и циклооктена, исходя из полинорборнена (ПНБ) и полициклооктена (ПЦО). Были исследованы особенности протекания реакции и некоторые свойства сополимеров¹.

Представляет интерес вовлечение в реакцию полимерного кросс-метатезиса замещенных полинорборненов. Это позволит вводить в МБС заместители, способные направленно изменять их свойства. Основная идея работы – изучить возможность синтеза МБС путем межцепного обмена между политриметилсилилнорборненом (ПНБSi) и ПЦО, протекающего по механизму кросс-метатезиса. Известно, что боковые группы Me₃Si способны улучшать газоразделительные свойства полимеров.

В работе впервые осуществлен кросс-метатезис между ПНБSi и ПЦО. Исходные гомополимеры синтезированы путем метатезисной полимеризации соответствующих мономеров (5-триметилсилилнорборнена и цис-циклооктена) на Ru-катализаторе Граббса I поколения (Cl₂(PCy₃)₂Ru=CHPh) (Gr-1). Полученные полимерные образцы очищены от остаточных примесей катализатора метатезиса. Эксперименты по кросс-метатезису проведены в хлороформе при комнатной температуре под действием указанного выше катализатора.



С помощью ЯМР-спектроскопии *in situ* изучены превращения реакционных центров – Ru-карбеновых комплексов в растворе смеси ПНБSi и ПЦО, описано изменение их концентрации в ходе реакции. Показано, что Gr-1 первоначально взаимодействует с ПЦО, а затем протекает межцепной кросс-метатезис. Полученные данные позволяют сопоставить реакционную способность различных карбенов в полимерном кросс-метатезисе. Синтезированные новые МБС охарактеризованы методами ¹H, ¹³C, ²⁹Si ЯМР-спектроскопии, ГПХ.

¹ M. L. Gringolts, Yu. I. Denisova, G. A. Shandryuk, L. B. Krentsel, A. D. Litmanovich, E. Sh. Finkelshtein and Y. V. Kudryavtsev. *RSC Adv.* 2015, 5, 316–319.

Новые лекарственные композиты антикоагулянта варфарин на основе мезопористого аморфного диоксида кремния: разработка условий синтеза

Долинина Е.С., Власенкова М.И., Романова Н.С.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г.Иваново

terrakott37@mail.ru

Разработка систем доставки для лекарственных веществ является одним из способов улучшения их фармакологических и потребительских свойств. Как показывает анализ литературы, образование композита лекарственного вещества с оптимальным носителем может существенным образом изменить свойства вещества, его поведение в организме и преодолеть недостатки и неудобства, связанные с применением традиционной лекарственной формы. Перспективным носителем для лекарственных препаратов, принимаемых перорально, является аморфный диоксид кремния, признанный в России и во всем мире безопасной для организма пищевой добавкой. Возможность легкого варьирования текстурных, морфологических, химических свойств диоксида кремния, биологические свойства делают его универсальным материалом, позволяющим создать на его основе системы доставки для широкого спектра лекарственных веществ. Данная работа является частью большого исследования, направленного на разработку системы доставки для широко применяемого клинически антикоагулянта варфарин, основными недостатками которого является задержка его действия до нескольких дней после приема дозы, а также сильные флуктуации его концентрации в плазме крови в зависимости от поступающих в организм питательных и фармакологически активных веществ. Образование композита может быть осуществлено различными методами. Наиболее простым и широко распространенным является метод адсорбции из раствора, при котором растворенное вещество связывается с внешней поверхностью пористых частиц диоксида кремния, а также адсорбируется на стенках внутри пор. С этой целью методом золь-гель синтеза с применением соответствующих модификаторов были получены материалы диоксида кремния, содержащие различные по природе функциональные группы (гидроксильные, фенильные, метильные меркаптопропильные). Введение органических групп подтверждено методом ИК-Фурье спектроскопии. В качестве реагента, формирующего поры, использовался моносахарид фруктоза [1]. Параметры пористой структуры, определенные с помощью метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, показали, что все синтезированные материалы являются мезопористыми, имеют высокую удельную поверхность, объем пор и узкое распределение пор по размерам.

Адсорбция варфарина проводилась из буферно-спиртовой смеси, содержащей 10 об. % этанола при pH 1.6, 3.2, 7.4 и температуре 298 К. Количество адсорбированного варфарина определялось с помощью метода УФ-спектроскопии. Из равновесных изотерм адсорбции были определены начальные концентрации варфарина, обеспечивающие его максимальную загрузку в композите. Кинетические кривые адсорбции позволили определить время, необходимое для достижения адсорбционного равновесия, а также выявить влияние химической природы поверхности диоксидов кремния и pH среды на скорость образования композитов. Обсуждается природа взаимодействий, приводящих к образованию композитов.

1. H. Dong. Organic-inorganic hybrid mesoporous silica materials and their applications as host matrix for protein molecules. PhD Thesis, Drexel University, 2002

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-00022.

Исследование реакции сополимеризации циклосилоксанов в зависимости от природы заместителей и регулятора молекулярной массы.

*Т.И. Шулятьева¹, Т.В. Трушкина¹, И.Ю. Рускол², А.Р. Долотко¹, В.В. Киреев²,
Е.И. Алексеева¹, С.Р. Нанушьян¹*

¹Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений

²Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева
*e-mail: adolotko@mail.ru

Сополимеризация циклосилоксанов с различными органическими заместителями широко используется для получения высокомолекулярных полисилоксанов, в частности полиорганосилоксанов, содержащих винильные и фенильные группы. Ранее было показано, что сополимеризация различающихся по своей реакционной способности циклосилоксанов проходит в несколько стадий; состав и структура сополимера в процессе сополимеризации претерпевают значительные изменения¹.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики анионной сополимеризации октаметилциклотетрасилоксана, 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетравинилциклотетрасилоксана и 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана в присутствии гексаметилдисилоксана или триметилсиланола.

Сополимеризацию проводили в блоке при температурах 85, 95 и 105 °С; было взято эквимольное соотношение циклосилоксанов и гексаметилдисилоксана, концентрация инициатора – α,ω -бис-тетраметиламмоний-(полидиметил)силоксанолята, варьировалась в пределах $(1\div 5)\cdot 10^{-3}$ моль/л. Процесс формирования сополимера изучали методами спектроскопии ЯМР ²⁹Si, вискозиметрии, рефрактометрии и ГПХ, контроль над расходом мономеров осуществляли методом ГЖХ.

Обнаружено, что при температуре 105°С и высокой концентрации инициатора сополимеризация указанных выше циклосилоксанов проходит в одну стадию, а образующийся сополимер имеет статистическое строение, определяющееся соотношением циклосилоксанов в исходной смеси.

Установлено, что в условиях анионной сополимеризации гексаметилдисилоксан в качестве регулятора молекулярной массы не эффективен, тогда как использование триметилсиланола позволяет получать олигомеры заданной молекулярной массы с концевыми триметилсилоксигруппами.

Показано, что скорость анионной сополимеризации октаметилциклотетрасилоксана, 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетравинилциклотетрасилоксана и 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана уменьшается в присутствии триметилсиланола, что может быть связано с образованием комплекса между активным центром полимеризации и триметилсиланолом, а также силоксанолами, образующимися в ходе реакции.

¹ Рускол И.Ю., Долотко А.Р., Киреев В.В., Шестакова А.К., Алексеева Е.И., Худолеева В.Ю., Нанушьян С.Р. *Высокомолек. соед. Б.* 2015, **57**, в печати

Особенности синтеза каучуков МВК-1 различного молекулярного веса.

Е.И. Алексеева¹, А.Р. Долотко¹, В.В. Киреев², С. Р. Нанушьян¹, И.Ю. Рускол².

¹Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений

²Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева
*e-mail: adolotko@mail.ru

Все больше областей промышленного производства, а также ряд бытовых сфер используют для своих нужд жидкие силиконовые композиционные материалы полиаддиационного типа (системы LSR или LIM). Данные материалы удобны и просты в применении, позволяют значительно ускорить ввод в эксплуатацию новых технологий, соответствуя всем требованиям безопасности и охраны окружающей среды.

Базовым компонентом данных материалов служат винилсодержащие низковязкие каучуки типа МВК-1.

Основным требованием, предъявляемым к каучукам данного типа, является узкое молекулярно-массовое распределение (ММР).

Основным методом синтеза МВК-1 является анионная полимеризация циклосилоксанов с использованием КУ-23 или ТМАС в качестве катализатора.

В ходе исследования были параллельно синтезированы каучуки МВК-1 с молекулярным весом от 25000 до 96000 на двух каталитических системах.

Определение молекулярных масс проводилось различными методами: вискозиметрическим, ЯМР-спектроскопией, а также ГПХ.

Установлено, что в диапазоне молекулярных масс от 25000 до 75000 при использовании КУ-23 наблюдается завышение молекулярного веса получаемого продукта и увеличение коэффициента полидисперсности системы с 1,5-1,65 до 1,78-1,9 по сравнению с аналогичными синтезами с использованием ТМАС в качестве катализатора.

Диапазон молекулярных масс от 75000 до 91000 характеризуется получением каучуков с близкими параметрами на обоих катализаторах, а также удовлетворительное соотношение молекулярных масс с расчетными.

В диапазоне 91000 до 96000 КУ-23 дает значительное занижение ожидаемых молекулярных масс. Для ТМАС, наоборот, характерно завышение молекулярного веса получаемого МВК-1, что не сопровождается увеличением коэффициента полидисперсности.

Стоит отметить, что использование КУ-23 в качестве катализатора для получения систем МВК-1 с молекулярным весом более 96000 не является целесообразным, ввиду дальнейшего занижения ожидаемых молекулярных масс.

Для синтеза каучуков с молекулярной массой менее 25000 возможно использование только КУ-23 в качестве катализатора. Применение ТМАС является затруднительным, так как при подобных молекулярных массах количество ТМАС оказывается сопоставимым с содержащимися в исходных веществах примесями, а также возможны значительные ошибки при дозировании.

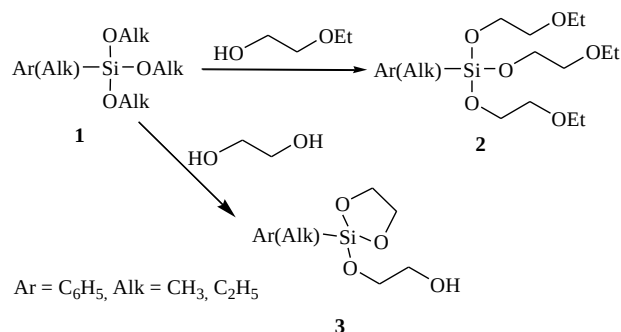
Таким образом, выбор каталитической системы напрямую зависит от необходимого диапазона молекулярных масс и ширины ММР. Использование КУ-23 позволяет получать низковязкие каучуки (до 25000) с узким ММР. В диапазоне 25000 - 75000, а также для синтеза систем с молекулярным весом более 91000 целесообразнее использовать ТМАС. Для каучуков с диапазоном от 75000 до 91000 одинаково успешно применимы оба катализатора.

¹ФГБОУ ВПО «Северо-Осетинский государственный университет им.К.Л.Хетагурова,
Химико-технологический факультет

²ФГУП «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ «ИРЕА»» (ФГУП «ИРЕА»)

Разработаны новые составы герметиков, в виде клея и лаковой композиции, для электронно-оптических изделий. В их состав входят отвердители, структурирующие добавки QM-смола, которые ранее в органосилоксановых композициях (клеях-герметиках) для оптоэлектроники не применялись¹.

Основой композиций - кремнийорганический каучук (полидиметилсилоксановый марки «СилОН» (ТУ 2294-014-46344822-04)) и низкомолекулярный полистирольный блок-сополимер (марка "Силест"). В качестве сшивающих агентов использовали производные органосилоксанов - фенилтриэтоксисилан - $\text{PhSi}(\text{OR})_3$, а в качестве ускорителя вулканизации - диалкилдикарбоксилат олова $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{OCOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_2$ (октоат олова). Соотношение компонентов вулканизируемой системы составляло 1:1, чтобы более полно протекала реакция и в конечном результате получались композиции с широко развитой пространственной сеткой. Сшивающие агенты производные органосилоксанов - фенилтриэтоксисилан - $\text{PhSi}(\text{OR})_3$ (Мод-1, 2, 3, 4) получены путем реакции переэтерификации², заключающейся во взаимодействии арил(алкил) алкоксисиланов с этиленгликолем (или его моноэтиловым эфиром), согласно ниже приведенной схеме :



Наибольшие значения предела прочности (σ) и относительного удлинения (ε) получены для композиций, содержащих в своем составе в качестве модификатора – Мод 1 $[\text{PhSi}(\text{OR})_3]$, формула 1, $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$], Мод 2 $[\text{MeSi}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OR}]_3]$, формула 2, $\text{R}=\text{CH}_3$], Мод 4 $[\text{PhSi}(\text{OR})_3]$, формула 1, $\text{R}=\text{CH}_3$]. Количество модификатора в композиции - 0,5 массовых частей к массе исходного каучука.

В сочетании с высокой степенью чистоты, низких внутренних напряжений, высоких электроизоляционных свойств, разработанные и исследованные композиции могут быть рекомендованы для герметизации приборов и устройств в электро- и радиотехнике, в электронике, изделиях медицинского назначения.

¹Т.М.Чигорина, А.А.Арутюнянц, Е.А.Чигорина, В.Т.Абаев. *Энциклопедия инженера-химика*, **12**, 2009, С. 35-38.

²Теренин В.И. и др. //Под ред. акад. Зефинова Н.С. *Практикум по органической химии*, БИНОМ, Москва, Лаборатория знаний, 2010.

Взаимодействие этилхлорсиланов с фенилхлорсиланами в присутствии AlCl_3

*М. И. Еремеева^а, В.Г. Лахтин^а, Е. Г. Гордеев^б, Н.В.Ушаков^с, В.Г.Быковченко,
А.Д.Кирилин^б, Е.А.Чернышев^а*

^аГосударственный научный центр Российской Федерации "Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений"

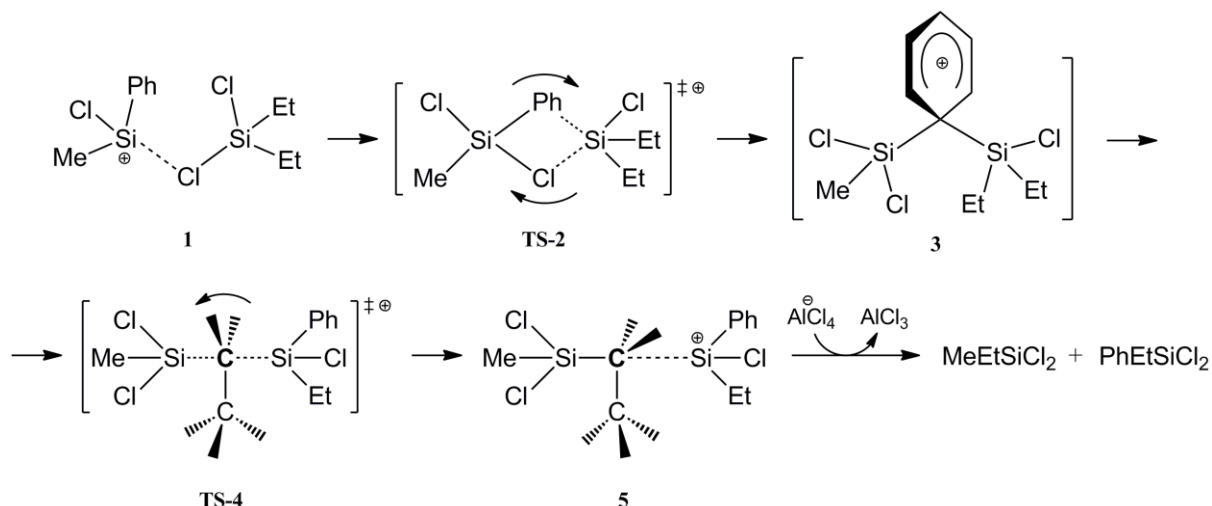
e-mail: eremeevamariv.ru

^бМосковский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В.Ломоносова

^сИнститут нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН

Изучены реакции обмена заместителей у атома кремния между фенилхлорсиланами (PhSiCl_3 , MePhSiCl_2 , Ph_2SiCl_2) и этилхлорсиланами (EtSiCl_3 , Et_2SiCl_2 , Et_3SiCl , Et_4Si). Показан различный характер прохождения обменных реакций в зависимости от строения исходных реагентов. Обнаружено, что Et_4Si в обменные реакции не вступает.

Предложена возможная схема протекания изучаемых реакций и проведены кванто-химические расчеты, показавшие решающую роль связи $\text{Si} - \text{Cl}$. В соответствии с представленной схемой образовавшийся при взаимодействии MePhSiCl_2 и AlCl_3 катион MePhSiCl^+ , может атаковать нейтральную молекулу Et_2SiCl_2 и в результате их сближения образуется ассоциат 1, в котором катион координируется с атомом хлора нейтральной молекулы органохлорсилана. Затем через переходное состояние TS-2 образуется интермедиат 3. На следующей стадии происходит перенос этильного заместителя через переходное состояние TS-4, в котором оба атома кремния связаны с одним атомом углерода мигрирующей этильной группы. Дальнейшее движение по координате реакции приводит к интермедиату 5, взаимодействие которого с анионом AlCl_4^- приводит к конечным продуктам реакции диспропорционирования.



Данная схема объясняет тот факт, что реакция обмена заместителями не протекает с участием SiEt_4 . Во-первых, эта молекула не содержит атомов хлора и она не склонна образовывать катионные частицы при взаимодействии с AlCl_3 . Во-вторых, тетраэтилсилан в меньшей степени способен к координации с уже имеющимися катионами и к образованию ассоциата 1, поскольку такая координация происходит также через атомы хлора.

Синтез и исследование новых силоксанолятов натрия с толильным заместителем у атомов кремния.

П.В. Жемчугов^{1*}, А.А. Анисимов¹, С.А. Миленин², Д.Е. Архипов¹, А.А. Корлюков¹, М.В. Таланова¹, О.И. Щеголихина¹, А.М. Музафаров^{1,2}.

¹Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова

²Институт синтетических полимерных материалов РАН им Н.С. Ениколопова

*e-mail: zhemchugov@ineos.ac.ru

Создание материалов с заданными свойствами является актуальной и востребованной задачей. Благодаря разработанному ранее синтезу индивидуальных полиэдрических органометаллосилоксанов (ОМОС) стало возможно получать стереорегулярные циклосилоксаны заданного размера и природой заместителя¹. Циклосилоксаны с гидрофобной короной, полученные ранее из ОМОС, могли функционализироваться исключительно по нижним кислородсодержащим группам. Нами планируется модификация заместителей с обеих сторон от атома кремния в цикле.

На данном этапе работы получены силоксаноляты натрия с толильными заместителями у атома кремния с разным размером цикла, а так же их ТМС- производные. Показана возможность перегруппировки *цис*-тетратолилциклотетрасилоксанолята натрия, полученного в *n*-бутаноле $[\text{ToI}(\text{Si}(\text{O})\text{O})_4(\text{Na}^+)_4 (\text{n-BuOH})_x]$ в *цис*-тритолилциклотрисилоксанолят натрия в $[\text{ToI}(\text{Si}(\text{O})\text{O})_3(\text{Na}^+)_3 (\text{H}_2\text{O})_7]$. Синтезированные соединения охарактеризованы физико-химическими методами анализа.

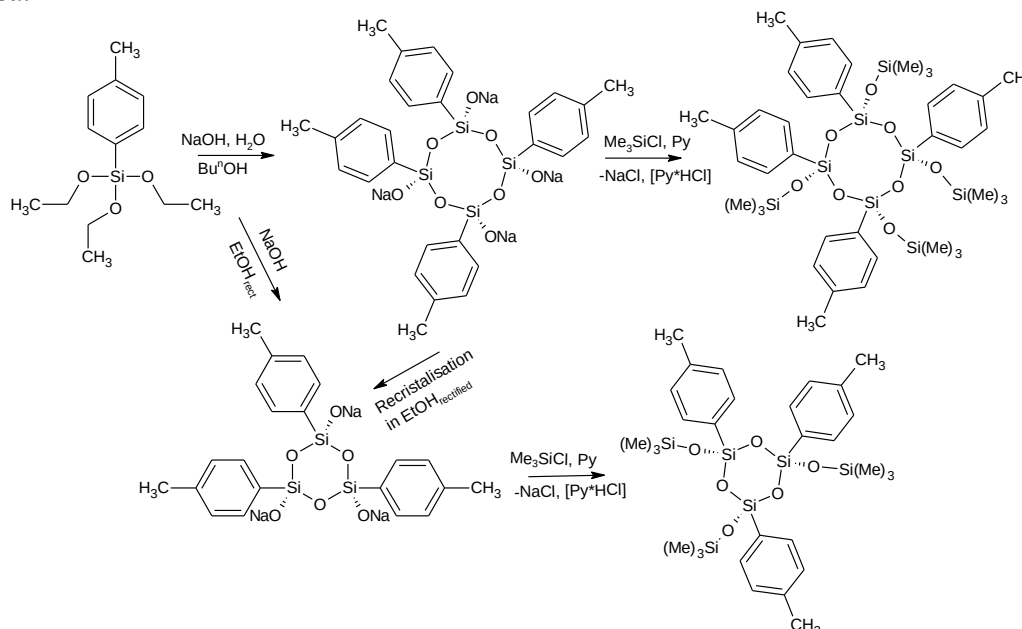


Рис. 1. Схема синтеза толильных силоксанолятов натрия и их ТМС производных.

1. O I Shchegolikhina, Yu A Pozdnyakova, Yu A. Molodtsova, S D Korkin, S S. Bukalov, L A Leites, K.A Lyssenko, A.S. Peregodov, N Auner, D E Katsoulis, Inorg. Chem., 2002, 41, 6892-6904

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №14-23-00231).

**Органо-неорганические структуры
на основе кремнийазотсодержащих полимеров**

*Е.А. Грузинова, А.Б. Зачернюк, М.Ю. Митрофанов,
А.М. Музафаров*

Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН
e-mail a_zacher@mail.ru

Новые кремнийазоторганические полимеры – полисилилкарбодиимидсилазаны, содержащие вторичные и третичные силиламиногруппы и силилкарбодиимидные группы, синтезированы поликонденсацией бис(триметилсилил)карбодиимида или цианамида и дифункциональных кремнийорганических мономеров. Их отличают высокий выход и пористая структура неорганического остатка пиролиза в инертной атмосфере.

Изменение строения основной цепи полисилилкарбодиимидсилазанов, вида и порядка чередования силильных и силазанильных фрагментов позволяет управлять свойствами полимеров и композиционных материалов, получаемых на их основе. В реакциях лигандного замещения с «нульвалентными» комплексами переходных металлов такие макромолекулярные лиганды способны связывать и удерживать атомы кобальта, железа, хрома и меди в полимерной матрице. Отверждение полисилилкарбодиимидсилазанов протекает при термическом воздействии, под действием радикальных инициаторов и при применении гидросилилирующих и этерифицирующих агентов. В циклах отверждения, пиролиза и пропитки могут быть использованы различные модифицированные полимеры. Органо-неорганические системы с инкапсулированными частицами и ковалентно связанными атомами гетероэлементов перспективны для использования в качестве материалов для гетерогенного катализа.

Показано, что физико-механические показатели высокоэластичных материалов возрастают при осаждении наночастиц оксидов кремния, титана и др. в процессах гидролиза и поликонденсации соответствующих алкоксидов, протекающих в набухших сетках-матрицах полидиметилсилазооксанов, полученных при взаимодействии спиро- и кардоциклосилазооксанов с α,ω -дигидрокси-олигодиметилсилоксанов в две стадии.

Был сделан вывод, что полимеризационно-обменные процессы, приводящие к разветвлению и сшиванию, развиваются уже на первой стадии конденсации. Установлены пределы исходного соотношения реагентов, позволяющие регулировать структурные параметры образующихся сеток и соотношение в них силоксановых и силазановых связей. Таким образом, сетчатые матрицы, имеющие одинаковое среднее расстояние между узлами сетки, могут содержать различное количество силазановых связей, что существенно при формировании гибридных композитов химическом осаждением оксидных фаз в силазооксановой матрице.

Новые гидрофобизаторы на основе октилалкоксисилоксанов и аминоалкоксисилоксанов

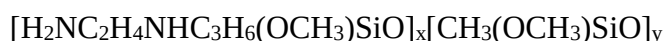
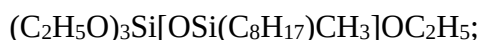
В.В. Иванов, О.В. Криволапова, И.Ю. Маркузе, В.М. Копылов*

ООО «ПЕНТА-91»

*e-mail: vladiv@aport.ru

В настоящее время для защиты зданий и сооружений от воздействия окружающей среды используются различные материалы, среди которых важную роль играют гидрофобизаторы. Обработка зданий и сооружений гидрофобизирующими составами создает на поверхности водоотталкивающий слой, глубина которого зависит от пористости обрабатываемого материала, природы растворителя, концентрации раствора и обычно составляет 1-10 мм. Гидрофобизирующие составы на водной основе дают малую глубину пропитки, по сравнению с составами на органических растворителях, но они являются более предпочтительными из-за экологических соображений.

Разработаны новые гидрофобизаторы на основе октилалкоксисилоксанов и аминоалкоксисилоксанов, которые в зависимости от соотношения компонентов, могут быть использованы для приготовления гидрофобизирующих составов как на водной основе, так и на органических растворителях.



Показано, что при обработке бетона глубина гидрофобного слоя зависит от расхода и концентрации силоксанов в органическом растворителе, т.е. находится в прямой зависимости от расхода активных компонентов (силоксанов). Наиболее оптимальным является использование 15-20% растворов силоксанов (Рисунок 1).

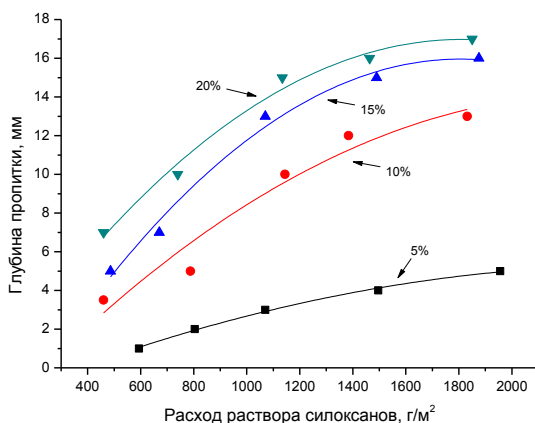


Рис. 1. Глубина гидрофобного слоя бетона в зависимости от расхода раствора силоксана.

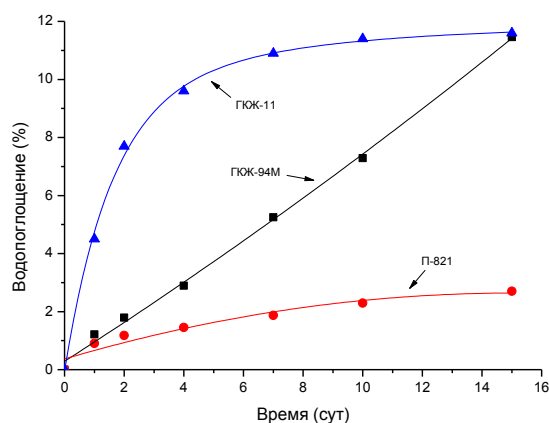


Рис. 2. Сравнение водопоглощения бетона при обработке новым (П-821) и известными гидрофобизаторами.

Разработанные силоксановые составы образуют стойкие гидрофобные покрытия при обработке поверхности бетона, кирпича и других строительных материалов. По характеристикам они превосходят хорошо известные гидрофобизаторы ГЖ-94М, метилсиликонаты натрия (ГЖ-11Н) и калия (ГЖ-11К) и другие, особенно при обработке поверхности бетона (Рисунок 2).

Гидролитическая поликонденсация диметилдиэтоксисилана под давлением

А.А. Калинина^{1,2*}, М.А. Пигалева^{2,3}, И.В. Эльманович^{2,3}, М.Н. Темников^{1,2}, А.С. Жильцов², М.О. Галлямов^{2,3}, А.М. Музафаров^{1,2}

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

³Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет

*e-mail: kalinina@ispm.ru

Основным промышленным способом получения полидиорганосилоксанов является гидролитическая поликонденсация диорганодихлорсиланов. Появившиеся в последнее время работы по синтезу полисилоксанов по реакции Пирс-Рубенштейна¹, конденсации алкоксисиланов в активной среде²⁻³, позволяют рассматривать алкоксисиланы в качестве альтернативных реагентов для крупномасштабного производства полиорганосилоксанов. Однако методы не лишены недостатков: в первом случае – это наличие побочных процессов и использование дорогостоящего катализатора, во втором – использование избытков уксусной кислоты, необходимость поддержания режима кипения для интенсификации процесса, длительное время достижения полной конверсии алкокси-групп. В последнее время широкое распространение в химии получили синтетические методы, протекающие под давлением в среде сверхкритического диоксида углерода⁴.

Целью данной работы является исследование гидролитической поликонденсации диметилдиэтоксисилана под давлением в среде диоксида углерода и без него. Схема реакции представлена на рис.1.

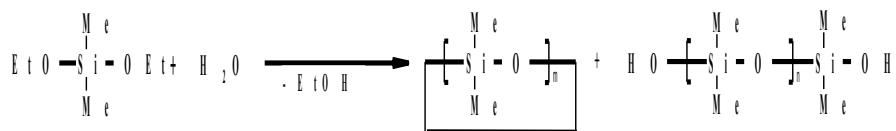


Рис. 1. Схема гидролитической поликонденсации диметилдиэтоксисилана.

Особый интерес представляет использование смеси воды и диоксида углерода, так как изменение значения давления позволяет управлять pH водной фазы за счет образования угольной кислоты, что позволяет проводить гидролитическую поликонденсацию диметилдиэтоксисилана в среде диоксида углерода в каталитическом режиме без использования катализаторов и органических растворителей.

В докладе будут представлены результаты исследования влияния на состав продуктов поликонденсации диметилдиэтоксисилана условий проведения процесса (давление, температура, наличие диоксида углерода, продолжительность процесса). Состав полученных продуктов идентифицирован и охарактеризован совокупностью физико-химических методов анализа (ГЖХ, ГПХ, ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00231).

¹ Brook M.A., Grande J.B., Ganachaud F. *Adv. Polym. Sci.* 2011, **235**, 161.

² Egorova E.V., Vasilenko N.G., Demchenko N.V., Tatarinova E.A., Muzafarov A.M. *Dokl. Chem.* 2009, **424**, 15.

³ Kalinina A.A., Strizhiver N.N., Vasilenko N.G., Perov N.S., Demchenko N.V., Muzafarov A.M. *Silicon*. 2015, **7**(2), 95.

⁴ Cooper A. *J. Mater. Chem.* 2000, **10**, 207.

Синтез и фотофизические свойства полидиметилсилоксана, содержащего краситель DBMBF₂ в боковой цепи

*Ю.Н. Кононевич^{1*}, М.В. Стукалова¹, Т.А. Пряхина¹, В.А. Сажников², Н.М. Сурин³,
Е.А. Свидченко³, А.М. Музафаров^{1,3}*

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

²Центр фотохимии РАН

³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

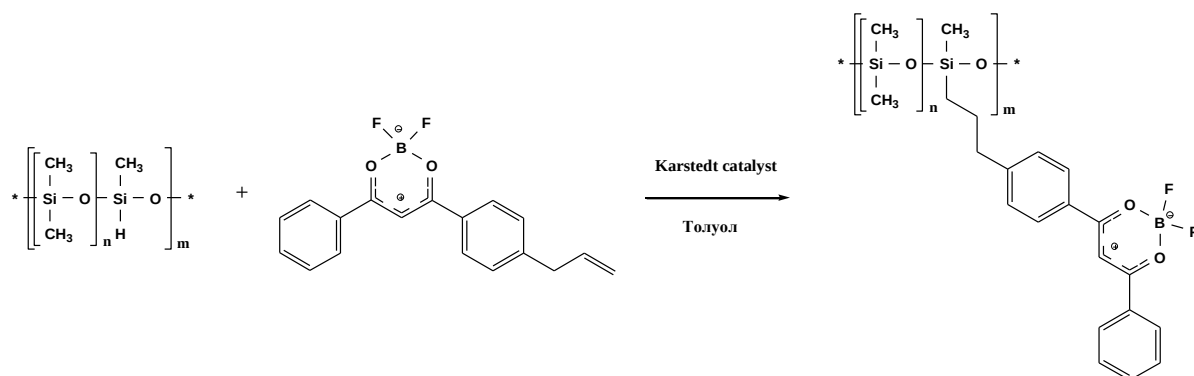
*e-mail: kononevich.yuriy@gmail.com

Флуоресцентные красители на основе комплексов дифторида бора (DBMBF₂, BODIPY) являются перспективными объектами для создания флуоресцентных материалов различного назначения на их основе.

Ранее нами было показано, что дибензоилметанат дифторида бора (DBMBF₂), ковалентно привитый на поверхность наночастиц SiO₂ способен выступать в качестве сенсора на ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы и др.)¹.

Известно, что дибензоилметанаты дифторида бора склонны к агрегации в растворах при повышенных концентрациях и образованию эксимеров в возбужденном состоянии. Однако практически отсутствуют данные об агрегации DBMBF₂ привитого на полимер. Удобной матрицей для данного исследования является полидиметилсилоксан, так как разработанные методы синтеза гидридсодержащих полидиметилсилоксанов позволяют варьировать длиной макромолекулярной цепи и частотой силилгидридных фрагментов в широких пределах.

В данной работе нами был осуществлен синтез полидиметилсилоксанов различной длины, содержащих фрагмент DBMBF₂ в боковой цепи полимера с различной частотой прививки. Синтез был осуществлен реакцией гидросилилирования между гидридсодержащими полидиметилсилоксанами и аллил-производным DBMBF₂ в толуоле с использованием катализатора Карстеда.



Изучение фотофизических свойств полученных полимеров показало, что изменение степени агрегации существенно зависит от частоты расположения фрагментов DBMBF₂ и практически не зависит от длины полимерной цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 15-13-00163).

¹ Sazhnikov V.A. et al. *Nanotechnol. Russ.* 2012, 7 (1-2), 6-14.

Исследование синтеза лаковых основ для антикоррозионных эпоксидно-силоксановых лакокрасочных композиций для антикоррозионной защиты металлов

*Д.В. Котов¹, А.А. Калинина², А.А. Аришинов¹, А.М. Музафаров², А.Н. Поливанов¹,
А.И. Демченко¹*

¹Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений

²Институт синтетических полимерных материалов Н.С. Ениколопова РАН
e-mail: daniil_vladimirovich@inbox.ru

Эпоксидные материалы отличаются высокой твердостью, абразивной и химической стойкостью и превосходной адгезией к разным подложкам, что определило их широкое использование для получения лакокрасочных защитных покрытий [1]. Для повышения стойкости ЛКМ на основе диановых эпоксидных смол к действию агрессивных факторов, в том числе ультрафиолетовому излучению, их модифицируют различными полимерами и олигомерами. К числу таких модификаторов относятся кремнийорганические смолы. Нами были проведены исследования по получению эпоксиднокремнийорганических лаков путем реакции конденсации метилфенилсиланолов с диановыми эпоксидными смолами. С целью получения лаков с высокими физико-механическими характеристиками были исследованы различные методы синтеза метилфенилсиланолов: гидролитической поликонденсацией соответствующих алкил-(арил-) хлорсиланов по традиционной технологии и гидролитической поликонденсацией соответствующих алкил-(арил-) алкоксисиланов в среде ледяной уксусной кислоты при мольном соотношении 1 : 8.

Полисилоксановые смолы совмещали с эпоксидными смолами при температуре 150°C. Для отверждения полученных кремнийорганических лаков был выбран кремнийорганический отвердитель аминного типа. Результаты исследований физико-механических характеристик отвержденных лаков, полученных различными методами, показали более высокие значения для лаков, синтезированных на основе силанолов из алкоксисиланов (см. таблицу)

Метод испытания	Лак, полученный из алкил-(арил-) хлорсиланов методом ГП в воде	Лак, полученный из алкил-(арил-) алкоксисиланов методом ГП в среде ледяной уксусной кислоты
Твердость покрытия по маятниковому прибору ИСО 1522, (%).	30	40
Прочности пленки при изгибе ИСО 1519, (мм).	1	1
Прочности пленки при ударе ИСО 6272, (см).	40	50
Адгезия методом отрыва ИСО 4624 (МПа).	8	10

Таблица физико-механические свойства кремнийорганических лаков.

На основе синтезированных кремнийорганических лаков были получены наполненные покровные составы. Составы отверждались кремнийорганическим отвердителем аминного типа. Были установлены высокие физико-механические свойства полученных покрытий.

¹ Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур 2007, 1.3.2., 88.

Синтез и исследование полтитано- и полицирконийфенилсилоксанов.

А.В. Аликовский, С.Г. Красицкая*, В.В. Васильева, М.И. Баланов, А.В. Ермолаева

Дальневосточный федеральный университет, Школа естественных наук

*e-mail: krasitskayasg@gmail.com

Как следует из литературных данных, полимерные соединения, содержащие в своем составе атомы титана и циркония, обладают рядом ценных эксплуатационных свойств. Поэтому нами исследована возможность получения полицирконофенилсилоксана (ПЗрФС) и полтитанофенилсилоксана (ПТiФС) в среде толуол – ДМСО по следующей схеме: $MCl_n + nNaOSi\equiv \rightarrow M(OSi\equiv)_n + nNaCl$,

где n – валентность металла, $M = ZrO^{+2}, Ti^{+4}$,

Для синтеза ПЗрФС использовалась реакция взаимодействия полимерного фенилсиликоната натрия (без предварительного выделения его из раствора) с восьмиводным оксихлоридом циркония, титансодержащие полимеры получены на основе безводного $TiCl_4$.

ПТiФС и ПЗрФС представляют собой твердые продукты, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей и нерастворимые в предельных углеводородах, неплавкие вплоть до температуры разложения. Полимеры, содержащие цирконий окрашены в светло-коричневый цвет, с титаном – светло-желтый.

Полученные соединения исследованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, РФА. По данным ГПХ они имеют молекулярную массу больше 5000 и не содержат в своем составе низкомолекулярных соединений.

Исследование термоокислительной деструкции полученных соединений (рис. 1) показало, что температура максимального развития процесса термоокисления T_s для ПТiФС равна 445°C, а ПЗрФС - 360°C.

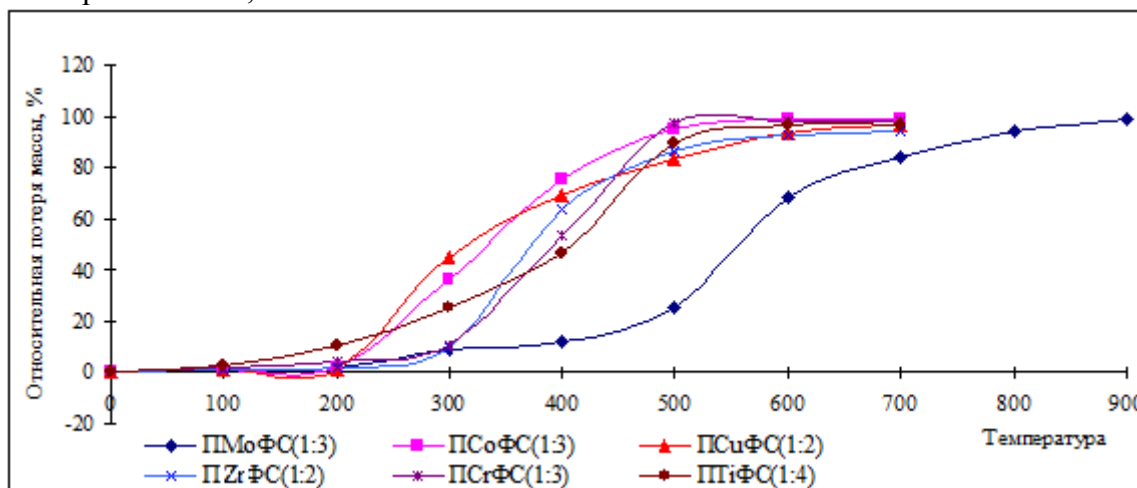


Рис. 1. Термограммы ПМФС, содержащих в своем составе d-элементы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (проект №4.1517.2014К).

Термостойкие теплоизолирующие покрытия на основе кремнийорганических связующих

П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, Т.И. Федотова, А.В. Левчук*, Е.И. Минскер,
Н.В. Тюрикова, В.А. Бардакова

ГНЦ РФ ФГУП ГНИИХТЭОС

*e-mail: levchuk@eos.su

Обеспечение теплозащиты и энергосбережения, снижение массогабаритных характеристик теплоизоляции различных объектов (трубопроводов, систем кондиционирования воздуха, охлаждающего оборудования, различных резервуаров, фасадов зданий и пр.) является актуальным как для специальных так и гражданских объектов различного назначения. Тонкий слой теплоизоляционного материала, от 0,5мм до 4 мм, может успешно заменить обычную теплоизоляцию, что снижает вес изолируемой конструкции и существенно упрощает работу по ее обслуживанию и ремонту [1]. Такая теплозащита может быть обеспечена за счет создания сверхтонких теплоизолирующих покрытий, на основе различных связующих и полых микро- и нано наполнителей.

Для некоторых объектов очень важно обеспечение теплозащиты длительно работоспособной при достаточно высоких (500-600°C) температурах, что может быть достигнуто за счет использования термостойких кремнийорганических связующих. В рамках данной работы исследовали возможность получения составов для термостойкого теплоизолирующего покрытия на основе полиметилфенилсилоксановых связующих.

Для этой цели были синтезированы образцы полиметилфенилсилоксанового связующего по классической технологии на основе органохлорсиланов и по новой малоотходной алкоксотехнологии по одному образцу связующего по каждому варианту технологии. Полученные таким образом образцы по своим свойствам полностью соответствовали требованиям к термостойким покрытиям по ГОСТ 15081-78. В качестве наполнителей использовали полые микросферы, с истинной плотностью в пределах от 0,2г/см³ до 0,38г/см³.

На основании синтезированных образцов кремнийорганического связующего и выбранных микросфер были наработаны и исследованы образцы составов для получения термостойких теплоизолирующих покрытий (ТТП). Результаты испытаний термостойкости ТТП на подложке из нержавеющей стали 1Н18Х10Т представлены в таблице. Как видно из таблицы, полученные покрытия выдерживают воздействие высоких температур.

Таблица

№ образца*	100°C		200°C		300°C		600 °C	
	внешний вид	адгезия**	внешний вид	адгезия	внешний вид	адгезия	внешний вид	адгезия
ТТС-1	без изменений	1	без изменений	1	без изменений	1	без изменений	1
ТТС-2	без изменений	1	без изменений	1	без изменений	1	без изменений	1

*Образцы выдерживались при каждой температуре в течение 1 часа. Общее время выдержки при температуре составило 4 часа.

**Адгезия определялась методом параллельных надрезов по ГОСТ 15140-78 «Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии» п.2.

¹О.Д.Самарин. Сравнительная эффективность энергосберегающих мероприятий. (Материалы 6-го Московского Междунар. Форума «Heat&Vent2004», с.21 – 25.

Повышение качества углепластиковых стержней

*П.В. Иванов¹, Н.Г. Мажорова^{1*}, А.В. Лахин², С.Ю. Кантерин², О.В. Зайченко²,
А.И.Симачко²*

¹Московский Государственный Университет Тонких Химических технологий
им. М.В.Ломоносова

²ОАО «Композит»

*e-mail: konarodi@rambler.ru

Одним из видов углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ) является УУКМ на основе стержневых каркасов. Углепластиковые стержни (УПС), из которых собирают каркасы, изготавливают методом пултрузии, в ходе которого, пропитанную связующим - поливиниловым спиртом (ПВС) углеродную нить протягивают через печи предварительного и окончательного отверждения, формирующие и калибрующие фильеры. Среди преимуществ данных УПС есть существенный недостаток - наличие межфиламентных пустот, что говорит о недостаточной степени смачиваемости связующим углеродной нити. Решением этой проблемы может стать применение модифицирующих компонентов в процессе изготовления УПС.

В данной работе в качестве модификаторов использованы олигометилсилоксановая и спироциклосилоксановая смолы, обладающие хорошей проникающей способностью и адгезией, термической и термоокислительной стойкостью, высокими диэлектрическими и прочностными характеристиками, высокой скоростью отверждения при повышенных температурах практически без выделения летучих и усадки. Полимеризация спироциклических молекул приводит к образованию сетчатого полимера

с равномерной пространственной структурой, что обеспечивает резкое снижение внутренних напряжений.

На основе кремнийорганических связующих изготовлены образцы УПС в соответствии с параметрами пултрузионного технологического процесса.

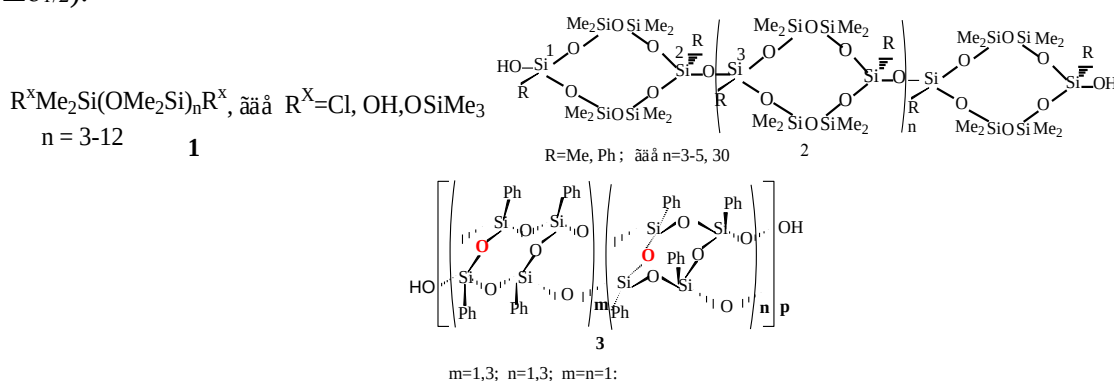
Проведена оценка структурных и физико-химических характеристик стержней. Полученные углепластиковые стержни на основе кремнийорганических смол, обладают более совершенной микроструктурой, чем при использовании ПВС. Содержание пустот в УПС на основе ПВС составляет 20% об., на основе олигометилсилоксановой и спироциклосилоксановой смол 13,7% об. и 9,4% об. соответственно.

Исследование структуры цепи полиорганосилоксанов методом ^{29}Si ЯМР*Макарова Н. Н.**, *Перегудов А. С.*, *Петрова И. М.*

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

*e-mail: nmakar@ineos.ac.ru

Методом ^{29}Si ЯМР спектроскопии проведено исследование модельных полиорганосилоксанов с линейной, циклолинейной и лестничной структурами **1** - **3** с разными концевыми группами с определением количества сигналов и их ширины на полувысоте ($\Delta\delta_{1/2}$).



Полимеры **2** и **3** имели атактическое и стереорегулярное строение. При исследовании конфигураций циклолинейных поли[окси(гексаорганосилоксан-2,8-диил)]ов и поли[окси(декаорганосилоксан-2,8-диил)]ов методом ^{29}Si ЯМР спектроскопии установлено, что химические сдвиги (х.с) органосилесквиоксанных групп в звене циклосилоксана, независимо от размера цикла, наиболее чувствительны к изменению конфигураций силоксановой цепи в отличие от диорганосилоксановых фрагментов, поэтому для полимера **2** сравнение выполнено для органосилесквиоксанных групп. В спектрах полимеров **1** в области $-19 \div -22$ м.д. имеется не менее трех сигналов (независимо от природы концевой группы), интенсивность которых изменяется с увеличением значения n . Аналогичная картина наблюдается в ^{29}Si ЯМР спектрах полимеров структурой **2** в области $-66 \div -68$ м.д. и $-81 \div -82$ м.д. для $\text{MeSiO}_{1.5}$ и $\text{PhSiO}_{1.5}$ групп соответственно, а для полимеров **3** присутствуют не менее трех х.с. при $-76 \div -79$ м.д.. Интенсивность слабых сигналов для всех полимеров уменьшается с увеличением степени полимеризации. Значение ширины сигналов полимеров структуры **1, 2** менее $\Delta\delta_{1/2} = 0.05$ м.д., интервал $\Delta\delta$ для полимеров **2** с *транс-транс*, *цис-транс*, *цис-цис* последовательностями составляет $0.06 \div 0.13$ м.д.. В отличие от полимеров **2** х.с. полимеров **3** независимо от конформации исходных циклотетрасилоксанов и, образующихся конфигурационных последовательностей показывают увеличение $\Delta\delta_{1/2}$ на один - два порядка, что связано с увеличением времени релаксации этих полимеров, и следовательно, с увеличением равновесной жесткости лестничных полимеров ¹. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00541).

1. Makarova N.N., Peregudov A. S., Klemenkova Z. S., Petrova I. M., *Mendeleev Commun.*, 2015, **25**, №4, p. .

**Ленгмюровские пленки молекулярных силиказолей и частиц Stober
с этиленоксидной оболочкой**

*Ю.Н. Малахова^{1,2*}, А.И. Бузин¹, Д.Н. Холодков¹, А.С. Жильцов³, О.Б. Горбачев¹,
В.В. Казакова¹, А.М. Музафаров^{1,3}*

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

*e-mail: j.malakhova@mail.ru

Было изучено поведение в ленгмюровских пленках частиц со структурой «ядро-оболочка». При синтезе объектов было использовано два различных механизма формирования и стабилизации растущего ядра: коллоидных кремнеземных наночастиц с применением метода Stober, а также молекулярных силиказолей, отвечающих модели «макромолекула-частица». Каждая ветвь оболочки содержала три этиленоксидных звена и оканчивалась триметилсилильной группой, в случае блокированных частиц, или гидроксильной группой, способствующей их растворимости в воде. Объекты отличались друг от друга по молекулярно-массовым характеристикам.

Было обнаружено, что стабильность ленгмюровских пленок молекулярных силиказолей и кремнеземных наночастиц в большей степени определяется природой концевых групп ветвей оболочки, чем структурой ядра или молекулярной массой. Перегиб на изотерме поверхностного давления коррелирует с достижением постоянного значения поверхностного потенциала. Предположительно, в данной области происходит коллапс монослоя. Для водорастворимых образцов он наблюдается вблизи поверхностного давления 9 мН/м. В то время, как ленгмюровские пленки блокированных образцов выдерживают сжатие до 20 и даже 40 мН/м, в зависимости от молекулярной массы образца. Повышение стабильности ленгмюровских пленок частиц с меньшей молекулярной массой обусловлено гидратированностью большей части ветвей оболочки, по сравнению с более высокомолекулярными аналогами.

Характер увеличения поверхностного потенциала при сжатии ленгмюровских пленок типичен для этоксилированных амфифильных соединений. Следует отметить, что максимальные значения поверхностного потенциала при сжатии ленгмюровских пленок молекулярных силиказолей значительно выше, чем в случае кремнеземных наночастиц Stober.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-07718 а).

Карбосилановые дендримеры с силоксановыми концевыми группами в ленгмюровских пленках

*Ю.Н. Малахова^{1,2*}, А.И. Бузин¹, G. Brezesinski³, Е.Ю. Катаржнова¹, Г.М. Игнатьева¹,
С.Н. Чвалун^{1,3}, А.М. Музафаров^{1,4}*

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

³Max Planck Institute of Colloids and Interfaces

⁴Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

*e-mail: j.malakhova@mail.ru

В ленгмюровских пленках поведение дендримеров в значительной степени определяется генерацией ядра¹. В данной работе это будет проиллюстрировано на примере дендримеров с ядрами третьей (низкой) и пятой и шестой (высоких) генераций с линейной либо циклической силоксановой оболочкой.

Коллапс ленгмюровских пленок дендримеров низких генераций происходит аналогично коллапсу монослоев олигомерных ПАВ другой архитектуры. Однако, при повышении генерации карбосиланового ядра до пятой и выше поведение при сжатии ленгмюровских пленок кардинально меняется. Изотерма поверхностного давления становится многоступенчатой, причем соотношение площадей в точках начала плато близко к 1:0.5:0.33. Это указывает на формирование полислоевой структуры при сжатии и подтверждается данными микроскопии под углом Брюстера.

Структурообразование при сжатии ленгмюровских пленок дендримеров пятой генерации с линейной силоксановой оболочкой было изучено методом рентгеновской дифракции в геометрии скользящего падения непосредственно на поверхности воды. Степень упорядочения молекул в плоскости достаточно высока для монослоя и полислоевой структуры. Также было обнаружено, что при увеличении числа слоев появляется трехмерное упорядочение.

При повышении температуры субфазы для дендримеров с напряженными трехчленными диметилсилоксановыми циклами в оболочке наблюдается увеличение интервала между значениями поверхностного давления в последовательных циклах сжатия. Обнаруженное изменение во времени изотермы поверхностного давления при многократном сжатии-расширении монослоя свидетельствует о возможном гидролизе части напряженных трехчленных диметилсилоксановых циклов в оболочке при взаимодействии с водой, эффективность которого зависит от температуры субфазы. Для дендримеров с четырехчленными диметилсилоксановыми циклами в оболочке такой эффект не обнаружен.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-00997-а).

¹ Новожилова Н.А., Малахова Ю.Н., Бузин М.И., Бузин А.И., Татарина Е.А., Василенко Н.Г., Музафаров А.М. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2013, **11**, 2514–2526.

Низковалентные производные элементов IV группы на основе полидентатных лигандов: синтез, структура, свойства

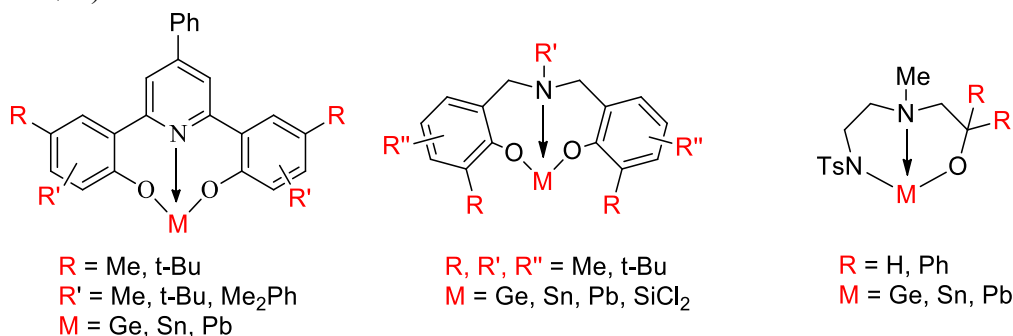
*Б. Н. Манкаев¹, В. С. Черепяхин¹, Е. А. Кучук¹, К. В. Зайцев¹, А. В. Чураков²,
Г. С. Зайцева,¹ С. С. Карлов¹*

¹Московский Государственный Университет, Химический факультет

²ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН

*e-mail: mankaev.badma@gmail.com

В последнее время большой интерес ученых привлекают к себе тяжелые аналоги карбенов (силилены ($R_2Si:$), гермилены ($R_2Ge:$), станнилены ($R_2Sn:$), и плюмбилены ($R_2Pb:$)), так они имеют большое значение в фундаментальной и прикладной химии.¹ Эти “тяжелые карбены” могут быть отправной точкой для синтеза разнообразных металлоорганических соединений и интермедиатов, например, комплексов переходных металлов и кластеров с производными элементов IV группы в качестве лигандов, соединений с кратными связями М-С и М-гетероатом (М= Si, Ge, Sn, Pb), малых металлоциклов, радикалов и ионов. Известно, что стабилизация таких низковалентных производных достигается путем введения объемных заместителей (кинетическая стабилизация) или при взаимодействии вакантной орбитали атома М с электронной плотностью неподеленных электронных пар лиганда (термодинамическая стабилизация).²⁻⁶



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-13-01456).

1. Asay M., Jones C., Driess M., *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354-396.
2. Huang M., Kireenko M., Zaitsev K., Oprunenko Y., Churakov A., Howard J., Lermontova E., Sorokin D., Linder T., Sundermeyer J., Karlov S., Zaitseva G., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3712-3724.
3. Huang M., Kireenko M., Zaitsev K., Oprunenko Y., Churakov A., Karlov S., Zaitseva G., *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, 1-6.
4. Huang M., Lermontova E., Zaitsev K., Oprunenko Y., Churakov A., Howard J., Karlov S., Zaitseva G., *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3828-3832.
5. Kireenko M., Zaitsev K., Oprunenko Y., Churakov A., Tafeenko V., Karlov S., Zaitseva G., *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7901-7912.
6. Huang M., Kireenko M., Djevakov P., Zaitsev K., Oprunenko Y., Churakov A., Tyurin D., Karlov S., Zaitseva G., *J. Organomet. Chem.* **2013**, *735*, 15-25.

Новые кремнийорганические смазки.
И.Ю.Маркузе, К.А.Гончарук, В.М.Копылов
 ООО «ПЕНТА-91»
 *e-mail: lady-markuze@yandex.ru

В последние десятилетия исследования в области смазочных материалов направлены в основном на разработку присадок, в то время как базовые масла зачастую выбираются из соображений экономии. В основе современных промышленных масел и смазок лежат базовые масла органического происхождения: нефтяные, эфирные и т.д.

С нашей точки зрения значительный интерес представляют кремнийорганические масла, стоимость которых в ряде случаев соизмерима со стоимостью специальных масел на органической основе.

В настоящей работе представлены свойства четырех групп кремнийорганических олигомеров, которые могут использоваться в качестве компонентов жидких и консистентных смазок – известных традиционных соединений, полиметилалкилсилоксанов (I), полисилоксанполиоксипропиленовых гребнеобразных сополимеров (II) и полиметилфенилсилоксанов (III). Все измерения проведены в одинаковых условиях. Из таблицы видно, что представленные масла являются надежными слабо изнашиваемыми маслами, которые работоспособны в широком температурном диапазоне и высоких критических нагрузках. Продукты I, II, III производятся нами в промышленных условиях и могут быть представлены заказчикам для испытаний.

Группа	Наименование	Температура застывания	Температура термодеструкции на воздухе	ИВ(Индекс вязкости по ГОСТ 25371)	Вязкость при 25°C, сСт	ДПИ (диаметр пятна износа 20кгс, 60 мин), мм	Критическая нагрузка, кгс	Нагрузка сваривания, кгс	ДПИ (диаметр пятна износа 160кгс /60 мин), мм
Традиц.	132-24	-70°C	230°C*	288	194				сварка
	ПЭС-4	-50°C	230°C*				140		сварка
	ПЭС-5	-50°C	230°C*	220	183	0,7	170	63	сварка
	РН-1000	-27°C	>300°C*	196	862	3,56	<20		сварка
I	П-152В	Ниже -80°C*	190°C*	435		1,0	170	80	сварка
	П-152	Ниже -80°C*	190°C*	402	219	0,7	160	70	сварка
	П-152М	Ниже -80°C*	190°C*	386	161	0,9	-**	-**	сварка
	П-685	Ниже -80°C*	190°C*	355	92	1,0	160	70	сварка
II	П-483	-50°C	190°C*	314	1170	0,65	220	220	1,17
	И-906	-50°C	190°C*	279	623	0,4	220	220	1,03
	И-938	-47°C	190°C*	220	104,5				2,58
III	ПМФ-2030Р	-22°C	>300°C*	188	2143	3,45	<20	-**	сварка
	POL-2	-27°C	>300°C*	207	720	2,9	<20	-**	сварка
	POL-3	-22°C	>300°C*	201	1734	-**	<20	-**	сварка

*-технические ограничения измерений;**- измерения не проводились; РН-1000 – продукт Momentiv Co..

Контролируемая поликонденсация мононатрийоксоаминопропилдиалкоксисиланов –мономеров АВ₂ –типа

Д. А. Мигулин¹, С.А. Миленин¹, Г.В. Черкаев¹, А.М. Музафаров^{1,2}

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

E-mail: MigulinDA@ispm.ru

Аминопропилдиалкоксисиланолиты натрия, полученные ранее [1] из промышленно доступных аминопропилтриалкоксисиланов, благодаря наличию при одном атоме кремния двух типов химически независимых функциональных групп (-ONa и -OAlk), могут рассматриваться в качестве способных к контролируемой поликонденсации в соответствии с условием Флори [2] мономеров АВ₂ – типа.

В представленной работе с применением так называемого “силонольного” метода [3] в основе которого лежит установленный ранее факт активации алкоксильных групп в составе молекул натрийоксоалкоксисиланов [4] была осуществлена контролируемая поликонденсация мономерных натрийоксоаминопропилдиалкоксисиланов (рис.1).

Структура полученных в результате олигомерных аминопропилалкоксисилоксанов сверхразветвлённого строения была охарактеризована методами ^1H -, ^{29}Si - и ^{13}C -ЯМР спектроскопии; методом ^{29}Si -ЯМР с добавлением ацетил ацетоната хрома (III) была рассчитана степень ветвления полученных олигомеров; методами ГПХ и MALDI – ToF MS были установлены значения молекулярных масс полученных соединений.

Продemonстрированный в работе синтез олигомерных аминопропилалкоксисилоксанов является примером возможного использования мононатриевых солей аминопропилдиалкоксисиланов для получения кремний- и органofункциональных полисилоксановых продуктов.

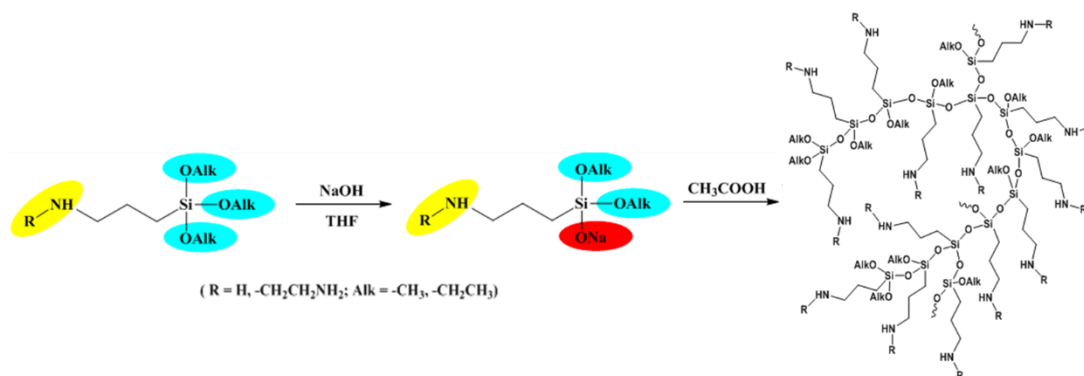


Рис. 1. Схема синтеза олигомерных аминопропилалкоксисилоксанов сверхразветвлённого строения.

Работа выполнена при финансовой поддержке President Grant RF МК – 4408.2014.3

[1] Д. А. Мигулин, С.А. Миленин, Г.В. Черкаев, А.М. Музафаров, «Синтез мононатриевых солей аминопропилтриалкоксисиланов», *«Химия Элементоорганических Соединений и Полимеров»*, Москва, 08.09. -10.09.2014, П-145;

[2] P.J. Flory; *J. Amer. Chem. Soc.* 1952, **74**, 11, 2718;

[3] M. Jaumann, E.A. Rebrov, V.V. Kazakova, A.M. Muzafarov, W.A. Goedel, M. Moller; *Macromol. Chem. Phys.* 2003, **204**, 1014–1026;

[4] E. A. Rebrov and A. M. Muzafarov, *Heteroatom Chemistry* 2006, **17**, 6, 514.

Блочный синтез карбосилановых дендримеров

С.А. Миленин^{1*}, В. В. Городов¹, Е.А. Татаринова¹, А.М. Музафаров²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

*e-mail: СерHe@mail.ru

Исследование и практическое использование дендримеров сдерживается сложностью их синтеза, поэтому совершенствование синтетической схемы для их получения является актуальной задачей.

Ранее была решена проблема синтеза карбосилановых дендримеров высоких генераций, однако выделение каждой из генераций осложнялось длительной очисткой индивидуальных соединений с помощью препаративной хроматографии¹. Построение дендримеров из крупных блоков (монодендронов) может упростить выделение продуктов.

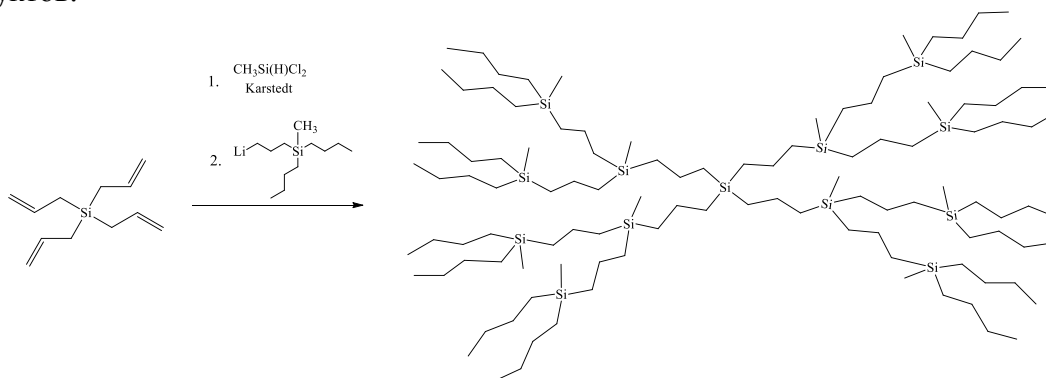


Рис. 1. Схема синтеза карбосиланового дендримера второй генерации с бутильной оболочкой

В данной работе мы рассматриваем вариант получения карбосилановых дендримеров сочетанием реакций гидросилилирования и литийорганического синтеза с использованием монодендронов. В работе так же будет представлен синтез монодендронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-07632 А).

¹ Е.А. Татаринова, Е.А. Ребров, В.Д. Мякушев, И.Б. Мешков, Н.В. Демченко, А.В. Быстрова, О.В. Лебедева, А.М. Музафаров. Изв. АН, Сер. хим., 2004, 11, с. 2484

Влияние растворителя на реакцию прямого синтеза триэтоксисилана.

Е.А. Монин^{1*}, Н.Ю. Адонин², И.А. Быкова¹, С.А. Приходько², П.О. Мартынов¹,

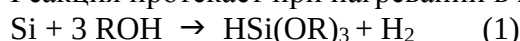
С.Л. Русаков¹, П.А. Стороженко¹

¹Московский Государственный Институт химии и технологии элементоорганических соединений

²Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

*e-mail: 11lab@mail.ru

Наиболее удобным способом получения триалкоксисиланов является «прямой» синтез из металлургического кремния и спирта в присутствии медьсодержащих катализаторов. Реакция протекает при нагревании в инертных высококипящих растворителях:



Целью настоящей работы является исследование влияния природы растворителя на этот процесс.

В качестве растворителей в реакции «прямого» синтеза триэтоксисилана изучены моно-, ди- и триалкилированные бензолы и нафталины с различной длиной углеводородной цепи, сквалан и подвергнутая гидроочистке дизельная фракция в сравнении с традиционно используемыми Терминолами 59 и 66.

Показано, что алкилированные нафталины дают очень высокую селективность этой реакции (до 93%), недостижимую для традиционных растворителей. При этом конверсия кремния составляет 45 - 47 %. В случае моноалкилбензолов селективность реакции уменьшается до 50%, а конверсия - до 30%). Худшие результаты показал диалкилбензол с селективностью менее 40% и конверсией около 9%.

Для предельного углеводорода - сквалана была достигнута самая высокая (95%) селективность реакции, однако конверсия кремния составила всего 16,6%. При использовании перегнанной дизельной фракции селективность реакции составила около 75%, что сравнимо с результатами, полученными для «Терминола-66». При этом степень конверсии кремния не превышает 49%, что существенно меньше, чем для «Терминола-66».

Зависимость содержания триэтоксисилана в продуктах «прямого» синтеза от времени в различных растворителях приведена на рис. 1.

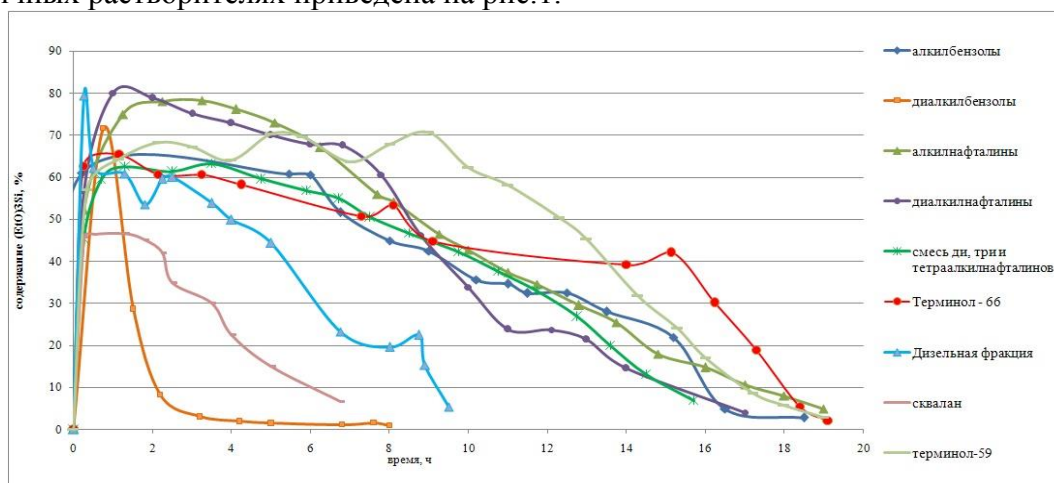


Рис. 1. Содержание триэтоксисилана в продуктах реакции «прямого» синтеза в различных растворителях

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12246 офи_м).

Эпоксидирование кремнийзамещённых метатезисных полинорборненов

А.А. Моронцев^{1,2*}, М.П. Филатова¹, М.Л. Грингольц¹, Е.Ш. Финкельштейн¹

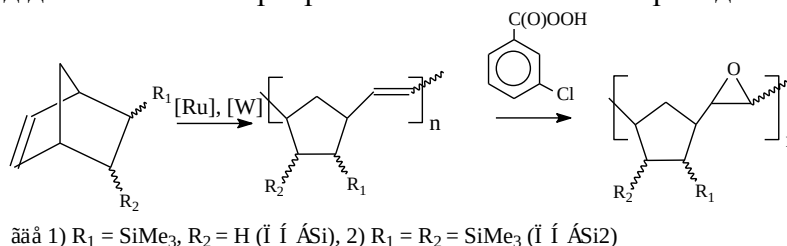
¹*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН*

²*Московский государственный университет тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова*

**e-mail: morontsev@mail.ru*

Введение триметилсилильной группы в боковую цепь метатезисных полинорборненов значительно увеличивает их газопроницаемость¹. Модификация двойных связей основной цепи позволяет расширить область их практического применения. Например, эпоксидирование улучшает адгезионные свойства полимеров. В научной литературе имеются единичные примеры эпоксидирования полинорборненов без подробной характеристики продуктов (отсутствует температура стеклования и др.)^{2,3}.

Нами впервые изучено эпоксидирование полинорборненов с одним и двумя Me₃Si-заместителями в мономерном звене – поли(5-триметилсилилнорборнена) (ПНБSi) и поли[5,6-бис(триметилсилил)норборнена] (ПНБSi₂). Исходные ПНБSi и ПНБSi₂ синтезировали путем полимеризации 5-триметилсилилнорборнена и экзо-,эндо-5,6-бис(триметилсилил)норборнена по схеме метатезиса в присутствии Ru- и W-каталитических систем. Эпоксидирование ПНБSi и ПНБSi₂ осуществлено по реакции Прилежаева под действием м-хлорпербензойной кислоты по приведенной ниже схеме:



1) R₁ = SiMe₃, R₂ = H (ПНБSi), 2) R₁ = R₂ = SiMe₃ (ПНБSi₂)

В растворе хлороформа удалось осуществить эпоксидирование полинорборненов со степенью превращения двойных связей до 95%. Мониторинг реакции методом ¹H ЯМР показал, что скорость процесса существенно замедляется с увеличением числа Me₃Si-заместителей. Установлено, что эпоксидирование сопровождается деградацией полимера. Так, для ПНБSi M_w уменьшалась от 200000 до 13000. Такие полимеры не обладали пленкообразующими свойствами, необходимыми для изучения их газоразделительных и адгезионных свойств. Дальнейшие исследования показали, что введение ингибитора окисления значительно увеличивает молекулярную массу и выход продуктов эпоксидирования. Изучено влияние типа растворителя на выход и молекулярную массу эпоксидированных ПНБ (ЭПНБ). Новые ЭПНБ с приемлемыми пленкообразующими свойствами получены с выходом до 95%, степенью эпоксидирования до 95 % и M_w до 160 000. Синтезированные ЭПНБSi и ЭПНБSi₂ охарактеризованы методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, ГПХ и ДСК.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 14-19-01362

¹ Finkelshtein E. Sh., Bermeshev M. V., Gringolts M. L., Starannikova L. E., Yampolskii Yu. P. *Russ. Chem. Rev.* 2011, **80**(4), 341-363.

² Boyd T.J., Schrock R.R. *Macromolecules* 1999, **32**(20), 6608-6618.

³ Klukovich H.M., Kean Z.S., Black Ramirez A.L., Lenhardt J.M., Lin J., Hu X., and Craig S.L. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**(23), 9577-9580.

Применение кремнийорганической смолы для регулирования свойств эпоксифенольной композиции

Л. Х. Нгуен^{1*}, Ю. В. Олихова¹, А. И. Кочетков¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

*e-mail: lehoang.hm@gmail.com

Эпоксидные олигомеры, в силу присущих им ценных свойств, широко используются в качестве клеев, герметиков, защитных покрытий, а также связующих при производстве армированных пластиков. Вместе с тем их высокая хрупкость и недостаточная термостойкость ограничивают сферы их применения. Для устранения этих недостатков целесообразно использовать кремнийорганические соединения, которые позволяют существенно расширить температурный диапазон эксплуатации эпоксидных смол, придать им другие полезные качества¹.

В настоящее время в качестве модифицирующих добавок используют различные кремнийорганические соединения: алкоксисиланы, силоксановые каучуки, полиорганосилсесквиоксаны, полидиметилсилоксаны линейного строения, а также кремнийорганические смолы, имеющие разветвленное строение и содержащие различные органические заместители.

В данной работе использовали полифункциональную эпоксифенольную смолу, отверждаемую при повышенных температурах ароматическим аминным отвердителем, а также гидроксилсодержащую кремнийорганическую смолу российского производства, способную к отверждению при нагревании и находящуюся при комнатной температуре в твердом агрегатном состоянии.

Начальную стадию процесса отверждения эпоксифенольных композиций изучали при помощи метода ротационной вискозиметрии. Были проведены реокинетические исследования, позволившие установить влияние концентрации кремнийорганического модификатора на скорость нарастания вязкости эпоксифенольной композиции. Графически определены времена гелеобразования и жизнеспособности, а также энергии активации исследуемых композиций.

Золь-гель анализ проводили путем экстрагирования до достижения постоянной массы навесок отвержденных материалов в аппарате Сосклетта.

На основании данных, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии, установлено влияние состава композиции на величину теплового эффекта реакции и степень превращения.

Влияние состава эпоксифенольных композиций на деформационную теплостойкость оценивали с использованием термомеханического анализа. Были определены температуры стеклования и параметры сетчатой структуры (молекулярная масса сегмента цепи, плотность сшивки), рассчитан модуль высокоэластичности отвержденных материалов.

Физико-механические свойства определяли по стандартным методикам.

Проведенные исследования показали эффективность использования кремнийорганической смолы в качестве модификатора эпоксифенольной композиции горячего отверждения. Введение кремнийорганического модификатора в оптимальном количестве позволило получить материалы с высоким содержанием гель-фракции и более плотной сетчатой структурой, повысить деформационную теплостойкость, улучшить прочностные характеристики отвержденных материалов.

¹ Epoxy Polymers: New Materials and Innovations. Edited by [Jean-Pierre Pascault](#), R. J. J. Williams. Wiley-VCH. 2010, 387 p.

Исследование свойств покрытий на основе кремнийорганических сополимеров, модифицированных линейными олигоорганосилоксанами с различной молекулярной массой

Н.С. Китаева¹, Э.К. Кондрашов¹, Ю.М. Ширякина¹, С.А. Пономаренко¹, А.А. Шимкин¹, А.А. Новикова^{1*}, А.В. Апальков², И. А. Федосов²

¹ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ

²ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

* l9lka@mail.ru

В настоящее время существенной проблемой является ремонт конструкций из ПКМ, в частности крупногабаритных панелей, в полевых условиях, где необходимо использование быстросохнущих ЛКМ холодного отверждения. В то же время для ряда областей техники требуются покрытия естественной сушки с рабочими температурами до 1000 °С. Традиционной основой термостойких матриц являются кремнийорганические полимеры. Значительным недостатком существующих термостойких покрытий на основе полиорганосилоксанов является необходимость их искусственной сушки при высоких температурах, что делает невозможным их нанесение на крупногабаритные элементы конструкций.

Была поставлена задача создания полимерной основы лакокрасочных покрытий, обладающих полным комплексом необходимых свойств (высокая термостойкость и низкая температура отверждения). Для решения этой задачи авторы использовали такой метод, как химическая модификация пространственно-разветвленных полиметилфенилсилоксанов, обладающих максимальной термостойкостью, линейными блоками с возможным образованием системы взаимопроникающих полимерных сеток. Синтезирован ряд α,ω -дигидроксиметилфенилсилоксанов с различной молекулярной массой, которые были использованы в качестве модификаторов в процессах синтеза пленкообразующих блоксополимеров. На основе полученных блоксополимеров с добавлением системы кремнийорганических карбофункциональных отвердителей аминного типа получены свободные пленки холодного отверждения и методом электронной микроскопии исследована морфология их поверхности.

Получены ненаполненные покрытия холодного отверждения и исследованы их свойства. Установлено, что физико-механические свойства всех покрытий находятся на достаточно высоком уровне (прочность при ударе 50 см, адгезия 1 балл). По термостойкости все ненаполненные покрытия практически идентичны: они выдерживают без разрушения 5 ч термостарения при 400 °С плюс еще 5 ч при 500 °С.

Изучен комплекс свойств экспериментальных дисперсно наполненных покрытий (термостойкость, физико-механические и защитные свойства, влагостойкость, стойкость к горюче-смазочным материалам). Установлено, что все покрытия выдерживают термостарение при 700 °С в течение 5 ч, а некоторые из них не разрушаются при 1050 °С в течение 5 мин. По результатам исследований сделан выбор блоксополимера, обеспечивающего оптимальный комплекс свойств полученных эмалей: наилучшие результаты показали покрытия на эмали Э-5, полученной на лаке БСПЛ-9, который был синтезирован с использованием линейного модификатора МФ-100(5) с $M_w=28450$, $M_n=14420$ и $D=1,97$.

В результате проведенных исследований показана возможность создания быстросохнущих покрытий холодного отверждения на рабочие температуры до 1000 °С путём химической модификации полиметилфенилсилоксанов разветвленного строения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-12091).

Полиметилсилсесквиоксанные дендримеры: синтез и свойства.

М.А. Обрезкова^{1*}, Е.А. Ребров¹, А.М. Музафаров^{1,2}

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

*e-mail: obrezkova@ispm.ru

Одним из наиболее удивительных классов высокомолекулярных соединений, интересных с синтетической, структурной и прикладной точек зрения являются дендримеры – монодисперсные макромолекулы с регулярной сверхразветвленной трехмерной архитектурой. Эти соединения являются актуальными объектами исследования и находят свое применение в различных областях науки и техники. Несмотря на большое разнообразие дендримеров и неугасаемый интерес к этим системам уже не одно десятилетие, обращает на себя внимание факт отсутствия данных о синтезе чисто силоксановых дендримеров. Впервые Е.А. Ребровым удалось получить функциональные производные полиметилсилсесквиоксанных дендримеров¹. Это стало возможно благодаря использованию мономеров – мононатрийоксиметилдиэтоксисиланов, содержащих в составе одной молекулы реакционные центры различной химической природы: ионную группу –ONa и ковалентную группу –OR, что позволяет использовать их последовательно на различных этапах синтеза новых соединений². Несмотря на то, что функциональные производные полиметилсилоксановых дендримеров были синтезированы достаточно давно, полноценного изучения их физико-химических характеристик не было сделано вследствие их высокой реакционной способности. В данной работе представлен синтез и свойства нефункциональных (триметилсилильных) производных полиметилсилсесквиоксанных дендримеров с нулевой по четвертую генерации (Рис.1).

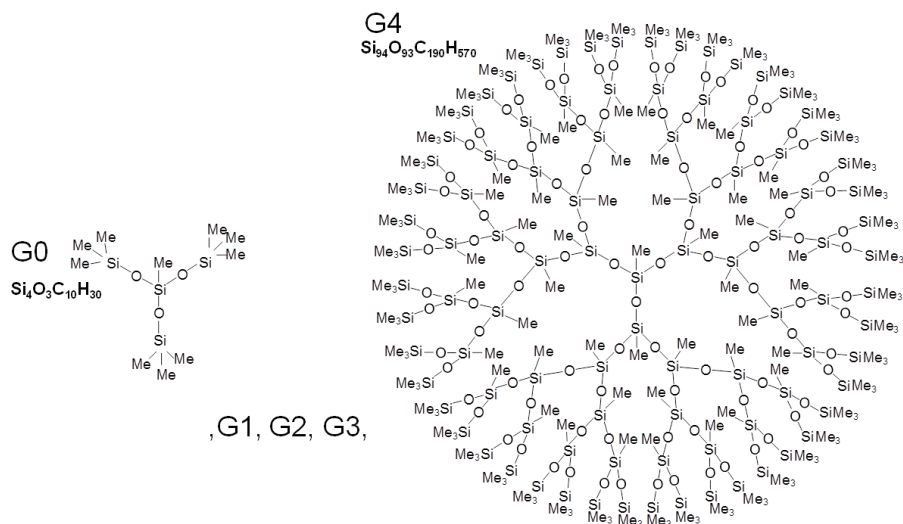


Рис. 1. Триметилсилильные производные полиметилсилсесквиоксанных дендримеров нулевой и четвертой генераций.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента (проект № МК-4408.2014.3).

¹ Ребров Е.А., Музафаров А.М., Папков В.С., Жданов А.А. ДАН 1989, **309**(2), 376-380.

² Ребров Е.А., Музафаров А.М., Жданов А.А. ДАН 1988, **302**(2), 346-348.

Исследование реологических свойств серусодержащих сверхразветвленных поликарбосиланов

Г.Г. Пак,^{1*} А.Н. Тарасенков², Е.В. Гетманова², В.Г. Васильев¹, Е.Ю. Крамаренко^{1,3}

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

³ Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

*e-mail: galya.pak@mail.ru

Введение гетероатомов в состав сверхразветвленных (СР) поликарбосиланов повышает их сродство к частицам металлов, что расширяет возможности применения данных систем в качестве дисперсионных сред, в частности, для создания на их основе магнитореологических жидкостей с высокой стабильностью и уникальными свойствами. В этой связи исследование их реологии, несомненно, интересно и важно как с фундаментальной точки зрения, так и для их дальнейшего практического применения. В данной работе проводится изучение влияния структуры и введения атомов серы на реологические свойства полибутантиольных и полидекантиольных производных СР полиаллилкарбосиланов. Измерены зависимости вязкости (η) от скорости сдвига для всех композиций, показано, что все исследуемые полимеры являются ньютоновскими жидкостями, определены их энергии активации вязкого течения E_a .

Показано, что введение атомов серы в СР поликарбосилан с бутильными концевыми группами приводит к значительному росту как вязкости (с 0.6 до 2 Пас при 20°C), так и E_a (с 32 до 36 кДж/моль). В то же время, вязкость и E_a серусодержащих производных СР поликарбосиланов с децильными концевыми группами, в которых атом серы менее доступен для межмолекулярных контактов, возрастает незначительно. Более существенное влияние на реологические свойства СР поликарбосиланов оказывает их строение, в частности, длина концевых групп. Этот вывод подтверждается сравнением вязкости и энергии активации течения серусодержащих поликарбосиланов с додецильными и бутильными концевыми группами: η и E_a выше для полимеров с более длинными концевыми группами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12147-офи-м).

Влияние структуры гибкой развязки в гребнеобразных жидкокристаллических стереорегулярных циклолинейных метилсилоксановых сополимерах с лактатной производной в боковой мезогенной группе на фазовые переходы

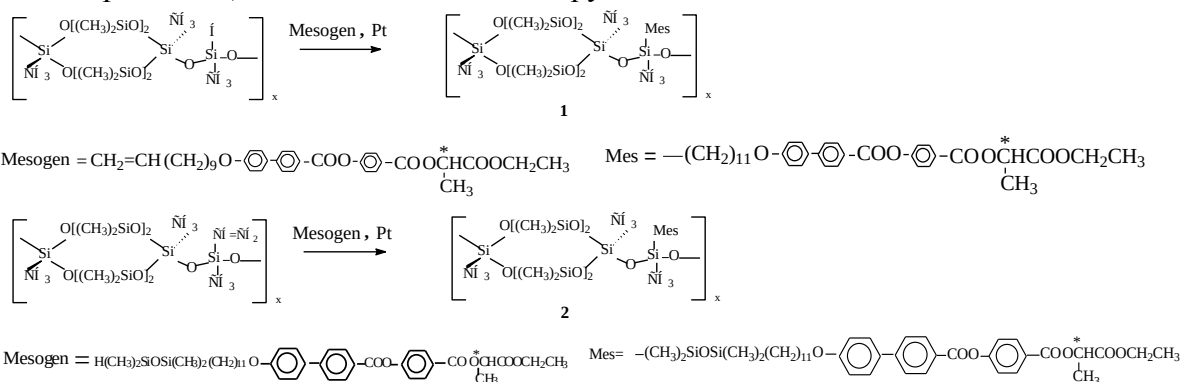
Петрова И. М.¹, Щербина М. А.², Харламов А.А.², Макарова Н.Н.^{1*}

¹Институт элементоорганических соединений им.А.Н.Несмеянова РАН

²Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: nmakar@ineos.ac.ru

Ранее нами синтезированы гребнеобразные ЖК стереорегулярные циклолинейные (ЦЛ) метилсилоксановые сополимеры (МСП) с боковой мезогенной хиральной лактатной группой разного дизайна и методами РСА, ДСК, ПОМ показано, что в зависимости от структуры мезогенного ядра возникает полимезоморфизм с переходом $SmA \rightarrow SmC^*$ или переходами в SmC^* фазе^{1,2} независимо от тактичности главной цепи. При введении трех мезогенных групп в звено ЖК полимеров температура изотропизации (T_i) составляет $180^\circ C$. С целью снижения T_i ЖК полимеров были синтезированы стереорегулярные ЦЛ ЖК с одной–двумя мезогенными группами, что привело к снижению T_i до $138^\circ C$ ³. Целью данной работы является проведение оценки влияния структуры развязки между главной цепью ЦЛ МСП и мезогенной хиральной лактатной группой и для этого синтезированы ЦЛ МСП с мезогенными группами по схемам:



Методами ДСК, МУРР, ПОМ определены температуры фазовых переходов, межцепные расстояния (d_1). Обнаружено, что температура T_i полимера **1** выше $250^\circ C$, в то время как T_i полимера **2** с развязкой комбинированного типа $\{(\text{CH}_2)_{11} + (\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\}$ – $137^\circ C$. Следует отметить, что метод МУРР показал значительное уширение малоугловых пиков в полимере **1**, это свидетельствует о сравнительно невысокой упорядоченности соответствующих смектических слоев, так как согласно формуле Брэгга-Вульфа полуширина кристаллографических рефлексов обратно пропорциональна размеру рассеивающих доменов. В отличие от полимера **1** полимер **2** имеет размер доменов 30 нм.

1. Petrova I.M., Shcherbina M. A., Bakirov A. V., Chvalun S.N., Makarova N. N. *Mendeleev Commun.* 2013, **23**, № 6, p. 347-349.

2. Tal'drik A.V., Shcherbina M. A., Bakirov A. V., Malakhova Yu. N., Chvalun S.N., Makarova N. N. *Mendeleev Commun.*, 2014, **24**, № 1, p. 58-60.

3. Петрова И.М., Стрелкова Т.В., Макарова Н.Н. *Сб.тез. докл. XII Андриановской конф. «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение»* Москва 2013г. С.94.

Особенности десорбционной масс-спектрометрии кремнийорганических производных олиготиофенов и дендримеров на их основе

А.П.Плешкова^{1*}, *В.И.Каденцев*², *Д.Б.Еремин*², *С.А.Пономаренко*³, *О.В.Борщев*³,
*Ю.Н.Лупоносов*³, *Е.А.Клеймюк*³, *М.С.Борисов*³, *А.М.Музафаров*^{1,3}

¹Институт элементарной органической химии РАН

²Институт органической химии РАН

³Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: apple@ineos.ac.ru

В данной работе методами масс-спектрометрии десорбционной химической ионизации (DCI) и матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (MALDI-TOF) впервые систематически изучены новые классы функциональных кремнийорганических молекул-дендронов и дендримеров разных генераций различной архитектуры на основе олиготиофенов и олиготиофенсиланов, а также олигомеров сходного строения (Рис.). Уникальные электронные, оптические, окислительно-восстановительные свойства этих соединений, способность их к самоорганизации определяют широкие перспективы их применения как полупроводников для органической электроники и фотоники¹.

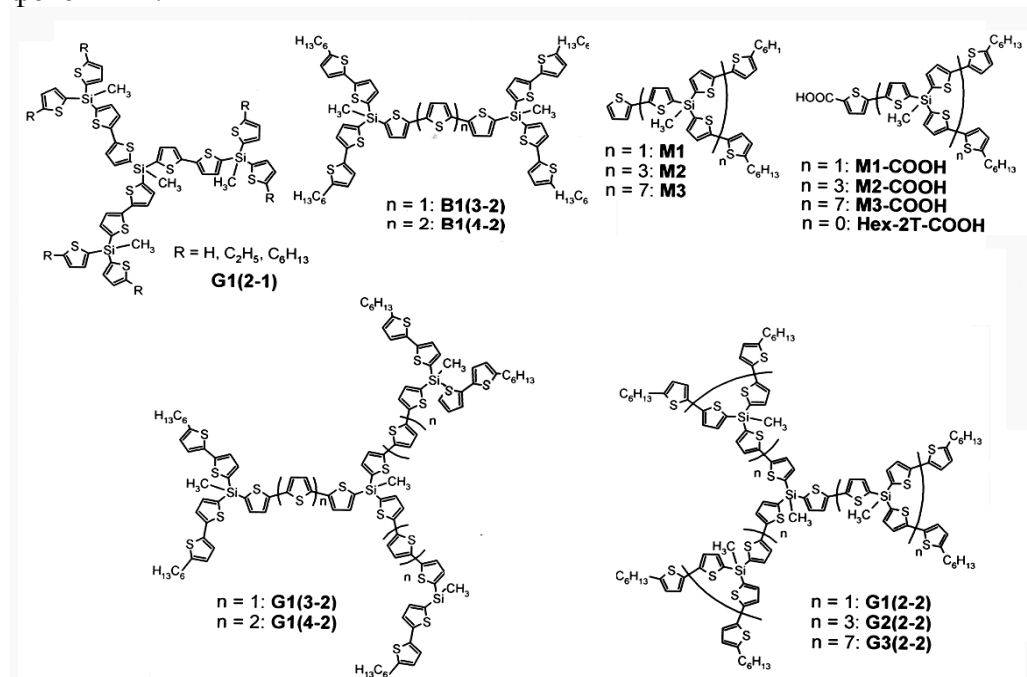


Рис. Исследованные соединения

Идентификация целевых и побочных продуктов непосредственно в смесях дала возможность оптимизировать синтез и повысить выход целевых производных. Для каждого класса соединений разработаны методики съемки спектров с хорошими аналитическими характеристиками. Для всех производных установлены корреляции масс-спектр MALDI-TOF-структура молекулы (тип молекулярного иона-структура соединения).

1. S.A. Ponomarenko, O.V. Borshchev, S. Setayesh, E.C.P. Smits, S.G.J. Mathijssen, A.P. Pleshkova, T. Meyer-Fredrichsen, S. Krichmeyer, A.M. Muzafarov, D.M. de Leeuw, *Organometallics* 2010, **29**, №19, 4213-4226.

**Бромированные кремнийсодержащие 1,2-дизамещенные полиацетилены.
Синтез и свойства.**

В.Г. Полевая, В.С. Хотимский*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

*e-mail: polevaya@ips.ac.ru

Кремнийсодержащие углеводороды 1,2-дизамещенных полиацетиленов, в частности поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП), сочетают в себе высокие значения проницаемости и селективности выделения органических веществ из различных газообразных и жидких смесей. Однако, для их эффективного применения в качестве мембранных материалов в ряде случаев необходима более высокая устойчивость к действию алифатических углеводородов, содержащихся в реальных промышленных смесях. Устойчивость полимеров можно регулировать с помощью увеличения межмолекулярного взаимодействия между полимерными цепями за счет введения различных полярных групп в их структуру, например, галоидов.

В работе рассматривается реакция бромирования ПТМСП и свойства полученного бромсодержащего полимера. В качестве объекта исследований был выбран поли(1-триметилсилил-1-пропин) с преимущественным содержанием транс- звеньев. Ранее было показано¹, что использование традиционных методов бромирования таких полимеров (бромом или его водным раствором) приводит к неселективному бромированию и может сопровождаться деструкцией полимера, что связано с особенностями конформации цепи.

Была разработана методика селективного бромирования транс-ПТМСП с использованием в качестве бромирующего агента N-бромсукцинимид. Данными ЯМР и ИК установлено, что бромирование протекает в метильную группу при атоме кремния. Полученные полимеры имеют хорошие пленкообразующие свойства, термическую и термоокислительную стабильность, обладают высокими параметрами проницаемости и имеют большую гидрофобность и улучшенную устойчивость к углеводородам C5-C12, чем исходные полимеры, что делает их интересными в качестве самостоятельных мембранных материалов.

Кроме того, наличие реакционно-способных атомов брома делает их перспективными как промежуточные продукты для последующих модификаций, например, введения функциональных групп, обеспечивающих повышение селективности разделения за счет специфического взаимодействия с целевым компонентом разделяемой смеси, а также в реакциях получения сшитых полимерных мембран.

¹ А. А. Masalev, V. S. Khotimskii, G. N. Bondarenko, M. V. Chirkova. *Polymer Science, Ser. A*, 2008, **50**, No. 1, 37–42

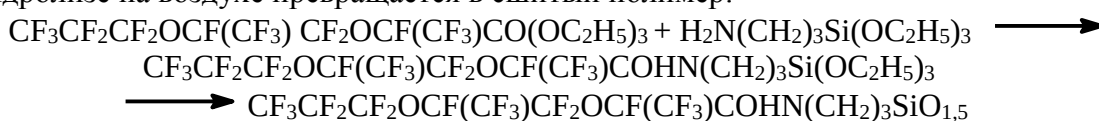
Синтез и термические превращения полимера триэтоксисилилпропиламида перфтор-2,5-диметил-3,6-диоксанановой кислоты.

М.Ю.Попович, С.П. Круковский, А.М. Сахаров.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

*yar@ioc.ac.ru, as@zelinsky.ru

Амиды такого типа под названием Фторсам-39 (Ф-39) широко использовались нами в виде растворов и эмульсий для гидро – и олеофобной обработки различных материалов (известняк, мрамор, бумага, древесина и др.)¹. Основное внимание при этом уделялось изменению поверхностных свойств обработанных материалов. Свойства самого гомополимера Ф-39 изучены не были. Ниже приведена схема синтеза мономера, который при гидролизе на воздухе превращается в сшитый полимер:



Образцы полимера представляли собой бесцветные прозрачные пленки. Содержание гелевой фракции составляло 90-98%. Все приведенные соединения охарактеризованы данными элементного анализа, ИК- и ЯМР- спектроскопии. На рисунке 1 приведены данные термогравиметрического анализа полимера

Ф-39 на воздухе и в инертной среде. В интервале 300°C - 350°C наблюдается интенсивная потеря массы, затем скорость деструкции замедляется, в интервале 500°C - 600°C вес образца стабилизируется.

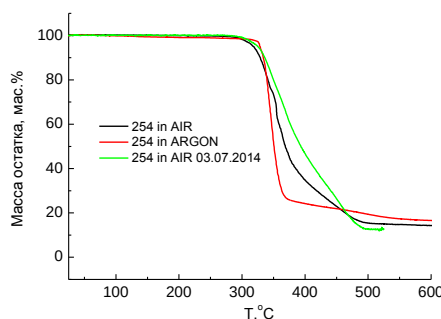
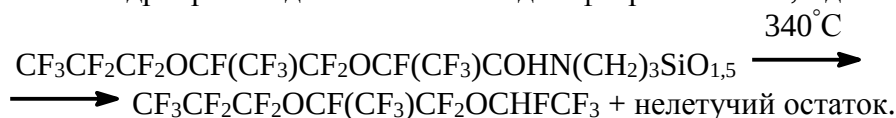


Рис.1 Термогравиметрические кривые полимера Ф-39.

Скорость нагрева 10 град/мин.

С целью изучения летучих продуктов проводили пиролиз полимера в вакууме при 340°C.

Летучие продукты, по данным масс-спектрометрического анализа, более чем на 90% состояли из моногидропроизводного – 2Н-гептадекафтор-5-метил-3,6-диоксанонана:



По данным термомеханического анализа температура стеклования полимера Ф-39 равна 230°C.

¹ А.А. Ярош, С.П. Круковский, А.М. Сахаров, М.Ю. Попович, В.М. Котов, Т.А. Прякина. *Известия АН, сер. Хим.*, 2014, №2, стр. 546-548

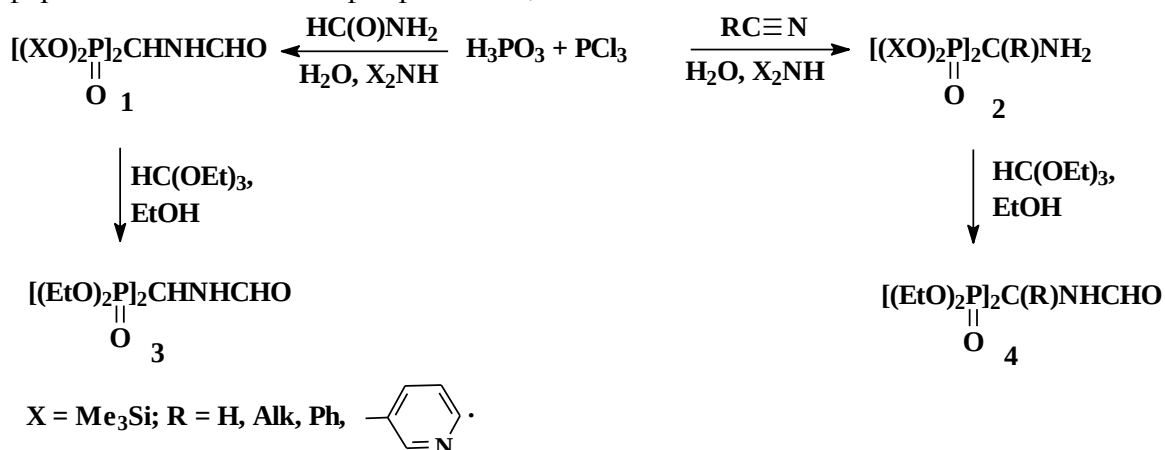
Синтез тетраэтиловых эфиров замещенных N-формиламинометилendifосфоновых кислот на основе их триметилсилильных аналогов

*А.А. Прищенко**, М.В. Ливанцов, О.П. Новикова, Л.И. Ливанцова, Г.М. Аверочкин,
В.С. Петросян

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

*e-mail: aprishchenko@yandex.ru

Тетраэтиловые эфиры функционализированных дифосфоновых кислот, в том числе содержащих amino группы, представляют интерес как перспективные лиганды для синтеза ряда биологически активных комплексов с оловоорганическими соединениями¹. Для синтеза новых типов этих соединений нами с успехом были использованы их триметилсилильные аналоги **1,2**, которые были специально получены с высокими выходами на основе реакционных смесей, образующихся из формамида или нитрилов карбоновых кислот, а также фосфористой кислоты и треххлористого фосфора. Так, триметилсилиловые эфиры аминотетраэтилодифосфоновых **1,2** гладко взаимодействуют с избытком триэтилортоформиата и этанола при нагревании с образованием N-формиламинометилendifосфонатов **3,4** с высокими выходами.



Отметим, что в ходе процесса для дифосфонатов **2** протекает также реакция N-формилирования amino групп с участием, очевидно, как избытка триэтилортоформиата, так и образующегося этилформиата. Соединения **1,3,4** содержат фрагменты N-метилформамида и представляют собой смеси двух стереоизомеров, различающихся в спектрах ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P. Соединения **1-4** содержат фрагменты N-метилформамида или незамещенную amino группу и являются удобными синтонами для получения новых функционализированных аминотетраэтилодифосфорсодержащих кислот, например, дифосфорзамещенных пептидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №№ 14-03-00001 и 15-03-00002).

¹ Grigoriev E.V., Yashina N.S, Prishchenko A.A., Livantsov M.V., Petrosyan V.S., Massa W., Harms K., Wocadlo S., Pellerito L. *Appl. Organomet. Chem.* 1995, **9**, 11-22.

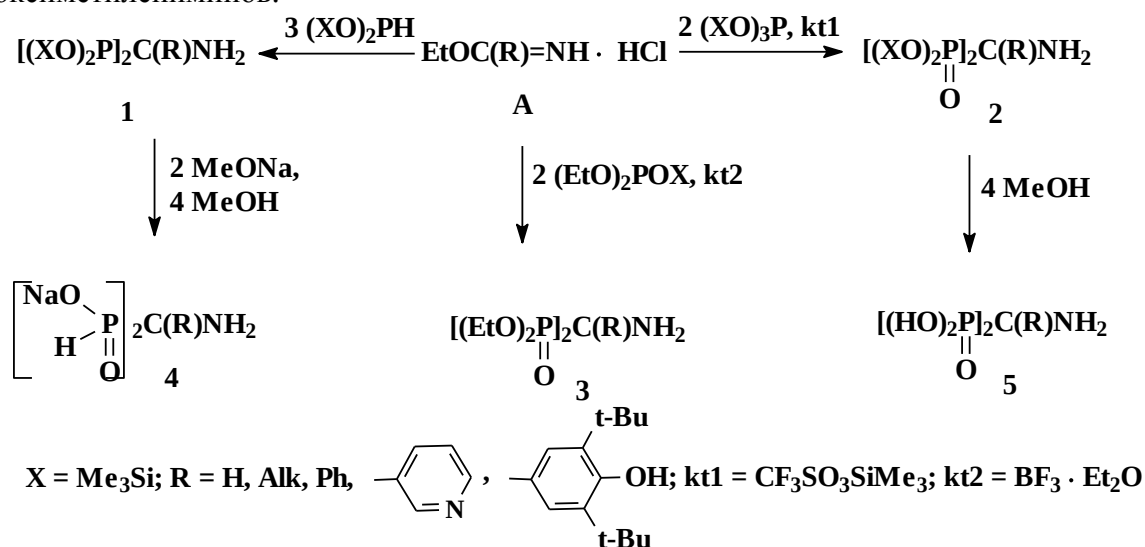
Синтез новых триметилсилиловых эфиров аминотиленидифосфорсодержащих кислот и их производных

А.А. Прищенко, М.В. Ливанцов, О.П. Новикова, Л.И. Ливанцова, Г.М. Аверочкин, В.С. Петросян*

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

*e-mail: aprishchenko@yandex.ru

Аминотиленидифосфорсодержащие кислоты, включающие незамещенные аминотилениды, являются перспективными фосфорорганическими аналогами природных пирофосфатов и аминокислот и широко используются в качестве эффективных лигандов и биологически активных веществ. Нами разработаны удобные методы синтеза новых типов этих соединений с использованием высокореакционноспособных синтонов – триметилсилиловых эфиров кислот трехвалентного фосфора и замещенных 1-этоксиметилениминов.



Наиболее активный бис(триметилсилил)фосфин быстро реагирует с иминами **A**, а триметилсилилфосфиты гладко реагируют лишь в присутствии катализаторов – трифлата кремния или эфира трифтористого бора¹. Полученные триметилсилиловые эфиры **1** и **2** при обработке раствором метилата натрия в метаноле или избытком метанола соответственно образуют водорастворимые динатриевые соли дифосфонистых кислот **4** или дифосфоновые кислоты **5**. Полученные соединения представляют интерес как синтоны при получении дифосфорсодержащих пептидов, а также как эффективные полидентатные лиганды, перспективные антиоксиданты и цитопротекторы, обладающие множественным механизмом антиокислительного действия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 14-03-00001 и 15-03-00002).

¹ Prishchenko A.A., Livantsov M.V., Novikova O.P., Livantsova L.I., Ershov I.S., Petrosyan V.S. *Heteroatom Chemistry*, 2013, **24** (5), 355-360; 2015, **26** (1), 101-105.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОВАРНЫХ ПОЛИЭТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ КОНДЕНСАЦИИ В СРЕДЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПРОДУКТОВ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ЭТИЛЭТОКСИСИЛАНОВ

В.В. Прохорцев^{1,*}, А.М. Музафаров^{2,3}, П.А. Стороженко,¹ Н.В. Демченко²,

А.А. Калинина², Городетская А.В.¹.

¹ФГУП ГНЦ РФ «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

*e-mail: vetlachan@mail.ru

Полиэтилсилоксаны, производство которых существует только в России, определяют приоритет страны в области химии этилсодержащих кремнийорганических материалов, являются ценными кремнийорганическими продуктами, которые, благодаря своим уникальным свойствам, нашли широкое применение в качестве основ масел и смазок, теплоносителей, демпфирующих жидкостей и др.

Существующий промышленный метод получения полиэтилсилоксановых жидкостей основан на магнийорганическом синтезе этилэтоксисиланов с последующей гидролитической поликонденсацией раствором соляной кислоты, что сопровождается образованием большого количества трудно утилизируемых отходов, сложностью управления процессом с целью получения с высоким выходом олигомеров с заданными свойствами.

Целью данной работы является изучение процесса получения товарных полиэтилсилоксановых жидкостей из продуктов магнийорганического синтеза методом гидролитической поликонденсации этилэтоксисиланов (ПМСЭ) в активной среде уксусной кислоты.

Главной особенностью данного метода является медленное выделение воды в процессе этерификации выделяющегося в результате ацидолиза этилового спирта и уксусной кислоты и быстрое ее расходование в процессе гидролиза ацетоксисильных групп. Образующаяся в таких условиях вода не накапливается в системе, что обеспечивает гомогенные условия на протяжении всего процесса.

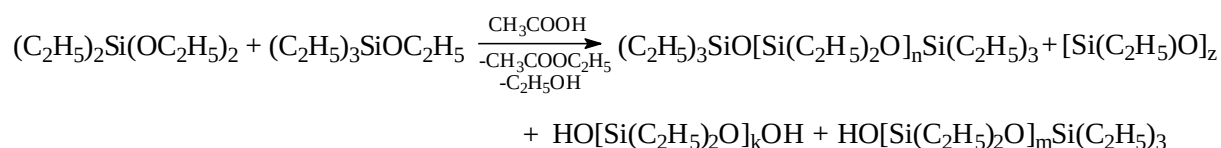


Рис. 1. Схемы реакции поликонденсации фильтрата ПМСЭ в уксусной кислоте.

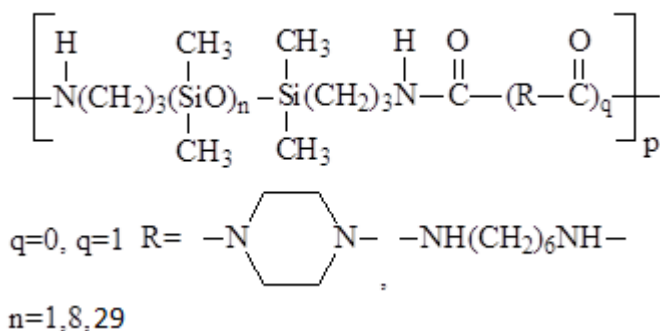
В ходе работы проведено исследование возможности получения полиэтилсилоксановых олигомеров с заданными параметрами поликонденсацией этилалкоксисиланов в активной среде. Показано увеличение выхода конечных продуктов по сравнению с традиционным методом. Проведено исследование условий и оптимизация процесса конденсации этилэтоксисиланов с получением ряда полиэтилсилоксановых жидкостей обладающих вязкостью в диапазонах от 6 до 12 сСт, от 14 до 17 сСт и от 42 до 48 сСт аналогичных образцам ПЭС-2, ПЭС-3, ПЭС-4, соответственно, полученным традиционным методом из этилэтоксисиланов гидролизом раствором соляной кислоты.. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12267).

Синтез и исследование полимочевинсилоксанов

И.М. Райгородский^{1*}, А.Б. Полеес², Е.Н.Шуклина², В.М. Копылов¹, Д.И.Шрагин³¹Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова²ООО «Пента-91»³Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: imraygor@rambler.ru

Исследован «неизоцианатный» метод получения полимочевинсилоксанов (ПМ-Si) взаимодействием карбофункциональных кремнийорганических диаминов (ДА-Si) и органических диаминов (ДА) с карбамидом (КА) в расплаве и в азоте при 150-180⁰С.



Таблица

Образец	Соотношение реагентов, моль			Вязкость отн. 1% р-ра в NMP 20 ⁰ С	Температура стеклования, ⁰ С ДСК	Температура потери массы на воздухе, ⁰ С ТГА	
	ДА-Si (n)	КА	ДА			5%	50%
ПMSi- 1	1(1)	1,02	-	1,1	-1	279	372
ПMSi- 2	1(8)	1,02	-	2,1	-85		
ПMSi- 3	1(29)	1,02	-	1,5	-123		
ПMSi- 4	1(1)	2,02	1		18	271	356
ПMSi- 5	1(29)	2,02	1	1,3	-121	280	514
ПMSi- 6	1(1)	2,02	1			299	358

* 4, 5 – на основе пиперази; 6 - на основе гексаметилендиамина;

Синтезированные с выходами более 90% ПМ-Si растворяется в хлороформе, N-метилпирролидоне (NMP) и спиртах. Строение полимочевинсилоксанов подтверждено данными ЯМР-спектроскопии. Некоторые характеристики ПМ-Si приведены в таблице. У синтезированных полимочевинсилоксанов за счет регулирования длины силоксановой составляющей и соотношения исходных реагентов происходит изменение адгезионных свойств для материалов из стекла, металлов и дерева.

Спектроскопия ЯМР ^1H высокого разрешения в анализе линейных винилсодержащих полисилоксанов.

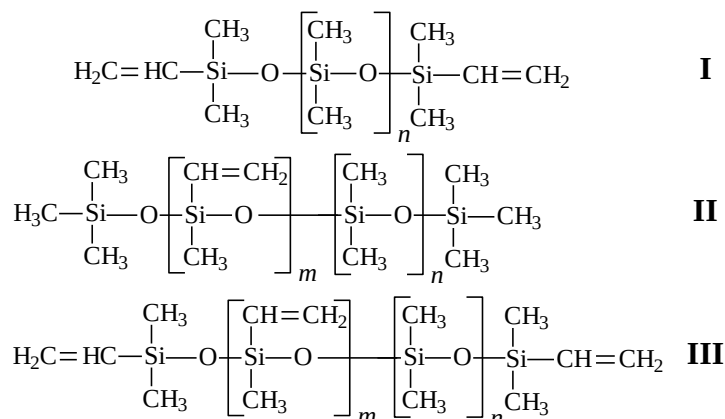
А.К. Шестакова¹, И.Ю. Рускол², А.Р. Долотко¹, Е.И. Алексеева¹, В.В. Киреев²

¹Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений

²Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева
*e-mail: rouskol_i@mail.ru

Полисилоксаны линейного строения с винильными заместителями по концам или (и) в обрамлении силоксановой цепи широко применяются в производстве силоксановых эластомеров. Химический метод анализа не позволяет обнаружить винильные группы при их низком содержании в силоксанах и не различает боковое и концевое расположение винильной группы, что особенно критично в производстве высокомолекулярных каучуков и создании на их основе резиновых смесей полиаддиционной вулканизации. Настоящая работа посвящена применению спектроскопии ЯМР ^1H высокого разрешения для анализа линейных винилсодержащих полисилоксанов.

С целью определения положения винильной группы в силоксановой цепи были синтезированы три модельных полисилоксана: с концевыми винильными группами (I); с винильными группами в обрамлении силоксановой цепи (II) и полисилоксан, содержащий винильные группы по концам и в обрамлении силоксановой цепи (III).



Показано различие химических сдвигов сигналов протонов боковой и концевой винильных групп, что дает возможность однозначно установить структуру силоксана и определить количество боковых винильных групп в молекуле.

Прямая зависимость интегральной интенсивности сигналов протонов винильной группы от содержания винильных заместителей в молекуле позволяет находить относительное количество винильных групп в индивидуальных полимерах и их смесях.

Благодаря высокой чувствительности спектроскопии ЯМР ^1H появляется возможность определения количества винильных групп при их концентрации $0,001 \div 0,010$ ммоль/г, тогда как погрешность химического метода достигает 100% при анализе винильных групп уже на уровне 0,1 ммоль/г.

Установлена корреляция молекулярной массы α , ω – диметилвинилсилокси-полидиметилсилоксанов с интегральной интенсивностью протонов винильных групп, что позволяет использовать спектроскопию ЯМР ^1H высокого разрешения для определения их среднечисловой молекулярной массы вплоть до 1000000.

Структура гибридных композитов на основе MQ-смол и гетероциклических полимеров

Сапрыкина Н.Н.¹, Тихомиров А.К.¹, Мягкова Л.А.¹, Светличный В.М.¹,
Татарина Е.А.², Мешков И.Б.², Елоховский В.Ю.¹, Юдин В.Е.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
высокомолекулярных соединений РАН

²Федеральное государственное бюджетное учреждение РАН Институт синтетических
полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
e-mail: valsvet@hq.macro.ru

Изучение реологического поведения растворов композиций на основе полиамидокислоты ПМ (продукт поликонденсации диангида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-оксидианилина) и кремнийорганических MQ-смол показало, что на стадии приготовления растворов композиций наблюдается полная совместимость компонентов. С помощью метода СЭМ установлено, что фазовое разделение в композициях происходит при удалении растворителя еще до начала процесса имидизации и завершается в процессе имидизации при термообработке. Проведенный анализ поверхности низкотемпературных сколов синтезированных пленочных гибридных композитов [1] показал, что композиты имеют двухфазную структуру, в которой дисперсионная ПИ среда наполнена мелкодисперсными Si-органическими армирующими частицами. Влияние природы дисперсионной среды прослеживается в ряду: ПИ ПМ, ПИ ПМ с концевыми алкилтриэтоксисилановыми группами, полиамидоимид (ПАИ) на основе тримеллитового ангида, 1,4-фенилендиамина и 3,5-диаминобензойной кислоты, ПИ, синтезированного на базе резорцинового диангида и бис[4-(4'-аминофенокси)фенил]сульфона (Р-СОД). Наиболее равномерное распределение кремнийорганического компонента и лучшее адгезионное взаимодействие двух фаз наблюдается в случае полиимида ПМ и ПАИ. Композиция Р-СОД–MQ имеет слоистую структуру с образованием обширных областей обоих компонентов на поверхности пленки и небольшой двухфазной прослойкой между ними. В свою очередь влияние структуры дисперсной среды можно проследить при сравнении композиций полиимида ПМ с MQ-сополимерами [2]: $[\text{SiO}_2]_n[\text{SiO}(\text{OH})_{1,5}]_m[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}]_k$, Q:M=1:1; $[\text{SiO}_2]_n[\text{SiO}(\text{OH})_{1,5}]_m[(\text{CH}_3)_2(\text{Ph})\text{SiO}_{0,5}]_k$, Q:M=1:1; $[\text{SiO}_2]_n[\text{SiO}(\text{OH})_{1,5}]_m[(\text{CH}_3)_2(\text{Ph})\text{SiO}_{0,5}]_k$, Q:M=1,5:1; $[\text{SiO}_2]_n[\text{SiO}_{1,5}\text{OSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_m[(\text{CH}_3)_2(\text{Ph})\text{SiO}_{0,5}]_k$, Q:M=1:1. Анализ элементного состава фаз с помощью энергодисперсионных спектров показал, что наличие и соотношение элементов Si и N в дисперсионной среде и дисперсной фазе определяет степень совместимости компонентов в композите. MQ-кремнийорганические смолы, имеющие фенильный радикал, с соотношением Q:M=1:1 показали лучшую совместимость с дисперсионной средой. Композиции ПМ с этими смолами приводят к образованию самонесущих пленок, обладающих высокими термомеханическими свойствами [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №13-03-12111-ОФИ-м).

¹ Svetlichnyi V.M, Yudin V.E., Miagkova L.A., Popova E.N., Saprykina N.N., Smirnova V.E., Elovskovskii V.Yu., Gofman I.V., Vlasova E.N., Tatarinova E.A., Meshkov I.B.; Book of abstracts. 8th International Symposium "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems". St. Petersburg, June 2-6, 2014. P-179.

² Егорова Е.В., Василенко Н.Г., Демченко Н.В., Татарина Е.А., Музафаров А.М. ДАН, 2009, **424**, 2, 200-204.

Гибридные композиты на основе модифицированных MQ-смол и гетероциклических полимеров

Мягкова Л.А.¹, Мешков И.Б.², Юдин В.Е.¹, Попова Е.Н.¹, Гофман И.В.¹,
Светличный В.М.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
высокомолекулярных соединений РАН

²Федеральное государственное бюджетное учреждение РАН Институт синтетических
полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
e-mail: valsvet@hq.macro.ru

Синтезированы гибридные полиимид-кремнийорганические полимерные композиты на основе полиимида (ПМ) (продукт поликонденсации диангирида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-оксидианилина) и модифицированных MQ-смол. Ранее нами были синтезированы и исследованы композиты, в состав которых входили классические MQ-смолы $[\text{SiO}_2]_n [\text{R}_3\text{SiO}_{0,5}]_k$ [1]. Эти кремнийорганические сополимеры содержали в М-звене алкильные и/или фенильные заместители и различались соотношением М:Q-звеньев. В настоящей работе в процессе образования гибридных полиимид-кремнийорганических композитов были использованы MQ-смолы (разработанные и синтезированные в лаборатории А.М. Музафарова), модифицированные введением в их структуру реакционноспособных групп (фенильные, метокси или силанольные, аминные и винильные) для улучшения совместимости имидного и кремнийорганического компонентов. На основе полиимида ПМ-ОДА и модифицированных MQ-смол (непленкообразующих кремнийорганических сополимеров) были получены самонесущие гибридные пленочные образцы при содержании в композиции от 40 до 60 масс.% кремнийорганического компонента. Эти пленки обладают высокими физико- и термомеханическими показателями: $E = 1,5-1,76$ ГПа, $\sigma_p = 55-99$ МПа, $\epsilon_p = 12-71\%$, $T_c = 368-398$ °С. Для всех испытанных пленочных композиций при соотношении 40:60 масс.% имидного и кремнийорганического компонентов предельная деформация до разрушения – выше 10% и находится за пределами области обратимых деформаций, т.е. эти материалы пригодны для практического использования. Композитные пленки, полученные на основе полиимида (ПМ) и синтезированных силсесквиоксановых аналогов MQ-смол, существенно (~ на 30-90°С в аргоне и 50-60°С на воздухе) превосходят термостойкость композитных пленок при использовании ранее синтезированных MQ-смол [2]. Данные ТГА в инертной и воздушной среде синтезированных композитных пленок с использованием полифенилсилсесквиоксана $[(\text{Ph})\text{SiO}_{1,5}]_k [(\text{Ph})(\text{OH})\text{SiO}]_m$ демонстрируют предельно высокую термостойкость (τ_5) 587°С и 572°С в инертной среде и на воздухе, соответственно, а для чистой полиимидной матрицы эти величины составляют 579°С и 563°С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №13-03-12111-ОФИ-м).

¹ Svetlichnyi V.M, Yudin V.E., Miagkova L.A., Popova E.N., Saprykina N.N., Smirnova V.E., Elovskovskii V.Yu., Gofman I.V., Vlasova E.N., Tatarinova E.A., Meshkov I.B.; Book of abstracts. 8th International Symposium "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems". St. Petersburg, June 2-6, 2014. P-179.

² Егорова Е.В., Василенко Н.Г., Демченко Н.В., Татарина Е.А., Музафаров А.М. ДАН, 2009, **424**, 2, 200-204.

**Получение гибких железо-полисилоксановых микроигл
из суспензии микрочастиц карбонильного железа в жидком
силиконовом каучуке в поле постоянного магнита**

В.В. Логинова, В. В. Семенов

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

e-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Предложен простой способ получения вертикально (параллельно) расположенных гибких железо – полисилоксановых магнитных игл самоорганизацией микрочастиц карбонильного железа в разбавленном полидиметилсилоксановом каучуке. Суспензию заливали в сосуд, на дне которого находилась металлическая немагнитная подложка, сосуд ставили в центр полюса неодимового магнита. От быстро сформировавшейся вертикальной структуры удаляли жидкую фазу. Получившийся свободный «лес» из тонких иголок длиной 10 - 12 мм нагревали трубчатой электропечью 1 ч при 100 – 110°C. Сформированная структура выдерживает нагревание до 300°C с заметной потерей гибкости. Иглы имеют толщину у основания от 50 до 200 мкм и располагаются на расстоянии 200 - 500 мкм друг от друга. При большом увеличении можно наблюдать образование мелкого «подлеска» с размером иголок 50 - 200 мкм длиной и 5 - 15 мкм толщиной. Микроиглы состоят из вертикально выстроенных сросшихся цепочек микрочастиц железа, между которыми располагаются участки полидиметилсилоксана. Наружная стенка иглы может быть как гладкой, так и с выпуклостями, происходящими от расположенных на поверхности микрочастиц.

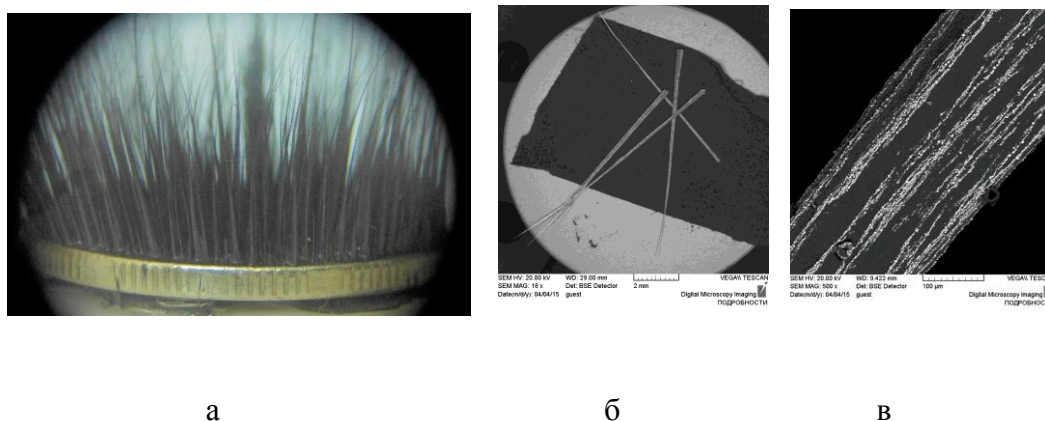


Рис. 1. Оптическое (а) и СЭМ (б, в) изображение пучка (а) и срезанных (б, в) игл.

Водопоглощение отечественного атмосферостойкого поликарбоната с абразивостойким кремнийорганическим покрытием

П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, Т.И. Федотова, А.В. Левчук, В.А. Власова,
К.Е. Смирнова*, Ю.А. Старостина, Э.И. Валеева

ГНЦ РФ ФГУП ГНИИХТЭОС

*e-mail: kseniya2557@mail.ru

Высокие прочностные характеристики поликарбоната (ПК), стойкость к действию ударных нагрузок, высокие оптические и эксплуатационные характеристики изделий позволяют использовать ПК во многих отраслях промышленности, в том числе в строительной индустрии. Однако широкое применение листов из ПК в строительстве в качестве остекления, в том числе и антивандального, ограничивается недостаточно высокой стойкостью поверхности листа к внешним воздействующим факторам, как правило, требует нанесения специальных защитных покрытий для повышения его абразивостойкости, твердости, устойчивости к климатическим факторам и особенно к воздействию влаги.

Целью данного исследования является определения водопоглощения и краевого угла смачивания отечественного УФ-стойкого монолитного ПК, полученного методом экструзии, с отечественным абразивостойким кремнийорганическим покрытием. Водопоглощение ПК и ПК с нанесенным кремнийорганическим абразивостойким покрытием определяли при температуре 23 +2°С в соответствии с ГОСТ 4650-2014 «Пластмассы. Методы определения водопоглощения».

Определение краевого угла смачивания проводили методом анализа фотоизображения «сидящей» капли. Равновесный краевой угол Θ^0 находился из условия механического равновесия на линии трехфазного контакта (ЛТК) (на границе раздела жидкость-воздух-твердое тело) при $t=25^\circ\text{C}$. по основным размерам капле жидкости, наносимых на твердые поверхности по высоте h и диаметру основания капли d . Значения $\cos \Theta$ рассчитывались по формуле [1]:

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}$$

Для сравнения были определены Θ° поликарбоната без покрытия и с покрытием из зарубежного кремнийорганического аналога.

Результаты испытаний приведены в таблице.

Таблица

№	Образец	Угол смачивания	Водопоглощение за сутки, мг/г пластины с покрытием
1	ПК без покрытия	62°	1,71
2	ПК с отечественным кремнийорганическим покрытием	77°	1,37
3	ПК с зарубежным кремнийорганическим покрытием	75°	1,51

[1]Lyklema, J. The Properties of the Stagnant Layer Unraveled / J. Lyklema, S. Rovillard, and J. De Coninck // Langmuir. – 1998. - Vol.14, №20. - P.5659-5663.

Синтез и исследование кремнийсодержащих бензоксазинов

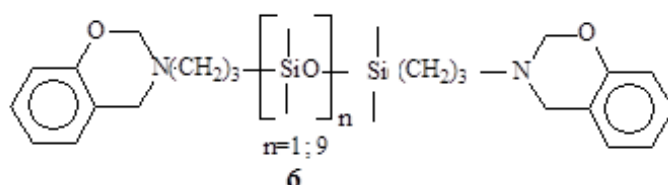
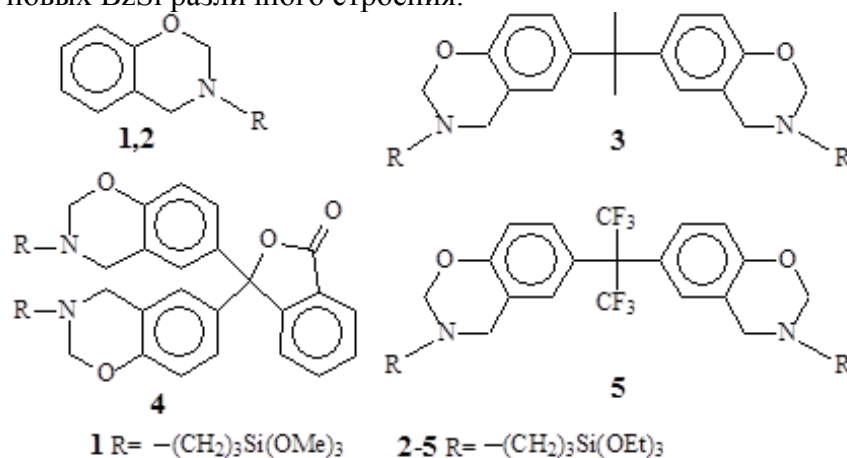
В.Н. Соколик^{1*}, Ш.Ф. Гизатуллин¹, И.М. Райгородский¹, В.М. Копылов¹, М.И. Бузин²

¹Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова

²ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова

*e-mail: sokolikh@mail.ru

Продолжая исследование кремнийсодержащих бензоксазинов (BzSi). [1], которые были использованы в качестве модификаторов клеев [2], нами был получен и охарактеризован ряд новых BzSi различного строения.



ПМР-спектроскопией было подтверждено строение и состав синтезированных BzSi, содержащих в цикле характерные хим. сдвиги для NCH_2Ar групп 3, 93-3,98 (м.д.) и 4,82-4, 86 м.д для NCH_2O групп. По данным ТГА температура 5% потери веса 1-3 BzSi на воздухе и в аргоне 200 °С и связана, вероятно, с потерей алкокси-групп при атоме кремния. Для гидролизованного соединения 2 и соединений 3 и 6 характерен высокий коксовый остаток 50% для температур 500-650 °С. Температуры стеклования (ДСК) для гидролизованного соединения 2 и 6 находятся соответственно в области +19,84- +38,98 и -41,74 - -32,02 °С. Анализ данных ДСК показал, что у сшитого соединения 2 раскрытие бензоксазинового цикла происходит при 265, у линейного 6 - 230°С. Сравнивая эти данные с имеющимися в литературе температурами полимеризации бензоксазинового цикла для органических соединений такого типа можно заключить о более высокой устойчивости BzSi.

[1]Ш.Ф. Гизатуллин, В.Н. Соколик, И.М. Райгородский, В.М. Копылов// Сборник тезисов докладов XII Андриановской конференции " Кремнийорганические соединения. синтез, свойства, применение" 2013, Москва, 25-27 09. С.114

[2]. Пат. РФ 2475507, 2011

РФА структуры мезопористых оксидов, полученных золь-гель методом на основе тетраэтоксисилана

П.А. Стороженко¹, А.Н. Поливанов¹, Ю.А. Великодный², Т.И. Федотова¹, А.В. Левчук¹,
А.Г. Иванов¹, В.А. Власова¹, К.Е. Смирнова¹, Ю.А. Старостина^{1*}

ГНЦ РФ ФГУП ГНИИХТЭОС, МГУ им. М.В. Ломоносова

*e-mail: starostina@eos.su

Алкоксотехнология с применением золь-гель техники является одним из перспективных методов получения уникальных новых прекурсоров для высокотемпературной керамики ракетно-космической и авиационной техники.

Золи, полученные по алкоксотехнологии, теряют воду при весьма низких температурах с образованием окислов в виде порошков с высокой дисперсностью (в т.ч. наноразмерных) и химической активностью. Поэтому процессы их спекания для получения керамик происходят со значительно большей скоростью и при более низких температурах, чем из порошков, полученных по другим технологиям. Использование исходных веществ в форме растворов алкоголятов, содержащих все компоненты будущей оксидной композиции, обеспечивает высокую гомогенность в распределении атомов различных металлов в полученном материале [1].

В рамках данной работы методом РФА исследована структура мезопористых оксидов, полученных прокаливанием зольей, синтезированных на основе элементарных оксидов Zr и Si. В качестве элементарных оксидов использовали тетраизобутоксицирконий ((iC₄H₉O)₄Zr) и тетраэтоксисилан ((C₂H₅O)₄Si).

Подготовку образцов для рентгенофазового анализа осуществляли прокаливанием при температурах 200, 500 и 1000 °С в высокотемпературной лабораторной электропечи SNOL 30/1100 со скоростью нагрева ≈7 °С/мин.

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью прибора Guinier Camera G670 фирмы Huber (Излучение - CuK_{α1}, кристалл-монокроматор – Curved Germanium (111), длина волны 1.540598 Å, детектор – Imaging Plate) по методу прохождения с нанесением порошка на полиэстерную пленку. Для кристаллической части оценивали примерное соотношение фаз по программе Powder Cell (v2.1 1999). Параметры ячеек обнаруженных фаз рассчитывали в том случае, если дифракционные пики были достаточно узкими. Фазовый состав образцов при различных температурах (200, 500 и 1000 °С) приведен на рентгенограммах.

В результате проведенной работы установлено, что все образцы при 200 °С представляют собой рентгеноаморфные композиции, содержащие некоторое количество кристаллических примесей (тетрагональная, моноклинная кристаллическая решетка). При повышении температуры на рентгенограммах некоторых образцов отмечено появление SiO₂-фазы кристобалита (условно), т.к. очень широкий аморфный пик при d = 4,2 Å может свидетельствовать о начале кристаллизации подобной формы.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Государственный контракт № 14.513.11.0065).

1. Турова Н.Я., Яновская М.И. "Оксидные материалы на основе алкоголятов металлов", Неорганические материалы, 1983, т.19, N5, с.693-706.

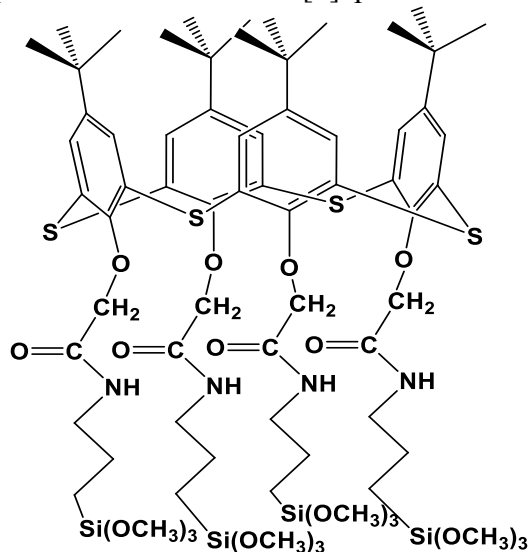
Твердоконтактные потенциометрические сенсоры для определения неорганических анионов на основе полианилина и силикатных наночастиц

Е.Е. Стойкова, В.В. Горбачук, С.В.Белякова, И.И.Стойков, Г.А.Евтюгин*

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова
*e-mail: Ekaterina.Stoikova@kpfu.ru

В последнее время большое внимание уделяется созданию новых химических сенсоров, ориентированных на быстрое и чувствительное определение ионных соединений биологического значения в отрыве от лабораторной базы. Твердоконтактные потенциометрические сенсоры выгодно отличаются от аналогов возможностями миниатюризации, произвольной геометрией рабочей части, простотой измерения сигнала и его интерпретации. Вместе с тем, отказ от внутреннего раствора сравнения предъявляет особые требования к составу чувствительного слоя и свойствам ионофора. Применение наноразмерных материалов как матрицы для включения ионофоров в состав сенсоров позволяет улучшить аналитические и операционные характеристики подобных систем.

Нами разработаны толсто пленочные твердоконтактные потенциометрические сенсоры, включающие электрохимически синтезированный полианилин и монодисперсную суспензию силикатных наночастиц, получаемых путем поликонденсации кремнийорганических производных тиакаликс[4]арена.



Регистрация взаимодействия макроциклического фрагмента с карбонат- и гидрофосфат-анионами обусловлена их взаимодействием с ацетамидными фрагментами заместителей нижнего обода. Разработанный потенциометрический сенсор позволяет проводить определение 1 мкМ – 10 мМ указанных анионов. Проведена оптимизация состава поверхностного слоя по количеству суспензии силикатов, продолжительности кондиционирования и условиям получения полианилина. Рассчитаны коэффициенты селективности сигнала сенсора на карбонаты, показавшие возможность проводить его определение в присутствии 10-100-кратных избытков основных неорганических ионов. Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-00409).

Синтез нового силоксанового флуоресцентного красителя на основе BODIPY

*М.В. Стукалова¹, Ю.Н. Кононович^{1*}, А.А. Пахомов², О.И. Щеголихина¹,
А.М. Музафаров^{1,3}*

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

²Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН

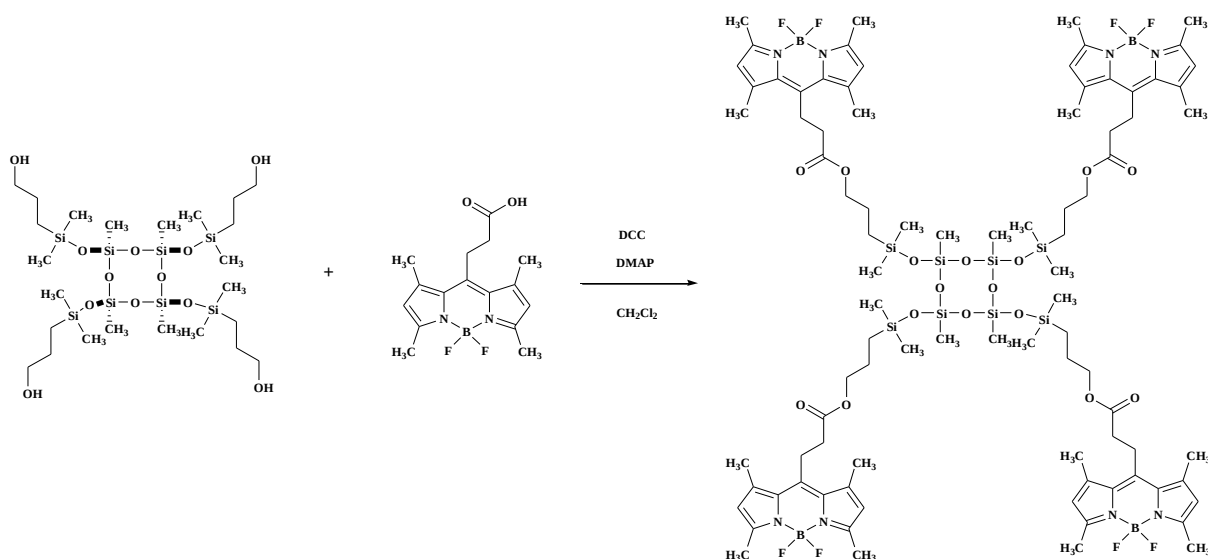
³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

*e-mail: mariastukalova27@gmail.com

Хорошо известно, что дифторидные комплексы дипирролилметана (BODIPY) являются флуоресцентными красителями, обладающими высоким коэффициентом экстинкции, высоким квантовым выходом флуоресценции и при этом отличаются фотостабильностью. Эти и другие фотофизические свойства производных BODIPY позволяют создавать на их основе различные материалы (флуоресцентные метки, сенсоры, солнечные коллекторы, лазеры и др.). Одним из возможных способов повышения яркости флуоресцентных меток является концентрация нескольких флуорофоров в одной молекуле, например создание дендритной структуры с флуорофорами на периферии.

В данной работе нами был разработан метод синтеза нового силоксанового флуоресцентного красителя на основе дифторидного комплекса дипирролилметана дендритного строения.

В качестве дендритной матрицы был использован циклотетрасилоксановый фрагмент со спиртовыми группами на периферии.



Строение полученных соединений подтверждено данными ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ²⁹Si –ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI) и элементным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 14-13-01478).

Синтез и выделение монофункциональных диметилсилоксановых олигомеров в условиях активной среды

В.О. Суслова¹, А.А. Калинина^{1,2*}, Н.В. Демченко¹, А.М. Музафаров^{1,2}.

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН

*e-mail: kalinina@ispm.ru

Разработка методов синтеза монофункциональных диметилсилоксановых олигомеров является актуальной задачей ввиду перспективности их использования для создания антиадгезионных покрытий. Как было показано ранее, поликонденсация алкоксисиланов в активной среде, то есть в избытке уксусной кислоты, является универсальным и эффективным способом получения полиорганосилоксанов различного строения: от циклических и линейных дифункциональных полидиорганосилоксанов до разветвленных и сшитых структур^{1,2}. Возможность получения в активной среде сополимерных линейных полидиорганосилоксанов с высоким выходом создает предпосылки для использования сополиконденсации моно- и диорганосилоксанов в избытке уксусной кислоты в качестве способа получения монофункциональных диметилсилоксановых олигомеров. Целью данной работы является синтез и выделение монофункциональных диметилсилоксановых олигомеров в условиях активной среды. На рис. 1 изображена схема сополиконденсации монофункционального этоксивинилтетраметилдисилогана и диметилдиэтоксисилана в избытке уксусной кислоты.

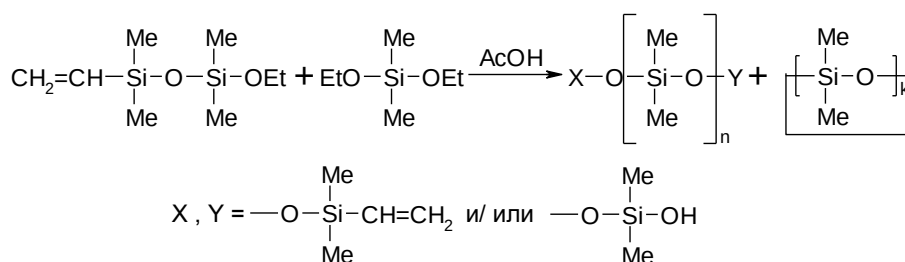


Рис. 1. Схема поликонденсации этоксивинилтетраметилдисилогана и диметилдиэтоксисилана в условиях активной среды.

В докладе будут представлены результаты исследования влияния соотношения моно- и дифункциональных мономеров на состав продуктов поликонденсации, а также на количество и молекулярную массу выделенных монофункциональных олигомеров. Полученные продукты идентифицированы и охарактеризованы совокупностью методов ГЖХ, ГПХ, ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ (№ МК-5573.2015.3).

¹ Kalinina A.A., Strizhiver N.N., Vasilenko N.G., Perov N.S., Demchenko N.V., Muzafarov A.M.// *Silicon* 2015, 7(2), 95-106.

² Егорова Е.В., Василенко Н.Г., Демченко Н.В., Татарина Е.А., Музафаров А.М.// *ДАН* 2009, 424(2), 200-204.

³ Миронова М. В., Татарина Е. А., Мешков И. Б., Музафаров А. М., Куличихин В. Г.// *ВМС, Сер. А* 2012, 54(3), 371-381.

Методы направленного синтеза диметилциклосилоксанов в условиях активной среды

Е.В. Талалаева^{1*}, А.А. Калинина^{1,2}, Н.В. Демченко¹, А.М. Музафаров^{1,2}.

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН

*e-mail: zhentalalaeva@rambler.ru

Как было показано ранее¹, поликонденсация диметилдиэтоксисилана в активной среде, то есть в избытке уксусной кислоты, является эффективным способом получения линейных и циклических диметилсилоксанов. Однако получение диметилциклосилоксанов этим способом является менее технологичным из-за необходимости поддержания режима кипячения в течение длительного времени до полной конверсии алкокси-групп по сравнению с традиционным промышленным способом гидролиза диметилдихлорсилана, реализованным практически в непрерывном режиме.

В то же время известно, что использование неорганических кислот в качестве катализаторов при проведении поликонденсации алкоксисиланов в активной среде существенно сокращает продолжительность процесса².

В связи с этим, целью данной работы является исследование возможности интенсификации процесса поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде при сохранении высокой селективности.

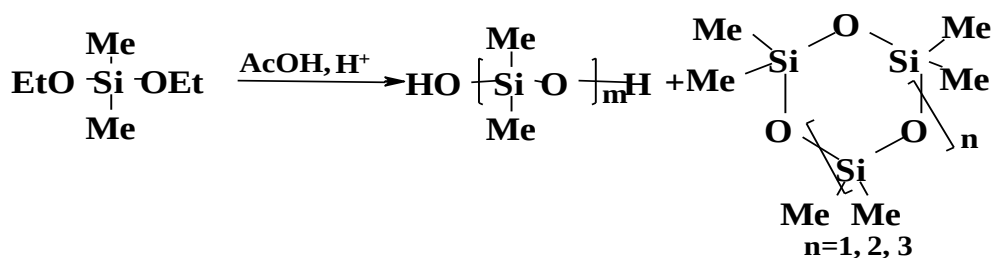


Рис.1 Схема поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде.

В докладе будут представлены результаты исследования влияния хлористого ацетила, трифторуксусной кислоты и различных сульфокатионитов на время реакции до полной конверсии алкокси-групп и состав продуктов. Полученные диметилсилоксаны охарактеризованы совокупностью методов физико-химического анализа: газожидкостной и гель-проникающей хроматографии, ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 14-03-31102-мол_а), Гранта Президента РФ (№ МК-5573.2015.3).

¹ Kalinina A.A., Strizhiver N.N., Vasilenko N.G., Perov N.S., Demchenko N.V., Muzafarov A.M.// *Silicon* 2015, 7(2), 95-106.

² Егорова Е.В., Василенко Н.Г., Демченко Н.В., Татарина Е.А., Музафаров А.М.// *ДАН* 2009, 424(2), 200-204.

Синтез серусодержащих сверхразветвленных карбосилановых полимеров

Р.Э. Курамышин^{1*}, Е.В. Гетманова¹, А.Н. Тарасенков¹, М.И. Бузин², А.М. Музафаров^{1,2}

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН

²Институт элементоорганических соединений РАН

*e-mail: ruslan_k91@mail.ru

Развитие тиол-ен химии, активно используемой для функционализации полимеров, дало толчок для широкого получения серусодержащих полимеров [1, 2]. Именно благодаря тому, что тиол-ен реакции отличаются большими скоростями, нечувствительностью к влаге и кислороду и избирательностью по отношению к непредельным углеродным связям, тиол-ен присоединение представляет собой универсальный механизм для введения гетероатомов серы в структуру полимеров с целью изменения их свойств.

Несмотря на огромный интерес к серусодержащим полимерам, химия серусодержащих сверхразветвленных кремнийорганических полимеров развита незначительно [3]. Более того, в литературе нет данных по систематическим исследованиям влияния атома серы на структуру и свойства сверхразветвленных полимеров.

В работе синтезирован ряд серусодержащих сверхразветвленных карбосилановых полимеров, различающихся наличием или отсутствием в своей структуре атомов серы, ее количеством, а также длиной экранирующих алкильных заместителей.

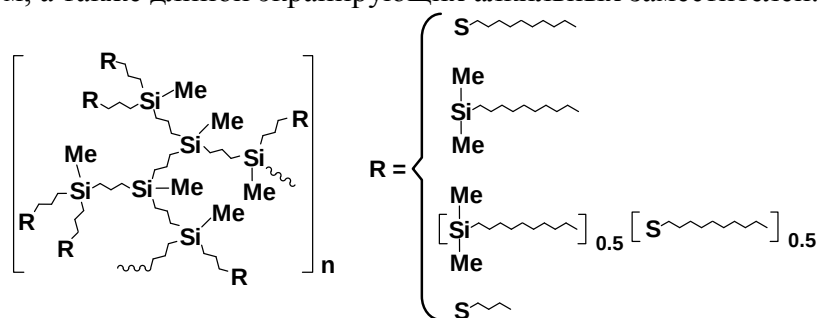


Рис. 1. Структура и состав синтезированных сверхразветвленных полимеров

Поскольку в качестве исходной полимерной матрицы для полимераналогичных превращений использовался один и тот же полиаллильный сверхразветвленный карбосилан, а его химическая модификация (с использованием реакций гидросилилирования и гидротииолирования) проходит без изменения молекулярно-массового распределения, то полученные полимеры являются идеальными объектами для сравнительного анализа по влиянию атомов серы на химические свойства.

Были определены характеристические вязкости полимеров в различных растворителях, температуры стеклования и температуры разложения. Показано влияние гетероатома в структуре сверхразветвленных карбосилановых полимеров на свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-07632) и гранта НШ-1899.2014.3 Президента Российской Федерации.

¹ Dondoni A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, **47**, 8995- 8997.

² Kade M.J., Burke D.J., Hawker C.J. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 2010, **48**, 743-750.

³ Тарасенков А.Н., Гетманова Е.В., Бузин М.И., Сурин Н.М., А.М. Музафаров *Изв. АН Сер. Хим.* 2011, **12**, 2495-2500 [*Rus. Chem. Bul., Int. Ed.* 2011, **12**, 2544-2549]

Получение и свойства органо-неорганических гибридных материалов на основе полиариленэфиркетона

Н.А. Тебенева¹, У.С. Андропова², А.Н. Тарасенков¹, В.В. Шапошникова³, О.А. Серенко³

¹ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

²ФГБОУ ВПО Московский государственный университет тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова

³ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

E-mail: tebeneva@mail.ru

Золь-гель метод – известный способ получения гибридных органо-неорганических полимерных нанокомпозитов и, в частности, прозрачных пленочных материалов и покрытий. Одним из факторов, препятствующим его широкому распространению, является необходимость использования воды, которую или вводят в объем полимера или проводят гелеобразование системы во влажной среде. В последнем случае для реализации гидролиза используют катализаторы, например, соли олова¹. В настоящей работе в качестве инициаторов золь-гель процесса формирования неорганической компоненты материала (SiO_2) применяли металлосилоксаны (Zr, Hf), которые, как известно, более реакционно способны к гидролизу и конденсации, по сравнению с тетраалкоксисиланами². Матричным полимером служил аморфный полиариленэфиркетон (РАЕК-11). Цель работы – определение температурно-временного режима получения прозрачных органо-неорганических композиций на основе РАЕК-11, исследование их структуры и свойств. Установлено, что путем изменения соотношения металлосилоксан:полиэтоксисилоксан (ПЭСС) можно получить прозрачные гибридные пленочные материалы, не прибегая к условиям повышенной влажности (более 47%). Прочностные свойства получаемых композиций выше по сравнению с исходным полимером (Рис.1). Также возрастают и их температуры стеклования. Следует отметить, что в аналогичных условиях введение только ПЭСС в объем полимера не позволяет получить прозрачный гибридный материал.

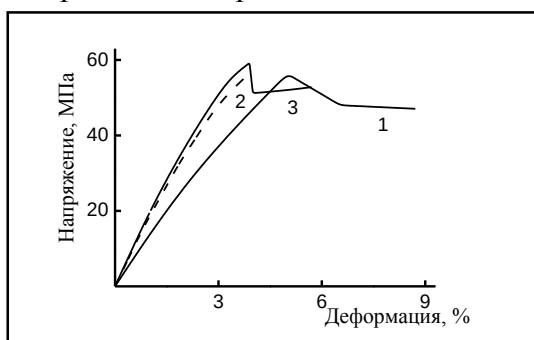


Рис. 1. Кривые растяжения исходного полимера (1) и гибридных композиций, полученных при использовании ПЭСС: Zr-силоксана (2) или ПЭСС:Hf-силоксана (3), соотношение которых равно 1:1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-05631).

¹Ogoshi T., Chujo Y. *Composite Interfaces*. 2005, **11**(8-9), 539-566.

²Corriu R.J.P., Leclercq D. *Angew. Chem. Int.Ed.Engl.* 1996, **35** (13-14), 1420-1436.

Изучение влияния УФ-излучения на прямое взаимодействие кремния со спиртом.

М.Н. Темников^{1,2}, А.С. Жильцов^{1,2}, Д. Холодков^{1,2}, Ю.Н. Адонин³, И.П. Просвирин³, В.И.³
Зайковский³, А.М. Музафаров^{1,2}.

¹Институт элементоорганических соединений РАН

²Институт синтетических полимерных материалов РАН

³ Институт катализа СО РАН

*e-mail: temnikov88@ineos.ac.ru

На сегодняшний день одним из самых актуальных вопросов является развитие экологически безопасной «зеленой» химии. В этой связи особенно перспективными выглядят силоксановые полимеры, т.к. они не токсичны, а также легко перерабатываемы. Однако их производство основано на гидролитической поликонденсации органохлорсиланов, которое, в свою очередь, связано с высокой экологической нагрузкой. Из этого следует, что развитие бесхлорных методов получения исходных мономеров, является важной задачей химии силиконов.

Решением этой задачи, может стать разработка методов получения алкоксисиланов путем прямого взаимодействия кремния со спиртом [¹] (Рис.1.):

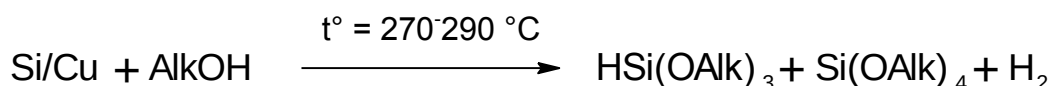


Рис. 1. Схема взаимодействия кремния со спиртом

В связи с этим изучение различных факторов, оказывающих активирующее влияние на этот процесс, может оказаться полезным в данном вопросе.

В настоящей работе представлены результаты модельных экспериментов по взаимодействию кремния со спиртом, в которых УФ-излучение использовалось для активации поверхности. В докладе будут представлены результаты исследования реакционной массы, подтверждающие наличие эффекта от УФ излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12215).

¹ Maksim N. Temnikov, Andrey S. Zhiltsov, Valery M. Kotov, Irina V. Krylova, Mikhail P. Egorov, Aziz M. Muzafarov *Silicon* 2014, 7:69-78

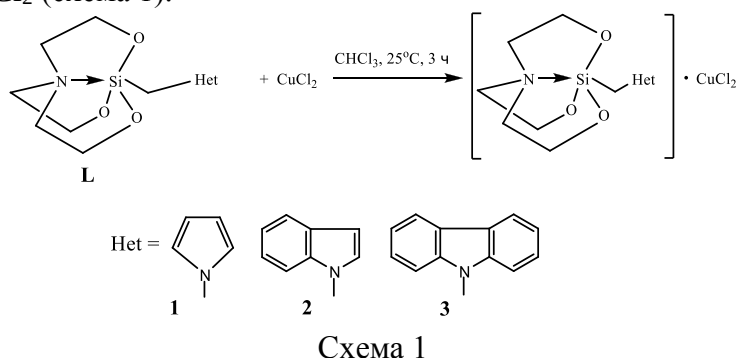
Координационные соединения CuCl_2 с 1-(1-гетерилметил)силатранами*Е.Н. Тимофеева*, Е.Ф. Белоголова, Ю.И. Болгова, О.М. Трофимова*

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

*e-mail: omtrof1@irioch.irk.ru

Ранее показано, что в комплексах $[\text{HetCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\cdot\text{MCl}_2$, где Het – 3,5-диметилпиразолил, M = Zn, Co, катион переходного металла координирует с атомом азота экзоциклического заместителя и эндоциклическим атомом кислорода силатранильной группы¹.

Взаимодействием 1-(1-гетерилметил)силатранов (L) [L – 1-(1-силатранилметил)пиррол (1), -индол (2), -карбазол (3)] с CuCl_2 нами синтезированы новые хелатные комплексы состава 1:1 L· CuCl_2 (схема 1).



Согласно квантово-химическим расчетам, комплекс $1\cdot\text{CuCl}_2$ может существовать в виде изомеров **a** и **b**, при этом атом Cu связан не только с атомом кислорода силатранильной группы, но и с π -системой пиррольного цикла лиганда (рис. 1).

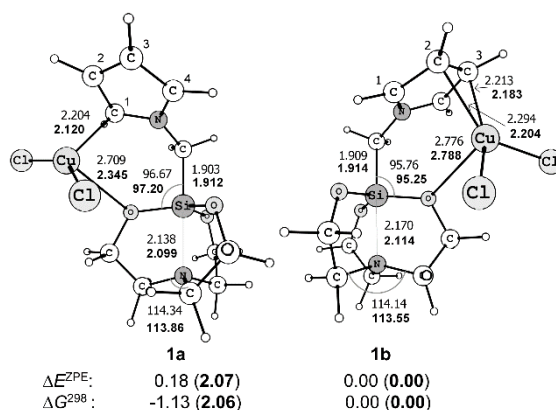


Рис. 1. UPBE0/6-311+G(d,p) оптимизированная геометрия и относительная энергетика изомеров **a** и **b** комплекса $1\cdot\text{CuCl}_2$ в газовой фазе и растворе ДМСО (жирный шрифт, С-РСМ модель). Связевые расстояния приведены в Å, углы в град., энергии в ккал/моль

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (НШ-3649.2014.3).

¹ а) Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Фундаменский В.С., Брусков В.А., Кашаев А.А., Солдатенко А.С., Болгова Ю.И., Трофимова О.М. ЖСХ. 2011, 52(4), 847-849; б) Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Васильев А.Д., Солдатенко А.С., Болгова Ю.И., Трофимова О.М. ЖСХ. 2012, 53(3), 618-621.

Структура жесткого ПФССО блока силоксановых блок-сополимеров при разной величине этого блока

Н.А. Тихонов^{1*}, Л.Н. Панкратова², В.В. Фролов², Н.В. Черкун³

¹Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

³Институт Элементоорганических Соединений РАН им. А.Н. Несмеянова

*e-mail: natikh@mail.ru

Термоотвержденные, а также радиационно-модифицированные силоксановые блок-сополимеры (БСП), а именно полидиметилфенилсилсесквиоксановые БСП, используются для различных целей в условиях агрессивных сред. В этих условиях существенное значение имеют адсорбционная ёмкость блок-сополимера и его диффузионные характеристики.

ПДМС-блок в БСП является гидрофобным, так как содержит только Me_2SiO -звенья. Напротив, в ПФССО-блоке присутствуют ОН-группы, поэтому величина сорбционной ёмкости по воде, по нашему мнению, будет определяться именно этим блоком. Однако было необходимо выяснить, только ли присутствием ОН-групп определяется величина сорбционной ёмкости.

В данной работе рассмотрено влияние различной величины ПФССО-блоков на их структуру в БСП общей формулы: $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\{[(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5})]_a[(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}(\text{OH}))_{1-a}]\}_m$ с соотношениями $n:m = 20:5, 20:10, 20:20$ и на сорбционную ёмкость.

Нами предложены модели ФССО-блоков, включающие циклические и разветвленные фрагменты, которые дают представление о перестройке ПФССО-блоков в зависимости от их величины и содержания в них гидроксильных групп. Модели были построены при помощи ПО ChemOffice 3D, после чего была проведена оптимизация их геометрии методом молекулярной механики в приближении ММ2.

На электронных микрофотографиях БСП наблюдается глобулярная структура, для БСП 20:5 это плотно упакованные мелкие глобулы, для БСП 20:20 - более крупные глобулы, что подтверждает представленные модели.

Сорбционная ёмкость по воде исследованных БСП также увеличивается с увеличением размера жёсткого блока (см. табл. 1).

Табл. 1 Сорбционная ёмкость исследуемых блок-сополимеров

Образец	Массовая доля поглощённой воды, %	Массовая доля жесткого блока, %	Массовая доля ОН-групп, %	Доля разветвленных фрагментов, мольн. %
БСП 20:5	2,5%	30,8%	1,1%	31,0%
БСП 20:10	3,1%	47,2%	2,3%	38,0%
БСП 20:20	4,8%	64,2%	4,1%	39,0%

Таким образом, сорбционная ёмкость БСП по воде зависит не только от количества остаточных гидроксильных групп, но и от наличия и размера полостей в жёстком блоке. Мы предполагаем, что существует оптимальное соотношение циклических и разветвленных фрагментов в ПФССО-блоках, что позволяет формировать структуры типа «клетки», которые и обеспечивают повышенную сорбционную ёмкость по воде.

Синтез силоксансодержащих дикарбоновых ароматических кислот

П.А. Тихонов^{1*}, В.В. Городов², Д.И. Шрагин^{2,3}, А.М. Музафаров^{2,3}.

¹Московский Государственный Университет тонких химических технологий
им. М. В. Ломоносова

²Институт синтетических полимерных материалов РАН им. Н. С. Ениколопова

³Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова

Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

*e-mail: tikhonpavel@yandex.ru

Модификация полидиметилсилоксанов за счет введения в их состав различных заместителей, отличных от метильных, является одним из основных способов направленного регулирования свойств таких материалов для расширения областей их практического применения¹.

Целью данной работы является синтез силоксансодержащих дикарбоновых ароматических кислот путем присоединения функциональных ароматических кислот к олигодиметилсилоксанам, содержащим концевые гидридные группы.

Такие вещества могут представлять интерес в качестве основы эластомерных материалов с повышенными физико-механическими характеристиками за счет повышения межмолекулярного взаимодействия между молекулами модифицированного ПДМС, обусловленного образованием водородных связей между карбоксильными группами, а также амидными фрагментами.²

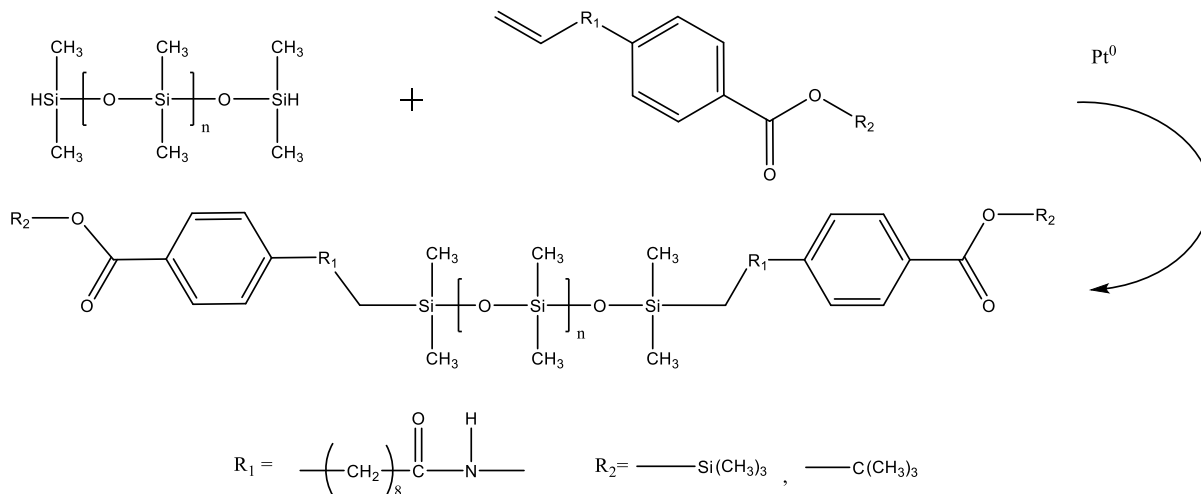


Рис. 1. Схема синтеза силоксансодержащих дикарбоновых ароматических кислот.

¹ Cheng L., Liu Q., Zhang A., Yang L., Lin Y. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* (2014) **51**, 16-26

² Gordillo A., Ortuno M.A., Lopez-Mardomingo C., Lledos A., Ujaque G., de Jesus E., *Journal of the American Chemical Society* (2013), **135** (37), 13749-13763

Исследование взаимодействия кремнийорганических полимеров с сульфенилхлоридами ацетилацетонатов металлов и анилином, в том числе на поверхности вермикулита с получением органно-неорганических электропроводящих композитов

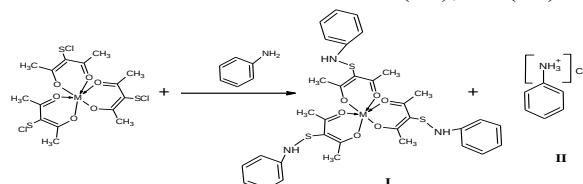
М.В. Тutow, Е.И. Карпова, В.К. Степанович, Н.П. Шапкин

Дальневосточный федеральный университет

e-mail: thunderbird87@mail.ru

Полимерные органические/неорганические гибриды привлекают постоянное внимание своим потенциальным использованием в различных областях промышленности. Среди таких полимеров – семейство проводящих полимеров, и в частности полианилин, являющийся его активным членом, обладает, как известно, прекрасными электрическими, оптоэлектрическими, фотоэлектрическими свойствами, а также стабилен в окружающей среде.

На первом этапе работы для последующего получения токопроводящих соединений с определенной структурой полианилина была изучена реакция присоединения анилина к сульфенилхлоридам ацетилацетонатов металлов Cr(III), Co(III) и Al(III).



При соотношении реагентов 1:6 выделен продукт реакции I с выходом 97%.

На втором этапе работы методом окислительной полимеризации были получены образцы полианилина, допированного железосинеродистой кислотой. Методом импедансной спектроскопии было определено сопротивление таблетированных образцов и проведено сравнение с данными позитронной спектроскопии¹.

На третьем этапе работы методом молекулярного наслаивания были получены композиты на основе кислотно-модифицированного природного вермикулита, поливинилсилоксана, сульфенилхлоридов ацетилацетонатов металлов, фенилендиамин и анилина.

Полученные композиты были изучены физико-химическими методами (ИК-, рентгеноэлектронной и позитронно-аннигиляционной спектроскопии). Проведены исследования строения композитов с помощью рентгенофазового анализа и электропроводности с помощью импеданса. Определены зависимости удельного объема "ловушки" позитрония и электропроводности полученных композитов от природы покрытий.

Данные электропроводности полученных композитов показывают величину, близкую к проводимости полупроводников. В результате проделанной работы также возникло предположение, что слоистый силикат является гидрослюдой, в результате чего обладает жесткой решеткой, которая мало подвержена изменениям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках реализации проектной части госзадания в сфере научной деятельности (задание №4.1517.2014К).

¹ Н. П. Шапкин, В. В. Короченцев, В. Степанович, М. В. Тutow, Е. И. Карпова // ЖОХ. – 2015. – Т. 85. – В печати.

Монолитный атмосферостойкий отечественный поликарбонат с абразивостойким просветляющим кремнийорганическим покрытием

П.А.Стороженко¹, А.Н. Поливанов¹, Т.И. Андреева², В.А. Богатов³, И.В. Мекалина³,
Т.И.Федотова^{1*}, А.В. Левчук¹

ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС», ОАО «Институт пластмасс», ФГУП «ВИАМ»

*e-mail: fedotova@eos.su

В настоящее время в мировой практике гражданского и промышленного строительства широкое распространение начинает получать органическое остекление архитектурных сооружений. В том числе органическое стекло используется для остекления и перекрытия торговых, офисных и производственных зданий, акустических экранов автотрасс, наземных пешеходных переходов, кровли и остекления вокзалов, остановок общественного транспорта, витрин, спортивных сооружений, зимних садов, банковских перегородок и др. Особое внимание в настоящее время уделяется созданию антивандального, противоударного, остекления.

Высокие прочностные и оптические характеристики поликарбоната (ПК), стойкость к действию ударных нагрузок позволяют успешно использовать его в строительной индустрии.

Однако широкое применение листов из ПК в строительстве для этих целей ограничивается из-за возникающих в процессе эксплуатации и воздействия внешних факторов затертостей и мутности поверхности. Данный недостаток компенсируется путем нанесения специальных кремнийорганических просветляющих абразивостойких защитных покрытий.

В настоящее время ГНИИХТЭОС проводит работы по разработке кремнийорганического состава для получения просветляющего абразивостойкого защитного покрытия УФ- стойкого отечественного поликарбоната. Получены первые образцы кремнийорганического состава для покрытия. Результаты испытаний УФ-стойкого отечественного поликарбоната с просветляющим абразивостойким защитным покрытием полученные на основе экспериментальных образцах кремнийорганического состава приведены в таблице.

Таблица

Показатель	Отечественный УФ-стойкий ПК без покрытия	Отечественный УФ-стойкий ПК с отечественным кремнийорганическим абразивостойким просветляющим покрытием
Твердость по ISO, Н *	НВ	>4Н
Светопропускание в диапазоне длин волн (400...740) нм	88	>90

* твердость определяли на твердомере карандашного типа по ISO с нагрузкой 7,5Н

Термопластичные полиуретаны на основе олигоалкилен- и олигосилоксандиолов: синтез и свойства

Л.В. Филимонова, Л.И. Макарова, Г.Г. Никифорова, Е.М. Белавцева, М.И. Бузин, Е.С. Афанасьев, В.Г. Васильев, О.В. Сеницына, А.А. Бурмистров, И.О. Волков, Л.Н. Булатникова, Б.Г. Завин, В.С. Папков*

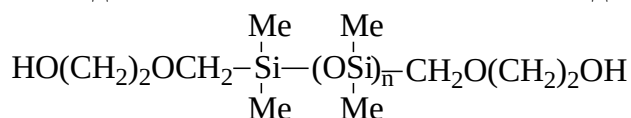
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

*e-mail: lufilia@inbox.ru

Силоксануретановые сополимеры представляют значительный интерес сочетанием уникальных свойств полиорганосилоксанов, таких как высокая газопроницаемость, низкая температура стеклования, низкая поверхностная энергия, гидрофобность, биологическая инертность, с ценными свойствами органических полиуретанов: твердость, эластичность, механическая прочность, износостойкость.

Данная работа посвящена синтезу разветвленных и частично сшитых силоксануретановых сополимеров полиблочной структуры на основе олигоалкилен- и олигосилоксандиолов и исследованию зависимости их физико-механических свойств, морфологии и структуры от условий синтеза, молекулярной массы олигодиолов и их мольных соотношений.

В качестве исходных олигодиолов использовали олигосилоксандиолы общей формулы¹:



олигобутиленоксид $\text{HO}[(\text{CH}_2)_4\text{O}]_{10}\text{H}$ (ММ = 730), а также «Лапрол» – трехфункциональный сополимер пропилен- и этиленоксида с глицерином. Синтез проводили одностадийным способом в бутилацетате при 115° С. В качестве удлинителя цепи использовали 1,4-бутандиол, традиционно применяемый при синтезе полиуретанов в растворе; в качестве диизоцианата – 2,4-толуилендиизоцианат.

Пленки сополимеров формировали из раствора на тефлоновой подложке, прогревали 2 часа при 60° С, затем 8 часов при 115° С.

Установлено, что деформационно-прочностные характеристики пленок синтезированных сополимеров меняются в пределах: $\sigma_p = 8 \div 20$ МПа, $\varepsilon_p = 600 \div 1100$ % в зависимости от массовой доли олигосилоксандиола.

Исследование морфологии пленок сополимеров методами атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии показало, что в пленках наблюдается глобулярная структура, характерная для аморфных полимеров.

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхность образцов обогащена силоксановой компонентой, что обусловлено ее низкой поверхностной энергией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-04366-а).

¹ Макарова Л.И., Филимонова Л.В., Дубровина Л.В., Бузин М.И., Никифорова Г.Г., Завин Б.Г., Папков В.С. *Высокомолек. соед. Б*, 2010, **52**(6), 1050-1056.

Структура поли(этиленоксид)уретанов, модифицированных олигомерными органосилоксанами

И.О. Волков, Л.И. Макарова, Л.В. Филимонова, М.И. Бузин, О.В. Синецына, А.А. Бурмистров, А.А. Анисимов, О.А. Белякова, Р.У. Таказова, Е.М. Белавцева*

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

*e-mail: lufilia@inbox.ru

Химическая модификация поли(этиленоксид)уретанов олигомерными органосилоксанами представляет интерес возможностью получения материалов, сочетающих в себе уникальные объемные и поверхностно-чувствительные свойства полисилоксанов (гидрофобность, газопроницаемость, низкая температура стеклования, низкая поверхностная энергия, биологическая инертность) с гидрофильностью, термочувствительностью, био- и гемосовместимостью олигоэтиленоксида (ОЭО). Отсутствие в структуре таких полимеров связей Si-O-C обеспечивает гидролитическую стабильность, а наличие уретановых группировок, способных образовывать водородные связи, может оказывать дополнительное влияние на структурообразование.

В представленной работе методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), атомно-силовой (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследована серия поли(этиленоксид)уретанов, модифицированных введением олигомерных органосилоксанов непосредственно в реакционную смесь. Образцы получали взаимодействием олигосилоксандиолов общей формулы:

$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[\text{SiR}_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ($\text{R} = \text{—CH}_3, \text{—C}_2\text{H}_5$) и ОЭО, $\text{HO}(\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{O—})_m\text{H}$, с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом. Полученные сополимеры различались числом повторяющихся звеньев силоксанового (n) и олигоэтиленоксидного (m) блоков, а также заместителем при атоме кремния $\text{R} = \text{—CH}_3$ или $\text{—C}_2\text{H}_5$.

При $m \geq 30$ фаза ОЭО в изученных сополимерах приобретает способность кристаллизоваться. Степень кристалличности, определенная методами рентгеновской дифракции и ДСК, зависит как от объемного состава, так и от предыстории образца, и, в общем случае, увеличивается при увеличении содержания ОЭО.

Методом АСМ на поверхности частично кристаллических сополимеров наблюдаются фибриллы; высота которых изменяется от 1 до 5 нм, а диаметр варьирует от 40 до 100 нм. Методом СЭМ установлено, что в зависимости от величины m , степени кристалличности и вида заместителя при атоме кремния фибриллы могут образовывать снопы, агрегаты снопов или сферолиты ($d=100 - 900$ нм).

Методом РФЭС установлено, что поверхность изученных образцов обогащена силоксановым компонентом, что обусловлено его низкой поверхностной энергией. Поверхностная концентрация силоксанового компонента в случае диметилсилоксановых сополимеров выше по сравнению с диэтилсилоксановыми, что также может быть объяснено разницей в поверхностной энергии¹. Следует отметить, что состав поверхности коррелирует с относительным содержанием компонентов в объеме, но практически не зависит от степени кристалличности и абсолютной длины блоков, что, вероятно, связано со статистическим характером сополимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-01025-а).

¹ Соболевский М.В., Скороходов И.Ш., Гриневиц К.П. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. М.: Химия, 1985.

Хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксане

А.М. Филиппов, Т.И. Шулятьева, А.В. Кисин

ГНЦ РФ ФГУП ГНИИХТЭОС, Москва

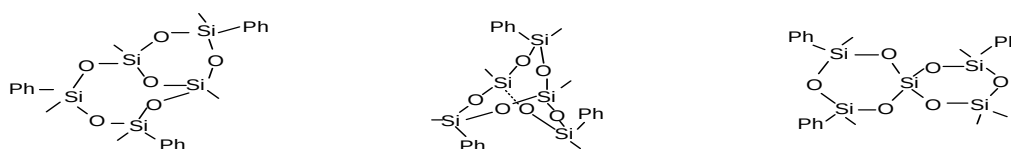
E-mail: amphil@yandex.ru

Для получения линейных фенилсодержащих полисилоксанов в отечественной промышленности широко применяют 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксан (A_3). Наличие примесей в исходном A_3 приводит к занижению молекулярной массы полиметил-фенилсилоксанов или образованию разветвленных полимеров, что негативно сказывается на свойствах получаемых из них материалов. Настоящая работа направлена на идентификацию примесей, которые могут присутствовать в A_3 , полученном путем термокаталитической деструкции продуктов гидролиза метилфенилдиоклорсилана. Методами хромато-масс-спектрометрии и ЯМР²⁹Si было показано, что в A_3 могут присутствовать не только метилфенилсиланы, циклические и линейные метилфенилсилоксаны, но и би- и трициклосилоксаны и спироциклосилоксаны. Наличие сигналов в областях $-52 \div -53$ м.д. и $-57 \div -58$ м.д. в спектре ЯМР²⁹Si свидетельствует о присутствии в смеси соединений, содержащих метилсилесквиоксанные фрагменты $CH_3SiO_{1,5}$. Высококчувствительный ХМС анализ примесей в техническом A_3 позволил обнаружить соединения, представленные более чем 50 пиками. Из 10 известных¹ соединений 7 проявляются на хроматограмме 18 изомерами. Обнаружены также соединения, которые не описаны в библиотеке масс-спектров NIST11. К ним относятся силоксановые соединения с молекулярной массой (М) 406, 422, 480, 484, 538, 540, 542, 546, 672, 674 и 680.

Наибольший интерес представляли группы силоксанов M_{540} и M_{542} , так как содержание этих примесей в техническом A_3 доходит до 1 %, а также группы силоксанов M_{406} , M_{480} и M_{538} . На примере соединений M_{480} рассматриваются вопросы совместной МС-идентификации соединений, содержащих $CH_3SiO_{1,5}$, и спироциклосилоксанов:



Соединения с массой 542 на хроматограмме проявляются 8 пиками. Анализ показал, что такую массу могут иметь три структурных изомера: 1,3,5,7,9-пентаметил-3,5,9-трифенилбицикло [5.3.1] пентасилоксан, 1,3,5,7,9-пентаметил-3,7,9- трифенилтрицикло [3.3.3.1^{1.5}] пентасилоксан и 2,4,4,8,10-пентаметил-2,8,10-трифенилспиро[5.5] пентасилоксан, каждый из которых может иметь пространственные изомеры:



Все три предложенных изомера после отрыва метильной группы могут фрагментировать путем элиминирования бензола с образованием устойчивого катиона m/z 449, а при более глубокой фрагментации - до катионов m/z 197 (Ph_2MeSi^+) и m/z 135 ($PhMe_2Si^+$).

¹Кузнецова А.Г и др., ЖОХ, т.43, № 7, стр.1498 (1973)

Формирование кремнийорганических молекулярных композитов структуры DхТу по реакции гидролитической поликонденсации ди- и трихлорсиланов

Французова Ю.В., Хорошавина Ю.В., Николаев Г.А.

Федеральное государственное унитарное предприятие "Ордена Ленина и Ордена Трудового Красного знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева"

*e-mail: julfran@yandex.ru

Объединение полидиорганосилоксановой и полисилсесквиоксановой фаз в единую макромолекулу дает возможность получать материалы, которые превосходят по прочности, твердости и термостойкости материалы на основе линейных силоксанов.

Задача настоящей работы состояла в получении эластомерных материалов на основе полидиорганосилоксан-полисилсесквиоксановых блок-сополимеров, способных к вулканизации по известным методикам для силоксановых каучуков, применяемых в изготовлении резин и пленочных покрытий.

Разработан способ получения блок-сополимеров полидиметилсилоксан-полифенилсилсесквиоксана (ПДМС-ПФССО) и полиметил(3, 3, 3-трифторпропил)силоксан-полифенилсилсесквиоксана (ПМТФПС-ПФССО), в основе которого лежит процесс гидролитической поликонденсации фенилтрихлорсилана (ФТХС) с линейным силоксановым олигомером, приводящей к формированию молекулярного композита, построенного из гибких линейных силоксановых цепей и жестких блоков полифенилсилсесквиоксана, ковалентно связанных друг с другом.

Так как в процессе гидролитической поликонденсации участвуют соединения с различной функциональностью, при согидролизе три-, ди- и монофункциональных хлорсиланов далее в ходе реакции, как правило, происходит хаотичный рост сложных непрогнозируемых структур, химически не связанных друг с другом, что приводит к невоспроизводимости результатов и наличие которых может негативно отразиться на ожидаемых свойствах материала из-за неоднородности структуры блок-сополимера. Кроме того, необходимо исключить образование «перешитого» полимера, т. е. не допустить гелеобразования в процессе поликонденсации. Таким образом, процесс получения блок-сополимера должен ограничиваться образованием относительно невысокомолекулярных разветвлённых силсесквиоксановых полимеров, не содержащих гель-фракции и образующих жесткий блок, ковалентно связанный с линейным гибким. В разработанном синтезе были реализованы следующие подходы, позволяющие получать полимерные соединения описанной структуры:

1. Формирование в линейном полимере концевых дихлорсилильных звеньев, что позволяет приблизить его по реакционной способности к ФТХС и, тем самым, обеспечить «привязку» к гибкому блоку продуктов гидролиза ФТХС при образовании жесткого блока в процессе поликонденсации.
2. Понижение функциональности продуктов гидролиза ФТХС за счет замещения части гидроксильных групп на триметилсилильные, или М-звенья, путем согидролиза смеси ФТХС и триметилхлорсилана (ТМХС) с линейным полиметил(3, 3, 3-трифторпропил)силоксановым олигомером, что позволяет исключить гелеобразование в процессе поликонденсации и ограничить рост ПФССО-структур.

Синтезированные блок-сополимеры исследованы методами ГПХ и ТГА.

Были отработаны способы вулканизации блок-сополимеров для производства резин и пленочных покрытий. Физико-механические испытания показали, что материалы на основе полученных блок-сополимеров превосходят по твердости, прочности и термостойкости материалы, изготовленные из серийных каучуков.

Синтез полифункциональных гибридных силоксанов, содержащих 1-аминофосфонатный фрагмент

Хайрова Р.Р.¹, Стойков И.И.¹, Музафаров А.М.²

¹Химический институт им. А.М.Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
*e-mail: khairova.rushana@gmail.com

Самоорганизующиеся структуры востребованы при разработке интеллектуальных материалов. В этой связи полифункциональные фосфорорганические соединения 1-аминофосфонаты являются привлекательными объектами для исследований. Наличие в данных синтетических рецепторах фрагментов, содержащих как протоноакцепторные (фосфорильные), так и протонодонорные (амино -) группы, реализует способности выбирать и узнавать молекулы. Более того физиологическая активность 1-аминофосфонатов позволила найти применение их в таких областях как материаловедении, координационной химии, гомогенном катализе, сельском хозяйстве, фармацевтике, медицинской химии. В свою очередь гибридные материалы, содержащие силоксановые матрицы, являются одним из интенсивно развивающихся направлений. Такие матрицы различаются по структуре, низкотоксичны, обладают высокой термической и механической стабильностью, и что немаловажно биологической инертностью¹. Важно и то, что свойства таких матриц можно менять в широких пределах, в зависимости от решаемой задачи, т.е. они достаточно универсальны.

Введение в силоксановую матрицу 1-аминофосфонатных фрагментов² позволяет исследовать полученные материалы с повышенным сродством к различным биологическим субстратам в процессах разделения или связывания целевых биообъектов. В презентации будут рассмотрены схемы синтеза таких гибридных материалов и обозначены перспективы их применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-33-50060-мол_нр).

¹ Lickiss P.D., Rataboul F., *Advances in Organomet. Chem.* 2008, **57**, 1-117.

² Khairova, R. R., Yakimova, L. S., Evtugyn, V. G., Rizvanov, I. Kh., Stoikov, I. I., *Organomet.Chem.* 2014, **772-773**, 84-92.

Способ получения полимагнийфенилсилоксана в среде кипящего толуола

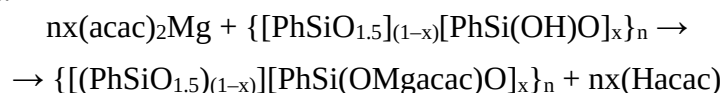
И.Г. Хальченко, Н.П. Шапкин, А.А. Капустина, С.В. Гардионов*

Дальневосточный федеральный университет Школа естественных наук

*E-mail: khalch@mail.ru

Разработка способа получения металлосилоксанов с использованием ацетилацетоната магния имеет перспективу технологического использования полимагнийфенилсилоксана в качестве трибохимической присадки для машинных масел¹. Поэтому целью данной работы было изучение взаимодействия бис(ацетилацетоната) магния с полифенилсилоксаном.

Взаимодействие бис(ацетилацетоната) магния с полифенилсилоксаном было изучено в среде кипящего толуола при эквимольном соотношении металлокомплекса и полимера. Основное направление реакции гетерофункциональной поликонденсации выражает следующая схема:



Методом фракционного осаждения были выделены четыре фракции продукта реакции. Первая наименее растворимая фракция представляла собой полимагнийфенилсилоксан, содержащий атомы магния, связанные мостиком ацетилацетоната (рис. 1).

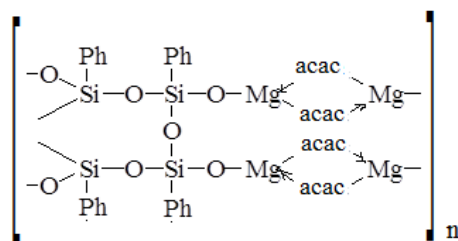


Рис. 1. Элементарное звено полимагнийфенилсилоксана.

Наличие одной ацетилацетонатной группы подтверждается не только элементным анализом, но и данными ИК-спектроскопии и термогравиметрии.

По данным дериватографии второй фракции можно наблюдать образование полимерного ацетилацетоната магния. По данным ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа вторая фракция представляет собой бисхелат магния с примесью первой фракции.

Третья и четвертая фракции являются магнийфенилсилоксанами, содержащими незначительное количество магния и ацетилацетонатных групп. Результаты рентгенофазового анализа этих фракций аналогичны результатам рентгенофазового анализа магнийфенилсилоксанов, полученных ранее².

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Министерства образования и науки РФ №4.1517.2014/К.

¹Шапкин Н. П., Леонтьев Л. Б., Короченцев В. В., Шкуратов А. Л. *Ж. прикл. химии*. 2012, **85**(10), 1570-1576.

²Шапкин Н. П., Свистунова И. В. и др. *Бутлеровские сообщения*. 2013, **36**(10), 48-51.

Структура и фазовое поведение карбосилановых дендримеров на основе α,α' -диалкилкватрофена

Харламов А.А.^{1,2}, Щербина М.А.^{2,3}, Пономаренко С.А.², Чвалун С.Н.^{3,4}

1. Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
2. Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
3. Московский физико-технический институт
4. Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт»
andru5ka@yandex.ru

Органическая электроника – новая быстрорастущая область науки и технологии, направленная на создание недорогих, гибких, легких устройств большой площади, основными элементами которых являются органические тонкопленочные транзисторы и интегральные схемы на их основе, светоизлучающие диоды и фотовольтаические ячейки. Такие устройства не являются альтернативой существующей неорганической (кремниевой) электронике, так как они имеют более низкую рабочую частоту, обусловленную сравнительно низкой подвижностью носителей зарядов. В то же время органическая электроника открывает новые области применения, связанные с гибкостью и небольшим весом электронных устройств на основе органических полупроводниковых соединений, а также возможным использованием быстрых и дешевых технологий струйной и офсетной печати.

В настоящей работе проведен анализ структуры и фазового поведения карбосилановых мультиподов и дендримеров различных поколений на основе α,α' -диалкилкватрофена.

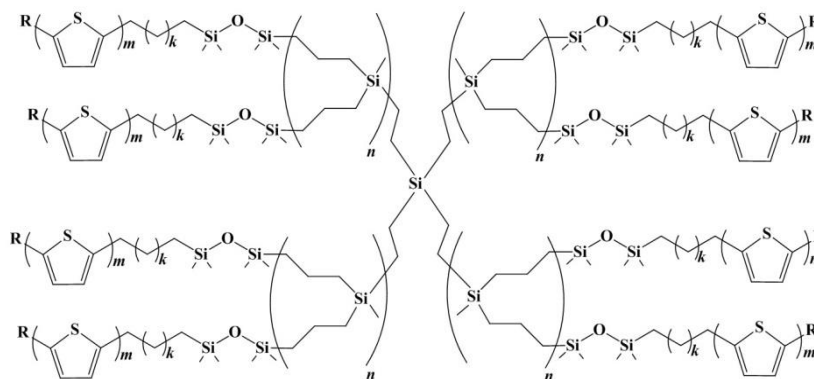


Рисунок 1. Общая химическая структура дендримеров на основе α,α' -диалкилкватрофена.

Показано, что в таких соединениях наблюдается формирование слоевых смектических структур, в которых взаимодействие олиготиофеновых фрагментов приводит к формированию протяженных кристаллитов, упаковка в которых соответствует кристаллической структуре политиофена. Расстояние между такими кристаллитами определяется химической структурой молекулы – соотношением длин алифатических окончаний, олиготиофеновых фрагментов и алифатических спейсеров внутри одной молекулы.



Рисунок 2. Молекулярная упаковка дендримеров 2-го поколения.

Синтез дифильных молекулярных силиказолов

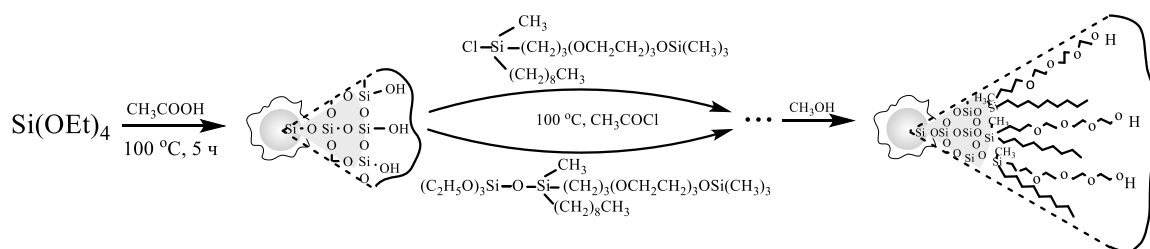
Д.Н. Холодков^{1,2*}, О.Б. Горбачевич¹, В.В. Казакова¹, А.М. Музафаров^{1,2}.

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН

²Институт элементоорганических соединений РАН

*e-mail: dima_holodkov@mail.ru

Исследование явлений самоорганизации в различных дисперсионных средах переживает в настоящее время бурный рост, особенно в области биологии и нанотехнологии. Наиболее перспективными представляются коллоидные системы, в которых на границе раздела фаз самоорганизуются частицы с размерами, лежащими в микро- и нанометровом диапазоне – коллоидосомы, возрастающий интерес к которым связан с появлением новых гибридных систем со строением типа «ядро-оболочка», в т. ч. дендримеров, сверхразветвленных полимеров и модифицированных наночастиц. Использование молекулярных силиказолов, обладающих достаточно плотным кремнеземным ядром и развитой функциональной поверхностью, позволяет получать объекты с контролируемым размером, управляемой степенью амфифильности и энергией поверхностного слоя [1]. Процесс химической модификации молекулярных силиказолов, основанный на полимер-аналогичных превращениях, управляем и контролируется методами, характерными для классической полимерной химии [2]. В работе представлены схемы синтеза молекулярных силиказолов с амфифильным внешним слоем. В качестве модифицирующей амфифильной составляющей были синтезированы метилнонил-(12-триметилсилилокси-4,7,10-триоксадодеканил)хлорсилан и триэтоксиметилнонил-(12-триметилсилилокси-4,7,10-триоксадодеканил)дисилоксан. В результате представленной последовательности химических операций были получены растворимые полимерные продукты, строение которых можно представить как органо-неорганическую амфифильную систему «ядро-оболочка». Эти дифильные молекулярные кремнеземные наночастицы могут быть использованы в качестве компонентов для образования коллоидосом.



Полученные стабильные продукты были расфракционированы и для каждой фракции определены физико-химические параметры, характерные для полимерных объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №15-03-07718-а)

1. Kazakova V.V., Rebrov E.A., Myakushev V.D., Strelkova T.V., Ozerin A.N., Ozerina L.A., Chenskaya T.B., Sheiko S.S., Sharipov E. Yu., Muzafarov A.M. // *ACS Symposium Book Series* **729**, 2000, V.34, P.503.

2. V. V. Kazakova, A. S. Zhiltsov, O. B. Gorbachevitch, I. B. Meshkov, M.V. Pletneva, N.V. Demchenko, G.V. Cherkaev, A.M. Muzafarov // *Synthesis and characterization of hybrid core-shell systems based on molecular silicasols. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials.* – 2012. – V. 22. – № 3. – P. 564—576.

Новые полимерные материалы на основе полибутадиена и эвгенола: синтез и свойства

Е.В. Бермешева,^{1,2} П.П. Чапала,¹ Б.А. Булгаков,³ С.В. Антонов.¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

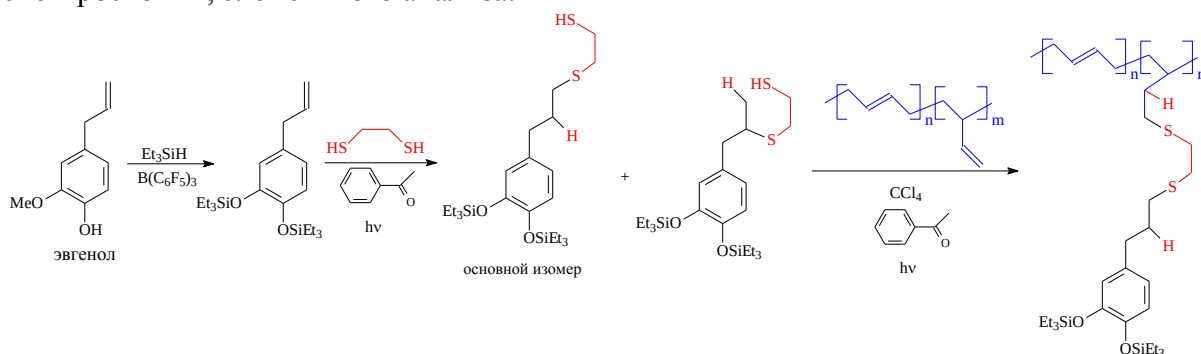
²ГБОУ ВПО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова

³Химический факультет Московского Государственного Университета им. М.В.

Ломоносова

e-mail: janebp@mail.ru

В работе впервые исследована возможность введения фрагментов 1,2-дигидроксibenзола в синдиотактический полибутадиен, содержащий более 90% 1,2-звеньев, с помощью реакций кросс-метатезиса и тиол-ен присоединения с целью получения новых перспективных адгезионных материалов. В качестве источника фрагментов 1,2-дигидроксibenзола был выбран доступный продукт растительного происхождения – эвгенол, который предварительно был модифицирован для защиты кислородсодержащих групп с помощью триэтилсилана в присутствии катализатора $B(C_6F_5)_3$. Изучение реакции кросс-метатезиса полибутадиена и модифицированного эвгенола было проведено в присутствии катализаторов Граббса различных поколений. Оказалось, что катализатор Граббса 1-го поколения приводит исключительно к деструкции полимера с образованием соответствующих низкомолекулярных продуктов или олигомеров. Катализаторы Граббса 2-го поколения, Граббса-Ховейды и латентный рутениевый карбеновый комплекс позволили провести желаемый продуктивный кросс-метатезис. Однако, основным процессом реакции также оказалась деструкция полимера. При этом степень вхождения модифицированного эвгенола в полимерную цепь не превышала 10 мол.%. Разработать метод, позволяющий вводить требуемое количество фрагментов 1,2-дигидроксibenзола и при этом контролировать молекулярные массы образующихся полимеров, удалось при использовании реакции тиол-ен присоединения. С этой целью в модифицированный эвгенол под действием УФ-облучения была введена тиольная группа. Далее полученный продукт, с выходами близкими к количественным, был присоединен к полибутадиену (тиол-ен реакция). Защитные силильные группы после этого были легко удалены под действием кислоты. Предложенный новый подход позволил синтезировать образцы полимеров с различными молекулярными массами и широким содержанием фрагментов 1,2-дигидроксibenзола (до 33 мол.%). Строение впервые синтезированных полимеров было подтверждено с помощью ЯМР, ИК-спектроскопии, элементного анализа.



Благодарности

Работа выполнена финансовой поддержке РФФИ (проект №14-08-31765-мол_a).

Получение метилсилоксановых блок-сополимеров гидролитической поликонденсацией в безводных активных средах

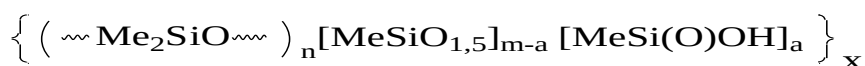
*Н.В. Черкун^{1*}, Е.С. Транкина¹, Н.А. Тихонов², Л.Н. Панкратова²,
Р.У. Токазова¹, Б.Г. Завин¹*

¹ -Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

² - Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

**e-mail: natalija-cherkun@rambler.ru*

Бимодальные силоксановые блок-сополимеры (БСП), содержащие чередующиеся линейные олиго(диорганосилоксановые и жесткие полициклические силсесквиоксановые блоки^{1,2}, обладают высокой газопроницаемостью, хорошей стойкостью к окислению на воздухе и устойчивостью к воздействию радиации. Особый интерес представляют сополимеры БСП-М, в которых жесткие полициклические блоки построены из метилсилсесквиоксановых звеньев. Их строение описывается следующей формулой:



Из-за малого содержания углерода и уменьшенного количества летучих органических продуктов при пиролизе БСП-М перспективны для создания полимерных материалов с пониженной горючестью.

Однако при синтезе БСП-М традиционными методами образуется нерастворимый сополимер.

С целью получения растворимых БСП-М, обладающих заданным составом и размерами гибкого и жесткого блоков (D:T), нами изучена гидролитическая поликонденсация дифункциональных олиго(диметил)силоксанов с $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. Гидролитическая поликонденсация протекает в неводной системе, содержащей кетон, карбамид (КА) и апротонные растворители. В указанной системе вода для гидролиза связей Si-Cl генерируется в результате дегидроконденсации карбамида с кетоном³. В этом случае α , ω -дихлор-олиго(диметил)силоксаны, используемые в качестве одного из сомономеров, служат заготовками гибких олигодиметилсилоксановых блоков, а жесткие блоки $[\text{MeSiO}_{1,5}]_m$ образуются на заключительной стадии формирования макромолекул БСП-М в результате согидролиза с $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$.

В результате образуются растворимые сополимеры БСП-М, причем состав и соотношение гибкого и жесткого блоков задается природой и соотношением мономеров. Изучено влияние различных факторов (соотношение длин блоков, соотношение Si-Cl – кетон - карбамид, природа растворителя) на состав и выход образующихся блок-сополимеров.

Состав и строение полученных БСП-М были исследованы методами ЯМР ^1H , ^{29}Si – спектроскопии, элементного анализа и ГПХ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-05235)

¹Панкратова Л.Н., Соколов В.Н., Мазурина Н.В., Оболонкова Е.С., Рабкина А.Ю., Кутейникова Л.И., Завин Б.Г. *ВМС, Сер. Б*, 1997, **39**, №10, 1711-1714.

²Чайка Е.М., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Дубовик И.И., Рабкина А.Ю., Завин Б.Г., папков В.С., *ВМС, Сер.А*, 2005, **47**, №2, 270-284

³Завин Б.Г., Транкина Е.С., Музафаров А.М. *Известия АН, Сер. Хим.*, 2013, №6, 1459-1461.

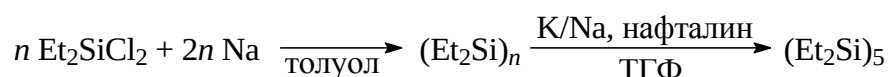
Синтез $(Et_2Si)_5$ каталитической деполимеризацией полидиэтилсиланаА.И. Чернявский, Н.А. Чернявская

Институт элементоорганических соединений им. А.Е.Несмеянова РАН

*e-mail: chern@ineos.as.ru

Традиционный метод синтеза диорганосилонов $(R_2Si)_n$ и, в частности, диэтилсилонов $(Et_2Si)_n$ – взаимодействие диорганодихлорсиланов с щелочными металлами (Li, K, Na)^{1,2}. Выход продуктов реакции существенно зависит от природы щелочного металла, растворителя и условий реакции, но практически всегда наблюдается образования смеси циклов разного размера с преимущественным содержанием наиболее термодинамически стабильного цикла. В случае R = Ph это циклотетрасилан, R = Et – циклопентасилан, R = Me – циклогексасилан.

В данной работе декаэтилциклопентасилан $(Et_2Si)_5$ с выходом 65% был получен каталитической деполимеризацией высокомолекулярного полидиэтилсилана калий-натрие-вым сплавом в присутствии нафталина, при этом образование перэтилциклосиланов другого размера не наблюдалось.



Методами ИК-, УФ-, КР-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии ^1H и ^{29}Si изучены спектральные свойства синтезированного цикла.

Декаэтилциклопентасилан – исходное соединение для синтеза взаимодействием с различными хлорирующими агентами неизвестных линейных α,ω -дихлорперэтил-олигосилонов.

¹ Hengge E., Janoschek R. *Chem. Rev.* 1995, **95**, 1495-1528.

² Carlson C.W., West R. *Organometallics* 1983, **2**, 1792-1797

Разработка полимерных связующих – прекурсоров для получения керамоматричных композиционных материалов

*В.Т. Минаков, А.М. Шестаков^{*}, Н.И. Швец, С.С. Солнцев, В.А. Розененкова, И.С. Деев,
Л.Ю. Бадьина*

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов

*e-mail: alexej-85@mail.ru

Показано, что применение реакционноспособных кремнийорганических и органических соединений позволяет проводить процесс отверждения поликарбосилановых прекурсоров в инертной среде. Исследованием, с привлечением синхронного термического анализа (СТА), рентгенофазового анализа (РФА) и экстракции, установлено, что образующиеся полимерные матрицы являются продуктами взаимодействия исходных компонентов. Дальнейший их пиролиз приводит к образованию керамических матриц, выход которых в 1,3 раза выше, чем выход пиролизатов исходных компонентов. Исследование элементного и фазового состава показало, что матрицы относятся к классу аморфных керамик нестехиометрического состава. Основной фазой матриц является карбид кремния SiC (кубический) – фаза дисперсная с размером частиц не более 2 нм. Содержание углерода в полученной керамике в 1,2–2,6 раза (в зависимости от применяемого отвердителя) превышает стехиометрическое соотношение C/Si в карбиде кремния. Существенное снижение в результате пиролиза соотношения Н/С при умеренном снижении содержания углерода (соотношения C/Si) свидетельствует о вероятном образовании в матрице наряду с карбидом кремния продуктов уплотнения избытка углерода. По данным элементного анализа содержание кислорода в матрицах 2,5–4,5% мас. Получаемая керамика обладает высокой термоокислительной устойчивостью: данные СТА показывают, что до 1200 °С потери массы образца керамики отсутствуют. В области 1200–1400 °С потери массы составляют доли процента, причем температура начала термических превращений зависит от состава исходной композиции. Полученные керамообразующие композиции были использованы в качестве связующих для создания наноструктурированного керамического композиционного материала (НККМ) по «полимерной технологии». Образцы НККМ системы SiC/C были получены пропиткой углеродного наполнителя (волокно УКН-5000) связующими с введенным нанодисперсным порошкообразным модификатором (или без него), с последующим формированием, отверждением и пиролизом. Методами электронной микроскопии и РФА показана совместимость компонентов НККМ. Фазовая стабильность материала сохраняется не только на стадии изготовления, но и при его прогреве при температуре 1000 °С в течение 5 часов. Скол матрицы имеет мелкозернистую структуру с размером зерна 100–150 нм. Исследование изломов образцов НККМ показало, что на границе волокно/матрица наблюдается торможение микротрещин, зарождающихся в матрице, что увеличивает усилия деформации, которые затрачиваются на разрушение НККМ и способствует повышению его прочности. НККМ имеет прочность при изгибе ($\sigma_{\text{изг}}^{20^\circ}$) 150–200 МПа, плотность 1,8–2,0 г/см³ и температуроустойчивость до 1300 °С в течение 1 ч (с покрытием более 10 ч).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00150).

**Полимеризации гексаметилциклотрисилоксана под действием
бис(триметилсилил)амидов лития и натрия**

А.А. Анисимов¹, Д.И. Шрагин^{2*}, С.А. Миленин², А.М. Музафаров¹

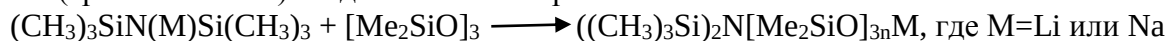
¹Институт элементоорганических соединений РАН

²Институт синтетических полимерных материалов РАН

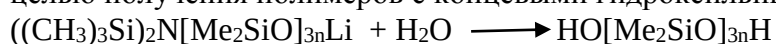
*e-mail: dshragin@mail.ru

Разработка новых подходов к синтезу полиорганосилоксановых олигомеров и полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками по-прежнему является актуальной задачей. Одним из направлений исследований является поиск новых инициаторов для синтеза силоксановых полимеров с узким молекулярно-массовым распределением, регулируемой молекулярной массой и различными функциональными группами на концах полимерных цепей.

В настоящей работе исследована неравновесная полимеризация напряженного гексаметилциклотрисилоксана под действием инициаторов анионного типа — бис(триметилсилил)амидов лития и натрия:



По окончании полимеризации реакцию массу промывали подкисленной водой с целью получения полимеров с концевыми гидроксильными группами:



В результате полимеризации был получен ряд полидиметилсилоксанов с молекулярной массой M_n от 2800 до 15000 и величиной показателя полидисперсности M_w/M_n 1,09-1,32. Показано влияние природы катиона (литий или натрий) на молекулярно-массовые характеристики полимеров.

Растущая полимерная цепь может быть терминирована необходимым реагентом, например, винилдиметилхлорсиланом, а концевая бис(триметилсилил)амидная группа может быть превращена в гидроксильную или алкоксидную посредством реакций гидролиза или алкоголиза, соответственно. Таким образом могут быть синтезированы узкодисперсные полидиметилсилоксаны с различными типами функциональных групп на концах полимерных цепей.

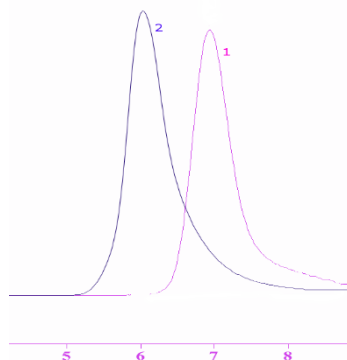


Рис. 1. Кривые ГПХ олигодиметилсилоксанов формулы $\text{HO}[\text{SiMe}_2\text{O}]_n\text{H}$, полученных полимеризацией D_3 под действием бис(триметилсилил)амида лития (БТМСАЛ) при соотношении $[\text{SiMe}_2\text{O}]:[\text{БТМСАЛ}]$ равном: 50:1 (1) и 100:1 (2). M_w/M_n для обоих полимеров равно 1.20

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента (проект МК-6390.2014.3).

Синтез макроциклического додекафенилциклододекасилоксандодекаола в угольной кислоте

О. И. Щеголихина¹*, М.В. Щемелинина¹, А.А. Анисимов¹, А.С. Головешкин¹, А.А. Корлюков¹, Е.Г. Кононова¹, М.А. Пигалева^{1,3}, И.В. Эльманович^{1,3}, М.О. Галлямов^{1,3}, А.М. Музафаров^{1,2}

¹Институт элементоорганических соединений РАН

²Институт синтетических полимерных материалов РАН

³Физический Факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова

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

Исследована возможность синтеза стереорегулярного трис-цис-трис-транс-додекафенилциклододекасилоксандодекаола в неорганической жидкой среде. Взаимодействие полиэдрического олигофенилмедьнатрийсилоксана с угольной кислотой (Схема 1) можно рассматривать как метод получения функциональных органосилоксановых макроциклов методами “зеленой” химии. В отличие от известных методов данный процесс не использует органические растворители. Идентификация структуры целевого соединения произведена по данным ЯМР и ИК спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, эксклюзионной хроматографии.

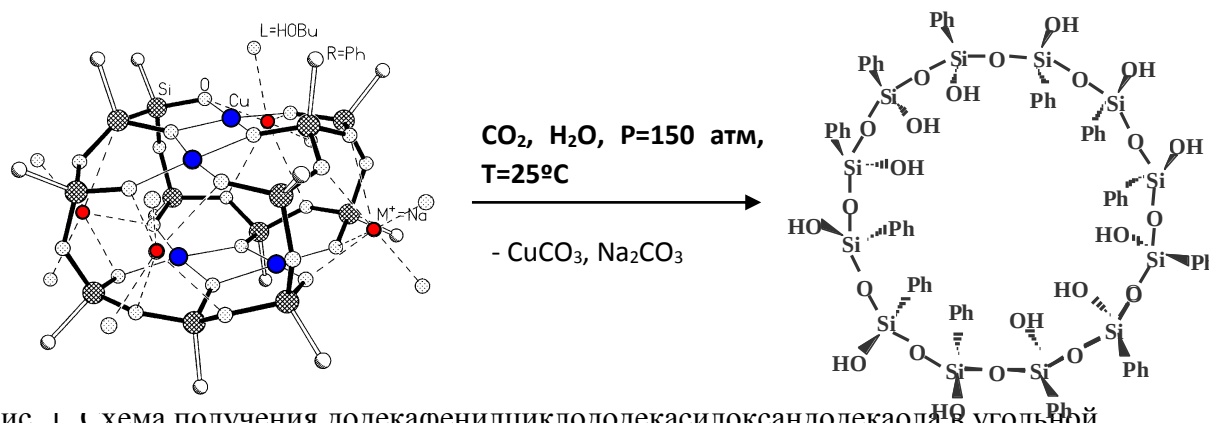


Рис. 1. Схема получения додекафенилциклододекасилоксандодекаола в угольной кислоте.
 $\{[(C_6H_5SiO_2)_6]_2Cu_4Na_4(Bu^rOH)_m\}$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №14-23-00231.

Синтез фторкремнийорганических соединений на основе гексафторацетона и исследование свойств получаемых олигомеров и полимеров

А.А. Ярош, А.А. Глазков, Л.И. Игнатущенко, А.М. Сахаров

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

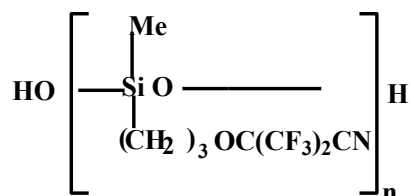
yar@ioc.ac.ru, as@zelinsky

Из гексафторацетона (ГФА) и цианистого калия в присутствии фтористого цезия в диглиме и бромистого аллила получен аллиловый эфир циангидрина ГФА с выходом 85% (в расчете на ГФА).



В результате гидросилилирования этого аллилового эфира гидридхлорсиланами получены соответствующие фторсодержащие моно-и дихлорсиланы (катализатор реакции – 0.1N раствор платинохлористоводородной кислоты в ТГФ) в присутствии гексафторбензола.

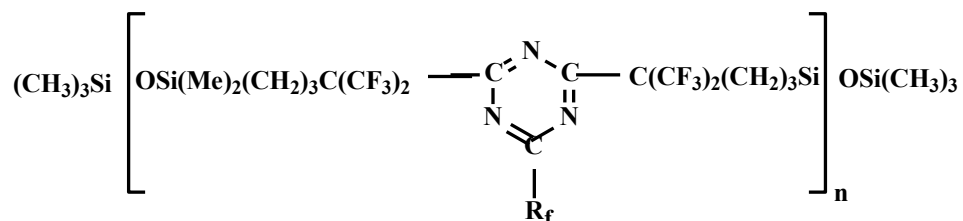
Гидролизом хлорсиланов в присутствии водного раствора соды получены ди-и олигосилоксаны, содержащие циангексафторизопропокси группы. Молекулярная масса 1920 (эбуллиоскопия в C_6F_6)



Соконденсацией фторсодержащих силоксандиолов, полученных гидролизом соответствующих дихлорсиланов, с гексаметилциклотрисилоксанов получены олигомеры с молекулярной массой 3500.

При взаимодействии аллилового эфира циангидрина ГФА с диамидами перфторкарбоновых кислот вначале были получены бис-имидамины, которые в результате реакции ацилирования-циклодегидратации их в присутствии фторангидридов перфторкарбоновых кислот, превращались в соответствующие триазиновые производные, содержащие реакционноспособные хлорсилильные группы. Выход продуктов реакции достигал 85-90%.

В результате гидролиза последних, после их стабилизации триметилхлорсиланом, были получены олигомеры, с молекулярной массой 3500-5600 (эбуллиоскопия в C_6F_6),



где R_f : $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$ -; - $(\text{CF}_2)_4$ -

Эти олигомеры имели температуру стеклования -70°C , температуру начала деструкции 360°C и обладали высокими трибохимическими свойствами. Коэффициент трения на четырехшариковой машине трения в паре сталь-бронза составлял 0.065. Также было обнаружено явление избирательного переноса с образованием мономолекулярного слоя бронзы на стали). На всех стадиях синтеза исходных и конечных продуктов контроль за прохождением реакций осуществлялся с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии.

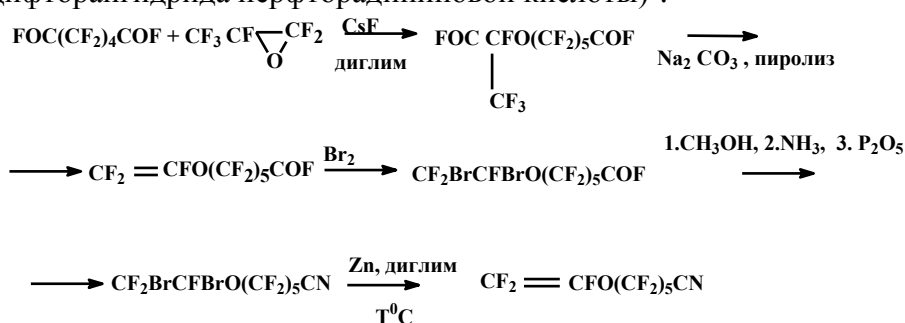
Синтез фторкремнийорганических соединений, содержащих циклобутановые фрагменты и исследование свойств получаемых олигомеров

А.А. Ярош, А.А. Глазков, Л.И. Игнатущенко, А.М. Сахаров

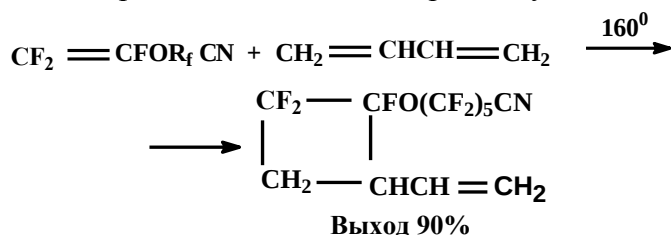
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

yar@ioc.ac.ru, as@zelinsky.ru

Известно, что ряд фторсодержащих алкенов димеризуется при температуре от 150⁰С и выше, однако в присутствии алифатических диенов фторалкены вступают в реакцию с ними значительно легче, чем димеризуются. При этом предпочтительно происходит образование четырехчленного цикла. В данной работе в качестве фторированных диенов нами были использованы перфторалкилвиниловые эфиры, общий метод получения которых отражен на ниже приведенной схеме (в качестве примера приведен синтез, исходя из дифторангидрида перфторадипиновой кислоты)¹:



Нами было обнаружено, что в продуктах реакции перфторалкилвиниловых эфиров с бутадиеном полностью отсутствуют циклические димеры самих перфторалкилвиниловых эфиров. Присоединение бутадиена к перфторалкилвиниловому эфиру теоретически может происходить по принципу «голова - к голове» и «голова - к хвосту». Анализ спектров ЯМР-¹Н и ¹⁹F в сопоставлении с литературными данными по циклоприсоединению 1,3-бутадиена к фторолефинам², позволил установить, что присоединение бутадиена происходит только по принципу «голова – к голове»:



В результате гидросилилирования двойной связи метилдихлорсиланом были получены соответствующие дихлорсиланы. Контроль за прохождением реакции осуществляли с помощью ЯМР-спектроскопии. В спектрах появлялись сигналы в области, м.д.: 3.80 (ОСН₂), 1.02 (SiCH₂) и 0.76 (SiCH₃). При этом исчезали сигналы в области, м.д.: 5.30 (=СН₂) и 5.87 (СН=). В результате гидролиза производных метилдихлорсиланов были получены олигомеры с концевыми силанольными группами. В результате стабилизации последних триметилхлорсиланом синтезированы олигомеры с молекулярной массой 4500 – 5000 (эбуллиоскопия в С₆Ф₆) (схема):

Температура 10%-ной потери массы олигомеров составляла 260⁰С, что связано с отщеплением HF при нагревании.

¹ Resnick P. Пат. США 4474899 //Chem.Abstrs. 1984. V. 101, P 231608

² Робертс Дж.Д., Шартс К.М. //Органические реакции, №12, М. Мир, 1965, с.7; Глазков А.А., Игнатущенко А.В., Круковский С.П., Пономаренко В.А. //Известия Академии наук СССР. Сер. Хим., с. 2372, 1988г.

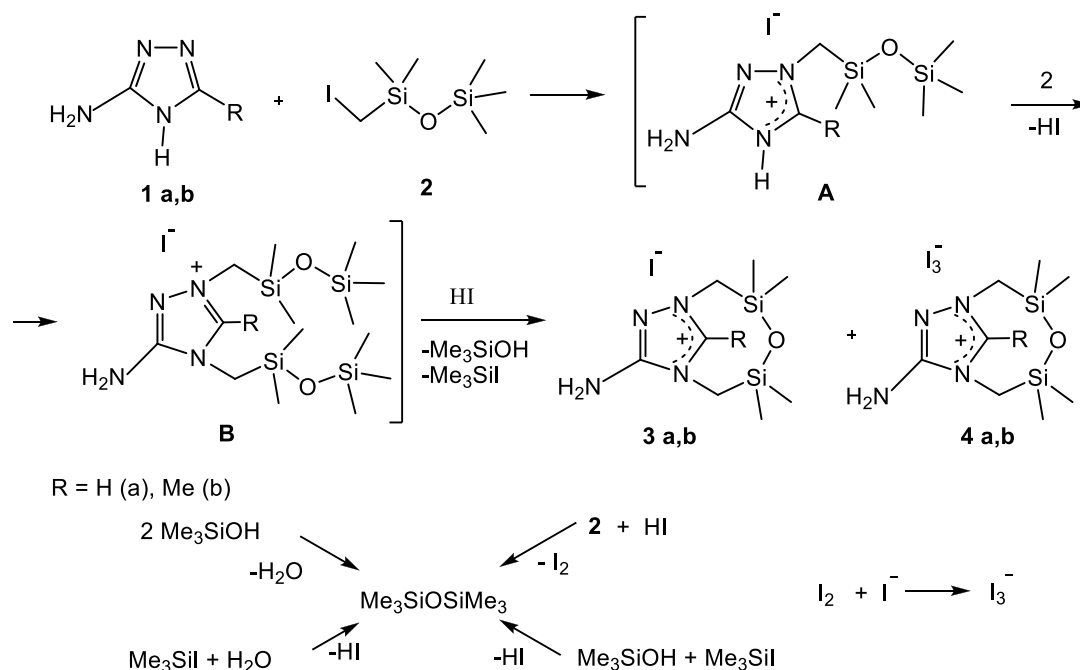
Неожиданное взаимодействие производных триазола с 1-(иодметил)-1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксаном

Н.О. Ярош, Л.Г. Шагун, И.А. Дорофеев, Л.В. Жилицкая, Л.И. Ларина

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

e-mail: yarosh.nina@irioch.irk.ru

Силоксановые производные триазолов в литературе практически не описаны^{1, 2}. Нами исследована реакция 3-амино-1,2,4-триазола (1a) и 3-амино-5-метил-1,2,4-триазола (1b) с 1-(иодметил)-1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксаном (2) в отсутствие растворителей и оснований. В результате этих исследований неожиданно получены циклические органосилоксановые триазолиевые иодида и трииодида в одну препаративную стадию.



Обнаруженная реакция представляет собой домино-процесс, который включает N(1,3)-алкилирование исходных триазолов, а выделившийся при этом иодоводород вступает в несколько реакций - расщепляет Si-O связи в аддукте N(1,3)-алкилирования с последующей внутримолекулярной циклизацией, восстанавливает иодметильную группу, генерируя иод и образует анион трииодида.

Иодида оказались твердыми соединениями, а трииодида - жидкими, что позволяет отнести их к новым типам ионных жидкостей. В ходе реакций они оказывались реакционной средой, в которой происходил процесс алкилирования.

Строение и состав синтезированных триазолиевых иодида (3a,b) и трииодида (4a,b) подтверждены данными ЯМР ¹H, ¹³C, ²⁹Si, ¹⁵N, ИК-, УФ спектроскопии и элементного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (НШ-3649.2014.3).

¹ Cheng W., Chen X., Sun J., Wang J., Zhang S., *Catal. Today*. 2013, **200**, 117-124.

² Шагун Л.Г., Дорофеев И.А., Жилицкая Л.В., Ярош Н.О., Ларина Л.И., *ХГС*, 2014, **9**, 1445-1450.

Новые реакционноспособные олигоарилсиланы и кремнийорганические люминесцентные материалы на их основе

М.С. Скоротецкий^{1*}, О.В. Борщев¹, Н.М. Сурин¹, И.Б. Мешков¹, С.А. Пономаренко¹,
А.М. Музафаров¹

¹ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

*e-mail: skorotetskiy@ispm.ru

Полиорганосилоксаны благодаря уникальному комплексу химических и физических свойств, включающему высокую термостойкость, гидрофобность, исключительную дугостойкость, широкий эксплуатационный температурный интервал и высокую радиационную стойкость, широко применяются в различных областях науки и техники. Одним из перспективных методов применения кремнийорганических полимеров является создание на их основе композитов с люминесцентными свойствами.

Ранее в нашей лаборатории была разработана методика синтеза ряда новых люминесцентных олигоарилсиланов разветвленной или дендридной структуры, обладающих рядом уникальных свойств, подобных квантовым точкам, благодаря которым их называли «кремнийорганическими наноструктурированными люминофорами» (КНЛ)^{1,2,3}.

В данной работе была получена серия различных новых реакционноспособных КНЛ, с расположенными на периферии ундециленовыми группами⁴. Исследование их спектрально-люминесцентных свойств показало, что все полученные соединения обладают эффективным внутримолекулярным переносом энергии, высоким квантовым выходом люминесценции, эффективным поглощением на длине волны 336 нм и люминесценцией в различных областях видимого спектра: 410 - 430 нм (синий), 500 - 520 нм (зеленый), 570 - 590 нм (желтый) и 640 - 670 нм (красный).

Термическая обработка растворов полученных реакционно-способных КНЛ в фенилметилсилоксановых олигомерах, содержащих функциональные винильные и гидридсилльные группы, позволила получить сшитые прозрачные кремнийорганические люминесцентные покрытия с массовым содержанием КНЛ до 3%. Сравнение спектров поглощения и люминесценции разбавленных растворов КНЛ в ТГФ и со спектрами поглощения и люминесценции сшитых кремний-органических композиций, показало, что вшитые в матрицу люминофоры практически не взаимодействуют между собой. Данный факт говорит о мономолекулярном распределении КНЛ в матрице и отсутствии агрегации. Одной из перспективных областей применения таких материалов является использование их в сцинтилляционных детекторах ионизирующего излучения, эксплуатирующихся в широком температурном диапазоне (от -50 до +200 °С). А возможность их применения в виде отверждаемых люминесцентных лаков открывает новые области применения, до сих пор не представленные на рынке другими коммерчески доступными материалами.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президента РФ для поддержки молодых ученых (МК-6501.2015.3) и РФФИ (гранты 13-03-01315 и 13-03-12451).

¹ S.A. Ponomarenko, N.M. Surin, O.V. Borshchev et al., *Scientific Reports* 2014, **4**, 6549.

² N.M. Surin, O.V. Borshchev, Y.N. Luponosov et al., *Rus. J. Phys. Chem.* 2010, **84**(11), 1979 – 1985.

³ Y.N. Luponosov, S.A. Ponomarenko, N.M. Surin et al., *Chem. Mater.* 2009, **21**, 447 – 455.

⁴ M.S. Skorotetsky, O.V. Borshchev, N.M. Surin et al., *Silicon* 2015, **7**(2), 191 – 200.

Синтез и оптические свойства новых разветвленных олигоарилсиланов

О.В. Борщев, М.С. Скоротецкий, М.С. Сурин, С.А. Пономаренко*

Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: borshchev@ispm.ru

Люминесцирующие материалы в последнее время привлекают большое внимание исследователей в связи с бурным развитием органической электроники и фотоники, позволяющих создавать новые оптоэлектронные устройства, такие как органические светоизлучающие диоды, сенсоры, сместители спектра, детекторы ионизирующих излучений. Среди люминесцирующих соединений особое место занимают кремнийорганические олигомеры, преимуществом которых является их высокая термостабильность, наличие специфических электронных эффектов в результате непосредственного влияния d орбиталей кремния на π -систему олиготиофенов и другие особенности¹. Богатая химия кремния позволяет создавать кремнийорганические сопряженные структуры различной топологии: линейные, разветвленные, сверхразветвленные, дендритные. Такое разнообразие приводит к тому, что взаимосвязь между молекулярной структурой и свойствами таких соединений является достаточно сложной и не всегда однозначной, что требует дополнительных фундаментальных исследований.

В данной работе синтезированы различные разветвленные олигоарилсиланы, в которых хромофорные группы, объединенны через атомы кремния в единую кремнийорганическую макромолекулу². Для синтеза использовались различные реакции металлоорганического синтеза сопряженных олигоариленов и арилсиланов, такие как реакции Сузуки и Кумады, а также прямое C-H арилирование. Молекулярное строение и чистота всех новых промежуточных и конечных соединений доказаны современными спектроскопическими и хроматографическими методами.

Изучение спектрально-люминесцентных свойств синтезированных олигоарилсиланов позволило впервые выявить влияние их химического строения и параметров молекулярной структуры (общего количества люминофоров в макромолекуле, те или иные комбинации различных люминесцентных фрагментов в структуре макромолекулы) на оптические, и прежде всего люминесцентные характеристики таких систем. Были изучены процессы внутримолекулярного переноса энергии электронного возбуждения и влияние молекулярного строения полученных соединений на спектральные и временные характеристики, а также квантовый выход люминесценции.

Синтезированные новые олигоарилсиланы были использованы в качестве люминофоров с внутримолекулярным переносом энергии для создания высокоэффективных пластмассовых сцинтилляторов и детекторов космических лучей³.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президента РФ для поддержки молодых ученых (МК-6501.2015.3) и РФФИ (гранты 13-03-01315 и 13-03-12451).

¹ Ponomarenko S., Kirchmeyer S. Conjugated Organosilicon Materials for Organic Electronics and Photonics, *Adv. Polym. Sci.* 2011, **235**, 33-110

² S.A. Ponomarenko, N.M. Surin, O.V. Borshchev, Y.N. Luponosov, D.Y. Akimov, I.S. Alexandrov, A.A. Burenkov, A.G. Kovalenko, V.N. Stekhanov, E.A. Kleymyuk, O.T. Gritsenko, G.V. Cherkaev, A.S. Kechek'yan, O.A. Serenko, A.M. Muzafarov. *Scientific Reports* 2014, **4**, Article number: 6549.

Синтез и фотофизические свойства нового кремнийорганического наноструктурированного люминофора

*Т.Ю.Старикова^{1,2}, О.В.Борщев², Н.М.Сурин², Е.А.Свидченко², Ю.В.Фёдоров³,
С.А.Пономаренко^{2,4}*

¹ МГУ им.М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах

² ИСПМ РАН им. Н.С. Ениколопова

³ ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова

⁴ МГУ им.М.В.Ломоносова, химический факультет

sachkova@ispm.ru

Кремнийорганические наноструктурированные люминофоры (КНЛ) обладают высоким квантовым выходом люминесценции, большим молярным коэффициентом экстинкции и малыми временами жизни фотолюминесценции (ФЛ).^{1,2} КНЛ представляет собой разветвленную молекулу, состоящую из двух типов люминофоров с разной шириной запрещенной зоны, связанными атомами кремния, между которыми возможен высокоэффективный перенос энергии электронного возбуждения от люминофора с большей шириной запрещенной зоны (донора) к люминофору с меньшей шириной запрещенной зоны (акцептору) по механизму Фёрстера.

В работе синтезирован новый НКЛ, содержащий шесть 5-гексил-2,2'-битиофеновых фрагментов и центральный 1,4-бис(5-фенилтиенил-2-ил)фениленовый фрагмент с люминесценцией в сине-зелёном диапазоне (Рис.1). Донорная часть молекулы была получена реакцией присоединения литийорганического производного 5-гексил-2,2'-битиофена к (4-бромфенил)трихлорсилану. Взаимодействием полученного соединения с бифункциональным борорганическим производным 4-бис(2-тиенил)бензола по реакции Сузуки синтезировали НКЛ, химическую структуру которого подтвердили комбинацией методов ГПХ, ЯМР и МАЛДИ масс-спектропии.

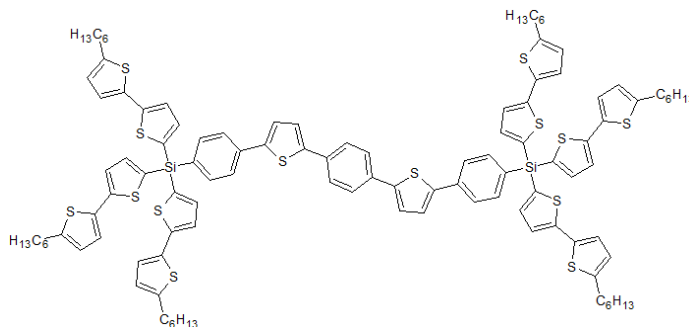


Рис.1. Химическая структура нового КНЛ.

Спектр поглощения синтезированного НКЛ содержит два пика с максимумами при 337 и 380 нм, а молярный коэффициент экстинкции достигает $1,5 \times 10^5$ л*моль/см при 337 нм. Спектр ФЛ содержит два максимума при 440 и 470 нм. Измеренное время затухания ФЛ полученного НКЛ составило всего $0,8 \pm 0,1$ нс, при этом квантовый выход ФЛ достигал $94 \pm 6\%$. Эффективность внутримолекулярного переноса энергии от донора к акцептору составила $97 \pm 3\%$. Полученный НКЛ перспективен для применения в высокоскоростной органической фотонике.

Работа проведена при частичной поддержке РФФИ (грант 13-03-01315).

1. S.A. Ponomarenko, N.M. Surin, O.V. Borshchev et. al. *Sci. Rep.* 2014, 4, 6549.
2. M.S. Skorotetsky, O.V. Borshchev, N.M. Surin et al. *Silicon* 2015, 7, 191-200.

**Исследование управляемой гидролитической поликонденсации
диорганохлорсиланов в системе кетон-карбамид.**

*Кондрашова А.А.^{1,2}, Транкина Е.С.¹, Каграманов Н.Д.¹, Мысова Н.Е.¹, Иконников Н.С.¹,
Завин Б.Г.¹, Музафаров А.М.¹*

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
e-mail: trankina@ineos.ac.ru

² Московский государственный университет тонких химических
технологий им. М.В. Ломоносова

Ранее нами было обнаружено, что диорганохлорсиланы (ОХС) легко гидролизуются в системах кетон - карбамид, изначально не содержащих воду. Вода образуется в результате соконденсации кетона с карбамидом только при добавлении ОХС и сразу расходуется в реакциях гидролиза [1]. Процесс сопровождается выделением тепла и приводит к образованию с высокими выходами продуктов гидролиза - олигоорганосилоксанов, а также гидрохлорида азотистого основания.

Структура и состав образующихся продуктов были изучены методами ЯМР ¹H, ²⁹Si, ГЖХ, ГПХ, хроматомасс-спектрометрии и масс-спектрометрии в условиях электрораспыления.

В результате исследования гидролитической поликонденсации ОХС в указанных неводных системах установлено, что устойчивым стартовым механизмом инициирования соконденсации кетона с карбамидом является этерификация ОХС енольной формой кетона с образованием HCl. В ходе соконденсации генерируются молекулы воды, а при гидролизе ОХС образуются новые порции HCl. Наличие сопряженных реакций приводит к тому, что превращения в системе развиваются по типу каскадного процесса.

Проведение гидролитической поликонденсации (ГПК) хлорсиланов в системе кетон-карбамид позволяет тонко регулировать содержание воды в системе. Это достигается изменением соотношений реагентов и порядком их смешения в реакционной системе.

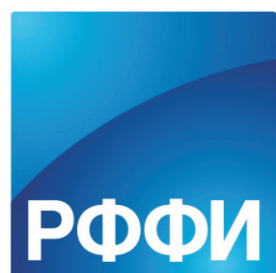
Изучено влияние различных соотношений реагентов (ОХС-кетон-карбамид) и природы растворителя на выход, состав и строение образующихся олигосилоксанов. Показано, что ГПК в неполярных растворителях, или в их отсутствие, способствует образованию циклосилоксанов, содержание которых может достигать ≤65%. При проведении процесса в полярных растворителях с высокими выходами образуются линейные олигосилоксаны с выходом ≤70%. При медленном введении кетона или ОХС наблюдается падение молекулярной массы линейных олигомеров до 1700-2100.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №15-03-05235)



Конференция проводится
при поддержке РФФИ
(проект № 15-03-20428 Г)

Наши спонсоры:



РОССИЙСКИЙ
ФОНД
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ



МДМ Банк



АНАЛИТ



SHIMADZU
Excellence in Science



abscr



TATNEFT

ФЛП
ФизЛабПрибор



TCI EUROPE

ДИА•М
современная лаборатория



**PRIME
CHEMICALS
GROUP**



IR **Реакор**
Россия



LG Chem