

Безлепкина Ксения Александровна

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА
АЗИДОПРОПИЛСИЛОКСАНОВЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА
АЗИДОПРОПИЛСОДЕРЖАЩИХ ПДМС**

1.4.7 Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва

2022

Работа выполнена в Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Научный руководитель:

Миленин Сергей Александрович
Кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ФГБУН Института Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Официальные оппоненты:

Вацадзе Сергей Зурабович
Доктор химических наук, профессор
Заведующий Лабораторией супрамолекулярной химии ФГБУН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

Гойхман Михаил Яковлевич
Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории № 14 Полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред ФГБУН Института высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), г. Москва

Защита состоится «__» _____ 2022 года в _____ : _____ на заседании диссертационного совета 24.116.01 (Д 002.085.01) в Институте Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН и на сайте института <https://ispm.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)

д. х. н.



Борщев О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Силоксановые телехелики с различным органическим обрамлением являются самыми первыми продуктами с четко определенной структурой в этом классе высокомолекулярных соединений, используемые в качестве исходных реагентов для направленного молекулярного дизайна силоксановых полимеров и материалов различного назначения, производство которых растет с каждым годом. Введение органических заместителей и функциональных групп различной природы в структуру полиорганосилоксанов является, в свою очередь, определяющей синтетической стадией на пути создания материалов на их основе. Однако для получения функциональных полисилоксанов и материалов на их основе необходимы универсальные, экологичные и экономически обоснованные реакции для их функционализации.

В данной развиваются современные подходы к получению полиорганосилоксанов, содержащих азидопропильные функции при атоме кремния, а именно методы именно полимеризации с раскрытием силоксанового цикла (ПРЦ) или каталитической перегруппировки. В первой части работы рассмотрено получение азидопропилалкоксисиланов и их конденсация в уксусной кислоте с получением исходных соединений для получения азидопропилсодержащих ПДМС. Кроме того, реализован метод каталитической перегруппировки продуктов конденсации азидопропилалкоксисиланов для получения азидопропилфункциональных ПДМС-телехеликов, а также сополимеров, содержащих концевые азидопропильные группы и боковые гидридсилильные, и содержащих метильные или гидридсилильные концевые группы и азидопропильные боковые.

Во второй части работы продемонстрирована возможность постполимеризационной функционализации полученных полимеров по механизму азид-алкинового циклоприсоединения в «зеленых» условиях, без использования растворителей и аминов.

Таким образом, совокупность методов ПРЦ для введения азидной функции в структуру ПДМС и реакции CuAAЦ для постполимеризационной функционализации полученных азидных ПДМС позволяет получить широкий набор функциональных ПДМС, востребованных во многих областях.

Цель работы: Разработка простого метода введения азидной функциональной группы в структуру полидиметилсилоксана и постполимеризационной функционализации таких полимеров по реакции азид-алкинового циклоприсоединения в экологически обоснованных условиях.

Задачи работы:

1) Разработка метода синтеза ключевых соединений для получения азидопропилфункциональных ПДМС - бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана и продукта гидролиза (3-азидопропил)метилдиметоксисилана на основе коммерчески доступных хлорпропилалкоксисиланов;

2) Исследование реакций катионной и анионной каталитической перегруппировки азидопропилсилоксановых мономеров для получения азидопропилсилоксановых ПДМС-телехеликов, а также сополимеров с различным расположением азидопропильных функциональных групп в широком диапазоне молекулярных масс;

3) Исследование функционализации азидопропилфункциональных ПДМС по механизмам реакции каталитического и некаталитического азид-алкинового циклоприсоединения и создание библиотеки функциональных полидиметилсилоксанов с различным сочетанием функциональных групп, открывающих путь к молекулярному конструированию новых образцов силоксанов и гибридных материалов.

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые по механизму катионной и анионной ПРЦ был получен ряд ПДМС, содержащих азидопропильные функциональные группы на обоих концах полимерной цепи (телехелики). Преимущество данного процесса в том, что его можно проводить при относительно низкой температуре, а катализатор легко дезактивировать. При этом анионные катализаторы обеспечивают безусловные технологические преимущества (термическое разложение катализатора), а при использовании катионных катализаторов достигается более широкий диапазон молекулярных масс (от 1500 до 64000 Da) целевых продуктов.

2. Впервые по механизму катионной каталитической перегруппировки был получен ряд ПДМС нерегулярной структуры, содержащих от 5 до 50% азидопропильных функциональных групп в основной полимерной цепи в широком диапазоне молекулярных масс (от 2000 до 45000 Da) и с высокими выходами (от 89 до 93%), что говорит об универсальности метода.

3. Еще одним важным преимуществом катионного варианта перегруппировки является возможность зеркальных сочетаний (концевых и распределенных) гидридосилильных и азидопропилсилильных группировок в составе олигомеров, что существенным образом расширяет сферу применения таких многофункциональных реакционноспособных олигомеров. Так были впервые получены мультифункциональные ПДМС, содержащие одновременно азидопропильные концевые и распределенные по силоксановой цепи гидридосилильные группы, а также ПДМС, содержащие гидридосилильные концевые и распределенные по силоксановой цепи азидопропильные группы.

4. Полученные азидофункциональные ПДМС впервые были модифицированы различными органическими фрагментами, в том числе функциональными, по механизмам каталитического и некаталитического вариантов азид-алкинового циклоприсоединения. При этом реакции проводили при относительно низкой концентрации катализатора (5 mol%), без использования соединений аминов. Во всех случаях была достигнута полная конверсия за небольшие промежутки времени. В результате была создана новая библиотека (более 50 образцов) функциональных полидиметилсилоксановых олигомеров с различным сочетанием карбоксильных, эпоксидных, аминных, гидроксильных и др. функциональных групп, открывающих путь к молекулярному конструированию новых образцов силоксанов и гибридных материалов.

Теоретическая и практическая значимость работы:

В работе впервые продемонстрирована возможность введения азидных функциональностей в структуру ПДМС по механизму катионного и анионного раскрытия силоксанового цикла и каталитической перегруппировки, который в приложении к функциональным линейным олигомерам активно развивается и остается основным методом для получения ПДМС олигомеров и полимеров с широким спектром функциональных окончаний.

Кроме того, в ходе работы была продемонстрирована возможность дальнейшей модификации полученных азидопропилфункциональных ПДМС, а также многофункциональных ПДМС, содержащих азидопропил- и гидридосилил-функциональные группы одновременно, реакциями азид-алкинового циклоприсоединения в каталитическом и некаталитическом варианте с широким набором соответствующих органических молекул. Стоит особо отметить, что реакции проводили при относительно низкой концентрации катализатора (5 mol %), без использования аминов. Во всех случаях удалось достигнуть полной конверсии за небольшие промежутки времени. Таким образом, разработан подход к получению функциональных силоксанов в мягких условиях, без использования растворителей, что продемонстрировано созданием библиотеки кремнийорганических олигомеров различного строения с разнообразными функциональными фрагментами и группами.

Практическая значимость диссертации заключается в создании библиотеки новых функциональных кремнийорганических олигомеров, позволяющих перейти к созданию на их основе новых материалов с улучшенным комплексом свойств при отсутствии катализаторов или использования самых дешевых и доступных из них, с количественным уровнем конверсии реакционноспособных групп.

Личный вклад автора. Автор работы участвовал в постановке цели и задач исследования, поиске и анализе научной литературы, планировании экспериментов, анализе полученных результатов. Автор лично выполнил синтез и выделение всего ряда промежуточных соединений, мономерных соединений и конечных полимеров. Кроме того, автор осуществлял анализы гель-проникающей хроматографии (ГПХ), принимал участие в характеристике соединений методами ^1H , ^{29}Si и ^{13}C ЯМР спектроскопии, интерпретации полученных данных. Автор принимал участие в написании статей, подготовке докладов и выступлениях на конференциях.

Методология и методы исследования. Методология работы заключалась в исследовании реакции раскрытия силоксанового цикла и каталитической перегруппировки для получения азидопропилфункциональных ПДМС различного строения, которые впоследствии были модифицированы по механизму азид-алкинового циклоприсоединения с различными функциональными субстратами в экологически безопасных условиях. Строение и чистоту полученных полимеров подтверждали с помощью методов ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР спектроскопии, ИК-спектроскопии, ГПХ.

На защиту выносятся:

1) Разработка условий синтеза ключевых соединений для получения азидопропилфункциональных ПДМС - бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана и продукта гидролиза (3-азидопропил)метилдиметоксисилана на основе коммерчески доступных хлорпропилалкоксисиланов.

2) Синтез азидопропилсодержащих ПДМС-телехеликов различной длины силоксановой цепи по механизму катионной и анионной ПРЦ, синтез ПДМС нерегулярной структуры с различным содержанием азидопропильных функциональных групп в основной полимерной цепи по механизму катионной каталитической перегруппировки.

3) Подбор условий для проведения реакции медь-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения азидопропилсодержащих ПДМС с различными субстратами в безрастворной среде и создание библиотеки функциональных полидиметилсилоксановых олигомеров с различным сочетанием функциональных групп,

открывающих путь к молекулярному конструированию новых образцов силиконов и гибридных материалов.

4) Возможность масштабирования разработанных процессов для последующего потенциального их внедрения в технологические процессы.

Достоверность результатов исследования подтверждена использованием современных методов исследования, приборов и измерительных средств необходимой точности, воспроизводимостью экспериментальных данных. Основные результаты работы опубликованы в профильных рецензируемых научных журналах.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, результатов и их обсуждения, выводов, экспериментальной части, синтеза и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 169 страницах печатного текста, включает 80 рисунков, 13 таблиц и список цитируемой литературы из 200 наименований.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены в качестве стендовых докладов на 6 российских и международных конференциях: XIV Андриановская конференция "Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение" (Москва, 3-6 июня 2018 г.); Международная конференция «Химия элементоорганических соединений и полимеров» (Москва, 18–22 ноября 2019 г.); VIII Бакеевская конференция «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Москва, 21-22 декабря 2020 г.); XIX Международный симпозиум по химии кремния (онлайн, 5-7 июля 2021 г.); XVII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (П. Эльбрус, 05–10 июля 2021 года); Школа-конференция для молодых ученых «Бесхлорная химия силиконов» (Москва, 1-3 декабря 2021 г.); 3rd European Young Chemists' Meeting (EYChem2022) (онлайн, 19 – 21 января 2022 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликована 1 научная статья и 1 литературный обзор в журналах, входящих в Web of Science и перечень ВАК и 6 тезисов докладов в сборниках докладов научных конференций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснован выбор темы и объектов диссертационного исследования, сформулирована цель исследования, его актуальность, научная новизна и практическая значимость полученных результатов

Глава 1 является литературным обзором, который включает рассмотрение получения функциональных ПДМС каталитической перегруппировкой низкомолекулярных силиконов, а конкретно: рассмотрены основные достижения по получению диорганосилоксановых моно- и телехеликов по методу анионной полимеризации раскрытия силиконового цикла, получение телехеликов по механизму катионной полимеризации раскрытия силиконового цикла. Особое внимание уделялось рассмотрению инициаторов процесса, условиям проведения реакции, доказательствам строения полученных полимеров. По данным методам были получены азидопропил-функциональные ПДМС, представленные в работе. Кроме того, во второй части обзора рассмотрены примеры использования реакции азид-алкинового циклоприсоединения на силиконах - одной из наиболее привлекательных реакций для ее использования в функционализации полимеров, так как она может эффективно работать в мягких условиях, в среде любых растворителей или в их отсутствии, толерантна практически к любым видам субстратов, требует в основном коммерчески

доступных реагентов и позволяет проводить взаимодействия с количественными выходами.

Экспериментальная часть

В главе 2 описана экспериментальная часть работы: описаны условия синтеза исходных компонентов - бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана и продукта гидролиза (3-азидопропил)метилдиметоксисилана; рассмотрены методы синтеза азидопропилсилоксановых ПДМС по механизму каталитической перегруппировки; рассмотрены методы функционализации полученных ПДМС различными субстратами по реакции азид-алкинового циклоприсоединения в каталитическом и некаталитическом варианте; описаны методы (ЯМР ^1H и ^{29}Si , ИК-спектроскопия, ГПХ), использованные для изучения структуры полученного ряда силоксановых полимеров.

В главе 3 представлены результаты исследования. Она состоит из трех разделов, в которых рассмотрено получение ПДМС с функциональными азидопропильными группами каталитической перегруппировкой низкомолекулярных силоксанов, функционализация ПДМС с азидопропильными группами по реакции азид-алкинового циклоприсоединения, оценка перспектив практического применения результатов проведенного исследования.

Исходя из литературного обзора, можно сделать вывод, что метод ПРЦ и каталитической перегруппировки по-прежнему является наиболее универсальным и эффективным для получения функциональных ПДМС полимеров и сополимеров. Кроме того, несмотря на наличие множества созданных на сегодняшний день методов получения, функционализации и вулканизации полисилоксанов, разработка новых материалов на основе силиконов остается актуальной и требует внедрения новых подходов, сочетающих в себе такие современные стратегии, как атомэкономные реакции; отказ от использования вредных и опасных органохлорсиланов; использование принципов зеленой химии и минимизация использования растворителей.

3.1. Получение ПДМС с функциональными азидопропильными группами каталитической перегруппировкой низкомолекулярных силоксанов

3.1.1. Получение азидопропилалкоксисиланов и их конденсация в уксусной кислоте

Предложенный процесс синтеза функциональных азидопропилполидиметилсилоксанов состоит из двух основных стадий: получения исходных функциональных мономеров с азидопропильными группами - дифункционального дисилоксана и продуктов гидролиза (3-азидопропил)метилдиметоксисилана и сополимеризации полученных функциональных азидопропилмономеров с другими исходными силоксановыми соединениями (D_4 , функциональные соединения Si-H) в присутствии $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ в качестве катализатора.

На рисунке 1 показана общая схема получения продуктов гидролиза бис-3-азидопропилтетраметилдисилоксана и 3-азидопропил)метилдиметоксисилана по ранее описанным методикам.

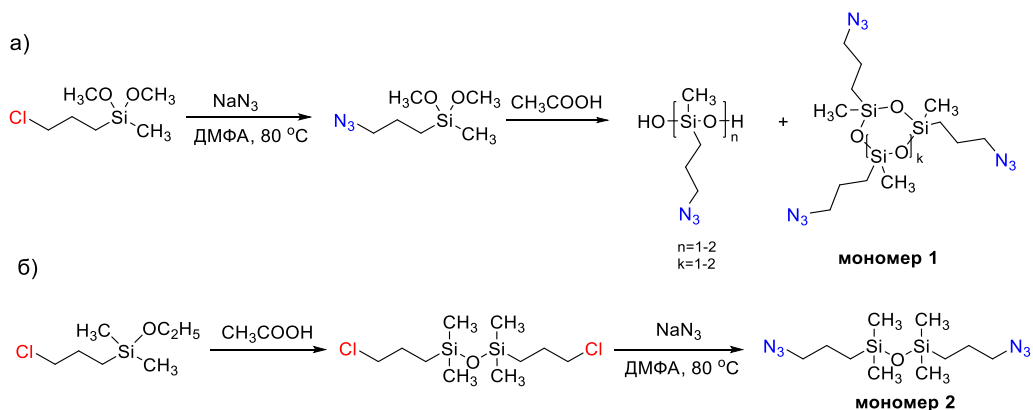


Рисунок 1 - Синтез исходных азидосодержащих силоксановых мономерных реагентов

На рисунке 2 представлен спектр ЯМР ^1H продукта гидролиза (3-азидопропил)метилдиметоксисилана. В спектре отсутствуют сигналы метоксигруппы (3.5 м.д.), что указывает на их полное превращение и образование силоксановых продуктов. При этом присутствуют сигналы всех органических заместителей, характерные для исходного мономера. Кроме того, на рисунке 3 приведены кривые ГПХ полученных соединений.

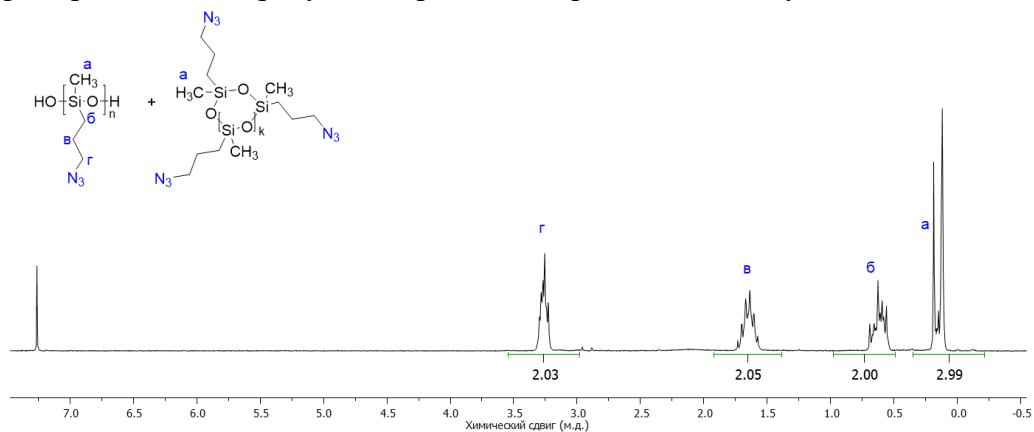


Рисунок 2 - Спектр ЯМР ^1H гидролизата 3-азидопропилметилдиметоксисилана

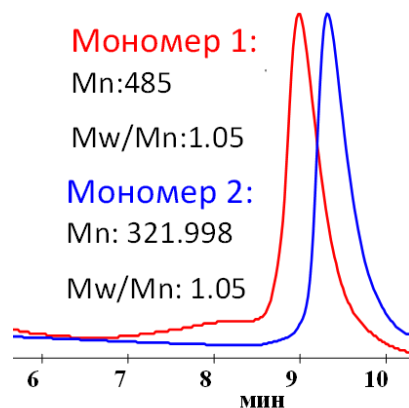


Рисунок 3 - Кривые ГПХ полученных мономеров

В результате было получено два исходных мономера, которые впоследствии использовали в реакциях ПРЦ с целью введения азидной группы в структуру ПДМС.

3.1.2. Каталитическая перегруппировка продуктов конденсации азидопропилалкоксисиланов

3.1.2.1. Синтез ПДМС, содержащих азидопропильную функциональную концевую группу (телехелики) $\text{N}_3\text{-ПДМС}_n\text{-N}_3$ (Полимеры 1-4)

Прежде всего, в работе продемонстрирована возможность получения α,ω -дифункциональных полисилоксанов с азидопропильными функциональными группами. Реакцию октаметилциклотетрасилоксана проводили по катионному ПРЦ-механизму с бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксаном в качестве стоппера и $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ в качестве катализатора (Рисунок 4). Общая формула полученных полимеров: $\text{N}_3\text{-ПДМС}_n\text{-N}_3$.

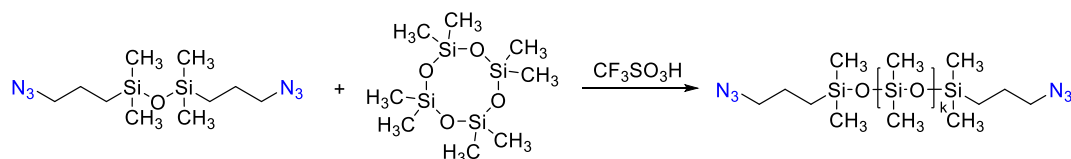


Рисунок 4 - Синтез азидосодержащих полимеров $\text{N}_3\text{-ПДМС}_n\text{-N}_3$ по механизму катионной ПРЦ

Процесс полимеризации проводили при 60°C обычно в течение 5 часов до образования максимального количества высокомолекулярных продуктов по данным ГПХ (рисунок 5). Расчетные и определенные молекулярные массы исследованных полимеров представлены в таблице 1.

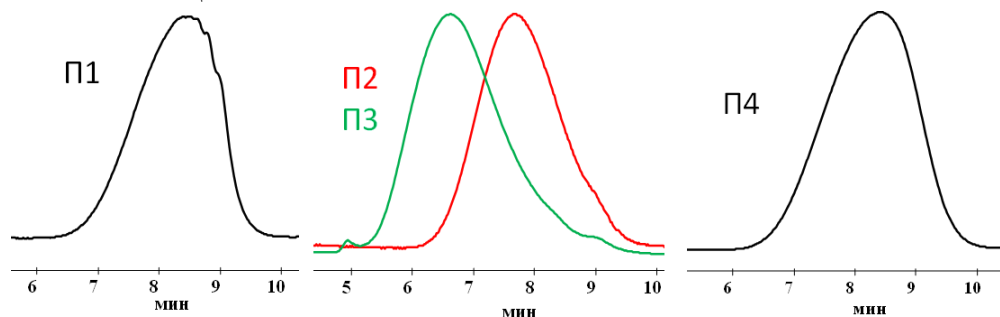


Рисунок 5 - Кривые ГПХ азидосодержащих полимеров П1-П4

Наличие в конечном полимере азидопропильных групп, а также тот факт, что соотношение интенсивностей сигналов протонов пропильного мостика и диметилсилоксановых фрагментов совпадает с теоретическим, позволяют сделать вывод, что бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксан действительно входит в структуру полидиметилсилоксана и играет роль стоппера (рисунок 6).

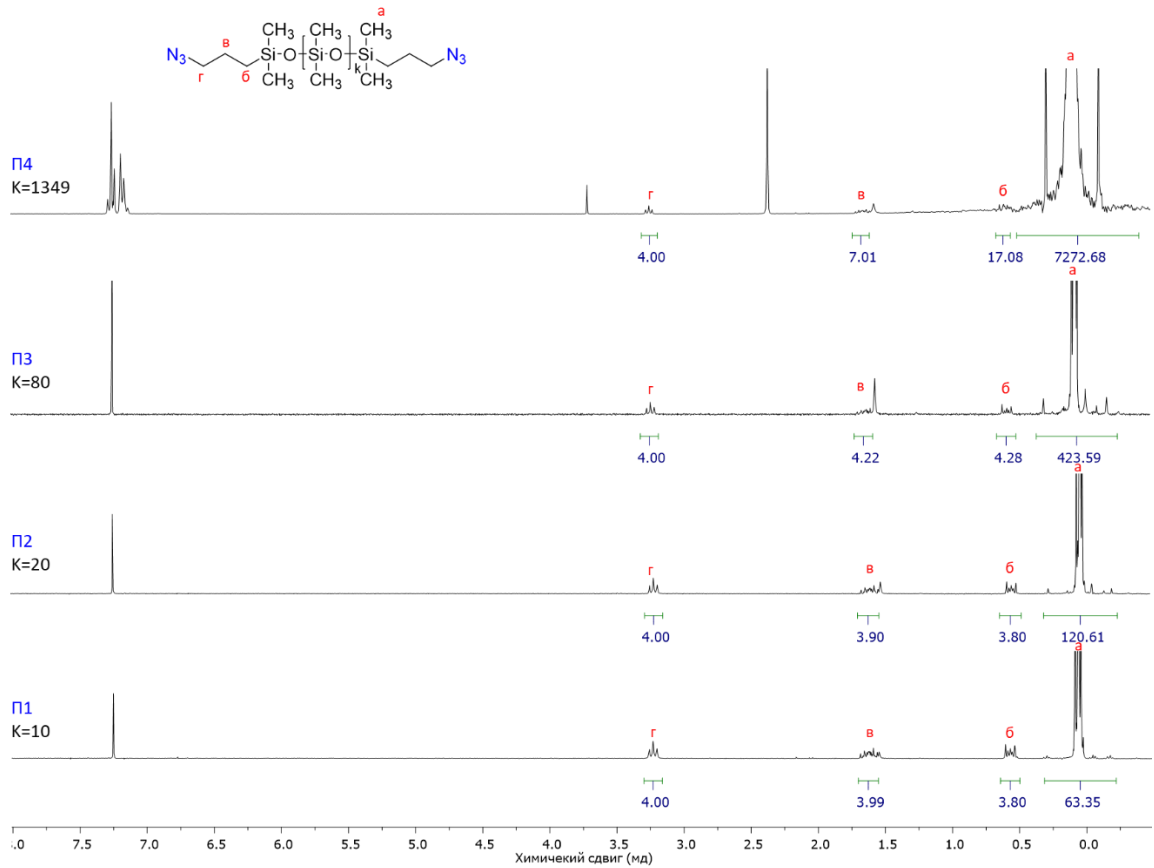


Рисунок 6 - Спектры ЯМР ^1H полимеров П1-П4

Выход полимеров П1-П3 колеблется от 90 до 98%. Выход высокомолекулярного полимера 4 (П4) составил около 70% (по данным ГПХ).

Также нам удалось получить силоксановые телехелики по анионному механизму, используя тетраметиламмония гидроксид (ТМАГ) в качестве катализатора (Рисунок 7), однако получить распределенные по цепи ПДМС азидопропильные функциональные группы по данному механизму не удалось.

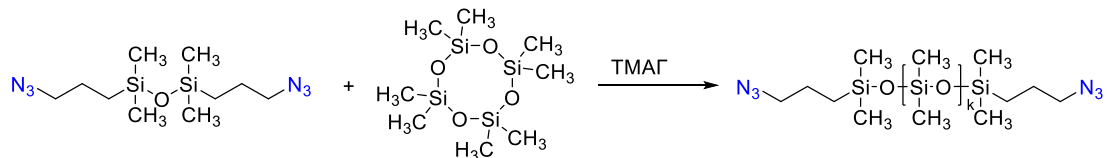


Рисунок 7 - Синтез азидосодержащих полимеров $\text{N}_3\text{-PDMS}_n\text{-N}_3$ по механизму анионной ПРЦ

Преимущество проведения АПРЦ в присутствии ТМАГ заключается в простоте выделения продукта – разложение катализатора при повышенной температуре ($150\text{ }^\circ\text{C}$) до летучих продуктов, и их выведение из реакционной массы. Процесс полимеризации осуществлялся при $100\text{ }^\circ\text{C}$ обычно в течение 6 часов до достижения равновесия и образования максимального количества высокомолекулярных продуктов, что контролировалось по ГПХ. В результате были получены 3 образца в диапазоне молекулярных масс от 1000 до 6000 Da, охарактеризованные по ^1H ЯМР и ГПХ (рисунок 8,9) представляющие собой прозрачные вязкие жидкости.

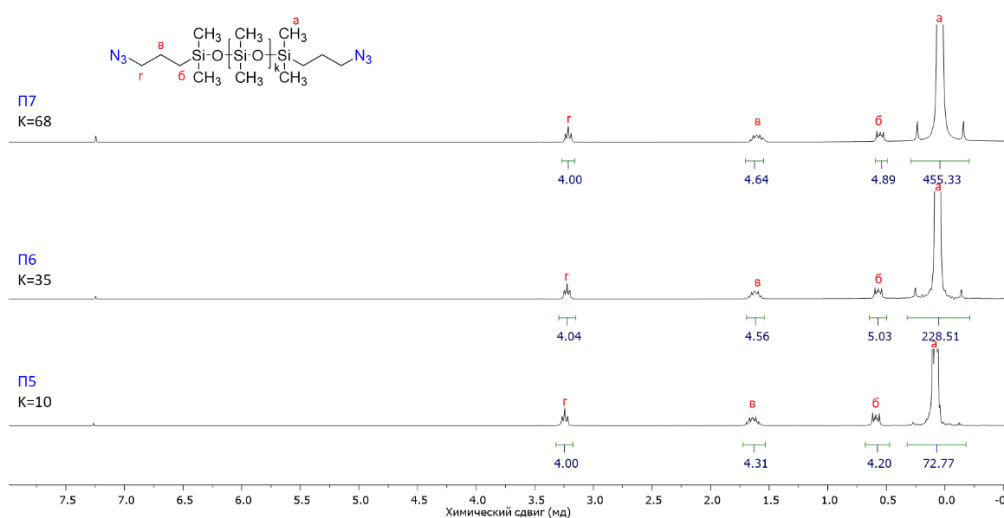
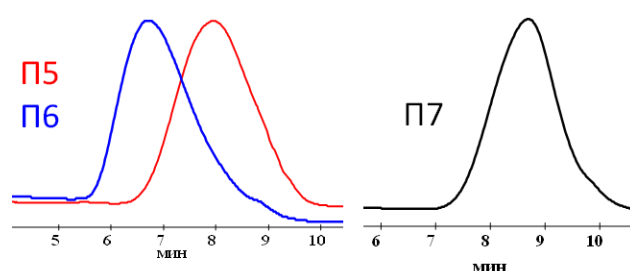
Рисунок 8 - Спектры ЯМР ^1H полимеров П5-П7

Рисунок 9 - Кривые ГПХ азидосодержащих полимеров П5-П7

Таким образом, был получен широкий ряд азидопропилфункциональных ПДМС-телехеликов как катионной, так и анионной ПРЦ.

2.1.2.1. Синтез гидридосодержащих сополимеров диметилсилоксана N_3 -ПДМС(CH_3) $_n$ (H) $_m$ - N_3 (Полимеры 8-13)

В ходе работы были получены сополимеры гидриодиметилсилоксана с азидопропильными боковыми группами путем катионной сополиконденсации бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана с D_4 и полиметилгидросилоксаном (ПМГС) (Рисунок 10):

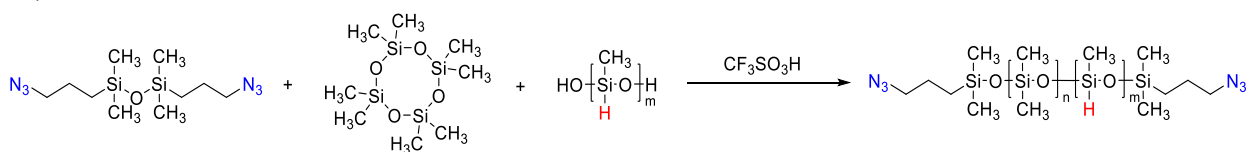


Рисунок 10 - Синтез сополимеров гидриодиметилсилоксана с концевыми азидопропильными группами (П8-П13)

Как и в предыдущих случаях, реакцию проводили до установления равновесия. После стандартной обработки полимеры анализировали с помощью ^1H и ^{29}Si ЯМР и спектроскопии. На ^1H спектрах полимеров видны характерные сигналы гидридной группы при 4,70 м.д. (Si-H) и все сигналы, соответствующие азидопропильной группе (рисунок 11). Молекулярная масса полученных образцов установлена по данным ГПХ (рисунок 12).

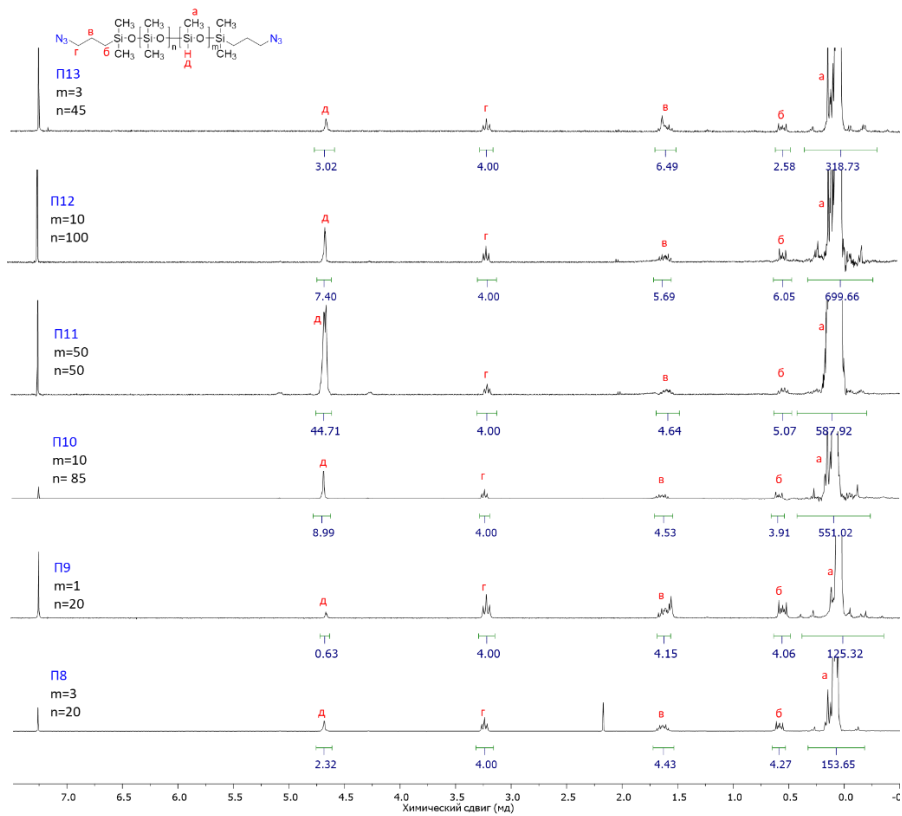


Рисунок 11 - Спектры ЯМР 1H сополимеров гидридодиметилсилоксана N_3 -ПДМС(CH_3)_n(H)_m- N_3

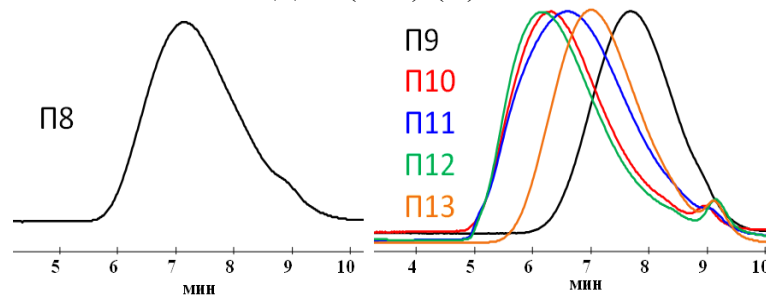


Рисунок 12 - Кривые ГПХ сополимеров гидридодиметилсилоксана N_3 -ПДМС(CH_3)_n(H)_m- N_3 (П8-П13)

На рисунке 13 приведен спектр ЯМР ^{29}Si сополимера гидридодиметилсилоксана N_3 -ПДМС(CH_3)₂₀(H)₃- N_3 (Полимер 8), на котором зафиксированы сигналы кремния, характерные для образованного сополимера. Выходы полимеров достигали 70 - 81%.

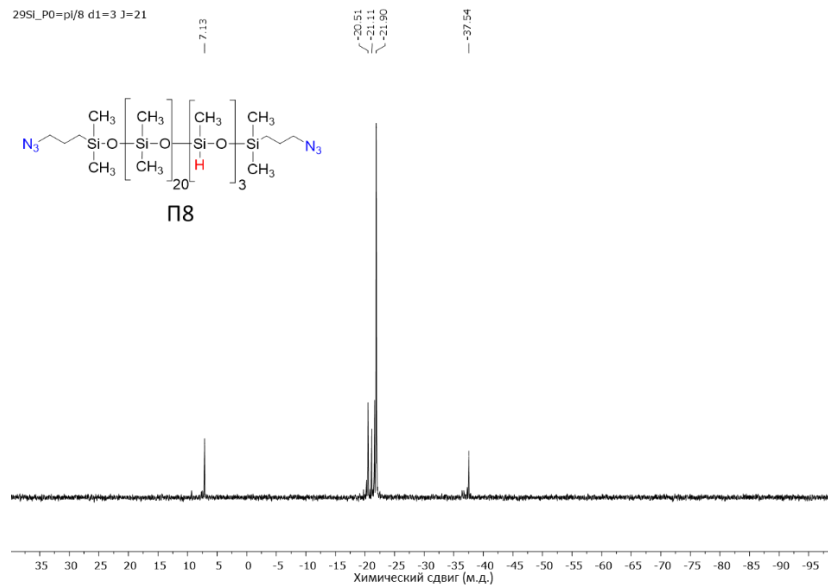


Рисунок 13 - Спектр ЯМР ^{29}Si сополимера гидридодиметилсилоксана N_3 -ПДМС $(\text{CH}_3)_{20}(\text{H})_3\text{-N}_3$ (Полимер 8)

2.1.2.2. Синтез сополимеров 3-(азидопропил)диметилсилоксана Н-ПДМС $(\text{CH}_3)_n(\text{N}_3)_n\text{-H}$ (полимеры 14-17) и $\text{H}_3\text{C-ПДМС}(\text{CH}_3)_n(\text{N}_3)_m\text{-CH}_3$ (полимеры 18-22)

Сополимеры 3-(азидопропил)диметилсилоксана с боковыми гидридо/метильными группами (П14-П22) получали из продукта гидролиза (3-азидопропил)метилдиметоксисилана по механизму катионной ПРЦ (Рисунок 14).

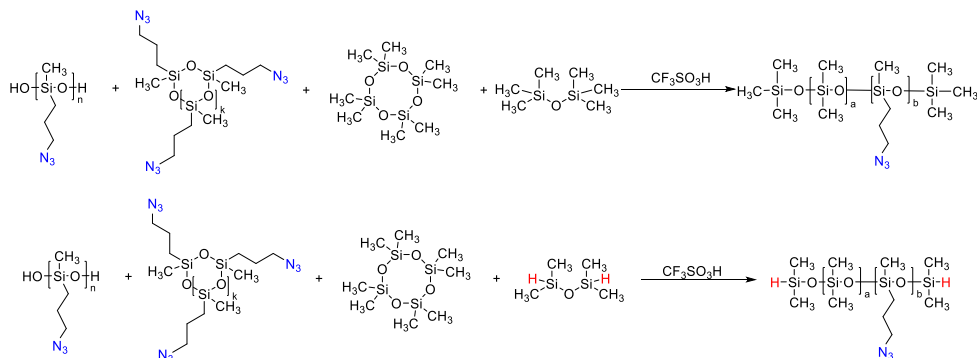


Рисунок 14 - Синтез сополимеров 3-(азидопропил)диметилсилоксана Н-ПДМС $(\text{CH}_3)_n(\text{N}_3)_m\text{-H/H}_3\text{C-ПДМС}(\text{CH}_3)_n(\text{N}_3)_m\text{-CH}_3$

На рисунке 15 представлены ^1H ЯМР спектры сополимеров 3-(азидопропил)диметилсилоксана Н-ПДМС $(\text{CH}_3)_n(\text{N}_3)_n\text{-H}$, где наблюдается наличие сигналов гидридных групп наряду с соответствующими сигналами протонов азидопропильной группы в заданном соотношении, что подтверждает структуру полученных сополимеров. На рисунке 16 представлены кривые ГПХ полученных соединений.

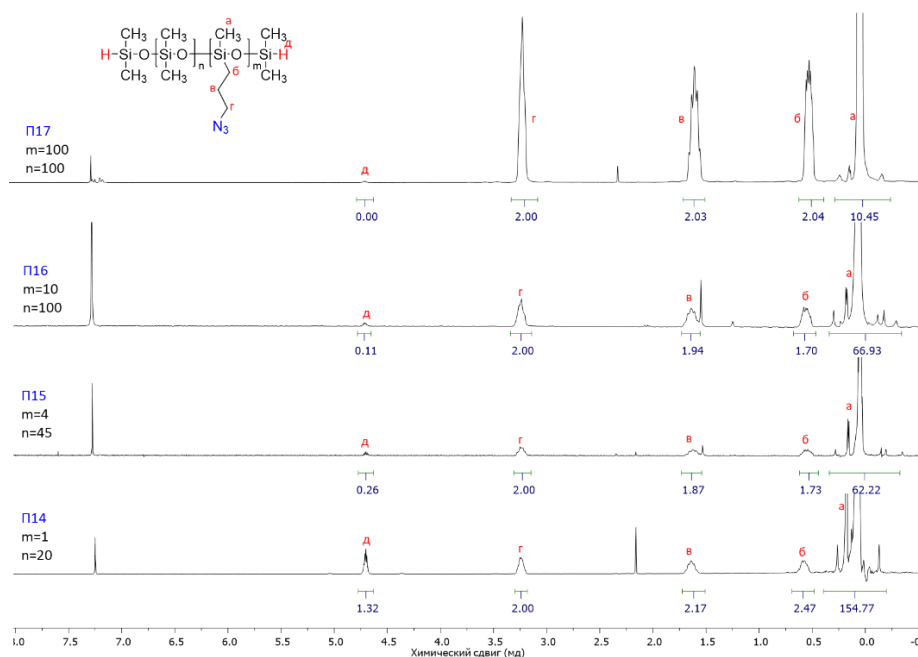


Рисунок 15 - Спектры ЯМР ^1H сополимеров (3-азидопропил)диметилсилоксана Н-ПДМС $(\text{CH}_3)_n(\text{N}_3)_n\text{-H}$ (П14-П17)

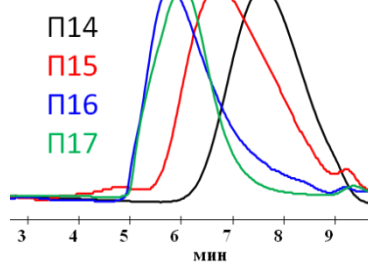


Рисунок 16 - Кривые ГПХ сополимеров (3-азидопропил)диметилсилоксана Н-ПДМС $(\text{CH}_3)_n(\text{N}_3)_n\text{-H}$ (П14-П17)

На рисунке 17 приведены спектры ^1H ЯМР сополимеров $\text{H}_3\text{C-ПДМС}(\text{CH}_3)_n(\text{N}_3)_m\text{-CH}_3$, где соотношение интенсивностей сигналов протонов пропильного мостика и диметилсилоксановых фрагментов каждого отдельно взятого сополимера совпадает с теоретическим. Молекулярная масса полученных образцов установлена по данным ГПХ (рисунок 18). Структура образованных сополимеров также подтверждена данными ^{29}Si ЯМР (рисунок 19).

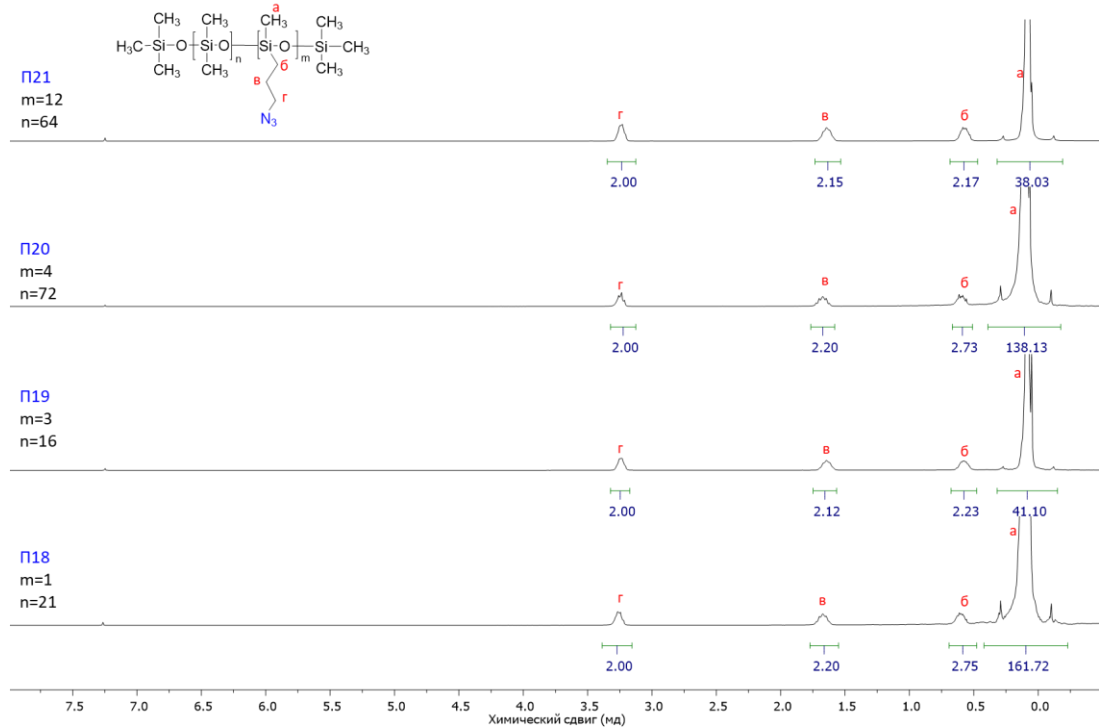


Рисунок 17 - Спектры ЯМР ^1H сополимеров (3-азидопропил)диметилсилоксана H_3C -ПДМС $(\text{CH}_3)_n(\text{N}_3)_n-\text{CH}_3$ (П18-П22)

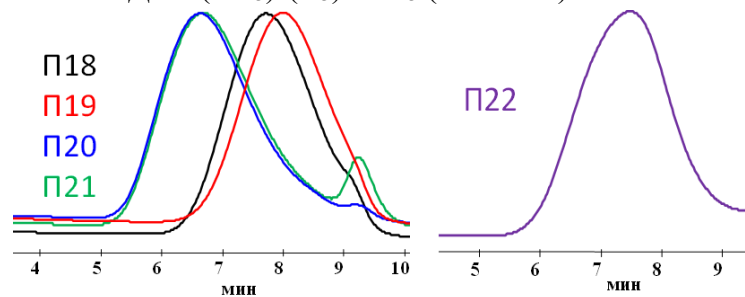


Рисунок 18 - Кривые ГПХ сополимеров (3-азидопропил)диметилсилоксана H_3C -ПДМС $(\text{CH}_3)_n(\text{N}_3)_n-\text{CH}_3$ (П18-П22)

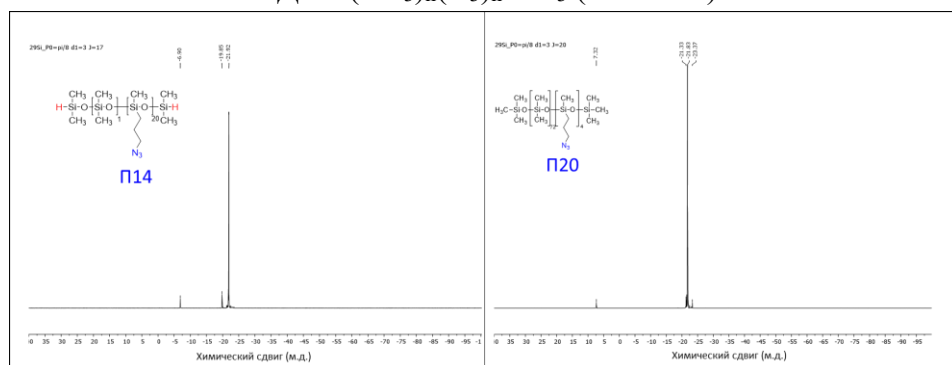


Рисунок 19 - Спектры ЯМР ^{29}Si сополимеров П14 и П20

Таким образом, было показано, что азидопропилсодержащие ПДМС телехелики можно получать как механизму анионной ПРЦ, так и по катионной ПРЦ. При этом молекулярные массы продуктов соответствуют расчетными, а выход продукта составляет от 73 до 90%. Кроме того, по механизму КПРЦ получены ПДМС с распределенными по цепи азидопропильными функциональными группами и метильными/гидридсилильными концевыми, а также с азидопропильными концевыми и гидридсилильными боковыми

группами – по механизму катионной ПРЦ. Молекулярно-массовые характеристики полученных соединений представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Данные характеризации полученных силоксанов

Шифр	Механизм получения	M _n	M _w	M _w /M _n	Выход, %
П1	КПРЦ	1540	2230	1,44	90
П2		1940	3310	1,71	98
П3		4660	10700	2,3	90
П4		63300	98400	1,56	73
П5	АПРЦ	1870	3160	1,68	90
П6		6210	8550	1,38	93
П7		6000	9680	1,61	93
П8	КПРЦ	3660	5940	1,63	89
П9		1950	3470	1,78	70
П10		8020	15500	1,93	81
П11		7590	16380	2,16	71
П12		10400	20000	1,92	78
П13		5320	8790	1,65	77
П14		КПРЦ	2660	4210	1,58
П15	5970		10680	1,79	95
П16	10940		21100	1,93	84
П17	12480		22800	1,82	84
П18	КПРЦ	3390	5240	1,54	93
П19		1880	3020	1,61	90
П20		7810	13900	1,78	90
П21		7280	12560	1,72	90
П22		23400	44900	1,92	89

2.2. Функционализация ПДМС с азидопропильными группами по реакции азид-алкинового циклоприсоединения

2.2.1. Взаимодействие ПДМС с азидопропильными группами с пропаргиловой кислотой

Для проверки метода по присоединению пропаргиловой кислоты к функциональной азидогруппе ПДМС сначала была проведена модельную реакцию бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана с пропаргиловой кислотой без каких-либо катализаторов, используя диоксан в качестве растворителя. Реакция начиналась при температуре около 60°C и требовала около 6 часов до полной конверсии азидной группы. Реакцию контролировали с помощью ¹H ЯМР спектроскопии. Результаты представлены на рисунке 20. О протекании реакции свидетельствует появление сигналов, соответствующих триазольному кольцу (¹H ЯМР, δ = 8,75, 8,20 м.д. – С-Н триазольного кольца). В результате были получены продукты 1,4- и 1,5-циклоприсоединения, преимущественно 1,4-замещенные. Анализ продуктов реакции не выявил продуктов отщепления карбоксильной группы или других побочных процессов.

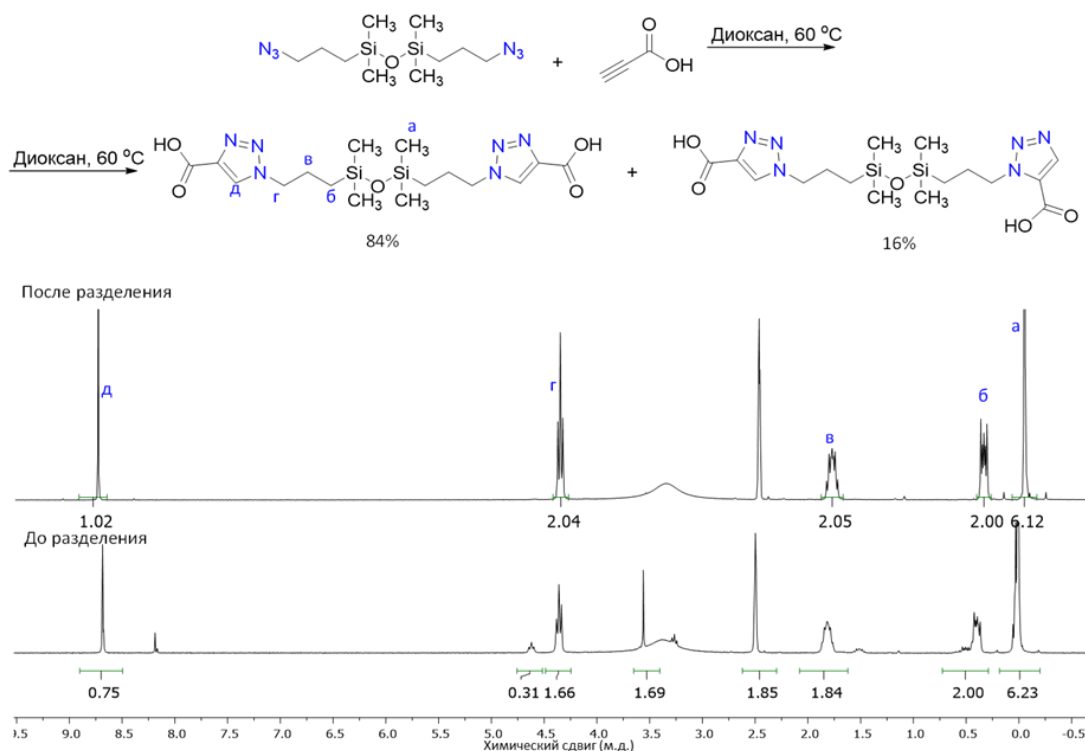


Рисунок 20 - Спектры ЯМР ^1H выделенного изомера (верхний спектр) и смеси изомеров (нижний спектр)

Изомеры разделяли перекристаллизацией смеси продуктов реакции в системе диоксан/гексан. В этом случае был легко выделен продукт 1,4-замещения. Полученный симметричный дисилоксан в виде белого порошка был охарактеризован с помощью ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР спектроскопии (рисунок 21).

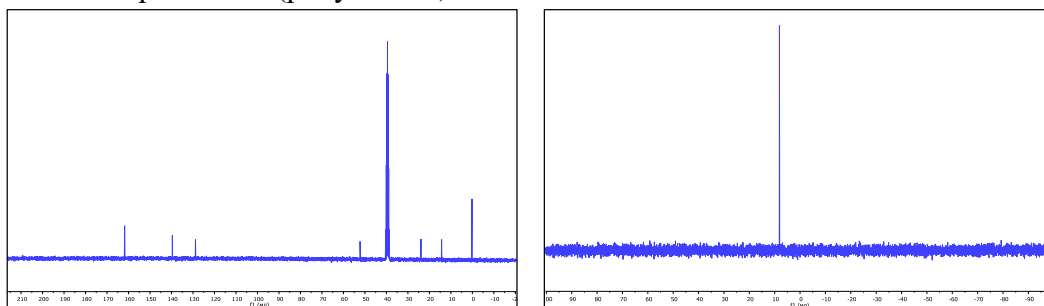


Рисунок 21 - Спектры ЯМР ^{13}C и ^{29}Si выделенного изомера

Азид-алкиновое циклоприсоединение сополимера 3-(азидопропил)диметилсилоксана с концевыми гидридосилильными/метильными группами ($\text{H-ПДМС}(\text{CH}_3)_n(\text{N}_3)_n\text{H}$ / $\text{H}_3\text{C-ПДМС}(\text{CH}_3)_n(\text{N}_3)_n\text{-CH}_3$) и пропаргиловой кислотой (Полимеры 23-25) проводилось без катализатора при 60 °C в течение 10 часов в диоксане. Азид-алкиновое циклоприсоединение между силоксановыми телехеликами с азидопропильными функциональными группами и пропаргиловой кислотой (Полимер 26) проводилось без катализатора при 60 °C в течение 6 часов в диоксане до полной конверсии азидных групп. В результате были получены 1,4- и 1,5-замещенные карбоксилсодержащие силоксаны, преимущественно 1,4-изомеры, как и в случае модельного дисилоксана (Рисунок 22, 23).

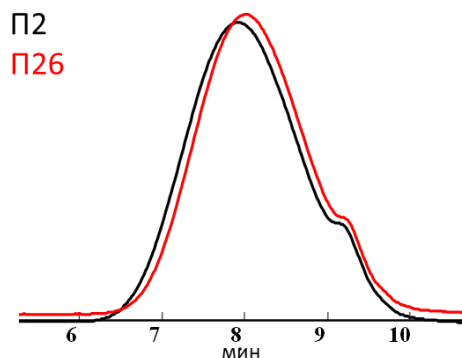


Рисунок 24 - Кривые ГПХ Полимеров 2 и 26

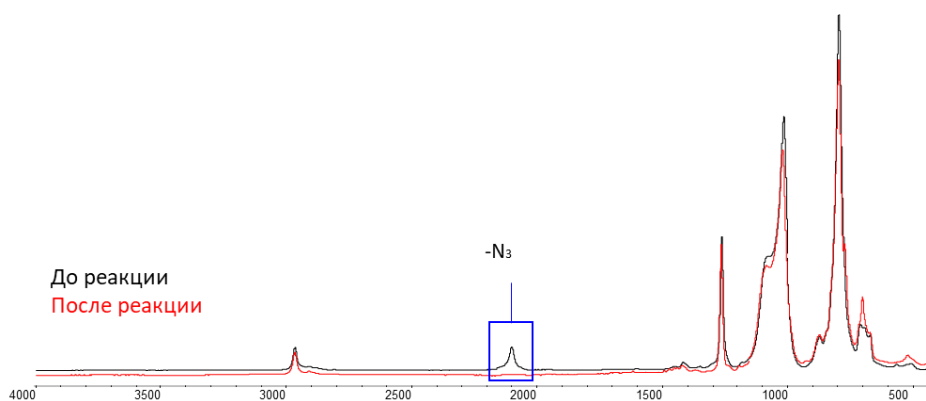


Рисунок 25 - ИК-спектр продукта реакции ААЦ пропаргиловой кислоты к бис-(3-азидопропил)диметилсилоксановому полимеру (Полимер 26)

Таким образом, был предложен новый метод включения карбоксильной функциональной группы в силоксановые структуры. Наличие изомеров в структуре не должно оказывать сильного влияния на свойства образующихся полимерных карбоксисодержащих полисилоксановых структур, поскольку эти различия присутствуют в отдалении от основной цепи олигомера и не существует каких-либо препятствий для реализации их физических или химических взаимодействий.

2.2.2. Функционализация ПДМС с азидопропильной группой по реакции ААЦ в отсутствии растворителей и аминов

На следующем этапе работы была исследована реакция азид-аликинового циклоприсоединения с использованием азидопропилфункциональных силоксановых телехеликов с различной длиной цепи и широким набором этинильных субстратов (рисунок 26). Уже при проведении первых опытов стало очевидно, что при исследуемой изначально концентрации катализатора 1 мольных % на полимерах процесс шел значительно медленнее, и, как следствие, возникла необходимость увеличения количества используемого катализатора до 5 мольных %. Реакция проводилась при температуре 60 °С без растворителя в случаях (П27-41) и в присутствии этилацетата с твердыми субстратами (П42-45). Время проведения реакции составляло от одного до трех часов в случаях без растворителя и до 14 ч – в присутствии растворителя с более «сложными» субстратами. Во всех случаях удалось достичь полной конверсии. Продукт выделяли растворением в этилацетате, последующей фильтрацией для удаления меди и упариванием растворителя.

Все продукты были получены с высокими выходами (от 86 до 95%) и проанализированы с помощью спектроскопии ^1H , ^{29}Si ЯМР, ИК, и ГПХ. Мониторинг реакции осуществлен по данным спектроскопии ^1H ЯМР по исчезновению сигнала протона метиленовой группы при азидной группе (3.23 м.д.), и образованию сигналов протонов при триазольном цикле (4.70 м.д.) и протонов самого триазольного цикла (8.18 м.д.). На рисунке 27 в качестве иллюстраций представлены ^1H ЯМР спектры полученных соединений П27, П30, П32, П33, П34, П37. Кроме того, по спектрам ИК наблюдается исчезновение полосы азидной группы (2100 см^{-1}). Также важно отметить, что кривые ГПХ исходных силоксановых телехеликов и продуктов СуААЦ практически не различаются, что свидетельствует об отсутствии процессов молекулярной деградации (Рисунок 33).

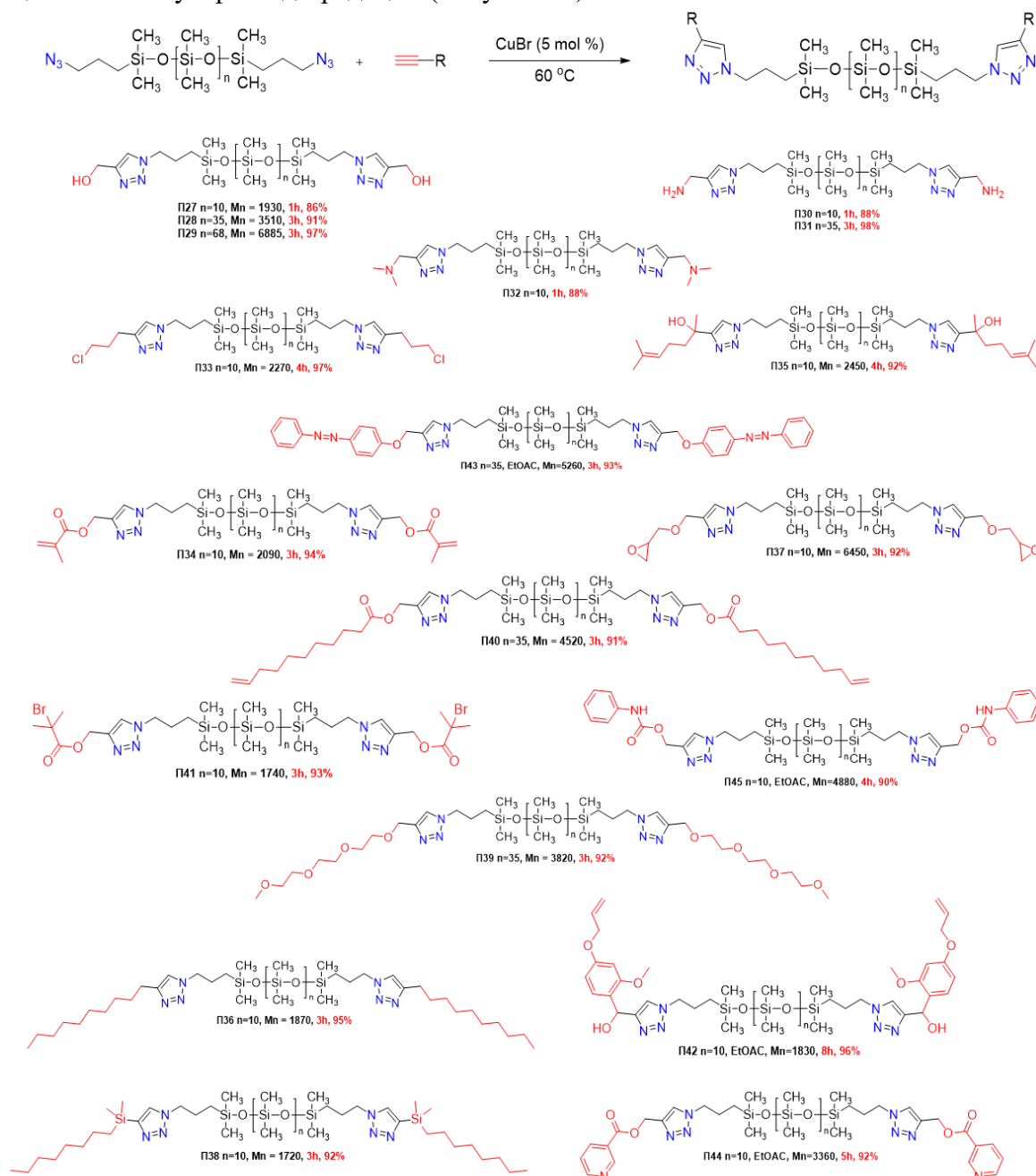


Рисунок 26 - Реакции азид-аликинового циклоприсоединения с использованием азидпропил функциональных силоксановых телехеликов

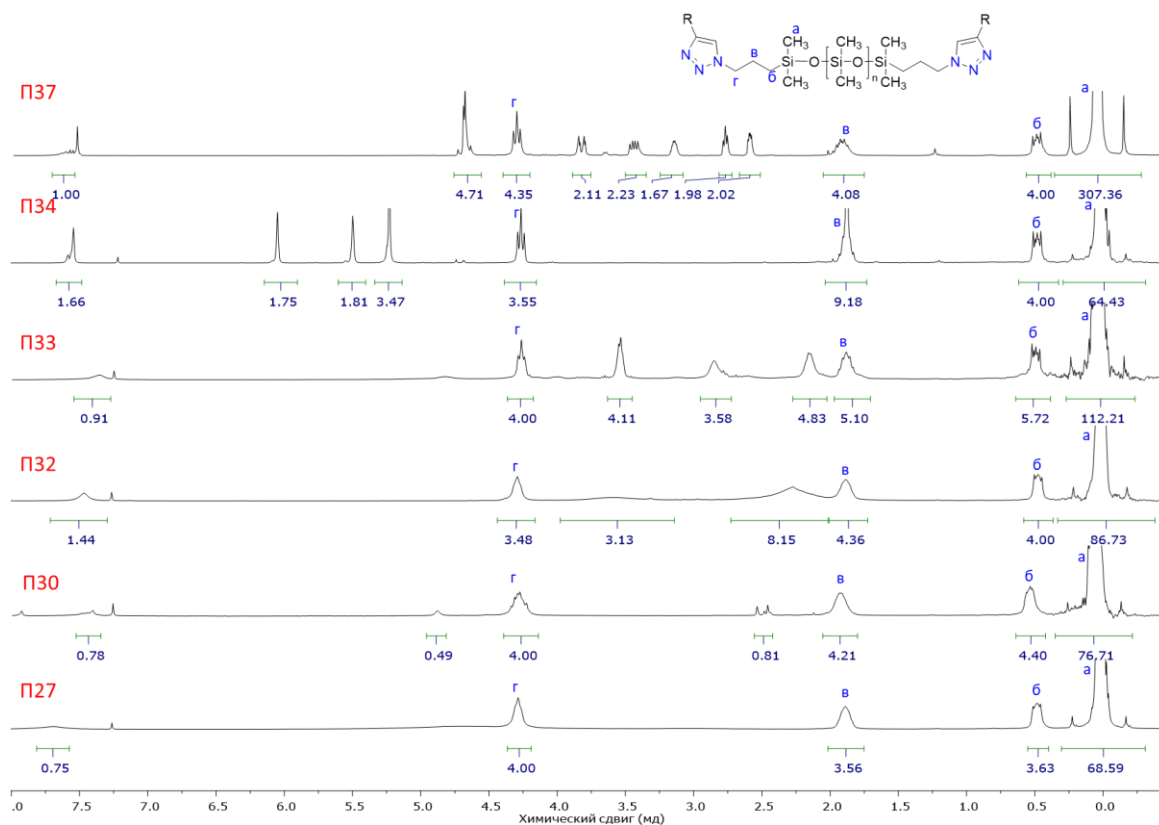


Рисунок 27 - Спектры ^1H ЯМР некоторых полученных телехеликов

На следующем этапе работы реакцию CuAAC проводили с ПДМС, содержащими азидопропильные функциональные группы в боковой цепи и преимущественно с теми же субстратами, что и в предыдущем случае (рисунок 28). Здесь была также достигнута полная конверсия во всех реакциях, однако время реакции в некоторых случаях увеличилось и составило от 3 до 6 часов без использования растворителя и до 11 часов с использованием растворителя, что, вероятнее всего, связано со структурой исходного ПДМС, основная часть молекулярной цепочки которого разбавляет концентрацию реагирующих групп. Выход полученных соединений составил от 84 до 97%. Все соединения также были охарактеризованы методами спектроскопии ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР, ИК и ГПХ. На рисунке 29 представлены ^1H ЯМР спектры соединений П56, П59, П60, П62. Кроме того, о завершенности реакции свидетельствует данные ИК (Рисунок 30), где у продукта реакции наблюдается отсутствие сигнала, соответствующего азидной группе (2100 см^{-1}).

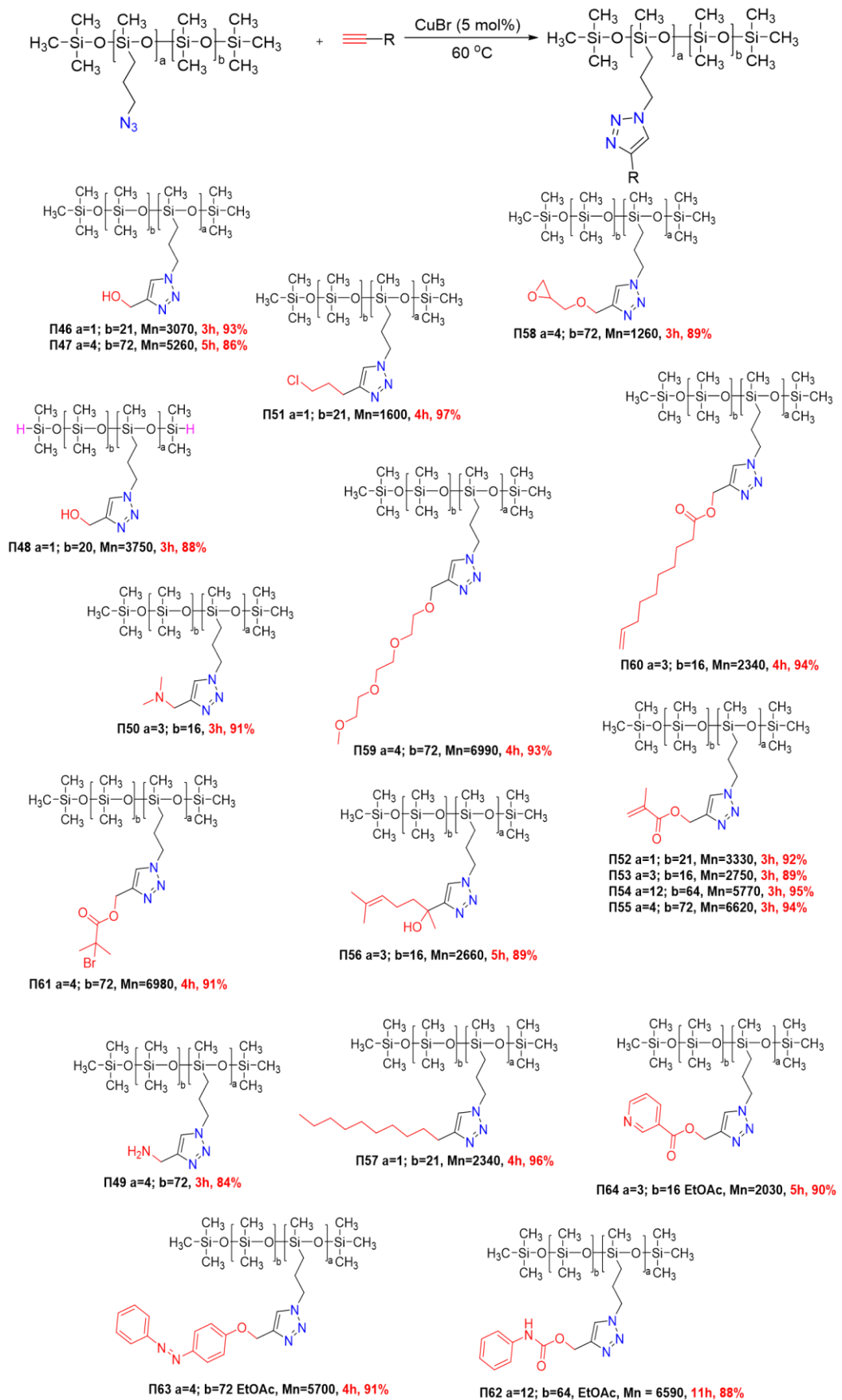


Рисунок 28 - Реакции азид-аликинового циклоприсоединения с ПДМС, содержащими азидопропилфункциональные фрагменты, распределенные по полимерной цепи

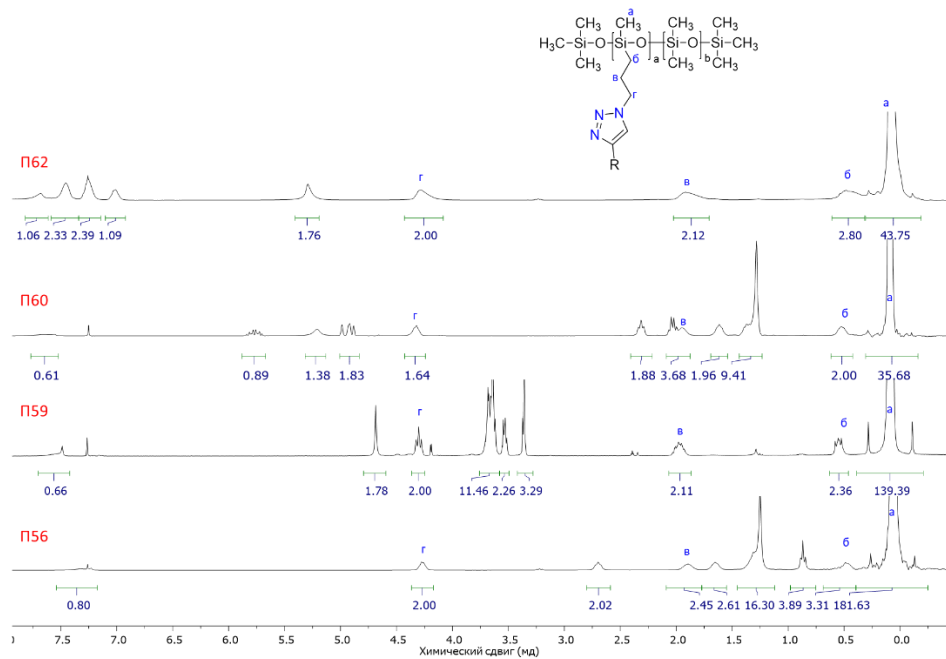


Рисунок 29 - Спектры ^1H ЯМР некоторых полученных соединений

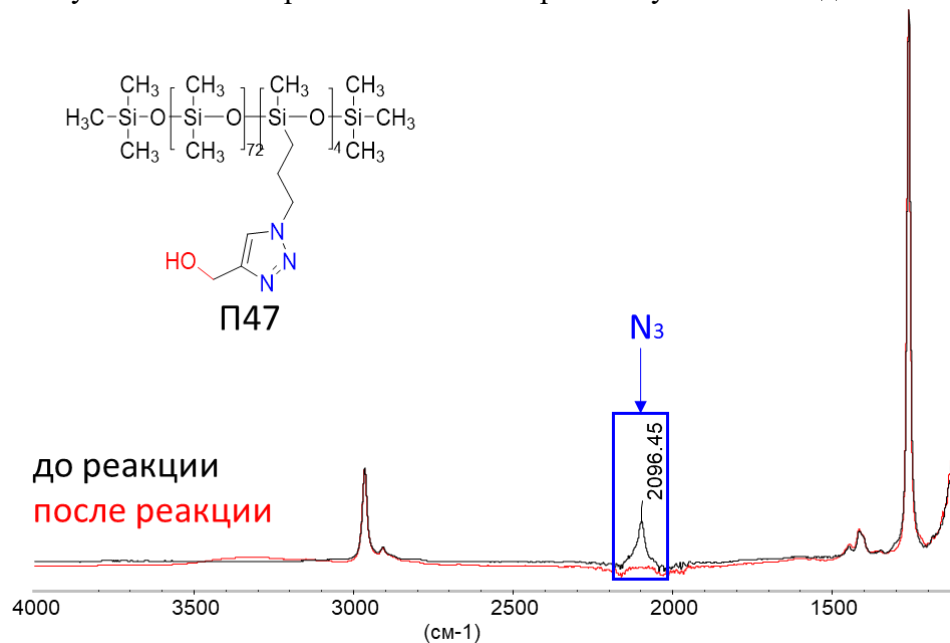


Рисунок 30 - ИК-спектр продукта реакции реакции CuAAC (Полимер 47)

Кроме того, была проведена реакция CuAAC мультифункциональных ПДМС, содержащими азидопропильные концевые и гидридсилильные боковые группы (рисунок 31), с некоторыми субстратами. Как и в предыдущих опытах, реакция проходила при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ без растворителя (П65-П70) и одна реакция - в присутствии растворителя (П71). Все реакции без растворителя проходили за 3 часа, с растворителем – за 6 часов. При этом во всех случаях была достигнута полная конверсия, а выход продуктов составил от 90 до 97%. На рисунке 32 также приведены ^{29}Si ЯМР спектры некоторых полученных соединений. Также важно отметить, что кривые ГПХ исходных силоксановых телехеликов и продуктов CuAAC практически не различаются, что свидетельствует об отсутствии процессов молекулярной деградации (Рисунок 33).

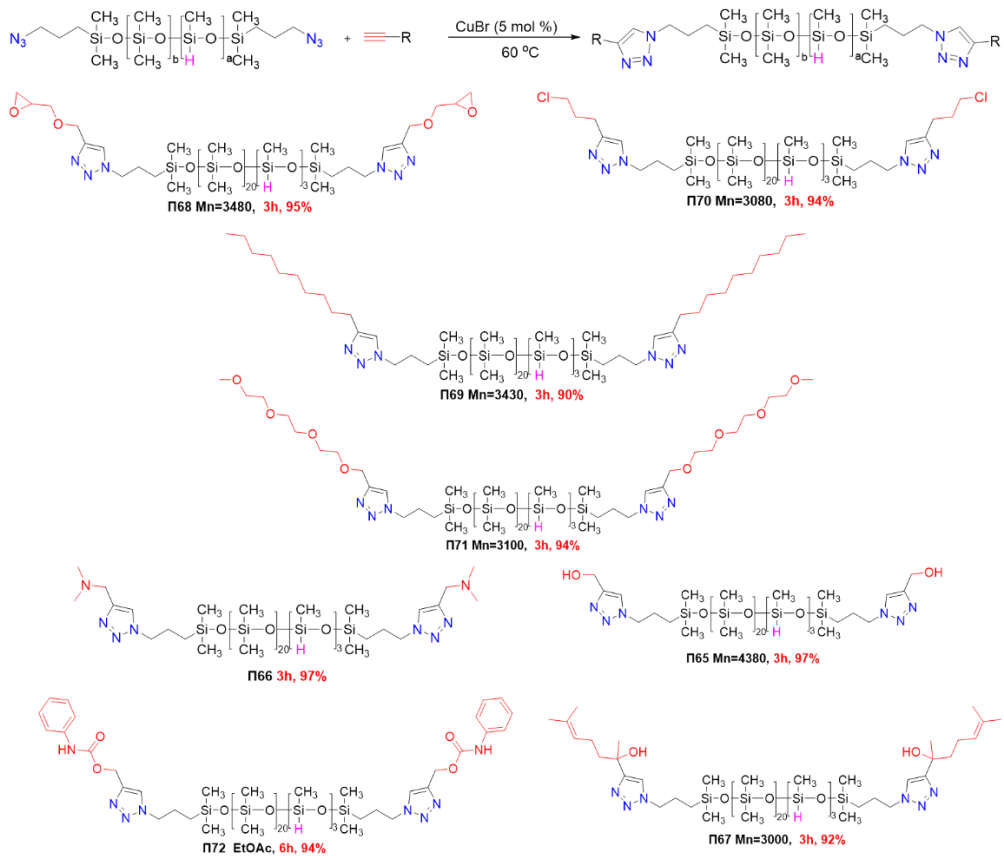


Рисунок 31 - Реакции азид-аликинового циклоприсоединения некоторых этилильных субстратов с мультифункциональными ПДМС

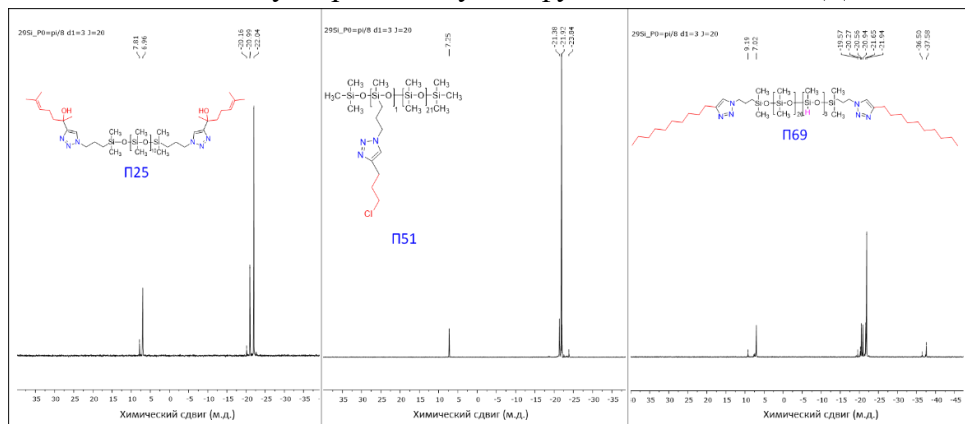


Рисунок 32. Спектры ²⁹Si ЯМР некоторых полученных соединений

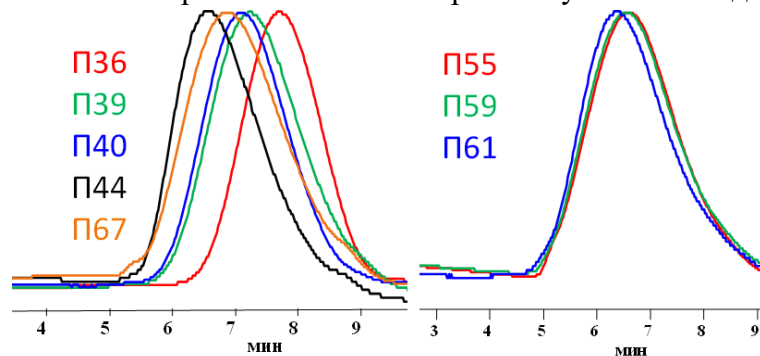


Рисунок 33. Кривые ГПХ некоторых полученных соединений

На заключительном этапе работы была показана возможность масштабирования реакции CuAAC. Был проведен одnoreакторный двухстадийный синтез, где на первой

стадии по анионному механизму ПРЦ было получено 37 г азидосодержащего ПДМС-телехелика, который затем был функционализирован глицидилпропаргиловым эфиром (рисунок 33). Все условия реакции были соблюдены: количество катализатора 5 мол. %, отсутствие растворителя, температура 60 °С. В результате реакция ААЦ проходила в течение 3 ч, что сопоставимо с результатами, описанными выше. На рисунке 34 представлены фотографии основных стадий процесса.

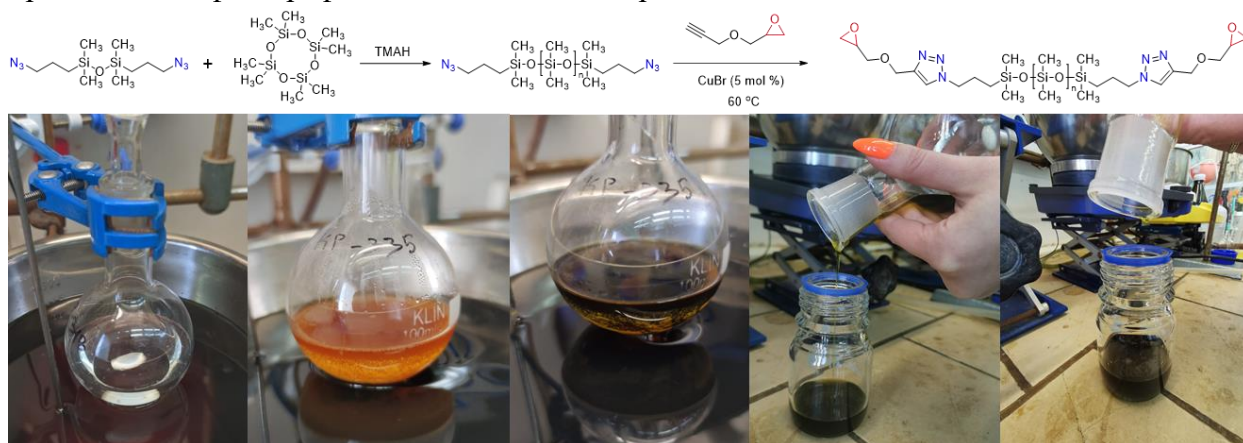


Рисунок 34. Масштабирование реакции ААЦ

Таким образом, в ходе работы были проведены реакции CuAAЦ полученных силоксанов различной архитектуры с широким набором соответствующих функциональных субстратов. Стоит особо отметить, что реакции проводили при относительно низкой концентрации катализатора (5 мольных %), без использования аминов. Во всех случаях была достигнута полная конверсия функциональных групп за небольшие промежутки времени (от 1 до 11 ч в зависимости от строения исходных субстратов).

3.2. Оценка перспектив практического применения результатов проведенного исследования

Практическая значимость диссертации заключается в создании библиотеки новых функциональных кремнийорганических олигомеров, позволяющих перейти к созданию на их основе новых материалов с улучшенным комплексом свойств при отсутствии катализаторов или использовании самых дешевых и доступных из них, с количественным уровнем конверсии реакционноспособных групп. Синтезированная библиотека не просто заменяет использованные ранее олигомеры, например, карбоксилсодержащие, но и открывает возможности простого получения органо-неорганических сеток, решив проблему доступности олигомеров с функциональностями, сопрягаемыми с органическими полимерными системами, начиная от диацетеленидов и заканчивая традиционными органическими диаминами, добываемыми из возобновляемого сырья.

ВЫВОДЫ

1. Разработан эффективный метод синтеза ключевых соединений для новой синтетической платформы функциональных полидиметилсилоксановых олигомеров по методу замещения атома хлора на азидную группу в присутствии азидата натрия - бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксан и продукт гидролиза (3-азидопропил)метилдиметоксисилана с выходами 99% и 97% соответственно.
2. Сравнение эффективности механизмов катионной и анионной каталитической перегруппировок показало, что при получении азидопропильных телехеликов анионные

катализаторы обеспечивают безусловные технологические преимущества (термическое разложение катализатора), однако при использовании катионных катализаторов достигается более широкий диапазон молекулярных масс (от 1500 до 64000 Da) целевых продуктов.

3. Показано, что катионный вариант каталитической перегруппировки азидопропилсилоксановых мономеров для получения ПДМС олигомеров является универсальным и позволяет получать не только телехелики, но и ПДМС олигомеры с распределенными по цепи (5-50 мол.%) метилазидопропилсилильными группировками в составе. Еще одним важным преимуществом катионного варианта перегруппировки является возможность зеркальных сочетаний (концевых и распределенных) гидридосилильных и азидопропилсилильных группировок в составе олигомеров, что существенным образом расширяет сферу применения таких многофункциональных реакционноспособных олигомеров.

4. Осуществлен скрининг каталитических систем для клик реакции модификации азидофункциональных ПДМС олигомеров, который может быть использован в гетерогенных условиях, что обеспечивает предложенному методу синтеза серьезные технологические преимущества в сравнении с более сложными комплексными катализаторами этой реакции. В качестве наиболее перспективного катализатора клик процесса для синтеза силоксановых систем на основе азидо-пропинового присоединения выбраны закись меди и простейшие галогениды меди CuCl, CuBr.

5. Функционализация корневых азидопропил и азидопропил(гидридо)силильных ПДМС олигомеров проводилась по механизмам каталитического и некаталитического вариантов азидо-пропинового присоединения - в результате в созданной библиотеке функциональных полидиметилсилоксанов представлены олигомеры с различным сочетанием карбоксильных, эпоксидных, аминных, гидроксильных и т.д. функциональных групп, открывающих путь к молекулярному конструированию новых образцов силоксанов и гибридных материалов.

6. В результате исследования процессов каталитической перегруппировки (уравновешивания) октаметилциклотетрасилоксана с различными функциональными обрывателями цепи создана новая платформа (более 50 образцов) функциональных полидиметилсилоксановых олигомеров. Комбинация азидо- и алкиновых функциональных окончаний позволяет впервые решить проблему сочетания кремнийорганических и органических функциональных олигомеров практически во всем диапазоне возможных сочетаний.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Ring-Opening Polymerization (ROP) and Catalytic Rearrangement as a Way to Obtain Siloxane Mono-and Telechelics, as Well as Well-Organized Branching Centers: History and Prospects. / **K. A. Bezlepina**, S. A. Milenin, N. G. Vasilenko, A. M. Muzafarov // *Polymers*. – 2022. – V. 14. – №. 12. – P. 2408. (WoS, IF = 4.967)

2. Acid-Catalyzed Rearrangement of Azidopropyl-Siloxane Monomers for the Synthesis of Azidopropyl-Polydimethylsiloxane and Their Carboxylic Acid Derivatives /S. A. Milenin, F. V. Drozdov, **K. A. Bezlepina**, V. Y. Majorov, A. M. Muzafarov // *Macromolecules*. – 2021. – V. 54. – №. 6. – P. 2921-2935. (WoS, IF = 6.057)