

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИМ. Н.С. ЕНИКОЛОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

БЕЗЛЕПКИНА КСЕНИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА
АЗИДОПРОПИЛСИЛОКСАНОВЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА
АЗИДОПРОПИЛСОДЕРЖАЩИХ ПДМС

1.4.7 - Высокмолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

К.Х.Н., С.Н.С.

Миленин С.А.

Москва – 2022

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

D₃ – гексаметилциклотрисилоксан

D₄ – октаметилциклотетрасилоксан

I₃ - Трифункциональный силанол

NA – нитроанилин

NHC - N-гетероциклический карбен

P₄ – октафенилциклотетрасилоксан

TMnPG - моноциклический гуанидин В

АПРЦ - анионная полимеризация с раскрытием цикла

ВДМСК - винилдиметилсиланолят калия

BM – высокомолекулярный

ГМДС – гексаметилдисилоксан

ГФТС – гексафенилциклотетрасилоксан

ГПХ – гель-проникающая хроматография

ДВТМДС - 1,3-дивинилтетраметилдисилоксан

ДМФА - N,N-диметилформамид

ДМЭ - 1,2-диметоксиэтан

КПРЦ – катионная полимеризация с раскрытием цикла

ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия

КПТМДС - 1,3-бис(3-карбокسيпропил)тетраметилдисилоксан

ПБС – полиборосилоксаны

ПДМС – полидиметилсиланоксан

ПДФС – Полидифенилсиланоксан

ПМТФПС – Поли[метил(3,3,3-трифторпропил)силаноксан]

ПРЦ – полимеризация с раскрытием цикла

ПСП - полисиланоксановая пена

ТГА - Термогравиметрический анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

ТМАГ - бис-тетраметиламмония олигодиметилсилокси гидроксид

ТМАС - тетраметиламмония силанолят

ТМДС - 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан

ТМСК - триметилсиланолят калия

ЦТФО - циклическое тримерное фосфазеновое основание

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1. Получение функциональных ПДМС каталитической перегруппировкой низкомолекулярных силоксанов.....	13
1.1.1. Получение диорганосилоксановых телехеликов по методу ПРЦ.	13
1.1.2. Получение органосилоксановых телехеликов методом анионной полимеризации (АПРЦ)	15
1.1.3. Получение органосилоксановых телехеликов методом катионной полимеризации (КПРЦ).....	41
1.1.4. Реакции каталитической перегруппировки для получения ПДМС сополимеров	48
1.2. «Клик» реакции, как способ введения функциональных групп в структуру ПДМС.....	62
1.2.1. Проведение реакции CuAAC на ПДМС	66
Выводы из литературного обзора.....	73
Глава 2. Экспериментальная часть.....	77
2.1. Используемые материалы и оборудование	77
2.2. Получение низкомолекулярных азидопропилсилоксанов	78
2.3. Синтез ПДМС с азидопропильными группами	79
2.4. Синтез функциональных ПДМС по реакции AAC	87
2.5. Синтез функциональных ПДМС по реакции AAC (без растворителя).....	89
Глава 3. Результаты и обсуждение	105
3.1. Получение ПДМС с функциональными азидопропильными группами каталитической перегруппировкой низкомолекулярных силоксанов.....	105
3.1.1. Получение азидопропилалкоксисиланов и их конденсация в уксусной кислоте	105
3.1.2. Каталитическая перегруппировка продуктов конденсации азидопропилалкоксисиланов	108
3.2. Функционализация ПДМС с азидопропильными группами по реакции азид-алкинового циклоприсоединения	118

3.2.1. Взаимодействие ПДМС с азидопропильными группами с пропаргиловой кислотой.....	118
3.2.2. Функционализация ПДМС с азидопропильной группой по реакции ААЦ в отсутствии растворителей и аминов	123
3.3. Оценка перспектив практического применения результатов проведенного исследования	141
ВЫВОДЫ.....	144
БЛАГОДАРНОСТИ.....	146
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	147

ВВЕДЕНИЕ

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 работе мы развиваем 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 CuAAC 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 существенно 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 гидридсилильные 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 азидопропил-функциональных 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 нам 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 выступлении 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 силоксанов 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 2-19 г.); VIII Бакеевская конференция «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты» (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.).

По теме диссертации опубликована 1 научная статья и 1 литературный обзор в журналах, входящих в Web of Science и перечень ВАК:

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. Bezlepkina**, 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. Bezlepkina**, V. Y. Majorov, A. M. Muzafarov // *Macromolecules*. – 2021. – V. 54. – №. 6. – P. 2921-2935. (**WoS**, IF = 6.057)

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Получение функциональных ПДМС каталитической перегруппировкой низкомолекулярных силоксанов

ПДМС (полидиметилсилоксаны) хеликового строения имеют важное значение как в промышленности, так и в академических исследованиях. Они используются как в свободном состоянии, так и в составе сополимеров и сшитых материалов. В настоящее время наиболее важным, практически используемым и хорошо изученным методом получения таких ПДМС является полимеризация с раскрытием диорганосилоксановых циклов (ПРЦ) в присутствии инициаторов - нуклеофильных или электрофильных реагентов. В нашем кратком обзоре мы рассмотрели имеющиеся достижения в области получения полидиорганосилоксановых телехеликов и монофункциональных ПДМС, а также хорошо организованных разветвляющих центров по механизму ПРЦ и каталитической перегруппировки, являющейся одной из первых и самых важных реакций полимерной химии силиконов, которая остается таковой и в настоящее время [1].

1.1.1. Получение диорганосилоксановых телехеликов по методу ПРЦ

Процесс ПРЦ позволяет синтезировать полидиорганосилоксаны, в том числе высокомолекулярные, в соответствующих условиях с заданной молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением (рисунок 1). Молекулярная масса полимера достаточно эффективно регулируется как количеством вводимого инициатора, так и количеством добавляемого ограничителя цепи. Использование обрывателя цепи, содержащего латентные функциональные группы, например, винильные, позволяет синтезировать телехелики с различным типом терминальных функциональных групп.

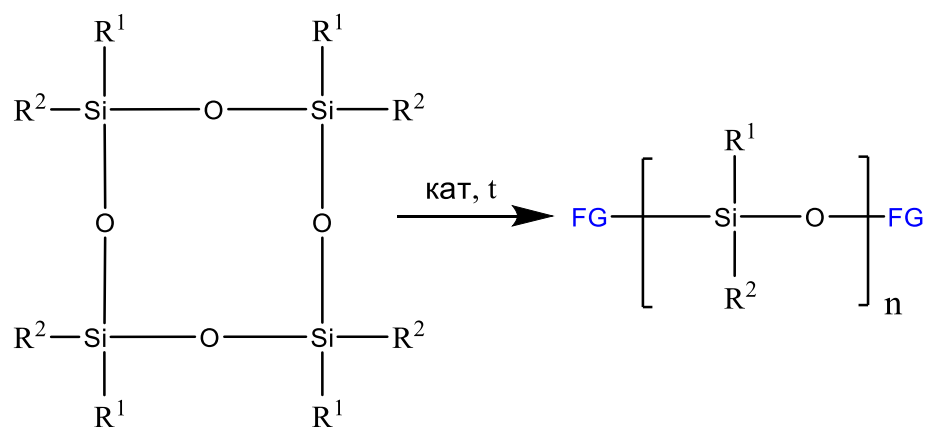


Рисунок 1 - Общая схема получения полиорганосилоксанов по механизму ПРЦ

В середине прошлого века было проведено большое количество подробных исследований закономерностей и механизмов полимеризационных процессов с раскрытием циклосилоксанов. Далее мы коротко рассмотрим важнейшие полученные результаты.

Известно, что возможность протекания процесса определяется величиной изменения свободной энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ и возможна только в случае $\Delta G < 0$. Энергия связи Si–O в диметилциклосилоксанах с $n > 3$ и в линейных диметилсилоксанах близки между собой [1,2], и изменение энтальпии ΔH в реакции близко к нулю. Таким образом, движущей силой полимеризации является в основном изменение энтропии, приводящее к отрицательным значениям ΔG . Выигрыш энтропии при полимеризации в случае диметилсилоксанов обусловлен более высокой гибкостью линейной полидиметилсилоксановой цепи по сравнению с ее подвижностью в циклосилоксанах, что приводит к большим степеням свободы в линейных полимерах [3]. Изменение гибкости силоксановой цепи при изменении органического обрамления оказывает существенное влияние на ход процесса.

При увеличении объема и полярности заместителей у атома кремния процесс приводит к более высокому выходу циклосилоксанов, что связано с относительным уменьшением энтропии полимера благодаря усилению

межцепного взаимодействия и, соответственно, уменьшению подвижности сегментов полимерных цепей [4]. При полимеризации циклосилоксанов $[\text{SiR}(\text{CH}_3)\text{O}]_n$ в массе равновесная концентрация полимера в зависимости от природы заместителя R уменьшается в ряду: $\text{R} = \text{H} > \text{CH}_3 > \text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \approx \text{C}_6\text{H}_5 > > \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ [5].

Таким образом, протекание процесса полимеризации органоциклосилоксанов по методу ROP зависит от типа органических радикалов у атомов кремния, от количества звеньев в структуре исходного циклосилоксана, а также от природы инициатора.

1.1.2. Получение органосилоксановых телехеликов методом анионной полимеризации (АПРЦ)

Анионная полимеризация с раскрытием цикла (АПРЦ) под действием различных нуклеофильных реагентов широко используется для синтеза высокомолекулярных полидиорганосилоксановых телехеликов с различным органическим обрамлением силоксановой цепи [6].

В процессе раскрытия циклосилоксана и роста цепи (рисунок 2а) возможно протекание побочных процессов: деполимеризации за счет разрыва линейной цепи активным центром (рисунок 2б) с образованием низкомолекулярных циклических продуктов, и передачи цепи - (рисунок 2в), при которой терминальный активный центр атакует силоксановую связь другой полимерной цепи, приводя к перераспределению макромолекул, что также называется уравниванием.

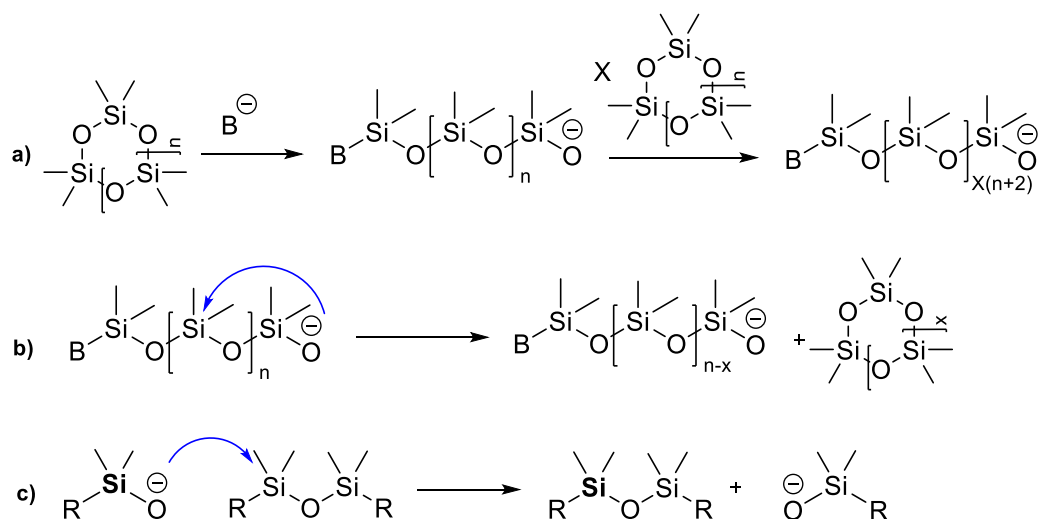


Рисунок 2 - АПРЦ циклосилоксанов: а) иницирование реакции с образованием силанолят-аниона, б) реакция циклизации на растущей ПДМС-цепи; с) реакция передачи цепи [6]

1.1.2.1. Инициаторы АПРЦ

Наиболее часто в качестве инициаторов процесса используют гидроокиси щелочных металлов, четвертичных аммониевых и фосфониевых оснований и их производных – силанолятов, использование которых приводит к образованию концевых силанолят-анионов (рисунок 2а), являющихся активными центрами в реакции полимеризации.

Гидроксид калия - один из первых инициаторов, используемых для ПРЦ циклических силоксанов. Его использование восходит к 1948 году, когда была впервые запатентована полимеризация с раскрытием цикла с щелочными металлами. С его использованием октаметилциклотетрасилоксан преобразовывался в высокомолекулярный (ВМ) полимер при нагревании в течение двух часов при $T=140$ °С. Полимер содержал 13-15% низкомолекулярных летучих продуктов, ММ основной фракции варьировалась от 100000 при 10% конверсии до 1000000 при равновесии [7]. Однако, оставшиеся в системе активные концевые группы вызывали процесс деполимеризации при высоких температурах, полимер терял 99% своей массы

при выдерживании 24 ч при 250 °С. Образование стабильного продукта достигалось возможно быстрой нейтрализацией продукта.

Уже в ранних работах было продемонстрировано, что скорости полимеризации под действием гидроокиси и силоксанолята одного и того же металла одинаковы [8,9]. Активность гидроокисей и силоксанолятов щелочных металлов при полимеризации в массе уменьшается в ряду $Cs > Rb > K > Na > Li$ [10]. Силоксаноляты тетраметиламмония и тетрабутилфосфония сопоставимы по активности к соединениям Cs [11]. Большим достоинством этих соединений является возможность их дезактивации и полного разложения при нагревании полимера, что позволяет получать нейтральный термостабильный полимер без использования стадии блокирования концевых групп.

В середине прошлого века много исследовательских работ было посвящено механизму взаимодействия анионного центра и силоксановой связи. Было показано, что в полимеризационной системе силаноляты существуют в виде ассоциатов различного размера. При полимеризации под действием силанолятов Na, K и Cs, по-видимому, инициатор присутствует в системе в активной мономерной форме и в виде малоактивного бинарного силанолятного комплекса, образованного как межмолекулярно, так и внутри одной макромолекулы (рисунок 3) [12].

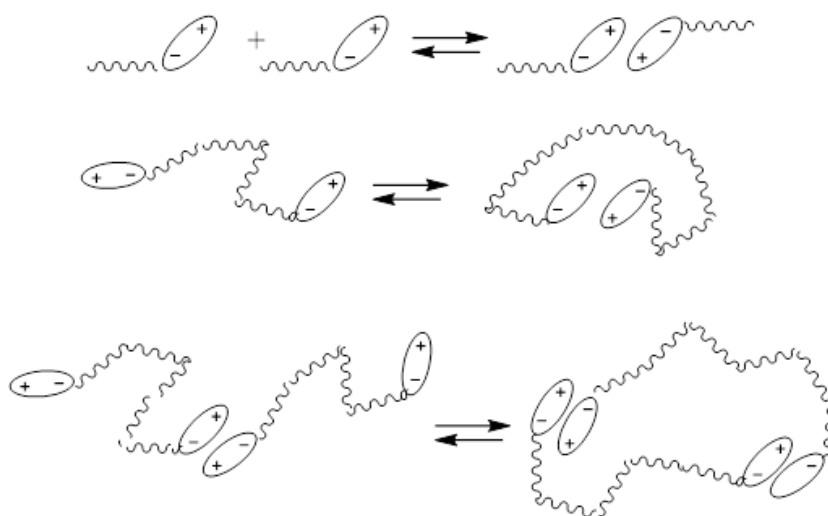


Рисунок 3 - Механизм взаимодействия анионного центра и силоксановой связи [12]

Размер ассоциатов существенно зависит от конкретного атома щелочного металла, и влияет как на скорость полимеризации, так и на протекание побочных процессов [13,14]. Повышение полярности среды процесса полимеризации как изменением природы растворителя, так и введением полярных добавок в небольших количествах приводит к разрушению неактивных ассоциатов металлов и образованию сольватированных ионных пар, что значительно повышает скорость полимеризации циклосилоксанов [15–17].

Для неравновесной анионной ПРЦ наиболее популярным катализатором является бутиллитий [17,18]. Литиевые соединения, используемые в качестве инициаторов, такие как н-, втор- и трет-бутиллитий, имеют ряд особенностей, существенно отличающих их поведение в реакциях анионной полимеризации с раскрытием цикла, особенно в случае гексаметилциклотрисилоксана D_3 . В неполярной среде при взаимодействии D_3 и $BuLi$ продуктами реакции являются исключительно соответствующий $BuDLi$ и оставшийся циклосилоксан [19]:



По-видимому, аномально низкая активность литиевого противоиона и высокая склонность к агрегации и образованию неактивных ассоциатов приводят к тому, что после появления первых силанолятных групп далее атака идет только по активированной силоксановой связи, соседней с силанолятной, до их полного исчерпания, и далее процесс раскрытия циклов не идет [19]. Эта особенность легла в основу создания двухстадийной методики проведения полимеризации ПРЦ D_3 . Первая стадия осуществляется в растворе в неполярной среде для перевода активных групп в силанолятную форму с равной активностью, и на второй стадии при введении активирующих полярных агентов процесс проходит до исчерпания исходных

циclosилоксанов. Такой подход позволяет получить мономодальный узкодисперсный полидиметилсилоксан.

Интересный эффект сольватации и разделения ассоциатов активных центров, приводящий к увеличению скорости полимеризации, наблюдается при полимеризации диметилциclosилоксанов с $n > 5$. Скорость полимеризации циклосилоксанов с $n = 7$ и 8 более чем в 100 раз выше скорости полимеризации октаметилциклотетрасилоксана. Объясняется такое ускорение координацией металла атомами кислорода молекулы циклосилоксана, аналогично взаимодействию между катионом и краун-эфиром (рисунок 4) [19]. Однако, этот эффект не был впоследствии воспроизведен или как-то подтвержден. По-видимому, «краун» мгновенно исчерпывается в процессе реакции.

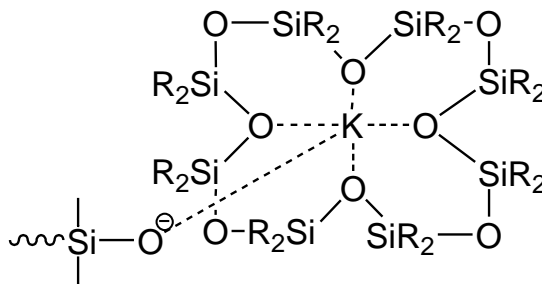


Рисунок 4 - Координация металла атомами кислорода молекулы циклосилоксана [19]

Полимер с показателем полидисперсности близким к 1 получали с использованием в качестве полярных добавок сильных комплексонов - соответствующего размера краун-эфиров и криптатов [20]. Образующиеся в этих случаях комплексы с литиевым противоионом инициатора приводили к полному разрушению их агрегатов и значительному увеличению скорости полимеризации при практически полном отсутствии деполимеризационных процессов. Такая методика успешно использовалась и при полимеризации гексаэтилциклотрисилоксана, значительно менее активного по сравнению с гексаметилциклотрисилоксаном [16].

Практически важными являются результаты по исследованию АПРЦ с литиевым противоионом в присутствии следов воды. В этом случае даже при

использовании монофункционального, широко распространенного литийорганического инициатора происходит образование телехелика благодаря реакции быстрого обмена $\sim\text{SiMe}_2\text{-O-Li} + \text{HOH} \leftrightarrow \sim\text{SiMe}_2\text{-OH} + \text{Li-OH}$ и последующего раскрытия циклосилоксана *in situ* гидроокисью лития, с образованием макромолекулы с двумя концевыми функциональными группами. Было показано, что между активными концевыми группами $\sim\text{SiMe}_2\text{-OLi}$ и $\sim\text{SiMe}_2\text{-OH}$ происходит быстрый обмен и образование ассоциата, и эти концы равноактивны в процессе. Соотношение количеств воды и литиевого инициатора в системе определяет скорость процесса, увеличение количества воды приводит к увеличению индукционного периода. При этом при использовании монофункционального инициатора мономодальный телехелик образуется при $[\text{иниц}] \ll [\text{НОН}]$. В случае $[\text{иниц}] \sim [\text{НОН}]$ продукт полимеризации бимодален с присутствием монофункциональных макромолекул [21].

Важнейший класс инициаторов - гидроксиды тетраалкиламмония и тетраалкилфосфония и силаноляты, которые применяются как в более ранних публикациях, так и в наши дни [22]. Преимущество данного ряда катализаторов в том, что по сравнению с другими катализаторами они достаточно легко удаляются из полимера - подвергаются термическому разложению с образованием летучих побочных продуктов и нейтрального, термически стабильного полимера.

Другие группы катализаторов – четвертичные фосфазеновые основания – катализируют полимеризацию октаметилциклотетрасилоксана (D_4) точно таким же способом и так же разлагаются при высоких температурах. Продукты разложения нетоксичны и не реагируют с полимером [23,24].

В современных исследованиях упоминаются и новые виды катализаторов АПРЦ. Jinfeng Shi *et al.* показали, что органическое циклическое тримерное фосфазеновое основание (ЦТФО) (рисунок 5) высокоэффективно для полимеризации с раскрытием цикла октаметилциклотетрасилоксана (D_4) и сополимеризации D_4 с октафенилциклотетрасилоксаном (P_4) в мягких

условиях. Полимеризация протекает быстро, а полученные полимеры имеют довольно высокую молекулярную массу (M_n до 1353000 г/моль). Для сополимеризации D_4 и P_4 легко приготовить сополисилоксаны с различным содержанием дифенилсилоксана (до 64% мол.). Во всех случаях Т-разветвления или Q-разветвления не наблюдаются для сополисилоксанов в соответствии с анализом ^{29}Si ЯМР, что указывает на хороший контроль ПРЦ с помощью текущей каталитической системы ЦТФО/ VnOH . Анализ дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) подтверждает, что сополисилоксаны являются аморфными, и T_g увеличивается с увеличением содержания дифенилсилоксана в полимерной цепи. Термогравиметрический анализ (ТГА) показывает, что повышение термической стабильности достигается за счет введения дифенилсилоксанового звена [25].

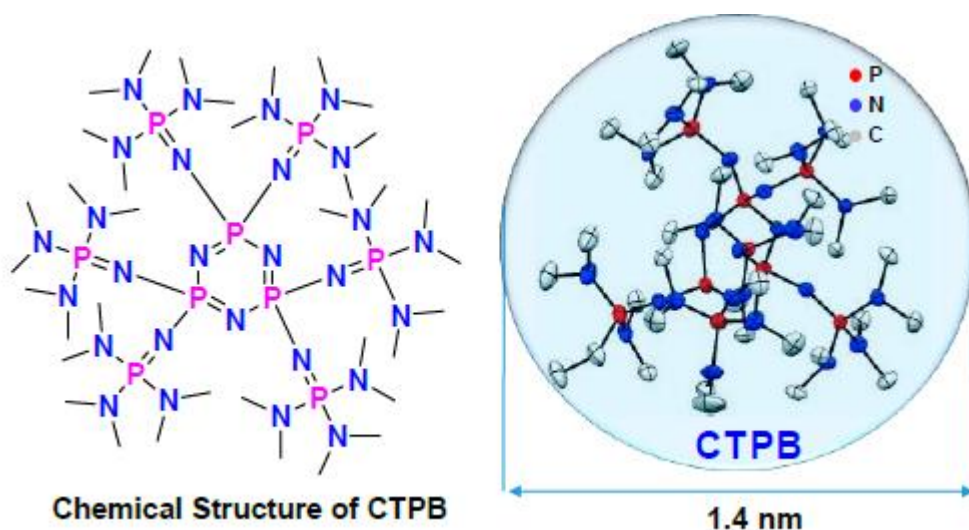


Рисунок 5 - Структура тримерного фосфазенового основания (ЦТФО) [25]

В последнее время появляются сообщения по применению N-гетероциклических карбенов (NHC) или бициклических гуанидинов в качестве инициаторов АПРЦ. Например, Marta Rodriguez и соавторы сообщают, что N-гетероциклические карбены являются эффективными катализаторами ПРЦ циклотетрасилоксана D_4 в мягких условиях. Интересно, что с помощью системы с использованием первичных спиртов (MeOH и VnOH) достигается более эффективный контроль молекулярной массы

полимера - молекулярный вес силиконовых полимеров можно регулировать простым изменением количества спиртового инициатора. Из-за нейтральных условий единственными побочными продуктами являются каталитическое количество чувствительного к влаге НМС и летучего спирта, которые легко удаляются (рисунок 6) [26].

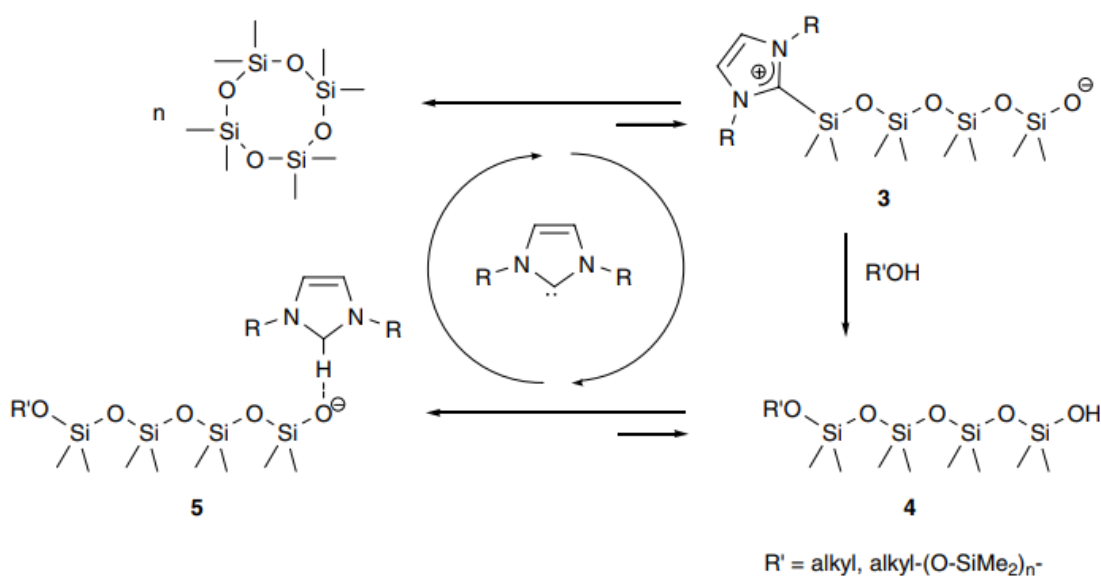


Рисунок 6 - Предполагаемый механизм ПРЦ D₄ [27]

Однако в современной литературе упоминаются и другие типы катализаторов. Например, Bashim Yacine в своей работе использовал катализаторы винилдиметилсиланолят калия (ВДМСК) и триметилсиланолят калия (ТМСК) для проведения ПРЦ. Анионная полимеризация D₃, инициированная винилсиланолятом калия, оказалась очень эффективной для синтеза дифункциональных и монофункциональных полидиметилсилоксанов соответственно [28].

Ока и соавторы использовали анион мочевины в качестве катализатора полимеризации с раскрытием цикла циклического силоксана, инициированного из силанолов, что позволило контролировать молекулярную массу и дисперсность конечного продукта. ПРЦ D₃ была инициирована трифункциональным силанолом (I₃) (рисунок 7), для образования звездообразных полисилоксанов. Трифункциональный силанол I₃ относительно

плохо растворяется в ТГФ; депротонирование I_3 с помощью NaH в тетрагидрофуране (ТГФ) привело к образованию осадка. Тем не менее, добавление $U(4CF_3)$ к этой смеси солюбилизировало ионные частицы с получением гомогенного соединения. Конверсия D_3 достигала 96% за 60 мин, хотя дисперсность немного увеличивалась. Катализаторы на основе аниона мочевины особенно полезны для получения полисилоксановых звезд с более низким молекулярным весом. Более того, комбинация силанолов и катализаторов на основе аниона мочевины преодолевает проблему растворимости, возникающую из-за несоответствия полярности между инициаторами, D_3 и ПДМС [29]. Однако данный процесс остается довольно сложным.

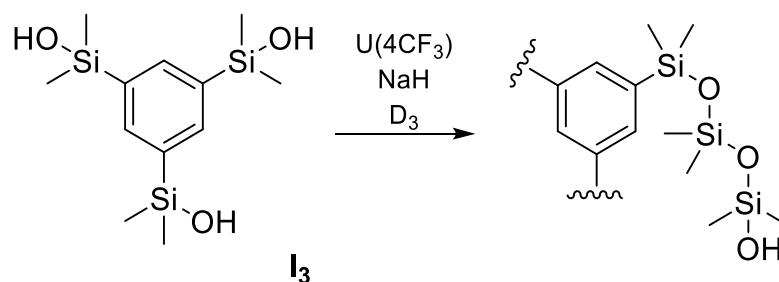


Рисунок 7 - ПРЦ D_3 , инициируемая I_3 и $U(4CF_3)$ [29]

Группой Keita Fuchise была разработана органокаталитическая контролируемая / живая ПРЦ циклотрисилоксанов с использованием воды в качестве инициатора, сильных органических оснований в качестве катализаторов и хлорсиланов в качестве блокирующих агентов для удобного и эффективного метода синтеза линейных полисилоксановых телехеликов и их сополимеров (рисунок 8). Было показано, что гуанидины В, а именно гуанидины, содержащие звено $R-N=C(N)-NH-R'$, показали самую высокую каталитическую активность в зависимости от их основности по Бренстеду среди протестированных органических оснований. В частности, TMnPG, моноциклический гуанидин В, был лучшим с точки зрения его высокой каталитической активности и низкого количества побочных реакций [30].

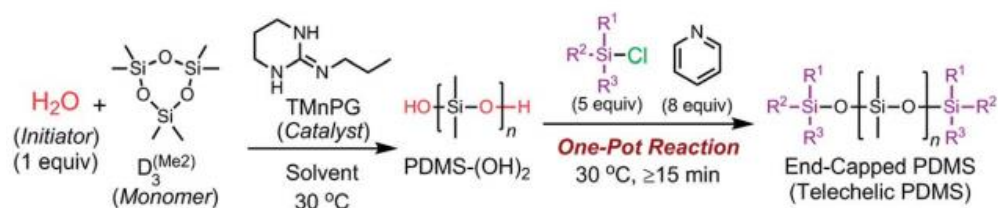


Рисунок 8 - Схема получения ПДМС-телехеликов по механизму АПРЦ, инициируемого водой и TMnPG [30]

Скорость полимеризации АПРЦ зависит от природы инициатора, среды полимеризации, а также выбранного мономера. Однако ключевым фактором, управляющим кинетикой полимеризации с раскрытием цикла, является противоионное взаимодействие силанолятов, ведущее к образованию агрегатов, которые неактивны в АПРЦ.

Сама полимеризация может проводиться в чистом виде, в растворителях или в эмульсии. Однако растворимость инициатора в реакционной среде играет важную роль в кинетике реакции. Подходящими растворителями являются жидкие углеводороды. В некоторых примерах ТГФ используется в качестве растворителя в сочетании с твердым противоионом [31].

1.1.2.2. Влияние строения исходного органоциклоксиланов на процесс АПРЦ

Следующим параметром, определяющим ход процесса АПРЦ, является строение исходного органоциклоксиланов, так и природы органических заместителей у атома кремния.

Влияние размера исходного циклоксиланов ярко проявляется в случае наиболее широко применяемых диметилсилановых циклоксиланов гексаметилциклотетрасилоксанов (D₃) и октаметилциклотетрасилоксанов (D₄). Различие этих соединений, и, соответственно, условий и результатов процессов их полимеризаций достаточно велико.

Близость энергий связи в диметилциклосилоксанах с $n > 3$, прежде всего в октаметилциклотетрасилоксане и в линейных диметилсилоксанах, приводит к тому, что процесс протекает исключительно за счет термодинамической составляющей, ионные активные центры атакуют и разрывают связи Si–O как в диметилциклосилоксане, так и в образующемся линейном полимере, осуществляя параллельный с полимеризацией процесс деполимеризации. В результате образуется смесь линейных и циклических силоксанов с различными размерами цикла. В системе с течением времени устанавливается равновесие между полимером и смесью циклосилоксанов. Положение равновесия при этом не зависит от температуры, т.к. $\Delta H \sim 0$, так же, как и от природы катализатора и растворителя [32,33].

По-другому выглядит процесс полимеризации гексаметилциклотрисилоксана, обладающего значительной напряженностью трехзвенного цикла, в результате чего тепловой эффект полимеризации составляет $\Delta H \sim 3-4$ кк/моль. Наличие энергетического выигрыша при раскрытии гексаметилциклотрисилоксана делает возможным при определенных условиях осуществление полимеризации в неравновесном режиме, исключая реакции деполимеризации и межцепного обмена. Скорость полимеризации гексаметилциклотрисилоксана в сопоставимых условиях почти в 100 раз выше скорости полимеризации октаметилциклотрисилоксана. Этот метод синтеза полидиметилсилоксана позволяет получать полимеры с регулируемой молекулярной массой, заданными концевыми группами и узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.0-1.2$) [17,34,35], а получаемые диметилсилоксановые телехелики широко используются для получения силоксановых блок-сополимеров или полимерных сеток. Использование соответствующих блокирующих реагентов позволяют получать полимерные продукты с заданными концевыми группами [34]. Недостатком такого метода получения полидиметилсилоксановых телехеликов является необходимость получения гексаметилциклотрисилоксана, значительно более дорогого

мономера по сравнению с ненапряженным циклосилоксаном, и жесткие требования к условиям осуществления процесса по чистоте системы и температурному режиму. Таким образом, с коммерческой точки зрения, предпочтительной является полимеризация октаметилциклосилоксана [36–38].

Совершенно отличается от прочих вариантов процесс полимеризации дифенилциклосилоксанов, как 6-ти, так и 8-членных. Полидифенилсилоксаны (ПДФС) обладают очень высокой термо- и радиационной стойкостью, очень высокой температурой плавления (около 265 °С), а также мезофазными свойствами, в связи с чем вызывают большой интерес, однако получение телехеликов и вообще полимеров такой природы очень долго оставалось нерешенной задачей. Крайне высокая склонность к циклизации дифенильной цепи, вызываемая стерическим фактором, по-видимому, играющим в данном случае определяющую роль, приводила к тому, что при всех и поликонденсационных и полимеризационных процессах продуктом реакции являлся либо тетрафенилдисилоксандиол, либо далее октафенилциклотетрасилоксан [39]. В анионных условиях полимеризационный и деполимеризационный процессы идут одновременно и с равной скоростью и приводят к образованию низкомолекулярных циклических продуктов. Причем только в этом случае различия напряженности исходных 6-ти и 8-и членных дифенилциклосилоксанов не играют существенной роли: по-видимому, термодинамическая невыгодность полимерной цепи приводит к ее отсутствию в продуктах равновесного процесса. Осуществление неравновесного процесса без значительного протекания деполимеризации удалось осуществить только в условиях твердотельной полимеризации гексафенилциклотетрасилоксана (ГФТС) при температурах, близких к температуре плавления цикла, но не достигающих ее. Было показано, что полимеризация протекает в гетерогенных условиях, реакция идет внутрь от поверхности кристаллов ГФТС и приводит к образованию кристаллического полимера, полимеризация и кристаллизация

протекают последовательно [40]. При этом кристалличность полимеризованных образцов ПДФС обратно пропорциональна его удельной вязкости [41].

С точки зрения расположения функциональных групп, в литературе рассмотрено получение двух типов силоксановых телехеликов, полученных по ПРЦ: силоксановые олигомеры с функциональными группами, непосредственно связанными с концевыми атомами кремния (Si - X) и силоксановые олигомеры с органофункциональным окончанием (Si - R - X).

Кроме того, помимо функциональных концов, функциональные группы также могут быть присоединены к основной цепи полисилоксана (рисунок 9). Это может быть достигнуто за счет вышеупомянутой ПРЦ циклотетрасилоксана, а также за счет реакций каталитической перегруппировки. Однако вместо обычных D₄ или D₃, которые дают известный ПДМС, метильная группа (группы), присоединенная к атому Si циклических силоксанов, может быть заменена различными функциональными группами перед полимеризацией.

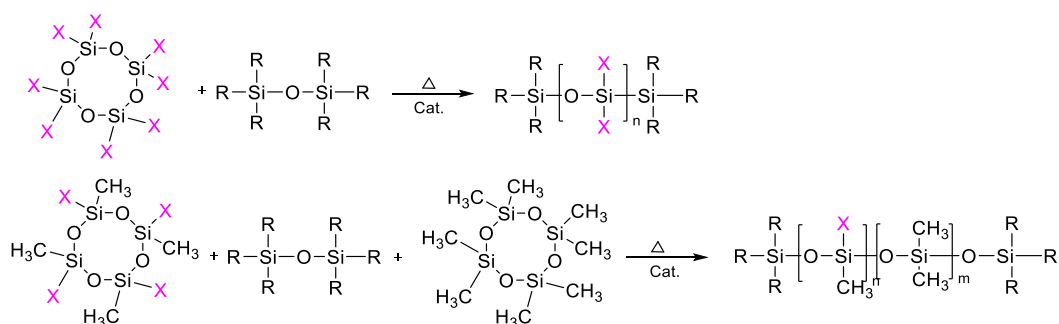


Рисунок 9 - Получение функциональных ПДМС по механизму ROP [42]

Вышеупомянутые процессы протекают в соответствии с одним из трех различных основных механизмов реакции: катионным, анионным или координационным механизмом внедрения [42].

Следующим фактором, оказывающим значительное влияние на ход полимеризации, является природа органических групп у атомов кремния силоксановых циклосилоксанов. Введение электронодонорных заместителей – более длинных углеводородов, чем метильная группа снижает скорость

анионной полимеризации циклосилоксана, тогда как электроноакцепторные заместители - алкенильные, ароматические, фенильные, 3,3,3-трифторпропильные или цианалкильные группы увеличивают скорость полимеризации [43–45]. При этом электроноакцепторные заместители у атома кремния при анионной полимеризации приводят к образованию силоксанолятного аниона с меньшей нуклеофильной активностью, что несколько нивелирует увеличение активности циклов при полимеризации. Кроме того, стерическое влияние объемных радикалов приводит к низкой реакционной способности соответствующих циклосилоксанов [46].

1.1.2.3. Получение монохеликовых ПДМС по АПРЦ

Монофункциональные ПДМС, которые также называют «макромономеры», обычно синтезируются живой анионной полимеризацией гексаметилциклотрисилоксана. Впервые эти эксперименты были проведены в 1960-х годах Bostick [47] и Lee [48], и показали возможность получения монофункциональных полидиметилсилоксанов с контролируемой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением анионной полимеризацией гексаметилциклотрисилоксана (D_3) с использованием солей силанолята лития ($R-Li^+$) или лития в качестве инициаторов в присутствии промоторов, таких как ТГФ или диглим (рисунок 10).

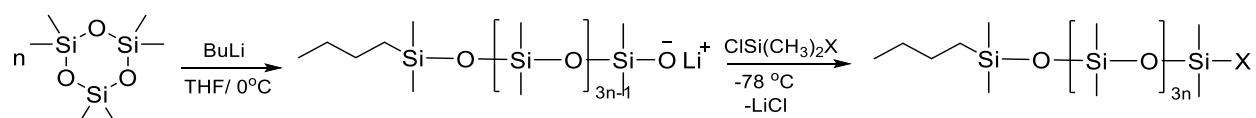


Рисунок 10 - Схема получения полидиметилсилоксановых монохеликов по механизму АПРЦ [48]

Теоретически анионную полимеризацию можно проводить и с использованием D_4 , однако реакция будет иметь тенденцию к уравниванию даже при низких конверсиях. Соответственно, получаемые полимеры имеют относительно широкое молекулярно-массовое

распределение и содержат заметные количества макроциклических олигомеров [48]. Используя циклический тример в качестве исходного материала, можно почти полностью исключить процессы перераспределения силоксана, отличные от желаемой реакции роста цепи с раскрытием цикла. Это происходит главным образом из-за напряженности цикла в мономере D_3 , которая значительно увеличивает его реакционную способность по отношению к анионным инициаторам. Селективность дополнительно повышается за счет использования инициаторов, в которых литий является противоионом. Инициаторы, содержащие противоионы лития, предпочтительнее противоионов других щелочных металлов из-за более низкой каталитической активности лития в реакциях перераспределения силоксана [49]. Монофункциональные олигомеры характеризуются низкой молекулярной массой (500-20000 г*моль⁻¹).

По механизму ПРЦ D_3 в присутствии $BuLi$ были получены гидридсилильные монофункциональные ПДМС [50,51], акрилатные монофункциональные ПДМС [52], аминоксодержащие монофункциональные ПДМС [53].

В работе *Vysochinskaya Y. S.* и коллег [54] были получены винильные монофункциональные ПДМС из D_3 в присутствии $BuLi$ в качестве катализатора и диметилвинилхлорсилана в качестве блокирующего агента. Полученные соединения использовались для получения звездообразных полимеров посредством реакции гидросилилирования с циклическими ядрами с группами Si-H в присутствии катализатора Карстеда.

Kawakami Y. и коллегами [55] по той же методике были получены монофункциональные макромономеры стирольного и метакрилатного типа, являющиеся исходными соединениями для получения графт-полимеров (рисунок 11):

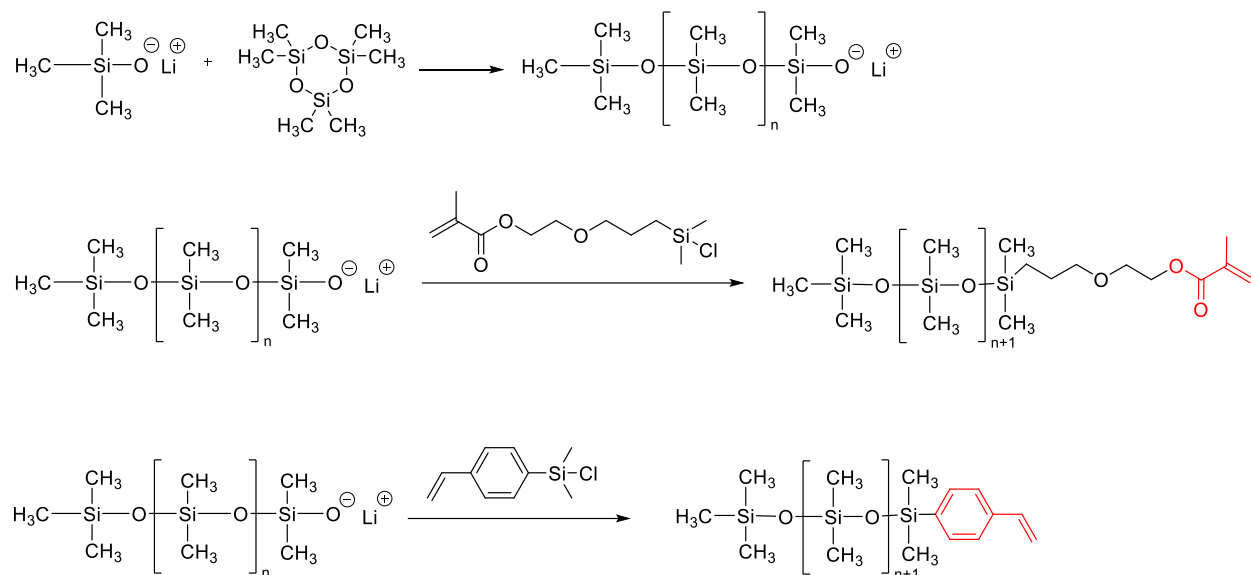


Рисунок 11 - Получение монофункциональных макромономеров стирольного и метакрилатного типа по механизму AROP [55]

Martin Fauquignon и соавторы синтезировали серию диблок-сополимеров ПДМС-*b*-ПЭО различной молярной массы и гидрофильной массовой доли, используя в качестве исходного соединения монофункциональный 3-хлорпропил-ПДМС, синтезированный анионной полимеризацией с раскрытием цикла мономера гексаметилциклотрисилоксана (D₃) в безводном ТГФ при 80°C (рисунок 12). В качестве инициатора использовали бутиллитий, Функционализацию конца цепи получали с использованием хлор-(3-хлорпропил)диметилсилана в качестве обрывающего агента [56]. Последующий перевод хлорпропильной группы в азидпропильную позволил по методу клик-химии получить диблок-сополимеры поли(диметилсилоксан)-блок-поли(этиленоксид) (PDMS-*b*-PEO), которые применимы в развивающейся области гибридных полимерных / липидных везикул. По той же схеме были получены монофункциональные азидные ПДМС в работах [57,58] для последующего получения сополимеров.

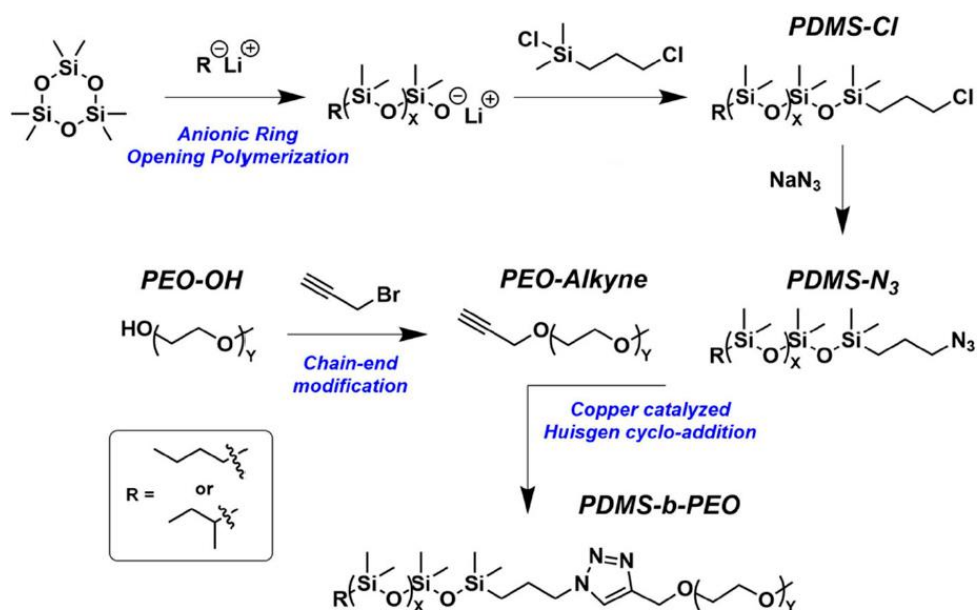


Рисунок 12 - Схема получения ПДМС-b-ПЭО сополимеров [56]

Функциональная концевая группа может быть введена либо органо-сегментом инициатора, либо молекулой хлорсилана. Функционализированная инициация была рассмотрена Casey L. [59]. Ряд гомополимеров поли(диметилсилоксана) в диапазоне молекулярных масс от 2400 до 15000 был синтезирован с использованием 3-[(N-бензил-N-метил)амино]-1-пропилития (рисунок 13). Защитную группу на ПДМС количественно удалили гидрогенолизом с получением вторичного амина (рисунок 14):

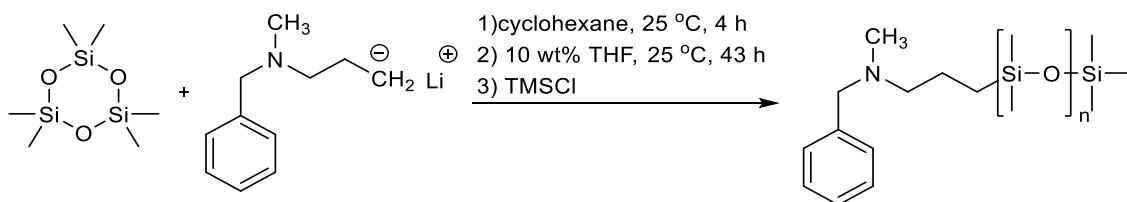


Рисунок 13 - Анионная полимеризация D₃ с использованием 3-[(N-бензил-N-метил)амино]-1-пропилития.

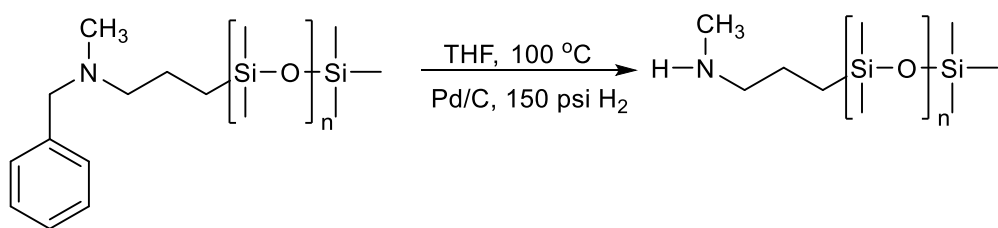


Рисунок 14 - Синтетическая методология для снятия защиты с аминной функциональности на PDMS [56]

Получению монофункциональных ПДМС и их применению посвящен недавний обзор Goff J., Sulaiman S. and Arkles B. [60]. Однако, применение монофункциональных ПДМС в реакциях сополимеризации довольно ограничено. Гораздо более распространено получение дифункциональных концевых (телехелических) силиконовых олигомеров, которые являются исходными соединениями для получения широкого спектра силиконовых сополимеров.

1.1.2.4. Получение функциональных телехеликов по AROP

Для дальнейшего использования органосилоксановых телехеликов важным параметром является природа терминальных функциональных групп. По механизму АПРЦ еще с конца прошлого века получают наиболее важные ПДМС - телехелики – винил-функциональные [61,62] и амин-функциональные [63,64] и др.

Получение новых функциональных ПДМС-телехеликов актуально и в наше время. В работе Li X. и коллег [65] по механизму АПРЦ были получены аминопропил функциональные ПДМС в присутствии катализатора тетраметиламмония гидроксида для последующего получения силиконовых эластомеров с хорошими механическими свойствами, а также высокой эффективностью самовосстановления посредством простой реакции присоединения амина по Михаэлю (рисунок 15). Основной катализатор тетраметиламмония гидроксид (ТМАГ) добавляется в систему для получения

динамически сшитой сетки силиконового эластомера. Испытания на растяжение показывают, что силиконовый эластомер имеет очень хорошие для ненаполненной силиконовой композиции механические свойства с пределом прочности на разрыв и относительным удлинением при разрыве $1,08 \pm 0,06$ МПа и $206,10 \pm 9,55\%$ соответственно. После выдержки при $105\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 часов предел прочности на разрыв «изломанных» образцов может восстановить 91% их первоначальной прочности, а образцы, разрезанные на несколько частей, могут восстановить свою первоначальную форму.

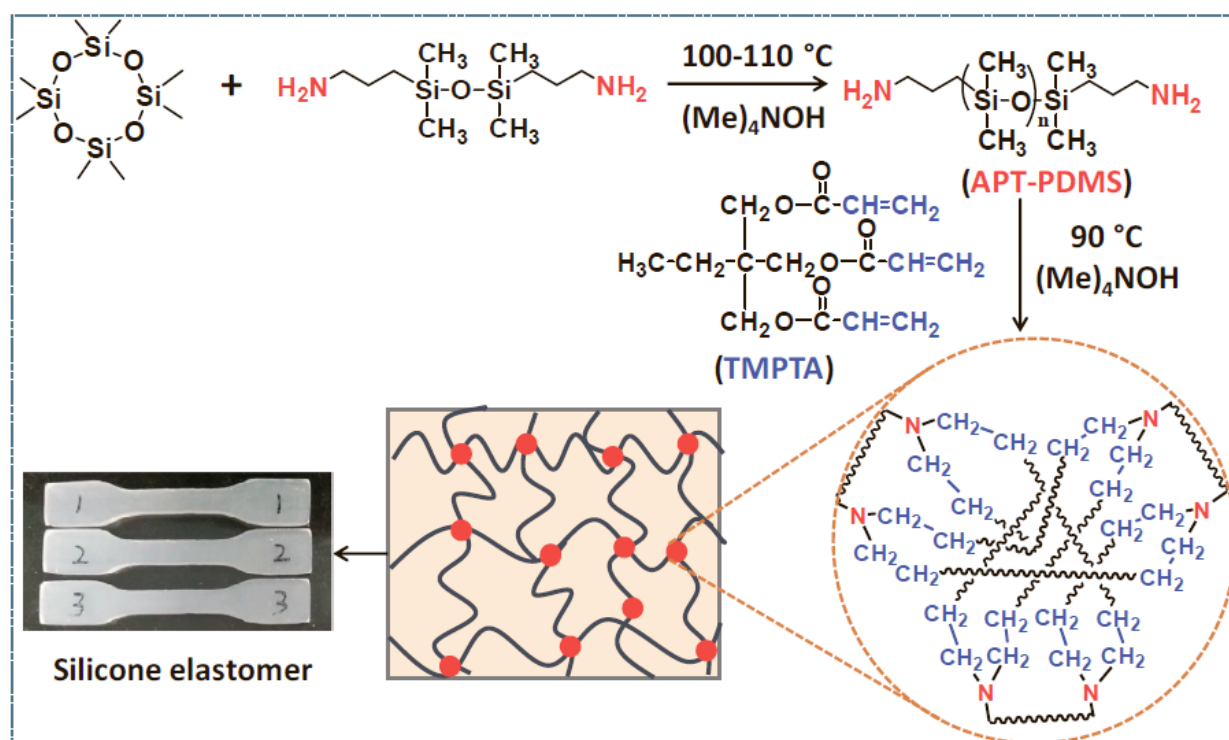


Рисунок 15 - Синтетическая схема и структура полученного эластомера [66]

Также о получении amino функциональных ПДМС по механизму анионной ПРЦ сообщается в работе V. V. Gorodov [67]. Полученные олигомерные аминоксодержащие ПДМС впоследствии обрабатывали итаконовой кислотой в растворе о-ксилола в присутствии безводного сульфата магния в качестве дегидратирующего агента. Таким образом, были синтезированы телехелические олигодиметилсилоксаны с 4-карбокспирролидоновыми фрагментами и изучены их термические и реологические свойства. Было обнаружено, что эти полимеры склонны к образованию мезофаз

сметического типа. Введение карбоксипирролидоновых групп в силоксановую цепь существенно увеличивает вязкость и энергию активации вязкого течения олигодиметилсилоксанов.

Группой Zuo Y. [68] по механизму АПРЦ D₄ в присутствии катализатора тетраметиламмония гидроксида были получены винил функциональные ПДМС-телехелики, а также винил функциональные сополимеры (рисунок 16), которые функционализировали N-ацетил-L-цистеином с помощью тиол-ен химии, образуя впоследствии новые прозрачные, люминесцентные силиконовые эластомеры. Центры люминесценции формировали комплексообразованием ионов лантаноидов в функционализированный полисилоксан.

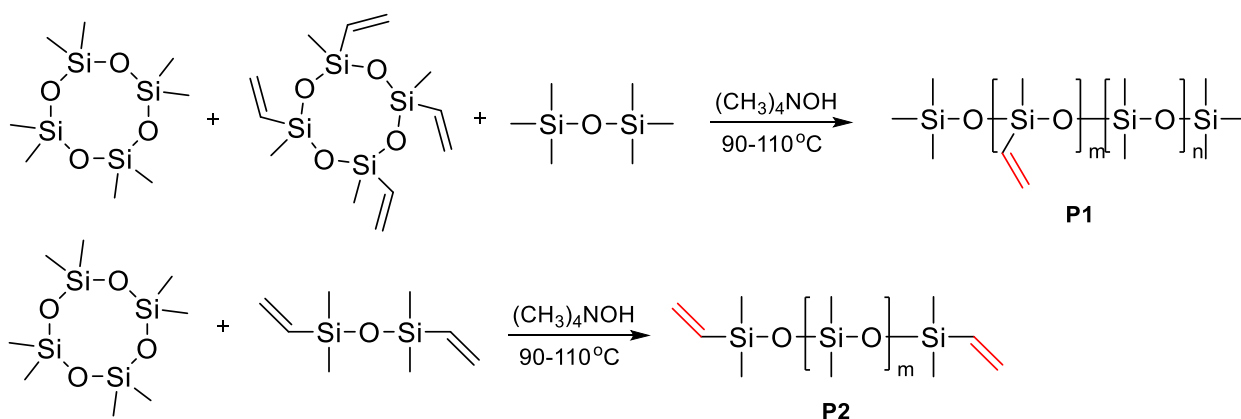


Рисунок 16 - Синтез функциональных полисилоксанов (P1, P2) [68]

Стоит отметить, что в современных исследованиях по механизму ПРЦ удается получать телехелики с новыми функциональными группами. Например, F. V. Drozdov с соавторами сообщили о получении ряда необычных функциональных ПДМС телехеликов по механизму раскрытия силоксанового цикла D₄, используя в качестве стоппера различные функциональные трисилоксаны и TfOH/Purolite/тетраметиламмония силанолят (ТМАС) в качестве катализатора (рисунок 17). Если в мономере присутствовали кислотоустойчивые функциональные группы, в качестве кислотного катализатора использовали TfOH или Purolite и проводили полимеризацию в массе. В противном случае использовали основной катализатор и реакцию

проводили в толуоле. Для полимеризации $\text{PDMS}(\text{St-CH}_2\text{NHBOc})_2$ использовали ряд катализаторов: TfOH, Purolite, силанолят тетраметиламмония (ТМАС) и КОН. В случае кислых катализаторов (TfOH и Purolite) только незначительная часть исходного мономера участвовала в полимеризации даже в течение 48 ч при 60°C . При использовании ТМАС, был получен полимер с высокой степенью превращения и молекулярно-массовым распределением. Таким образом, были получены ПДМС в диапазоне молекулярных масс от 1500 до 30000 (таблица 1). Синтез не только симметричных олигосилоксанов, но и асимметричных гидридосилоксансодержащих аналогов имеет потенциальное применения в качестве предшественников для получения функциональных производных силоксана реакцией гидросилилирования. Таким образом, симметричные или асимметричные телехелические олиго- или полидиметилсилоксаны с разными функциональными группами подходят в качестве блоков АА-типа для дальнейшего синтеза блок-сополимеров [69].

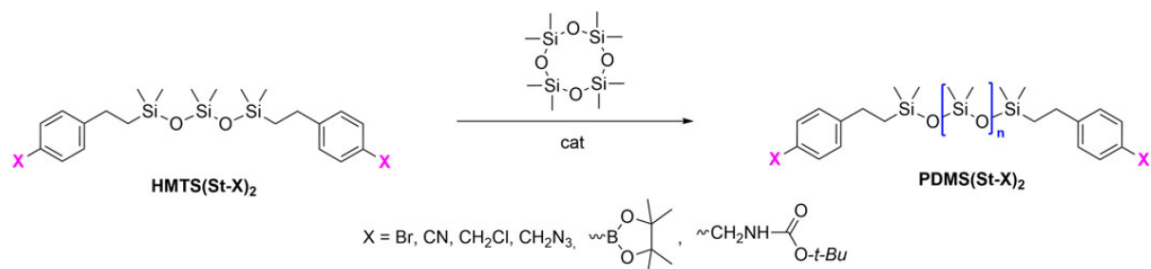


Рисунок 17 - Основная схема полимеризации октаметилциклотетрасилоксана с функциональными трисилоксанами в роли стопперов [69]

Таблица 1 - Молекулярно-массовые характеристики синтезированных бифункциональных ПДМС телехеликов [69]

Полимер	Катализатор	M_n , теор	M_n , ЯМР	M_n	M_w	PDI	Выход, %
PDMS(St-Br) ₂	TfOH	5000	6884	7400	11430	1.54	95
PDMS(St-CH ₂ Cl) ₂	TfOH	900	1551	1930	2650	1.37	91
PDMS(St-BPin) ₂	Purolite	7000	4818	8800	14200	1.61	96
PDMS(St-CH ₂ N ₃) ₂	Purolite	5000	5830	5520	6700	1.21	89
PDMS(St-CN) ₂	Purolite	10000	19520	11690	18950	1.62	91
PDMS(St-CH ₂ NHBoc) ₂	TMAS	10000	17809	16390	27240	1.66	87

Переходя к неравновесным процессам, стоит отметить работу Fei H. F. [70], где была изучена анионная полимеризация с раскрытием цикла 1,3,5-трис(трифторпропилметил)циклотрисилоксана в массе с использованием дифенилсиландиолата дилития в качестве инициатора (I); и N,N-диметилформаид (ДМФА), бис(2-метоксиэтил)эфир (диглим) и 1,2-диметоксиэтан (ДМЭ) в качестве промоторов (P) (рисунок 18). Детальное исследование кинетики полимеризации с различными молярными отношениями промотора к инициатору ($[P] / [I]$), которые были равны 2,0, 4,0 и 6,0, показало, что выход линейных полимеров был самым высоким, когда $[P] / [I] 2,0$ для всех промоторов, среди которых ДМЭ был наиболее эффективным в подавлении побочных реакций. Реакция, инициированная ДМЭ, имела очень

широкое «окно обрыва» с наивысшим выходом линейного полимера и очень узким распределением молярной массы. Поли[метил(3,3,3-трифторпропил)силоксан] (ПМТФПС) с концевыми группами, такими как винил, гидроксил, водород и хлорметил, были получены и охарактеризованы с помощью ^1H ЯМР, ^{29}Si ЯМР и FT-IR. Полимеры, содержащие концевые винильные группы, показали более высокую термостабильность, чем полимеры с концевыми гидроксильными группами в атмосфере азота.

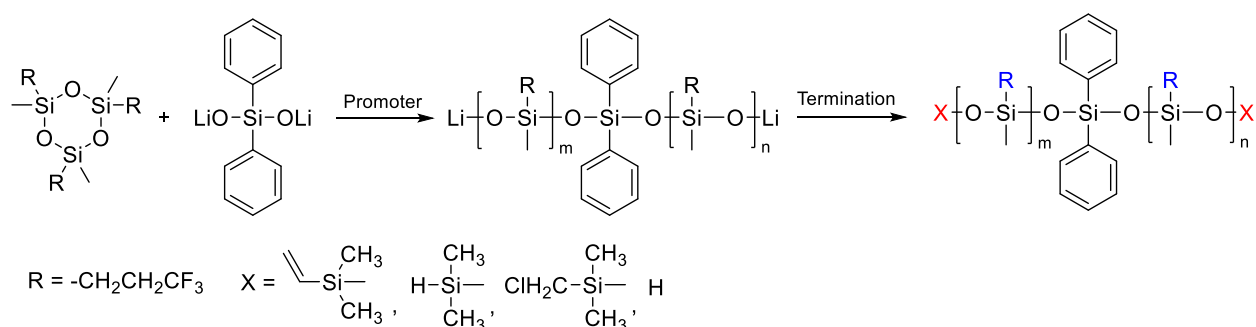


Рисунок 18 - Синтез ПМТФПС с различными концевыми группами [70]

В обзоре Köhler T. [71] подробно рассмотрен процесс получения OH-функциональные ПДМС по механизму ROP. В патенте [72] описан периодический процесс синтеза определенных силиконов с концевыми OH-группами посредством АПРЦ. Для этого смесь циклических силоксанов (в основном D₃, D₄ и D₅) подвергают взаимодействию с водным раствором KOH при 170 °С. Реакционную смесь продувают паром для удаления воздуха и других газов. После выдерживания реакционной смеси в течение некоторого времени при этой температуре и под определенным давлением паров воды добавляют этиленхлоргидрин для нейтрализации KOH, который осаждается в смеси в виде соли. Затем продукт реакции десорбируют и получают PDMS с силанольными концевыми группами. Вязкость полученного полимера, зависящая от молекулярной массы и полидисперсности, регулируется давлением паров воды в сосуде. Чем выше давление водяного пара, тем ниже вязкость получаемого продукта.

В недавнем исследовании группы Sato K. [73] были получены α,ω -телехелических ПДМС с бромометильными группами так же по механизму

ROP из D₃ в присутствии воды и катализатора из ряда гуанидинов с использованием бромметилдиметилхлорсилана в качестве блокирующего агента (рисунок 19). К преимуществам такого подхода можно отнести узкодисперсность полученных соединений, достаточно широкий диапазон молекулярных масс, к недостаткам - довольно трудоемкую схему синтеза. Полученные соединения впоследствии были переведены в азидные ПДМС для последующих реакций азид-алкинового циклоприсоединения, модельные варианты которых также представлены в работе:

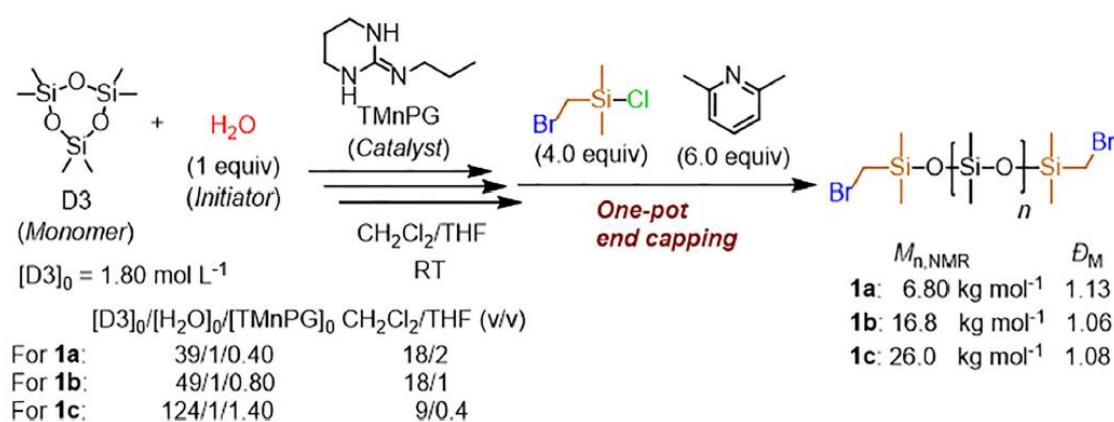


Рисунок 19 - Синтез ПДМС-телехеликов с бромометильными группами (Br-PDMS-Br: 1a/1b/1c) контролируемой ПРЦ D₃, катализируемая (TMnPG) [73]

В другой работе той же группы японских ученых [30] в результате органокаталитической контролируемой/живой полимеризации с раскрытием цикла монофункциональных циклотрисилоксанов с использованием воды или силанолов в качестве инициаторов, гуанидинов в качестве катализаторов и хлорсиланов в качестве блокирующих групп были получены функциональные линейные полисилоксаны, а именно виниловые, 3-хлорпропильные и аллильные (рисунок 20). Метод АПРЦ позволил получить полимеры с контролируемой среднечисленной молярной массой (M_n), узким молярно-массовым распределением, желаемыми концевыми структурами и хорошим распределением функциональных групп боковых цепей. Можно ожидать, что этот удобный новый метод синтеза линейных полисилоксанов с четко определенными функционализированными боковыми цепями позволит

получать кремнийорганические соединения, гибридные материалы с разнообразной полимерной структурой, такие как блок-сополимеры, звездообразные полимеры, гребнеобразные полимеры и материалы с модифицированной поверхностью, что в конечном итоге способствует разработке новых передовых материалов с улучшенными свойствами.

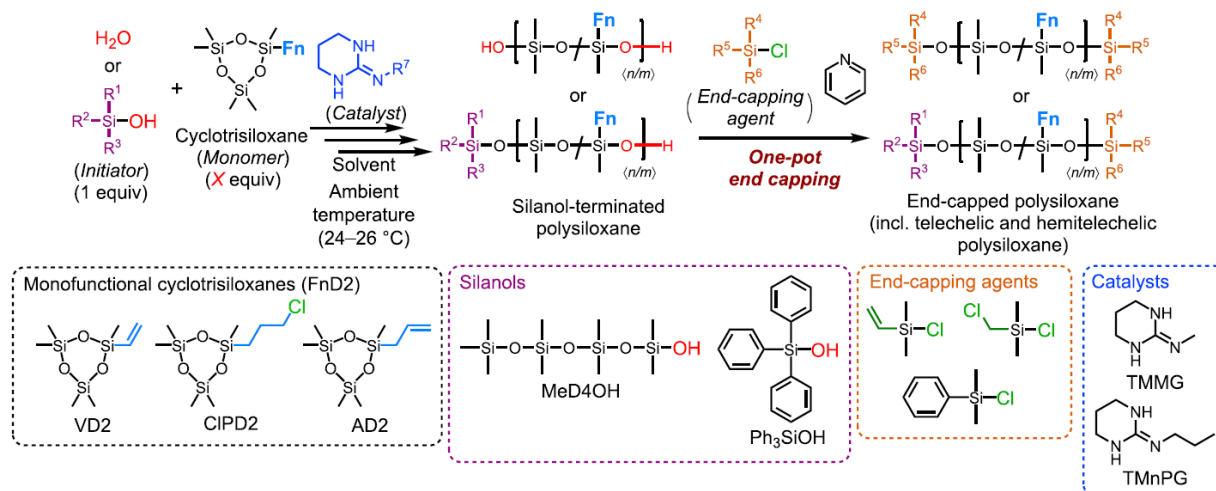


Рисунок 20 - ПРЦ монофункциональных циклотрисилоксанов с использованием воды или силанолов в качестве инициаторов и гуанидинов в качестве катализаторов [30]

Виниловые, 3-хлорпропильные и аллильные группы на боковых цепях могут подвергаться дальнейшему превращению в другие структуры посредством различных реакций, включая гидросилилирование, тиолен, окисление, и нуклеофильное замещение.

Той же группой ученых был осуществлен синтез линейных полисилоксанов, функционализированных дизамещенными и монозамещенными алкинильными группами, также методом контролируемой/живой полимеризации с раскрытием цикла циклотрисилоксанов с использованием воды или силанолов в качестве инициаторов, гуанидинов в качестве катализаторов и алкинил(амино)силанов в качестве концевых блокирующих агентов (рисунок 21) [74]. Два алкинил(амино)силана, (диэтиламино)диметил(фенилэтинил) силан и

(диэтиламино)этинилдиметилсилан были синтезированы алкинилизацией хлор(диэтиламино)диметилсилана. Кроме того, что полученные полисилоксаны с концевыми алкинильными группами подвергались некаталитическим и каталитическим реакциям Хьюисгена с органоазидными соединениями. Полученные полисилоксаны могут быть использованы в других реакциях с участием алкинильных групп, особенно алкинилсилильных групп. Эти новые полисилоксаны предоставят широкие возможности в молекулярном дизайне и для получения полимерных структур и сшитых материалов, гибридных материалов с контролируемой молекулярной или сетевой структурой, что, в свою очередь, должно привести к разработке новых материалов с улучшенными свойствами.

Таким образом, анионная ПРЦ на протяжении многих лет является универсальным методом получения широкого спектра функциональных ПДМС-телехеликов. В настоящее время реакция остается актуальной, и ученым удастся вводить в структуру ПДМС новые типы функциональных групп (например, азидные и ацетиленовые), что, безусловно, расширяет области применения таких соединений.

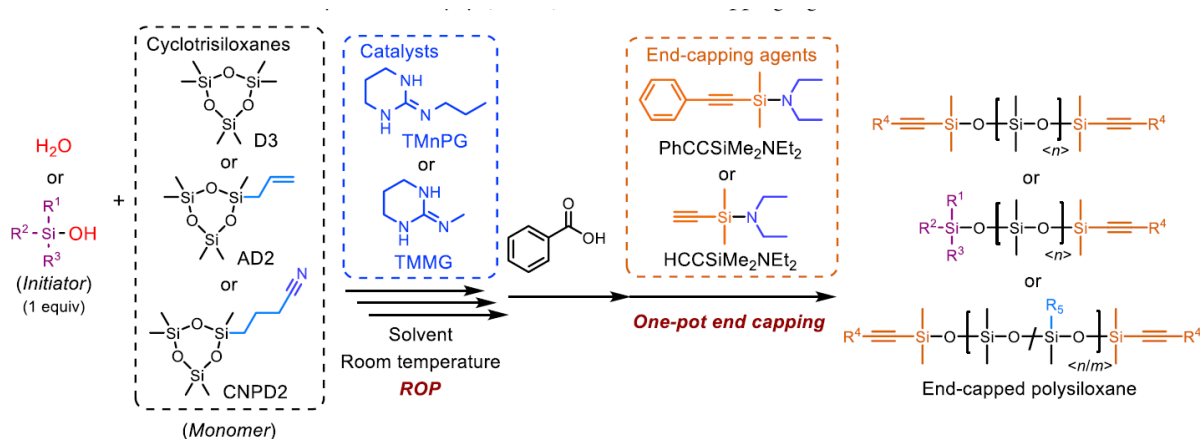


Рисунок 21 - Точный синтез полисилоксанов с концевыми алкинилсилильными группами методом ПРЦ циклотрисилоксанов с использованием воды или силанола в качестве инициатора, гуанидинов в качестве катализаторов и алкинил(амино)силанов в качестве агентов, блокирующих концевые группы [74]

1.1.3. Получение органосилоксановых телехеликов методом катионной полимеризации (КПРЦ)

Катионная ROP также представляет интерес для получения функциональных ПДМС. Преимущество данного процесса в том, что его можно проводить при относительно низкой температуре, катализатор легко дезактивировать, а также процесс можно применять для синтеза полисилоксанов, имеющих чувствительные к основанию заместители, такие как Si-H или Si-(CH₂)₃-SH.

1.1.3.1. Инициаторы КПРЦ

Первый высокомолекулярный силоксановый полимер был получен катионной полимеризацией D₄ с раскрытием цикла в присутствии серной кислоты. Полимеризация в присутствии серной кислоты протекает в несколько стадий. Кислота обычно вводится в количестве 1-3 % (мас.), полимеризация идет от двух до восьми часов при комнатной температуре и приводит к образованию низкомолекулярных полимеров, поэтому по окончании полимеризации в систему добавляют небольшое количество воды для последующего роста молекулярной массы. Однако, механизм полимеризации сложен и до сих пор является предметом дискуссий в литературе из-за того, что наблюдались некоторые необычные кинетические закономерности - отрицательный порядок в концентрации мономера и отрицательная энергия активации [12,75]. Роль воды в процессе полимеризации также является предметом обсуждения, поскольку она может действовать как промотор и ингибитор в КПРЦ [76].

Механизм полимеризации с использованием трифторметансульфокислоты в качестве инициатора изучен более глубоко [77,78]. В целом принято, что Si-O-связь расщепляется сильными протонными кислотами во время иницирования реакции. Таким образом, образуется соответствующий силанол на основе сложного силилового эфира, который начинает рост цепи.

В литературе сообщалось и о других каталитических системах, таких как HClO_4 , ариландалкилсульфоновые кислоты, гетерогенные катализаторы, такие как ионообменные смолы, обработанный кислотой графит и обработанные кислотой глины, а также некоторые кислоты Льюиса, такие как SnCl_4 [2,12,79,80]. Полимеризация в присутствии кислот Льюиса является предметом споров. Также в качестве катализатора предлагаются сильные протонные кислоты, такие как HSnCl_5 , продукт реакции кислоты Льюиса с водой или другими протонными примесями. Однако сообщалось, что некоторые непротонные системы, такие как сесквитрифлат этилбора [81] и пары хлорид сурьмы – хлорангидрид [82], способны инициировать полимеризацию циклотрисилоксана. Однако широкого распространения они не получили в силу либо недостаточно хорошего контроля процесса, либо своей дороговизны.

В литературе упоминаются и другие необычные типы катализаторов. V.M. Djinovic и коллеги синтезировали ряд α , ω -дикарбоксипропилолигодиметилсилоксанов с заданной молекулярной массой из октаметилциклотетрасилоксана и 1,3-бис-(3-карбоксипропил)тетраметилдисилоксана с использованием макропористой катионообменной смолы в качестве кислотного катализатора. При этом ожидаемые молекулярные массы в диапазоне от 600 до 3500 достигались с приемлемой точностью, однако данных, подтверждающих эффективность этого катализатора на более высоких молекулярных массах, авторы не привели [83].

В работе Yactine B. [28] бентонит, обработанный кислотой (продаваемый под торговым наименованием TONSIL1), был выбран в качестве катализатора CROP из-за его способности катализировать полимеризацию циклосилоксанов при относительно низкой температуре (обычно 70°C) и из-за его легкого отделения фильтрацией. Новизна здесь заключается в сравнении обычной ПРЦ D_4 (а иногда и D_4^{H}) с использованием

обычного обрывающего агента с реакциями перераспределения, начинающимися с телехелического ПДМС и D₄, обычно практикуемых в промышленности. Такие методы позволят получить телехелические гомополимеры с концевыми группами Si-H или Si-винил и сополимеры.

Javier Vallejo-Montesinos и коллеги использовали синтетические и природные алюминаты кремния как неорганические кислотные катализаторы полимеризации с раскрытием цикла циклосилоксанов. В частности, алюмосиликат и бентонит применялись в качестве катализаторов при раскрытии D₃ и D₄. Такие катализаторы оказались хорошим выбором для гетерогенной ПРЦ катионной полимеризации циклосилоксанов (рисунок 23). Увеличение кислотных центров за счет кислотной обработки привело к деалюминированию материалов, что сделало возможной полимеризацию циклосилоксанов. Структурное изменение материала, вызванное потерей алюминия, создало необходимые химические условия, способствующие процессу полимеризации. Катализаторы были получены по относительно простой и экономичной методике и легко отделялись от реакционной среды. Однако выходы продукта были крайне низкими [84].

Таблица 2 - Свойства алюмосиликатов и бентонита до и после кислотной обработки [85]

Мономер	Катализатор	Количество катализатора (г)	M_n	M_w (Да)	M_w/M_n
D ₃	Silica-alumina	0.1	36192	50467	1.39
D ₄	Silica-alumina	0.05	12999	38289	2.95
D ₃	Silica-alumina	0.1	1802	3253	1.81
D ₄	Silica-alumina	0.2	47382	62683	1.32
D ₄	Bentonite	0.2	100845	156778	1.55
D ₄	Bentonite	0.4	29808	39198	1.32

В последние годы все более популярным становится биокатализ - использование природных катализаторов, таких как глины, в реакции органического синтеза. Djamel Eddine Kherroub и коллеги разработали и реализовали альтернативный метод синтеза силиконовых полимеров. Этот метод включает применение магнита-Н⁺, алюмосиликатного экокатализатора, разработанного для инициирования реакции полимеризации пентавинилпентаметилциклопентасилоксана (V₅D₅) (рисунок 22). Всего 0,1 г Maghnite-Н⁺ нагревали перед использованием в вакууме при механическом перемешивании в течение 30 минут. Полимеризация проводилась в массе. Высушенное количество Maghnite-Н⁺ добавляли в колбу, содержащую 5 г V₅D₅, колбу погружали в масляную баню и доводили до температуры 60 °С с обратным холодильником при перемешивании. Через 6 ч реакцию останавливали путем дезактивации Maghnite-Н⁺ добавлением холодной воды к реакционной смеси. Однако наличие дополнительных стадий делает процесс

более сложным и менее предпочтительным по сравнению с использованием стандартных катализаторов [86].

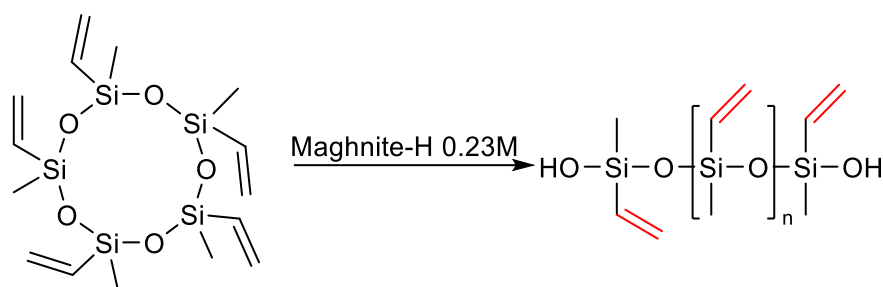


Рисунок 22 - Полимеризация of V_5D_5 в присутствии Maghnite- H^+ [86]

1.1.3.2. Получение силоксановых телехеликов по КПРЦ

По механизму КПРЦ получают функциональные ПДМС-телехелики, широко применяемые в промышленности – гидридные [87,88], меркаптопропильные [89], винильные [90], а также гидроксibuтильные [91], карбоксильные [92], гидроксильные [93].

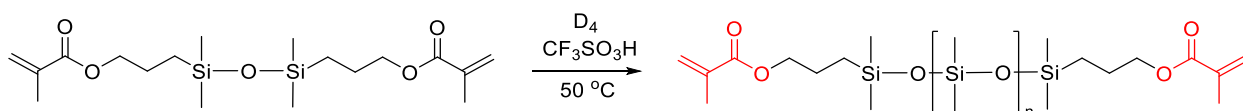
В наши дни ПДМС-телехелики со «стандартными» функциональными группами получают с целью их дальнейшей модификации. Так, Gorodov V. получил серию гидридсодержащих полимеров и сополимеров путем катионной полимеризации октаметилциклотетрасилоксана с 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан или полиметилгидросилоксан и гексаметилдисилоксан. Процесс проводили при различных соотношениях реагентов в присутствии смолы сульфоновой кислоты в течение 8–10 ч при 70 ° С. Впоследствии были синтезированы сополимеры силоксана, содержащие фрагменты ундеценовой кислоты и ее сложных эфиров путем присоединения триметилсилильной группы или трет-бутилундеценоата к кремний-гидридным группам полидиметилметилгидросилоксанов путем гидросилилирования [94]. Кроме того, в обзоре Gorodov V. V. [95] рассмотрено получение гидрид содержащих ПДМС и их последующая функционализация для получения карбоксил содержащих ПДМС.

По тому же принципу с тем же катализатором были получены полидиметилсилоксаны с боковыми функциональными гидросиланами в

работе Drozdov F. V. [96]. На основе полидиметилсилоксанов с концевыми диметилгидросилильными или распределенными метилгидросилильными группами в полимерной цепи и метиловых эфиров бороновой или фенилбороновой кислоты реакцией Пирса-Рубинштайна были получены сшитые полиборосилоксаны (ПБС). В зависимости от количества и расположения метилгидросилильных групп в исходном ПДМС, а также от функциональности боронового компонента были получены ПБС с различной структурой макромолекул и плотностью сшивания.

В работе сербских ученых катионообменная смола на основе макропористого сульфированного сшитого полистирола была использована в качестве гетерогенного катализатора для синтеза ПДМС-телехеликов с триметил-, гидридо-, винил- и карбоксипропильными концевыми группами [97]. Во всех случаях были получены полимеры с низкой молекулярной массой (2500), чтобы в последствии их можно было использовать для синтеза блок-сополимеров. Синтезы выполняли, начиная с D_4 , в то время как дисилоксановые сореагенты для включения функциональной группы представляли собой гексаметилдисилоксан (ГМДС), 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (ТМДС), 1,3-дивинилтетраметилдисилоксан (ДВТМДС), 1,3-бис(3-карбоксипропил)тетраметилдисилоксан (КПТМДС).

Benjamin T. Cheesmana и коллеги получили акрилатные ПДМС-телехелики по механизму ROP в присутствии катализатора трифторметансульфокислоты. В качестве блокирующего агента использовали 1,3-бис(метакрил)тетраметилдисилоксан, полученный гидросилилированием аллилметакрилата (рисунок 23) [98]. Макромономеры ПДМС с концевыми метакрилатами, синтезированные в этом исследовании, были успешно использованы для формирования пленок с помощью УФ-индуцированного сшивания, и исследования свойств сшитых пленок являются темой будущих публикаций.

Рисунок 23 - Синтез α, ω -бис(метакрил)ПДМС [98]

В работе Drozdov F. V. [99] рассмотрено получение лимонен функциональных ПДМС по механизму катионной ROP из D_4 и дифункциональные силоксановые производные в присутствии катализатора Purolite ST-175 (рисунок 24). В данной работе серия форполимеров на основе дифункциональных силоксановых производных лимонена и дитиолов с различной длиной метиленового спейсера была получена фотоиницированной реакцией полиприсоединения тиола. Было показано, что увеличение как силоксановой, так и метиленовой составляющих в исходных мономере приводит к продуктам с более высокой молекулярной массой.

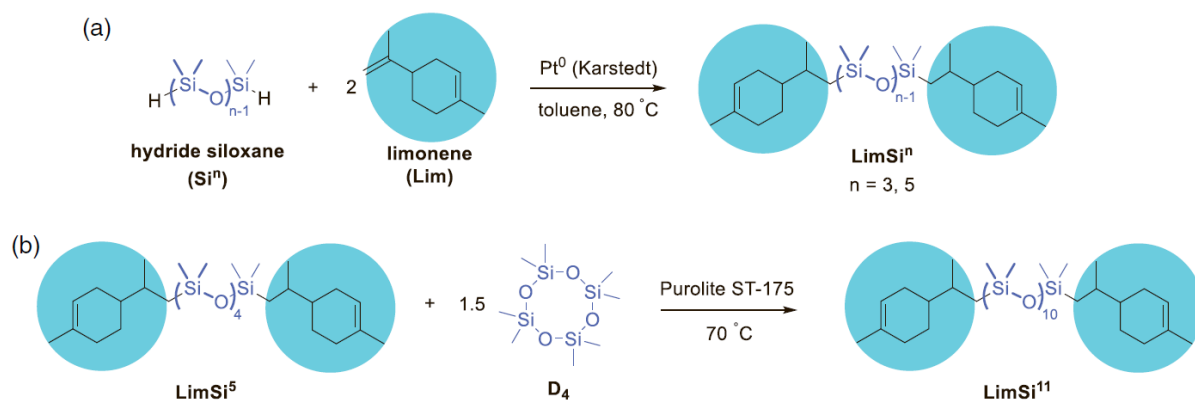


Рисунок 24 - Синтез бифункциональных силоксановых производных

лимонена: (а) гидросилилированием соответствующего ПДМС с функциональными группами Si-H; (б) полимеризацией с раскрытием цикла октаметилциклотетрасилоксана в присутствии более короткого бифункционального силоксанового производного лимонена [99]

Группа Zhang C. [100] сообщают о получении гидроксил функциональных ПДМС из D_4 с водой в присутствии solid super acid (рисунок 25). В работе был описан эффективный метод улучшения теплоизоляции и стабильности полисилоксановой пены (ПСП) путем регулирования длины цепи полидиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами (ОН-

ПДМС). Серию ПСП получали посредством процессов вспенивания и сшивания с различной плотностью сшивания.

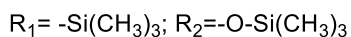
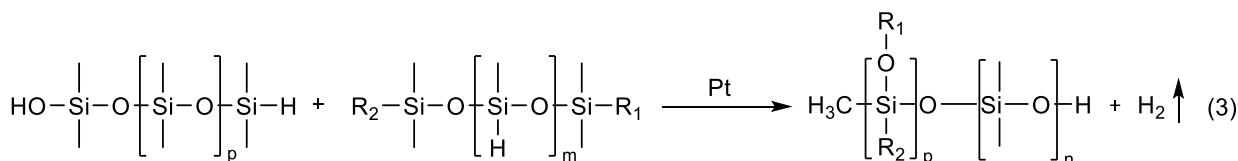
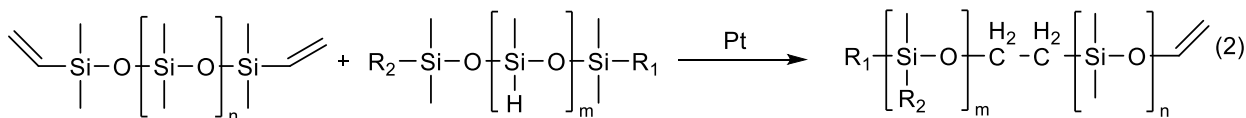
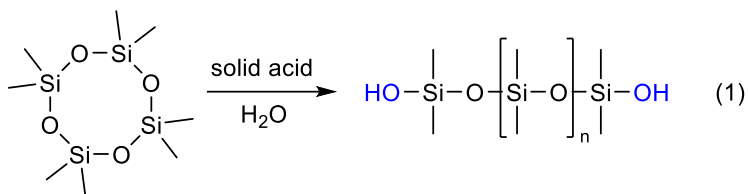


Рисунок 25 - Получение полидиметилсилоксанов с концевыми гидроксильными группами (ОН-ПДМС) и полисилоксановой пены (ПСП)

[100]

1.1.4. Реакции каталитической перегруппировки для получения ПДМС сополимеров

ПДМС с распределенными по цепи функциональными фрагментами играют важную роль в химии силиконов. Эти функциональности не только способны обеспечивать новые свойства материалам, но и необходимы для дальнейших превращений и получения новых полимеров с заданной структурой и требуемым набором характеристик.

Среди множества химических процессов, использующихся в химии силиконов, есть один, универсальный процесс, обеспечивающий то многообразие силиконов, которое придает им уникальную адаптивность к самым противоречивым требованиям потребителей. Этот процесс называется equilibration - уравнивание, или как его часто называют в русскоязычной литературе – каталитическая перегруппировка. С ее помощью можно получать

однородные по молекулярной массе и строению телехелики, а можно из сложной смеси продуктов согидролиза сложных композиций хлорсиланов, заметно отличающихся по своей реакционной способности, получить статистические сополимеры, состав которых отвечает соотношению исходных реагентов.

Кроме того, стоит отметить, что заместители при атоме кремния сильно влияют на скорость полимеризации циклосилоксанов; в результате сложно получить сополимеры полимеризацией смеси циклосилоксанов с различными группами у атома кремния. Эту проблему можно решить, используя смешанные диметилциклотетрасилоксаны, синтез которых рассмотрен в работе Talalaeva E. V. [101].

Реакции каталитической перегруппировки проводятся как по анионному, так и по катионному механизму с аналогичными ROP катализаторами.

В первую очередь, необходимо отметить получение функциональных гомополимеров по реакции каталитической перегруппировки. Так Temnikov M. N. и коллеги [90] по механизму катионной каталитической перегруппировки получали винил функциональные гомополимеры из 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетравинилциклотетрасилоксан в присутствии катализатора сульфокатионита (рисунок 26). Полученные ПДМС функционализировали по механизму тиол-ен для последующего получения аэрогелей in scCO₂.

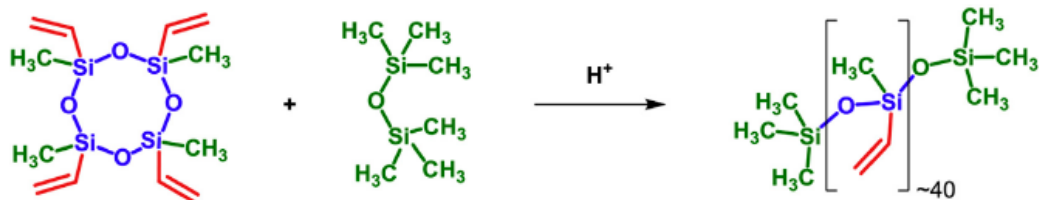


Рисунок 26 - Синтез винилсодержащего прекурсора [90]

В исследовании Сао J. [102] по механизму каталитической перегруппировки гидролизата (меркаптопропил)метилдиметоксисилана в

присутствии acid clay был получен меркаптопропил функциональный ПДМС (рисунок 27). Посредством тиол-ен реакции полученного ПДМС с 2,5,8,11,14,17,20,23-октаоксагексакос-25-еном был синтезирован водорастворимый гребнеобразный полисилоксан с различным соотношением полиэфирных и меркаптопропильных групп в качестве боковых цепей.

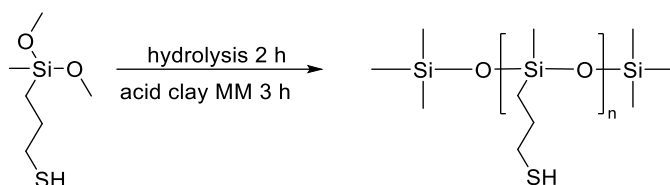


Рисунок 27 - Схема получения ПММС [102]

В исследовании Mukbaniani O. [103] сообщается о получении эпоксид-функциональных гомополимеров из D₄ с функциональными эпоксидными группами в присутствии анионного инициатора KOH в сухом толуоле (рисунок 28). Далее была проведена реакция соединений, содержащих эпоксидные группы, с первичными и вторичными аминами, и были получены соответствующие соединения, содержащие аминогидроксильные группы. Аналогично получен линейный метилсилоксановый олигомер с регулярным расположением пропилацетоацетатных групп в боковой цепи [104]. В данной работе вызывает опасения возможность раскрытия эпоксидных групп, однако авторы подтверждают состав и структуру полученных соединений по данным элементного анализа, FTIR и данных спектров ЯМР ¹H, ¹³C и ²⁹Si. Кроме того, были исследованы некоторые свойства линейных эпоксидов. По приведенным данным процентное содержание эпоксидных групп в полученных олигомерах близки с расчетным.

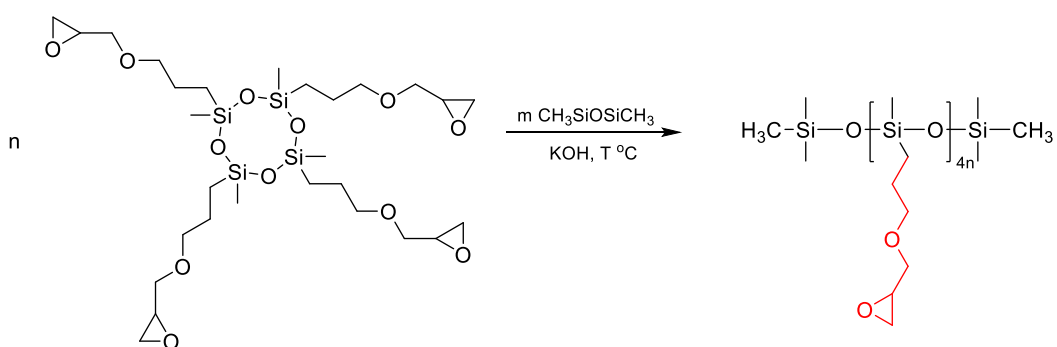


Рисунок 28 - Олигомеризация с раскрытием цикла D_4^R в присутствии гидроксида калия [103]

Большое количество исследований посвящено и получению сополимеров по механизму каталитической перегруппировки. В работе Sheima Y. [105] рассмотрено получение винильных функциональных ПДМС по механизму анионной каталитической перегруппировки. Затем винильные группы были преобразованы в полярные группы различной природы с помощью эффективной одностадийной постполимеризационной модификации тиол-енового присоединения (рисунок 29). Полученный набор материалов использовали для установления взаимосвязей между структурой и свойствами, дизайна боковых групп, а также тепловых и диэлектрических свойств. Полимеры с высокой диэлектрической проницаемостью перспективны для создания преобразователей и накопителей энергии следующего поколения с повышенной плотностью энергии.

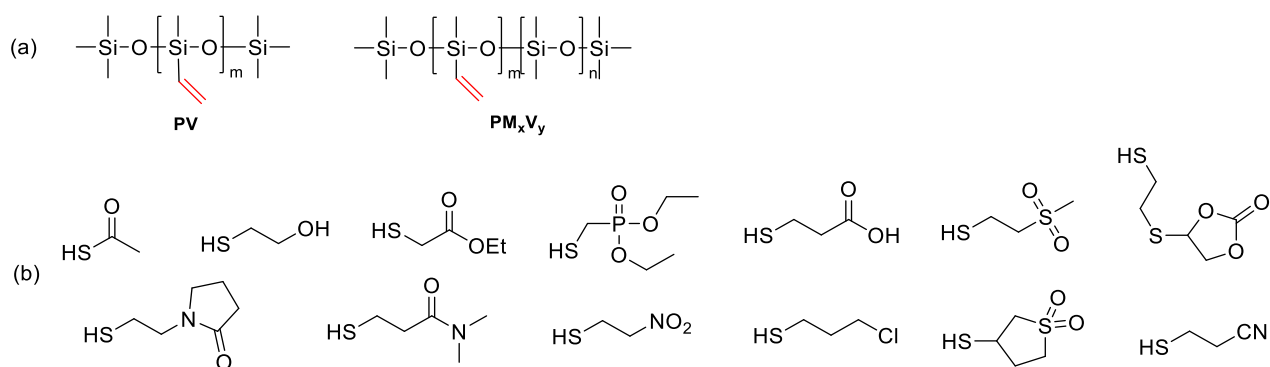


Рисунок 29 – Химические структуры: (а) исходных полисилоксанов PV и PM_xV_y ; (б) выбранных для их функционализации полярных тиолов [105]

Кроме привычных функциональностей ПДМС, рассматриваемых повсеместно, нельзя оставить без внимания и введение новых функциональных группировок. Sergey A. Milenin et al. использовали механизм анионной ПРЦ для синтеза сополимеров на основе ПДМС и аминофосфонатов из D_4 , предварительно полученного циклического силоксана с аминсфосфонатными функциями и гексаметилдисилоксана в соотношении 6:0,25: 1 в присутствии 0,05 мас. % кристаллического КОН проводили при 100 °С (рисунок 30) [106]. Таким образом, синтезированный циклосилоксан с фосфорсодержащими заместителями при атомах кремния и продукт его сополимеризации с октаметилтетрасилоксаном являются перспективными модификаторами рецептур на основе полидиметилсилоксанов. Такие добавки влияют на реологию, подавляют кристаллизацию и способствуют образованию шитой структуры при термоокислительной деструкции полидиметилсилоксанов.

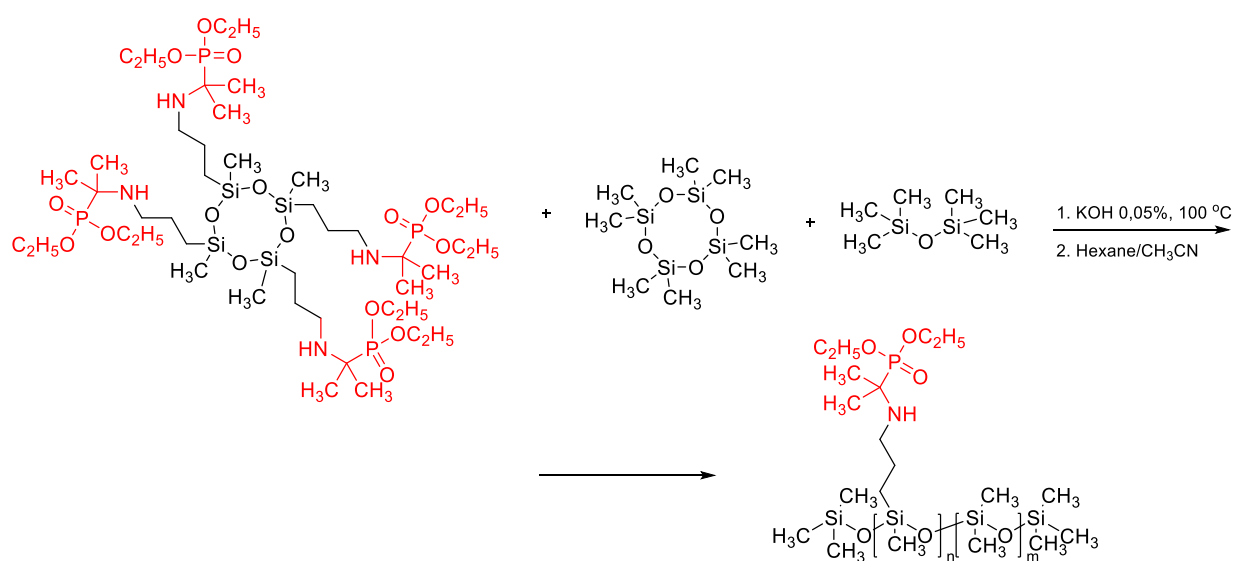


Рисунок 30 - Сополимеризация of D_4 с циклосилоксаном с фосфорсодержащими заместителями [106]

В работе Perju E. [107] представлен синтез трех новых мономеров тетрациклосилоксана, модифицированных либо нитроанилином (NA), либо группой Disperse Red 1 (DR1), и их реакция полимеризации с раскрытием цикла в присутствии гидроксида тетраметиламмония (рисунок 31). Из-за

высокой диэлектрической проницаемости и довольно низкой T_g полимеры, модифицированные НА, привлекательны в качестве активных диэлектрических материалов в исполнительных элементах, конденсаторах и эластичной электронике.

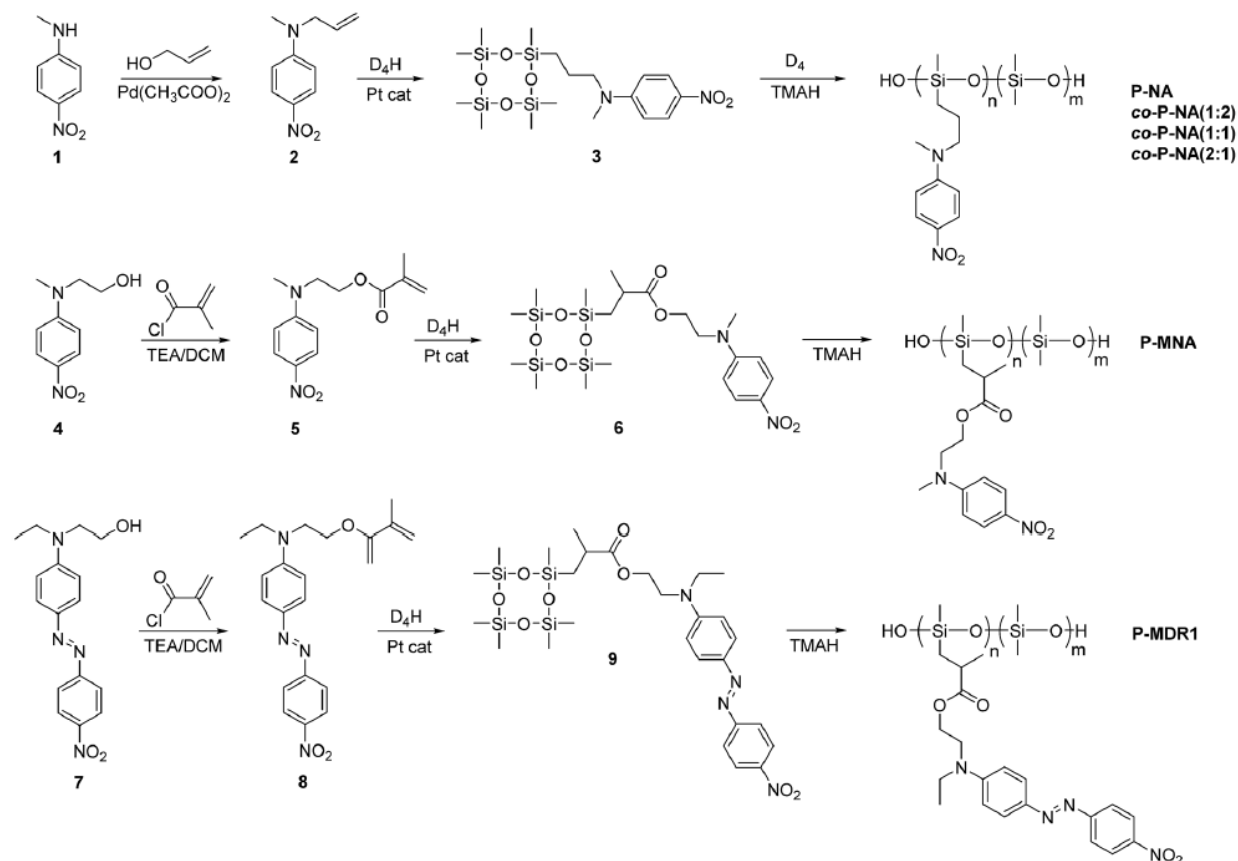


Рисунок 31 - Синтез циклосилоксанов, содержащих нитроанилин и группу Disperse Red 1, и их полимеризация с раскрытием цикла [107]

Kim E. E. и коллегами [108] были получены гидридсодержащие сополимеры из D_4 и D_4^H в присутствии катализатора Amberlyst 15 (рисунок 32). Полученные сополимеры использовали для получения. Полисилоксаны с распределенными дибензоилметановыми группами, на основе которых успешно получен ряд новых сшитых полимеров путем взаимодействия полилигандного ПДМС с привитыми фрагментами β -дикетоната и ацетатом никеля (II).

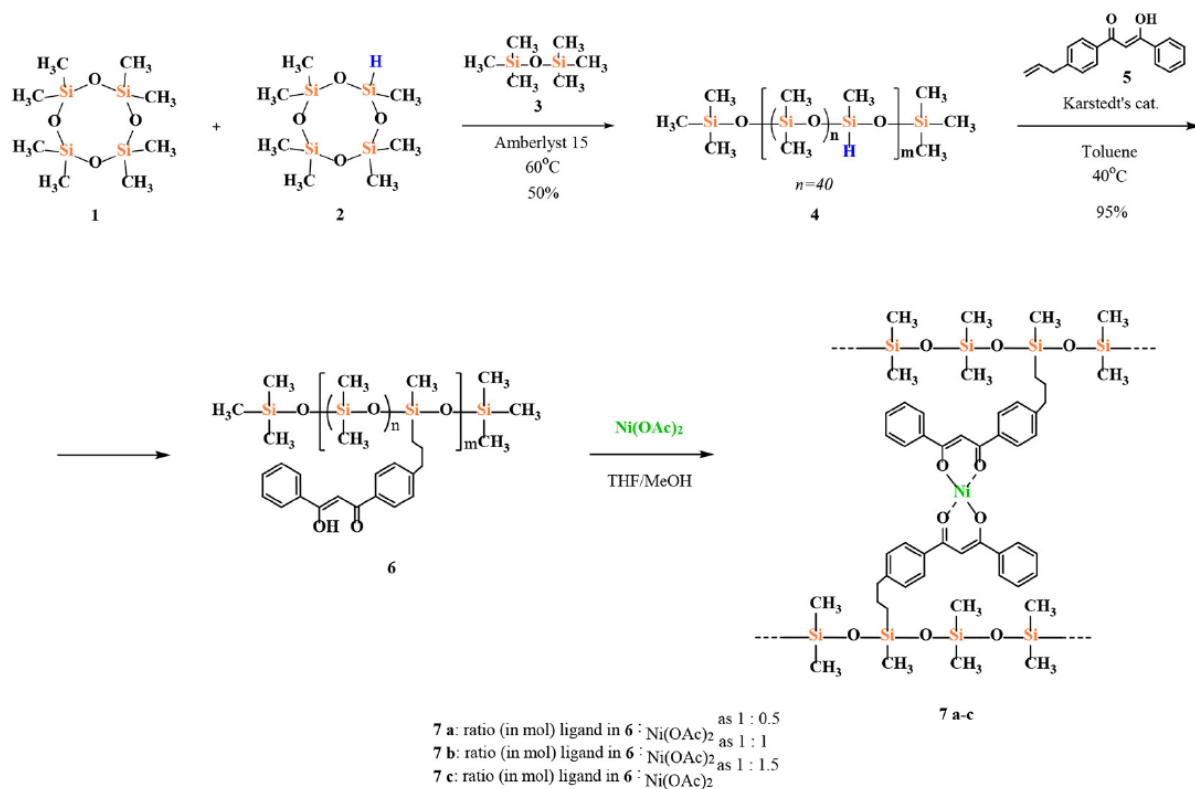


Рисунок 32 - Получение шитых полимеров на основе полисилоксана и прекурсоров β-дикетонатов металлов [108]

В работе Morariu S. [109] были получены поли(диметилсилоксан-со-дифенилсилоксан) путем анионной сополимеризации с раскрытием циклов D₄ и Rh₄ с использованием тетраметиламмоний гидроксида в качестве катализатора и основания Льюиса ДМФА в качестве промотора. Для раскрытия октафенилтетрасилоксанового цикла рекомендуются основные катализаторы. Переходный катализатор ТМАГ был выбран в этой работе, потому что его можно легко удалить в конце реакции путем термического разложения с образованием летучих соединений (триметиламина и метанола). ДМФА был добавлен для увеличения скорости реакции за счет комплексообразования противоиона и препятствования образованию ионной пары. К сожалению, в работе не уделяется достаточного внимания подтверждению структуры полученного сополимера.

Нельзя оставить в стороне ряд работы, где по механизму каталитической перегруппировки получают ПДМС-сополимеры с несколькими типами функциональностей. Среди таких работ обращает на себя внимание работа

Vodkhe R. V. [110], где был получен полидиметилвинилсилоксан с 3-аминопропильными концевыми группами в присутствии катализатора гидроксид бензилтриметиламмония (рисунок 33). D_4^{Vi} является более реакционноспособным по отношению к основанию, чем D_4 , и, следовательно, для изучения воспроизводимости реакции для заданной молекулярной массы было изучено уравнивание полидиметилвинилсилоксана с 3-аминопропильными концевыми группами с использованием концевых блокаторов с различной длиной цепи. Для этого с использованием каждого концевого блокатора была синтезирована серия из шести различных полимеров с 3-аминопропильными концевыми группами, имеющих целевую среднечисловую молекулярную массу (M_n) 5000, 10000, 15000, 20000, 30000 и 40000 г/моль. Мольное отношение D_4 к D_4^{Vi} поддерживали постоянным 1:1. Ряд полимеров ПДМС с концевыми аминопропильными группами, имеющих ортогональные группы карбоновых кислот, был успешно включен в систему полиуретанового покрытия. Дальнейшая точная настройка состава силоксанового полимера с кислотными функциональными группами и количества силоксана, включенного в полиуретановое покрытие, может привести к улучшенным характеристикам композиционного покрытия.

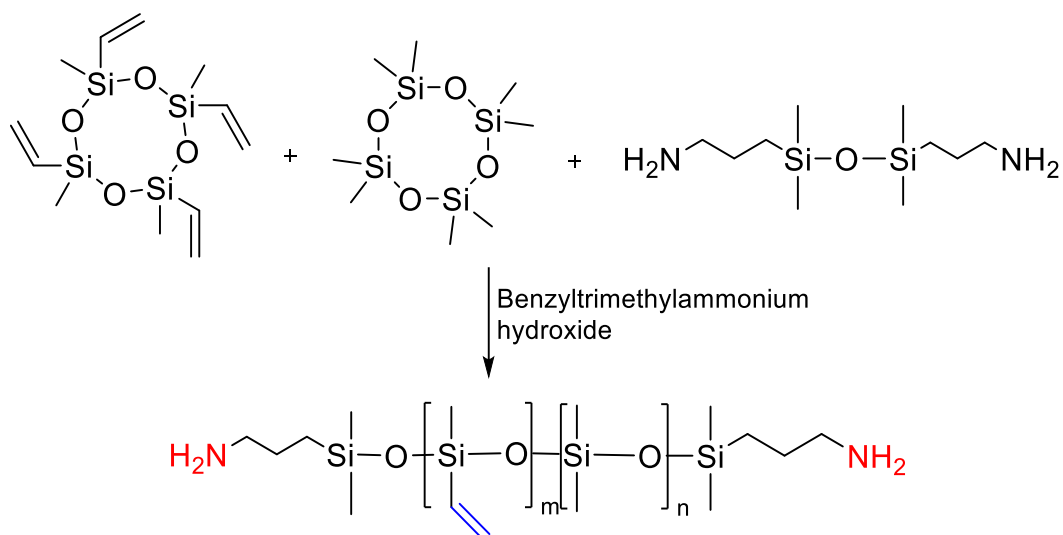


Рисунок 33 - Синтез силоксановых полимеров, имеющих концевые аминогруппы [110]

Целый ряд работ посвящен синтезу сополимеров с фенильными и винильными заместителями. Одна из них - исследование Sheima Y [105], в котором гомополимеры поли(метилвинилсилоксана) (PV) и сополимеры поли(диметил-со-метилвинил) силоксанов (PM_xV_y) с отношениями $x/y = 2:8, 4:6, 6:4$ и $8:2$ были получены анионной полимеризацией с раскрытием цикла соответствующих мономеров D_4 и D_4^{Vi} в присутствии гексаметилдисилоксана в качестве блокирующего концевой агента. Затем винильные группы были преобразованы в полярные группы различной природы с помощью эффективной одностадийной модификации постполимеризации по механизму тиол-ен присоединения. В данной работе стоит отметить, что авторы делают сложную равновесную систему на основе простых методов, при этом сохраняя уровень контроля.

В работе Guo M. [111] исследована сополимеризация с раскрытием цикла бензилсульфонил макрогетероциклоксана (МГЦС) и пяти различных циклосилоксанов (рисунок 34). Здесь был разработан общий подход к синтезу бензилсульфонилсодержащих силиконовых сополимеров с различными заместителями, включая метил, винил, этил и фенил. Ряд сополимеров с переменным включением (от 6% до 82%) МГЦС был получен путем изменения соотношения подаваемого сомономера и использования КОН в качестве катализатора в смеси диметилформамида и толуола в качестве растворителей. Полученные сополимеры проявляют различные зависящие от состава свойства и уникальную вязкоупругость. Примечательно, что поверхностные и флуоресцентные характеристики, а также температуры стеклования сополимеров могут быть адаптированы путем изменения количества макрогетероциклоксана (BSM). В отличие от типичных сульфосодержащих полимеров, таких как поли(олефинсульфоны), полученные сополимеры проявляли превосходную термическую и гидролитическую стабильность. Универсальная стратегия, разработанная в настоящем исследовании, обеспечивает платформу для разработки

инновационных силиконовых сополимеров с регулируемой структурой и характеристиками.

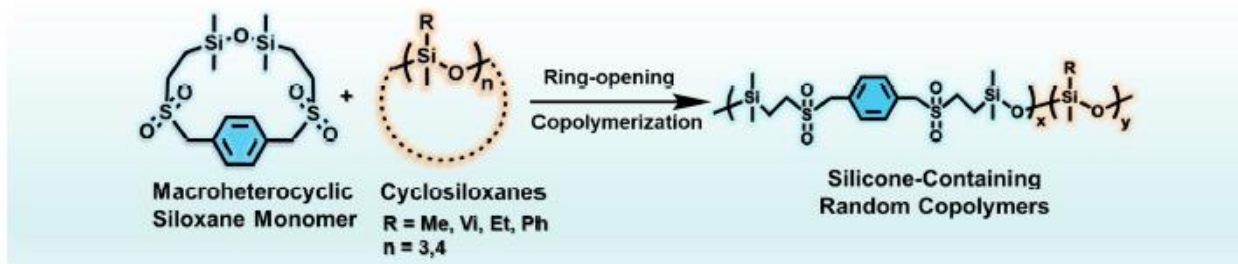


Рисунок 34 - Сополимеризация с раскрытием цикла макрогетероциклоксилана и циклоксилана [111]

В работе Fei Н. Ф. [112] трифторпропилметилсилоксан–фенилметилсилоксановые градиентные сополисилоксаны были получены сополимеризацией 1,3,5-трис(трифторпропилметил) циклотрисилоксана (D_3^F) и фенилметилциклотрисилоксана (рисунок 35). Анализ соотношений реактивностей показал, что реакционная способность DF_3 по отношению к анионной ROP выше, чем у D_3^{Ph} ; однако D_3^F проявлял более низкую реакционную способность по сравнению с D_3^{Ph} во время катионной ROP. Градиентные сополимеры типа АВ и ВАВ были получены из-за разницы в реакционной способности мономеров. Микроструктуру сополимеров охарактеризовали методами спектроскопии ЯМР ^{29}Si , гельпроникающей хроматографии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

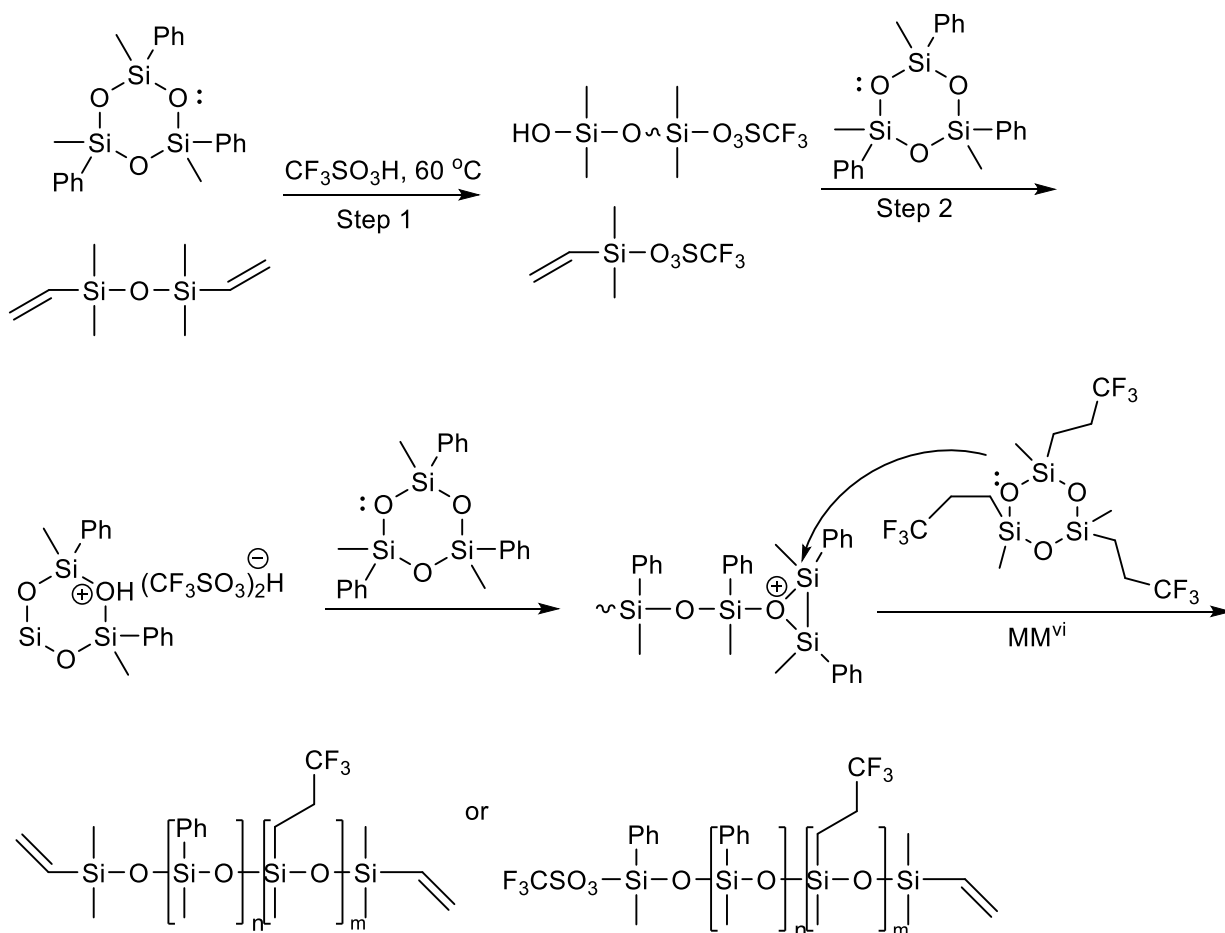


Рисунок 35 - Возможный механизм сополимеризации DF_3 и DPh_3 , инициируемый CF_3SO_3H [112]

В работе [113] синтез поли(диметил-со-метилгидроген-кодифенил)силоксана с концевыми триметилсилильными группами (ТМС-ПДГС). ТМС-ПДГС был синтезирован катионной полимеризацией с раскрытием цикла циклических силоксанов, D_4 и D_4^H в присутствии ДПДМС с использованием H_2SO_4 в качестве катализатора. (рисунок 36). Структура полученных сополимеров подтверждалась данными 1H , ^{29}Si ЯМР. Полученное соединение в дальнейшем использовали как сшивающий агент.

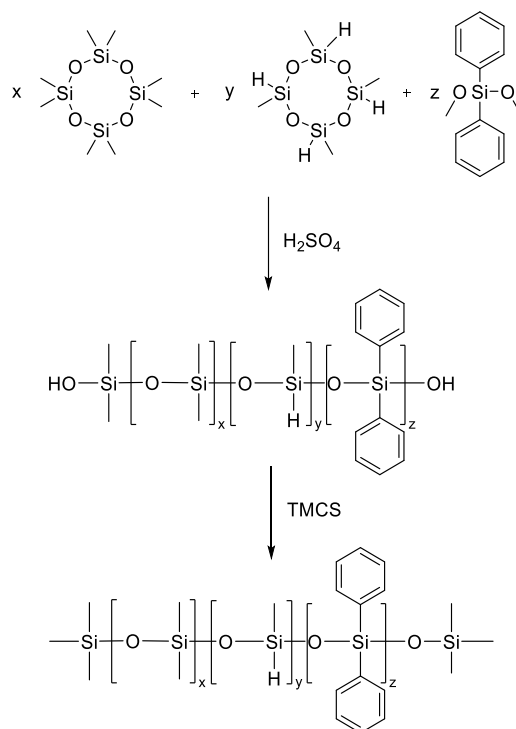


Рисунок 36 - Синтез V-PDMPS [113]

В работе Isaacsman M. J. и коллег [114] синтез бифункциональных полисилоксанов с тозилатными функциональными группами осуществлен путем катионной полимеризации D_4 в присутствии серной кислоты. Аналогично были получены сополимеры с иодидными функциональными концевыми группам с использованием в качестве мономера D_4 и D_4^H (рисунок 37). Полученные соединения путем преобразования йодидных или тозилатных концевых групп в азиды были превращены в интерактивных партнеров для функционализированных алкинами поли(оксазолин)А-блоков.

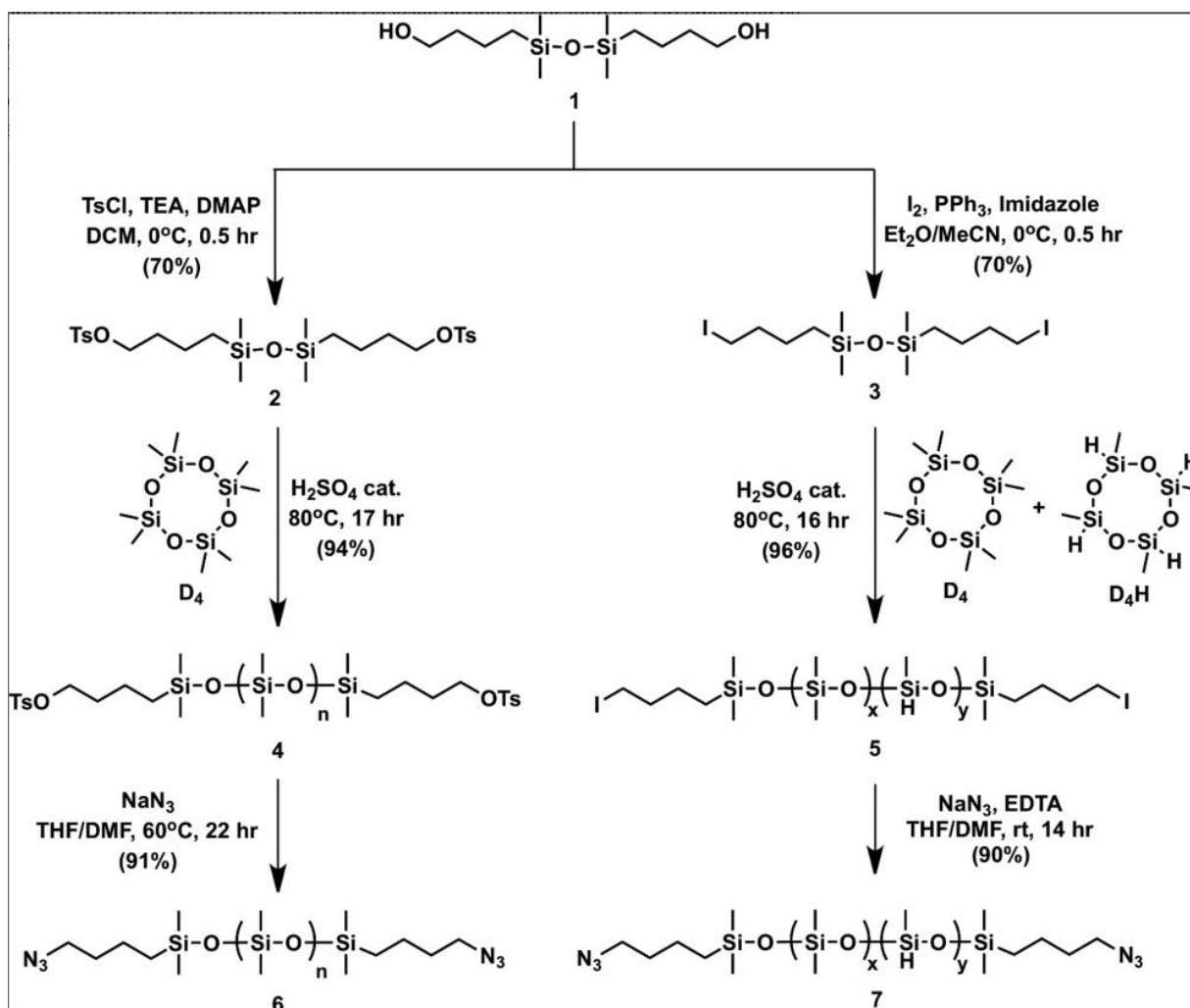


Рисунок 37 - Синтез бис-азидполи(силоксановых) В-блоков и катионная полимеризация циклических силоксановых мономеров с раскрытием цикла с использованием метода концевых блокаторов [114]

Важно отметить, что реакции ROP и каталитической перегруппировки позволяют не только получать ПДМС с широко известными функциональностями уже на протяжении многих десятилетий, но и открывают возможности для введения новых функций, актуальных в наше время. Так, в работе группы Milenin S. A. впервые продемонстрировано все многообразие вариантов синтеза полидиметилсилоксанов (ПДМС) с азидпропильными функциональными группами у атома кремния классической полимеризацией с раскрытием цикла (ПРЦ) и каталитической перегруппировкой силоксанов в присутствии сильной кислоты ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) (рисунок 38) [115]. Предлагаемый метод был использован для получения не только ПДМС, содержащих

азидопропильные функциональные группы на обоих концах полимерной цепи (телехелические), но и ПДМС с нерегулярной структурой, содержащих различные доли (5–50%) азидопропильных функциональных групп в основной полимерной цепи. Немаловажно, что предложенный метод также оказался эффективным для синтеза ПДМС, содержащих одновременно азидопропильные и гидридосилильные функциональные группы. В результате были получены ПДМС с различным взаимным расположением двух типов функциональных групп в цепи ПДМС. Использованный метод каталитической перегруппировки низкомолекулярных силоксанов позволил получить ПДМС с азидопропил-функциональными группами в широком диапазоне молекулярных масс от 2000 до 88000 по данным ГПХ. Кроме того, была продемонстрирована возможность дальнейшей модификации полученных азидопропил-функциональных ПДМС, а также многофункциональных ПДМС, содержащих азидопропил- и гидридосилил-функциональные группы одновременно, реакциями азид-алкинового циклоприсоединения.

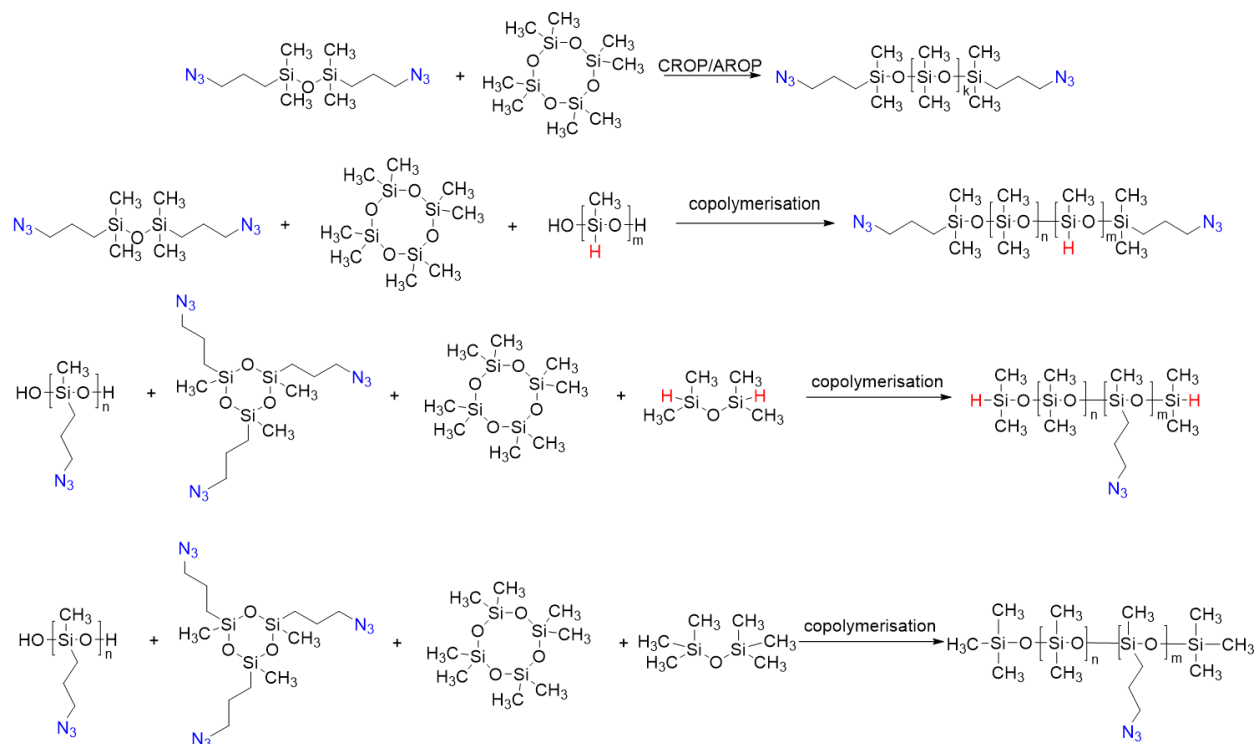


Рисунок 38 - Синтез полидиметилсилоксанов (ПДМС) с азидопропильными функциональными группами у атома кремния полимеризацией с раскрытием цикла (ПРЦ) [115]

1.2. «Клик» реакции, как способ введения функциональных групп в структуру ПДМС

Клик-реакции — это вид высокоэффективных органических реакций, которые являются стереоспецифичными, протекающими быстро и с высоким выходом, с образованием незначительных побочных продуктов. Чтобы реакция считалась клик-реакцией, она должна соответствовать определенным характеристикам, таким как: модульность, нечувствительность к параметрам растворителя, высокие химические выходы, нечувствительность к кислороду и воде, региоспецифичность и стереоспецифичность, большая термодинамическая движущая сила (> 20 ккал / моль), способствующая реакции с одним продуктом реакции. Кроме того, предпочтительно, чтобы процесс имел простые условия реакции, предполагал использование легкодоступных исходных материалов и реагентов, не предполагал использование растворителей или допускалось использование растворителя, который безвреден или легко удаляется (предпочтительно вода), обеспечивал простое выделение продукта нехроматографическими методами (кристаллизация или перегонка), имел высокую атомную экономичность.

Многие из критериев клик-химии являются субъективными, тем не менее, было выявлено несколько реакций, которые соответствуют концепции лучше, чем другие (рисунок 39). Основные примеры таких реакций - катализируемое медью циклоприсоединение азида/алкина (CuAAC), тиол-ен и реакцию Дильса-Альдера [116].

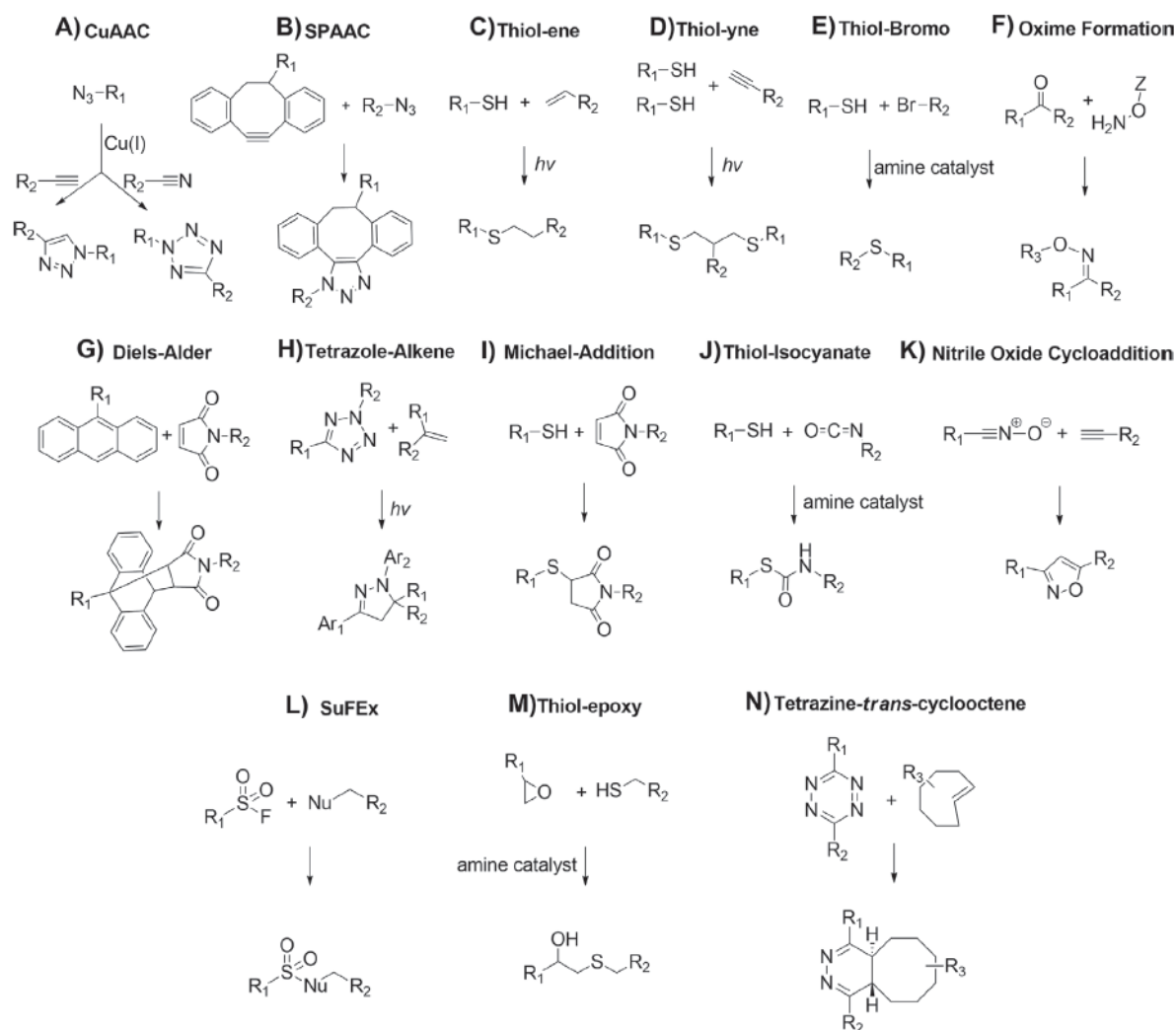


Рисунок 39 – Основные примеры клик-реакций [116]

Классическая клик-реакция представляет собой катализируемую медью реакцию азид-алкина с образованием 5-членного гетероатомного кольца: катализируемое Cu(I) азид-алкиновое циклоприсоединение (CuAAC). О первом синтезе триазола из диэтилацетилендикарбоксилата и фенилазида сообщил Артур Майкл в 1893 году [117]. Позже, в середине 20 века, это семейство 1,3-диполярных циклоприсоединений получило имя Хьюсгена после исследований им кинетики и условий реакции. Больше, чем любой другой метод, его влияние было огромным в области инженерии макромолекул.

Сравнение азид-алкинового циклоприсоединения Хьюсгена и катализируемого медью 1,3-диполярного циклоприсоединения Хьюсгена

Медь(I)-катализ был открыт одновременно и независимо группами Валерия В. Фокина и К. Барри Шарплесса в Исследовательский институт Скриппса в Калифорнии и Мортен Мелдал в лаборатории Carlsberg, Дания. Версия этой реакции, катализируемая медью, дает только 1,4-изомер, тогда как некатализируемое 1,3-диполярное циклоприсоединение Хьюсгена дает как 1,4-, так и 1,5-изомеры, протекает медленно и требует температуры 100 °C [117].

Более того, этот катализируемый медью «клик» не требует лигандов на металле, хотя сообщалось об ускоряющих лигандах, таких как трис(триазолил)метиламиновые лиганды с различными заместителями, которые успешно использовались в водном растворе [117]. Другие лиганды, такие как PPh_3 и TBIA, также могут быть использованы, даже несмотря на то, что PPh_3 подвержен лигированию Штаудингера с азидным заместителем. Было обнаружено, что Cu_2O в воде при комнатной температуре также катализирует реакцию азид-алкинового циклоприсоединения за 15 минут с выходом 91% [118].

Хотя пониженные выходы и сложные условия реакции, характерные для традиционного некатализируемого циклоприсоединения 1,3-диполярных азидалкинов Хьюсгена, не позволяют включить его в набор методов клик-химии, сочетание азидов с напряженными циклоалкинами происходит относительно быстро и в мягких условиях приводит к высокой конверсии. Помимо высокой эффективности и надежности, азид-алкиновое циклоприсоединение, промотируемое напряжением (SPAAC), не зависит от медного катализатора, что делает его привлекательной альтернативой для проведения клик-реакций в ситуациях, когда важна биосовместимость [119].

Тиол-еновая реакция, известная более 100 лет, представляет собой гидротииолирование $C=C$ связи. Исторически сложилось так, что реакция была наиболее широко используется в области полимеров, что показано в многочисленных обзорах [120–126]. Отнесение тиоловых реакций к клик-реакциям сделано с учетом того, что одно из относительных преимуществ

тиол-клик-реакций – разнообразие субстратов, способных реагировать с тиолом из-за его высокой реакционной способности, также представляет собой один из критических факторов недостатком - нарушение их ортогональности. Тиолы склонны реагировать либо посредством радикальных, либо катализируемых процессов в очень мягких условиях с множеством субстратов. Другими словами, то, что делает их такими реактивными и эффективными, также делает их восприимчивыми к нескольким одновременным реакциям. Кроме того, к недостаткам данного процесса можно отнести токсичность тиоловых субстратов.

Будучи специфичными, экономичными и высокоэффективными, многие реакции Дильса-Альдера обладают характеристиками клик-методов. Эта реакция, о которой впервые сообщили в 1928 году, уже много лет используется в органической химии, но появление концепций клик-химии привело к ее более широкому использованию в области синтеза материалов. В отличие от большинства клик-реакций, которые создают новые связи углерод-гетероатом, традиционные реакции Дильса-Альдера основаны на образовании связи углерод-углерод между диенами и диенофилами с дефицитом электронов [127–129].

Кроме того, реакцию гидросилилирования тоже можно отнести к клик-реакциям [130]. Было показано, что CuAAC и тиол-еновые реакции применимы для изготовления различных структур кремнийсодержащих сополимеров [57,58,131–137]. Более того, клик-реакции, особенно тиол-еновые реакции, широко используются для сшивания полиорганосилоксанов [134,135]. Действительно, клик-химия широко использовалась для функционализации концевых групп или боковых групп полисилоксанов. А комбинация клик-химии с методами контролируемой радикальной полимеризации и другими органическими реакциями стала более действенной при создании новых четко определенных кремнийсодержащих сополимеров [138].

Таким образом, с точки зрения простоты, расширенного диапазона применения, нечувствительности к растворителям и субстратам CuAAC является наиболее предпочтительной и универсальной реакцией.

1.2.1. Проведение реакции CuAAC на ПДМС

Первая работа по получению азидопропилфункционального ПДМС появилась в 2000 г. [139]. В данной работе был получен только один образец полимера в две стадии: гидросилилирование бромистого аллила с последующей заменой атома брома на азидогруппу реакцией субстрата с азидом натрия. Полимер был охарактеризован только с помощью ИК-спектроскопии. Полученный функциональный ПДМС впоследствии использовали для создания фуллеренсодержащего полисилоксана в качестве стационарной фазы для капиллярной газовой хроматографии. При этом реакция CuAAC с полученным соединением не проводилась.

В работе Ferdinand Gonzaga катализируемые медью клик-реакции проводили в каталитической системе сульфат меди (2% mol %) - аскорбат натрия (10 mol %) и в системе растворителей ТГФ-вода (1:1 по объему) при комнатной температуре [140]. Однако в данной работе реакцию CuAAC проводили только на одном полимере и только с одним ацетиленовым субстратом – пропаргил глюконамид (рисунок 40). При этом реакция проходила при комнатной температуре за 48 часов.

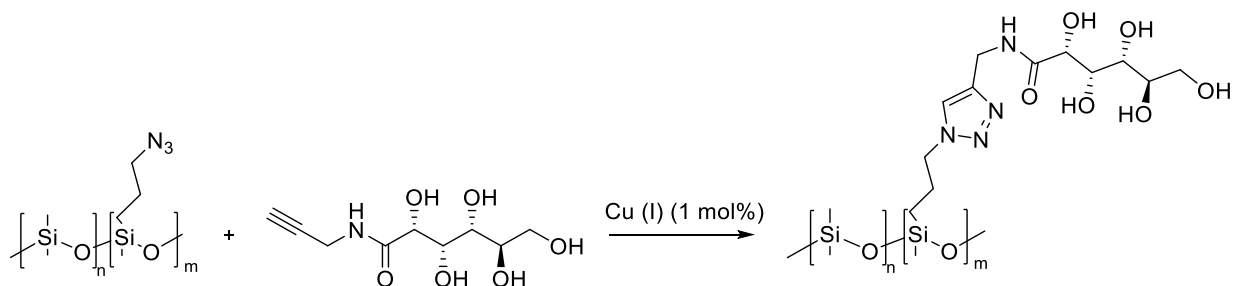


Рисунок 40 - Термическое и катализируемое медью клик-лигирование алкинов в силоксан-азиды [140]

Bretzler и др. получили ПДМС с функциональными азидогруппами из эпоксидов, предварительно включенных в структуру ПДМС реакцией гидросилилирования [136]. Семь различных органических дифункциональных мономеров сополимеризовали с тремя азидофункционализированными олигосилоксанами. Сополимеризацию проводили в смеси ТГФ и воды, 1:1, или в смеси ДМСО и воды, 1:1, в зависимости от растворимости (рисунок 41). Стандартная полимеризация заняла около 4 часов [136]. Однако, все реакции полимеризации проводились в течение 48 часов, чтобы обеспечить одинаковую и полную конверсию для каждого полимера.

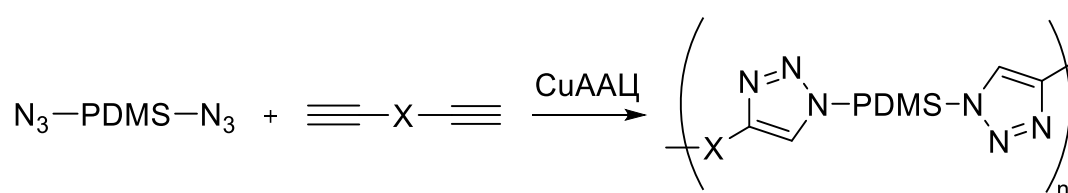


Рисунок 41 - Реакция полимеризации азидофункциональных ПДМС с органическими диалкинами [136]

Недостатками ранее описанных способов включения функциональной азидогруппы в полидиметилсилоксановую цепь являются: необходимость нескольких стадий; использование дорогостоящих катализаторы (Pt, $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), а также высококипящих растворителей (ДМФА) на стадии замены атома хлора в алкильном заместителе на азидогруппу в конечном полимере [140,141].

В работе Люо диблок-сополимеры были синтезированы с помощью CuAAЦ соответствующих гомополимерных производных, как показано на рисунке 42, с ионными соединениями, полученными путем легкого метилирования триазольного кольца в присутствии избытка метилиодида при 80°C в ацетонитриле [142].

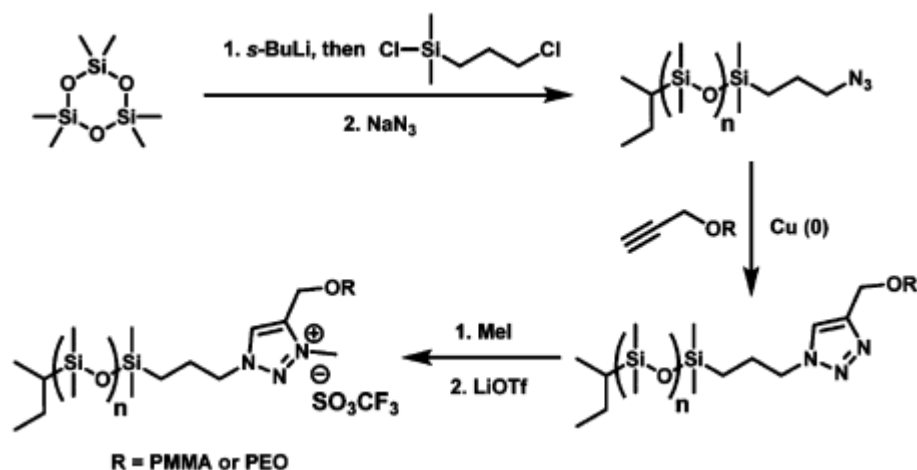


Рисунок 42 – Получение сополимеров ионных соединительных блоков из работы [142]

В другой работе с помощью реакции CuAAC была получена библиотека сополимеров PDMS-*b*-PEO. Смесь исходных соединений и наночастиц меди выдерживали при 150 °C в течение 1 ч в микроволновом реакторе Biotage. Блок-сополимеры с повышенными параметрами взаимодействия Флори-Хаггинса (χ) играют важную роль в производстве наноструктур размером менее 10 нм в растущей области направленной самосборки для литографических приложений следующего поколения [143].

В работе F. V. Madsen азидную группу вводили в предварительно синтезированные хлорфункциональные сополимеры путем нуклеофильного замещения в ТГФ с использованием азид тетрабутиламмония в качестве межфазного катализатора (рисунок 43). Функциональные сополимеры диметилсилоксана были получены в результате реакции с алкин-функциональными молекулами с использованием CuAAC. Чтобы проиллюстрировать универсальность реакции, были выбраны две разные алкинсодержащие молекулы - алифатический инициатор ATRP и нитробензол с алкиновой функциональностью. Инициатор ATRP можно использовать для создания полисилоксанов с различными полимерными боковыми цепями, тогда как ароматическое соединение 4-нитробензол можно использовать для увеличения диэлектрической проницаемости диэлектрического силикона. эластомеры. Клик-функционализированные сополимеры были получены в

аналогичных условиях реакции с использованием каталитической системы CuI-Et₃N [144].

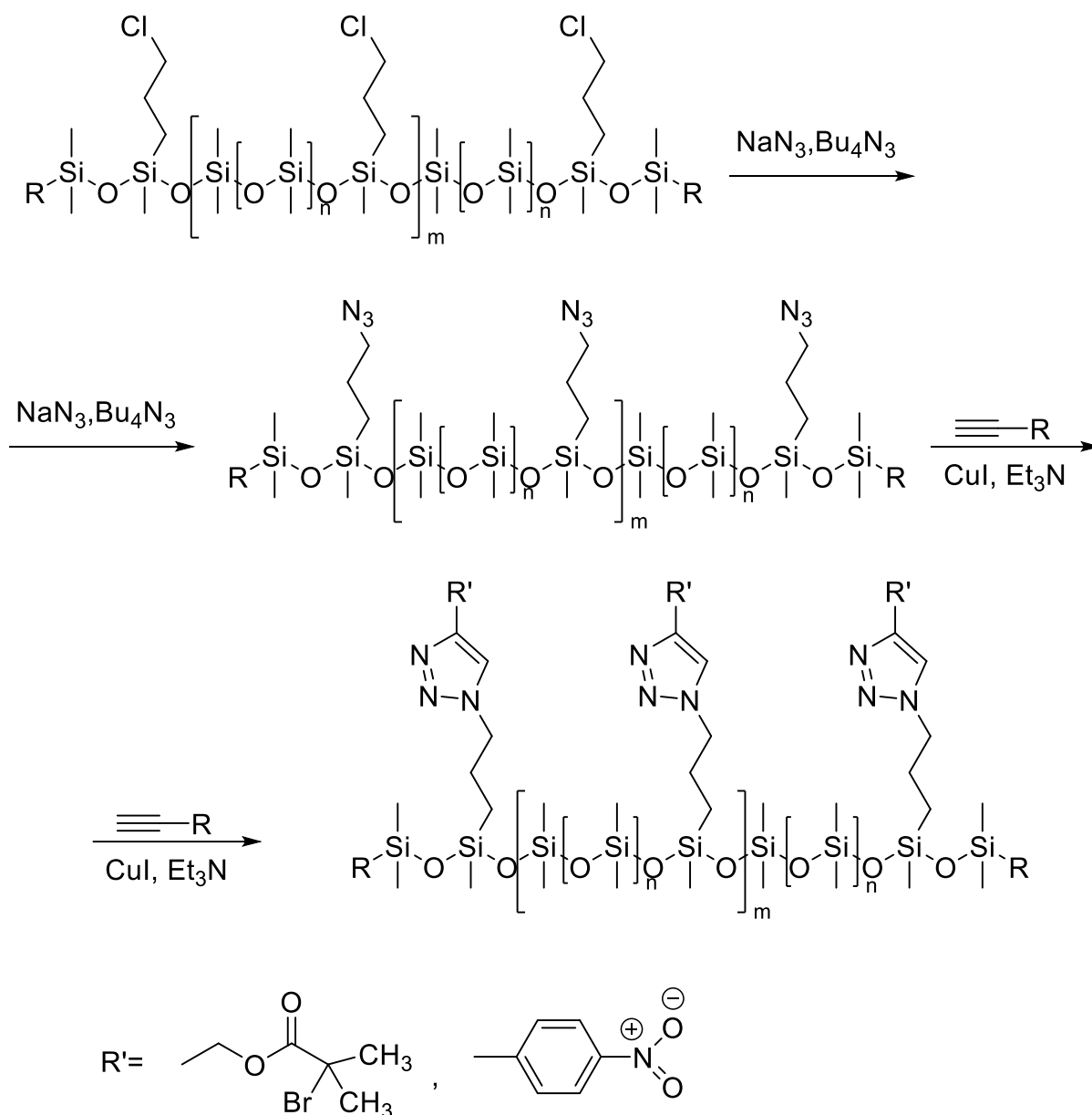


Рисунок 43 - Получение азидо- и CuAAC-функционализированных сополимеров [144]

Похожим способом получали азидфункциональные ПДМС в работе Egor M. Baranovskii. Синтетическая процедура включала три стадии: гидролиз исходных соединений, полимеризацию и азидирование. Реакцию циклоолигомеризации между дихлор(3-хлорпропил)метилсиланом и дихлордиметилсиланом проводили в течение 24 часов. Далее была проведена анионная полимеризация с раскрытием цикла, после чего атомы хлора в

полученном сополисилоксане были заменены на азидные группы. Гибрид полисилоксана и силиконового каучука был синтезирован методом клик-химии с использованием разработанной методики катализируемого Cu(I) азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAЦ) между полимером и металлоорганическими комплексами $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{MeCN})(5\text{-}(4\text{-этинилфенил})\text{-}2,2'\text{-бипиридин})]\text{OTf}$ (Re1) (рисунок 44). Дизайн комплексов Re (I) включает использование дииминового лиганда для создания люминесцентного центра и введение тройной связи на периферии окружения лиганда для обеспечения возможности клик-реакции.

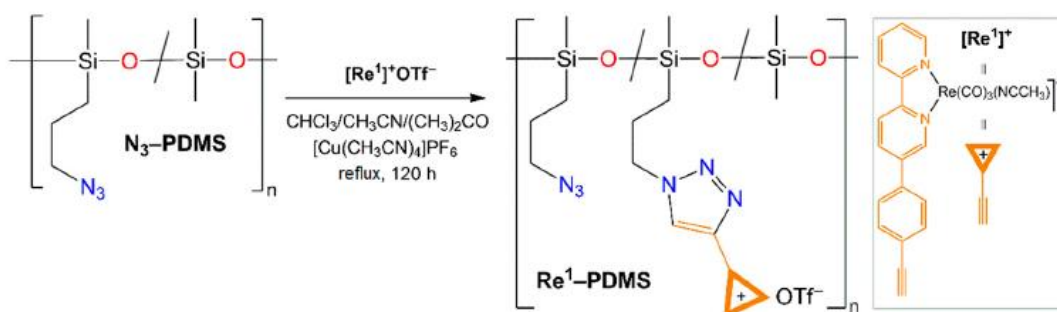
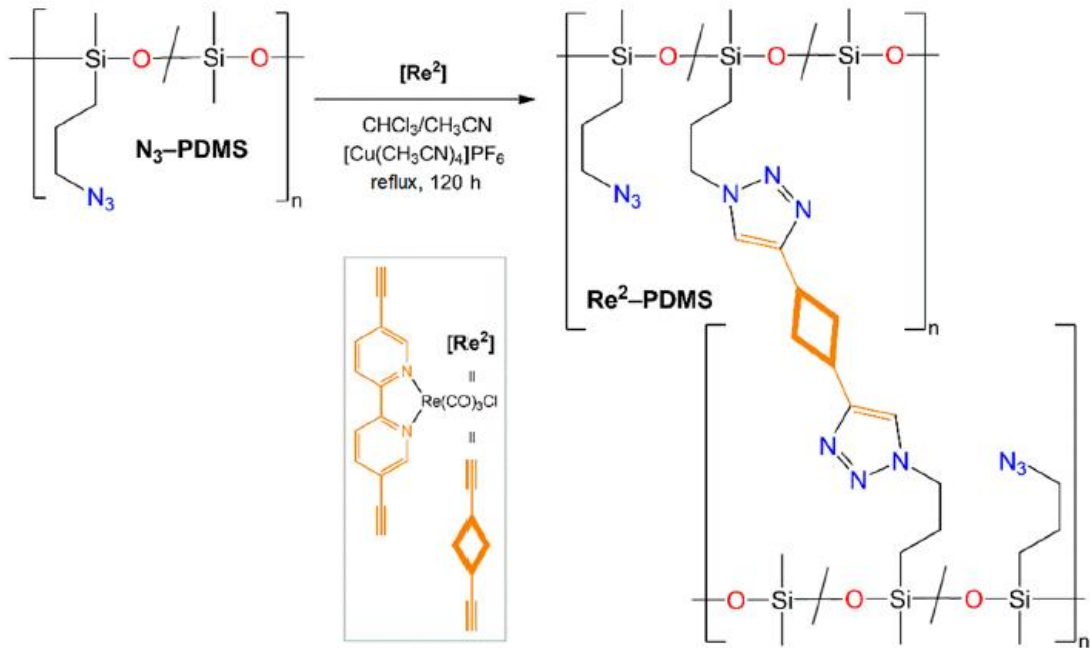


Рисунок 44 - Синтез Re1-ПДМС

Функционализация сополисилоксана металлоорганическим комплексом Re (I), содержащим концевую связь C-C на периферии, привела к синтезу нового сополимера Re (I) -ПДМС. Последний способен к фотолюминесценции и пригоден для последующей модификации. Используя комплекс $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(5,5'\text{-диэтинил-}2,2'\text{-бипиридин})]$ (Re2) с двумя концевыми связями C-C в качестве сшивающего агента, была получена трехмерная полимерная сеть Re2-ПДМС, которую можно рассматривать как люминесцентный силиконовый материал (рисунок 45). Таким образом, разработанная методика CuAAЦ может быть использована для получения как сополисилоксанов, так и силиконовых каучуков, функционализированных люминесцентными заместителями основной цепи [145].

Рисунок 45 - Синтез и Re₂-ПДМС [145]

Sunitha K. и соавторы синтезировали азидные телехеликовые ПДМС из соответствующих эпоксидных телехеликов. Цепь этих олигомерных азидов была удлинена за счет реакции с биспропаргильовым эфиром бисфенола А посредством катализируемой медью реакции азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC) (Рисунок 46). Полимеры с удлиненной цепью подвергались поперечному шиванию при температуре выше 170 °С за счет термического расщепления остаточных (концевых) азидных групп [146].

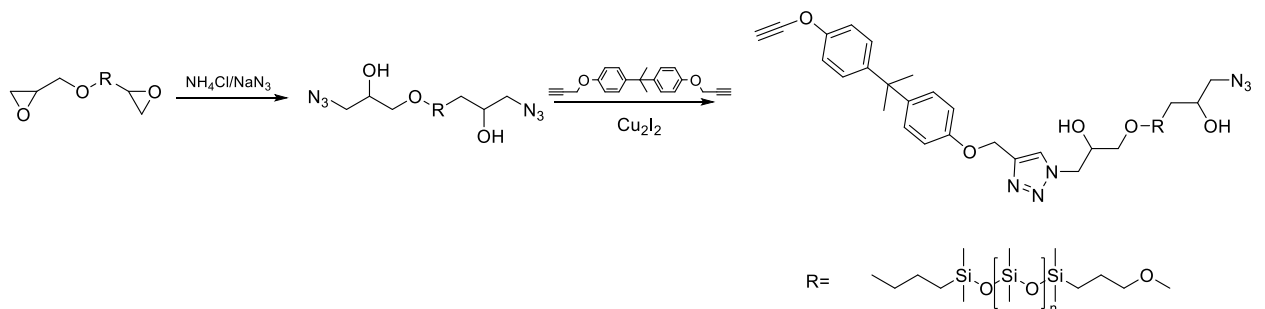


Рисунок 46 - Синтез полимеров с удлиненной цепью из работы [146]

В работе Martin Fauquignon библиотека различных диблок-сополимеров PDMS-b-PEO была синтезирована с использованием полимеризации с раскрытием кольца гексаметилциклотрисилоксана (D₃) и дальнейшего связывания с цепями ПЭО с помощью CuAAC [56]. Полученные сополимеры

применимы в развивающейся области гибридных полимерных / липидных везикул. По той же схеме были получены монофункциональные азидные ПДМС в работах [57,58] для последующего получения сополимеров.

В рассмотренных в предыдущей главе работах группы Sato К. продемонстрирована реакция CuAAC между N_3 -ПДМС- N_3 и фенилацетиленом или полистиролом, функционализированным по концам ω -цепи алкинильной группой [147]. Реакцию с фенилацетиленом проводили в присутствии ТГФ с комбинациями йодида меди (I) (CuI)/бромиды меди (I) (CuBr) и триэтиламина (ТЭА) или N,N,N',N'',N'''-пентаметилдиэтилентриамин (ПМДЭТА) для подтверждения того, что источник меди и основание/лиганд подходят. Однако, было проведено только две таких реакции, при этом катализаторы брали в довольно больших количествах (10 mol %). При этом при получении азидного ПДМС на стадии перевода хлора в азид были взяты большие избытки азиды натрия.

В другой работе тех же ученых реакцию азид-алкинового циклоприсоединения проводили на нескольких ПДМС с концевыми ацетиленовыми группами с несколькими азидными субстратами [74]. Реакцию проводили в присутствии растворителей: толуол, ксилол, ТГФ. Однако реакцию осуществляли только с двумя субстратами - 6-азидо-1-гексанол и 1-(азидометил)-4-бромбензол и использовали амины в составе каталитической системы (Рисунок 47).

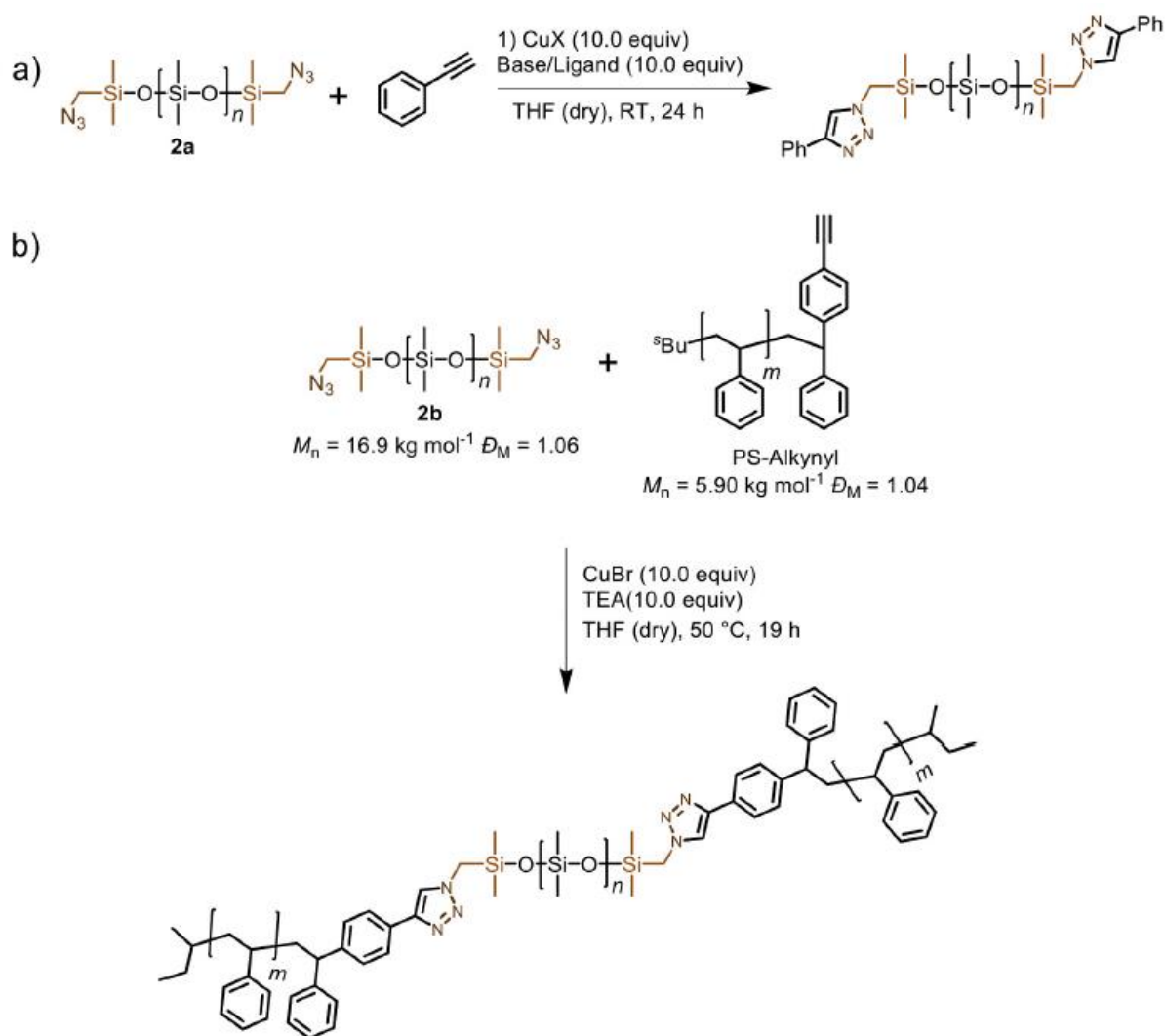


Рисунок 47 - а) азид-алкиновое циклоприсоединение между N_3 -ПДМС- N_3 (2a) и фенилацетиленом и б) азид-алкиновое циклоприсоединение между N_3 -ПДМС- N_3 (2b) и PS-алкинилом.

В работе Chen было проведено несколько реакций CuAAC монофункционального ПДМС с этинил-2,4,6-триаминопиримидином в присутствии каталитической системы сульфат меди/аскорбат натрия в присутствии растворителей толуол/дмфа и этанола [148].

Выводы из литературного обзора

Как видно из литературного обзора, метод ПРЦ в приложении к функциональным линейным олигомерам активно развивается и остается

основным методом для получения ПДМС олигомеров с широким спектром функциональных окончаний. В литературе встречается множество примеров воспроизведения этого метода для получения соединений с заданными молекулярными параметрами и типом функциональных групп. Однако совершенно очевидно, что использование новых катализаторов, субстратов на основе природных соединений, а также совершенствование техники проведения экспериментов, позволяет рассчитывать на синтез новых оригинальных силиконовых полимеров, открывающих новые области их практического применения.

Силоксановые монохелики с полимеризационноспособными группами (макромономеры) позволили совершить прорыв в свойствах полимерных материалов, изменив природу межмолекулярных взаимодействий в сетках из молекулярных щеток. В этих системах, в которых силоксаны играют главенствующую роль, удастся получить материалы как с очень низким, так и с очень высоким механическим модулем. Уровень регулирования свойств поражает воображение, не случайно авторы называют этот подход полимерным геномом. Совершить этот прорыв без синтеза моно и телехеликов со строго заданными молекулярными параметрами было бы невозможно. Поэтому появление новых библиотек моно- и телехеликов на основе ПДМС, содержащих азидную и ацетиленовую функции, открывающих богатую химию азид-алкинового циклоприсоединения, обещает появление новых полимерных систем и материалов с необыкновенным комплексом свойств и возможностью их тонкой настройки. Все это позволит управлять свойствами и функциями новых полимеров и материалов на их основе за счет тонкого управления структурой.

Таким образом, растущий выбор функциональных окончаний как в моно и телехеликах, так и в полифункциональных линейных матрицах с регулируемой частотой распределения функциональных групп, так же как и качество этих функциональностей, позволяющих проводить формирование

целевых структур на основе атомэкономных процессов присоединения, свидетельствует о качественном скачке в дизайне силиконовых структур сложной архитектуры. В свою очередь, уникальные свойства материалов на основе таких полимеров являются действенным стимулом дальнейшего развития старых хорошо проверенных методов синтеза полимеров, к которым, несомненно, относятся реакции с раскрытием цикла и уравнивания.

В литературе, в частности, встречаются примеры введения азидной группы в структуру ПДМС для дальнейшей их функционализации или сшивания посредством реакции CuAAЦ. Однако большинство таких методов включает несколько стадий, требует присутствия дорогих катализаторов или трудно удаляемых из полимера высококипящих растворителей. Метод ПРЦ значительно упрощает процедуру получения азидных ПДМС как хеликового строения, так и с распределенными по цепи функциями. При этом для проведения реакции не требуется наличия растворителя, а катализатор и циклические продукты легко удаляются из полимера.

Исходя из мировых тенденций развития «клик» реакций, можно сделать вывод, что реакция CuAAЦ является одной из наиболее привлекательных 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. Примеры проведения CuAAЦ для ПДМС встречаются в литературе. Однако в большинстве случаев реакцию проводят в присутствии трудноотделяемых растворителей, или используют большие избытки реагентов. Кроме того, в литературе отсутствуют примеры введения широкого числа функциональностей в структуру ПДМС посредством данной реакции. Таким образом, реакция CuAAЦ может стать хорошей альтернативой используемым на данный момент методам функционализации и сшивания полидиметилсилоксанов для получения

материалов, востребованных в различных областях науки и техники, поэтому ее исследование в приложениях химии кремнийорганических полимеров является актуальной задачей.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Используемые материалы и оборудование

Для работы использовались следующие коммерчески доступные исходные материалы, высушенные и обработанные в соответствии со стандартными методиками: октаметилциклотетрасилоксан (D_4), 3-хлорпропилметилдиметоксисилан, 3-хлорпропилдиметилэтоксисилан, азид натрия, пропаргиловый спирт, пропаргиловая кислота, гексаметилдисилоксан, фирмы ABCR, Гидроксид тетраметиламмония (ТМАГ), CuBr/CuI фирмы Acros, Трифторметансульфо кислота фирмы Fluka, Полиметилгидросилоксан (ПМГС) (Пента-804) был получен от компании «Пента» (Москва). Сухие растворители, а именно толуол, 1,4-диоксан и ДМФА, готовили следующим образом: кипячение с обратным холодильником в течение 3–5 ч над гидридом кальция с последующей перегонкой в атмосфере аргона и хранением в течение 3 суток над молекулярными ситами 3 Å.

Пропаргилметакрилат, пропаргиловый эфир эпихлоргидрина, октилдиметилсилилацетилен, пропаргиловый эфир mTEG, проп-2-ин-1-ил-ундец-10-еноат, проп-2-ин-1-ил-2-бром-2-метилпропанат, 4-(проп-2-ин-1-илокси)анилин, 1-(4-(аллилокси)-2-метоксифенил)проп-2-ин-1-ол, 1-фенил-2-(4-проп-2-ин-1-илокси)фенил)диазен, проп-2-ин-1-ил никотинат, пропирил N-фенилкарбамат получены в лаборатории.

Анализ ГПХ проводили на хроматографической системе: насос высокого давления “СТАЙЕР с. 2” (“Аквилон”, Россия), “рефрактометр Smartline RI 2300” и термостат “JETSTREAM 2 PLUS” (“KNAUER”, Германия). Температура термостата составляла 40 °C (± 0.1 °C). Элюент – толуол +2% ТГФ, скорость потока составляла 1.0 мл/мин. Колонки 300 x 7.8 мм, сорбент Phenogel (“Phenomenex”, США), 5 мкм, поры от 10^3 до 10^5 Å.

Спектры ЯМР 1H снимали на спектрометре “Bruker WP250 SY”, растворитель $CDCl_3$, программа “ACD LABS”, а также на спектрометре “BrukerAvance AV300”, внешний стандарт тетраметилсилан, растворитель н-

гексан и CDCl_3 . Спектры обрабатывали на компьютере с использованием программы “MestRenova”.

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре фирмы Bruker “Equinox 55/S”. Для измерений использовали жидкостные кюветы со стеклами из KBr , растворитель – CCl_4 .

2.2. Получение низкомолекулярных азидопропилсилоксанов

Синтез бис-(3-хлорпропил)тетраметилдисилоксана. Раствор 20 г (0,11 моль) 3-хлорпропилдиметилэтоксисилана в 20 г (0,33 моль) уксусной кислоты перемешивали в течение 20 ч при 118°C . Продукт промывали водой, затем сушили над Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли при пониженном давлении. Продукт получали в виде бесцветной прозрачной жидкости (19,14 г, выход 60,6%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 3.5 (t, $J^2=7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Cl}$), 1.62 (m, $J^2=12$ Hz, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -), 0.56 (m, $J^2=7$ Hz, 2H, Si- CH_2 -), 0.07 (t, $J^2=10$ Hz, 3H, Si- CH_3).

Синтез бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана. Раствор 10,7 г (0,0373 моль) бис-(3-хлорпропил)тетраметилдисилоксана и 4,97 г (0,0765 моль) азидата натрия в 80 мл ДМФА перемешивали в течение 15 ч при 90°C в присутствии иодида тетрабутиламмония в качестве катализатора (0,1 % масс.). Растворитель отгоняли при пониженном давлении. Продукт получали в виде бесцветной прозрачной жидкости (10.6 г, выход 99%). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 3.24 (t, $J^2=7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}_3$), 1.62 (m, $J^2=12$ Hz, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -), 0.56 (m, $J^2=7$ Hz, 2H, Si- CH_2 -) 0.08 (t, $J^2=10$ Hz, 3H, Si- CH_3).

Синтез (3-азидопропил)метилдиметоксисилана. Раствор 30 г (0,164 моль) (3-хлорпропил)метилдиметоксисилана и 11,22 г азидата натрия (0,172 моль) в 120 мл ДМФА перемешивали в течение 10 ч при 80°C в присутствии иодида тетрабутиламмония в качестве катализатора (0,1% масс.). Продукт промывали водой, затем сушили над Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли при пониженном давлении, получая 23 г (выход 77%) 3-азидопропилметилдиметоксисилана. ^1H

ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 3.5 (m, 3,25, 3H, O- CH_3), 3.25 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}_3$), 1.64 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 0.62 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-}$), 0.08 (m, 3H, Si- CH_3).

Гидролиз и конденсация (3-азидопропил)метилдиметоксисилана в уксусной кислоте. Смесь 10 г (0,029 моль) 3-азидопропилметилдиметоксисилана, 31,7 г (0,059 моль) сухой уксусной кислоты и 4,8 г (0,265 моль) воды перемешивали в течение 13 ч при комнатной температуре. Полученный продукт промывали толуолом, затем растворитель отгоняли при пониженном давлении. Получили 7,34 г (97%) продукта гидролиза 3-азидопропилметилдиметоксисилана. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 3.25 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}_3$), 1.64 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 0.62 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-}$), 0.08 (m, 3H, Si- CH_3). ^{29}Si ЯМР: δ -9.43, -11.32, -12.25-(-12.64), -20.16, -21.84-(-22.63).

2.3. Синтез ПДМС с азидопропильными группами

Синтез бис-(3-азидопропил)диметилсилоксановых полимеров $\text{N}_3\text{-ПДМС}_n\text{-N}_3$ по катионному механизму (Полимеры 1-4). Смесь бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана, октаметилциклотетрасилоксана и трифторметансульфоновой кислоты перемешивали в течение 5 ч при 60°C. Конверсию контролировали с помощью ГПХ, основываясь на исчезновении из реакционной смеси D_4 . Катализатор удаляли добавлением раствора Na_2CO_3 в толуоле с последующим перемешиванием при комнатной температуре в течение одного часа и последующим фильтрованием. Продукт выделяют переосаждением из системы толуол/этанол с последующим выпариванием летучих веществ ($p=0,5$ бар, 100°C).

$\text{N}_3\text{-ПДМС}_{10}\text{-N}_3$ (Полимер 1). Получали из 1,33 г (0,0048 моль) бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана, 2,84 г (0,0096 моль) октаметилциклотетрасилоксана и 0,006 г (0,1% масс.) трифторметансульфокислоты в качестве катализатора. Получали 3,7 г (выход 90%) бесцветной прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 1500 г/моль, $M_w/M_n = 1,4$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 3.23 (m,

2H, CH₂-N₃), 1.62 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.57 (m, 2H, Si-CH₂-), 0.07 (m, 3H, Si-CH₃).

N₃-ПДМС₂₀-N₃ (Полимер 2). Получали из 0,4 г (0,0014 моль) бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана, 2,07 г (0,0070 моль) октаметилциклотетрасилоксана и 0,0060 г (0,1% масс.) трифторметансульфоновой кислоты. Получали 2,42 г (выход 98%) бесцветной прозрачной жидкости. M_n, ГПХ (толуол) = 1950 г/моль, M_w/M_n = 1,7 относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 3.23 (m, 2H, CH₂-N₃), 1.62 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.57 (m, 2H, Si-CH₂-), 0.07 (m, 3H, Si-CH₃).

N₃-ПДМС₈₀-N₃ (Полимер 3). Получали из 0,09 г (0,00033 моль) бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана, 1,95 г (0,0666 моль) октаметилциклотетрасилоксана и 0,006 г (0,1% масс.) трифторметансульфоновой кислоты. Получали 1,84 г (выход 90%) бесцветной прозрачной жидкости. M_n, ГПХ (толуол) = 4700 г/моль, M_w/M_n = 2,3 относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 3.23 (m, 2H, CH₂-N₃), 1.62 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.57 (m, 2H, Si-CH₂-), 0.07 (m, 3H, Si-CH₃).

N₃-ПДМС₁₃₄₉-N₃ (Полимер 4). Получали из 0,0272 г (0,0001 моль) бис-(азидопропил)тетраметилдисилоксана, 9,97 г (0,0337 моль) октаметилциклотетрасилоксана и 0,006 г (0,1% масс.) трифторметансульфоновой кислоты в качестве катализатора. Получали 9,30 г (выход 93%) бесцветной прозрачной жидкости. M_n, ГПХ (толуол) = 55000 г/моль, M_w/M_n = 1,6 относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 3.23 (m, 2H, CH₂-N₃), 1.62 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.57 (m, 2H, Si-CH₂-), 0.07 (m, 3H, Si-CH₃).

Синтез бис-(3-азидопропил)диметилсилоксановых полимеров N₃-ПДМС_n-N₃ по анионному механизму (Полимеры 5-7). Смесь бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана, октаметилциклотетрасилоксана и гидроксида тетраметиламмония (ТМАГ) перемешивали в течение 5 ч при 100°C. Конверсию контролировали с помощью ГПХ, основываясь на обеднении реакционной смеси D4. Катализатор удаляли термическим

разложением при 150°C в течение одного часа и последующим выпариванием летучих веществ ($p=0,5$ бар, 100°C).

N₃-PDMS₁₀-N₃ (Полимер 5). получали из 6,16 г (20,5 ммоль) бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана, 15,17 г (51,2 ммоль) октаметилциклотетрасилоксана и 0,02 г (0,1% масс.) гидроксида тетраметиламмония (ТМАГ) в качестве катализатора. Получали 19,2 г (выход 90%) бесцветной прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 1780 г/моль, $M_w/M_n = 1,5$ относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 3.24 (m, 2H, CH₂-N₃), 1.69-1.57 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.62-0.56 (m, 2H, Si-CH₂-), 0.08 (m, 3H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ 54.32, 23.03, 15.29, 1.03, 0.09. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃): δ 7.83, 7.29, -20.28, -20.97, -21.75.

N₃-PDMS₃₅-N₃ (Полимер 6). Получали из 2,50 г (8,3 ммоль) бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана, 22,86 г (77,1 ммоль) октаметилциклотетрасилоксана и 0,02 г (0,1% масс.) гидроксида тетраметиламмония (ТМАГ) в качестве катализатора. Получили 23,5 г (выход 93%) бесцветной прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 6210 г/моль, $M_w/M_n = 1,4$ относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 3.24 (m, 2H, CH₂-N₃), 1.62 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.57 (m, 2H, Si-CH₂-), 0.07 (m, 3H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ 54.31, 23.03, 15.29, 1.02, 0.09. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃): δ 7.30, -21.73.

N₃-PDMS₆₈-N₃ (Полимер 7). Получали из 1,25 г (4,2 ммоль) бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана, 23,79 г (80 ммоль) октаметилциклотетрасилоксана и 0,02 г (0,1% масс.) гидроксида тетраметиламмония (ТМАГ) в качестве катализатора. Получали 23,3 г (выход 93%) бесцветной прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 6000 г/моль, $M_w/M_n = 1,6$ относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 3.24 (m, 2H, CH₂-N₃), 1.64 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.57 (m, 2H, Si-CH₂-), 0.07 (m, 3H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ 54.31, 23.03, 15.29, 1.03. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃): δ 7.30, -21.73.

Синтез сополимеров гидридо(диметил)силоксана (N_3 -ПДМС(CH_3) $_n$ (H) $_m$ - N_3) (Полимеры 8-13). Смесь бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана, октаметилциклотетрасилоксана, полиметилгидросилоксана (ПМГС) и трифторметансульфоновой кислоты перемешивали в течение 15 минут при комнатной температуре, затем в течение 6 часов при 80°C. Конверсию контролировали с помощью ГПХ по обеднению реакционной смеси октаметилциклотетрасилоксаном. Катализатор удаляли добавлением раствора Na_2CO_3 в толуоле с последующим перемешиванием при комнатной температуре в течение одного часа и фильтрованием. Продукт выделяют переосаждением из системы толуол/этанол с последующим выпариванием летучих веществ ($p=0,5$ бар, 100°C).

N_3 -ПДМС(CH_3) $_{20}$ (H) $_3$ - N_3 (Полимер 8). Получали из 1,48 г (0,0049 моль) бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана, 7,33 г (0,024 моль) октаметилциклотетрасилоксана, 0,93 г (0,0002 моль) полиметилгидросилоксана (ПМГС) и 0,010 г (0,1% масс.) трифторметансульфоновой кислоты. Получали 8,9 г (выход 89%) прозрачной желтоватой жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 3660 г/моль, M_w/M_n = 1,6 относительно стандартов PS. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ 4.68 (br.s., 1H, Si-H), 3.24 (m, 2H, CH_2-N_3), 1.68-1.58 (m, 2H, Si- CH_2-CH_2-), 0.31-0.55 (m, 2H, Si- CH_2-), and 0.07 (m, 3H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, $CDCl_3$): δ 54.47, 23.19, 15.44, 1.18, 0.25. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, $CDCl_3$): δ 7.13, -20.51, -21.11, -21.90, -37.54.

N_3 -ПДМС(CH_3) $_{20}$ (H) $_1$ - N_3 (Полимер 9). Получали из 4 г (0,0130 моль) бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана, 20 г (0,0670 моль) октаметилциклотетрасилоксана, 0,84 г (0,0002 моль) полиметилгидросилоксана (ПМГС) и 0,12 г (0,1% масс.) трифторметансульфоновой кислоты. Получали 17,5 г (выход 70%) прозрачной желтоватой жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 1900 г/моль, M_w/M_n = 1,8 относительно стандартов PS. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ 4.68 (br.s., 1H, Si-H),

3.23 (m, 2H, CH₂-N₃), 1.62 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.57 (m, 2H, Si-CH₂-), 0.07 (m, 3H, Si-CH₃).

N₃-ПДМС(CH₃)₈₅(H)₁₀-N₃ (Полимер 10). Получали из 0,15 г (0,0005 моль) бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана, 3,1 г (0,0104 моль) октаметилциклотетрасилоксана, 0,4 г (0,0001 моль) полиметилгидросилоксана (ПМГС) и 0,005 г (0,1% масс.) трифторметансульфокислоты. Получали 2,5 г (выход 81%) прозрачной желтоватой жидкости. M_n, ГПХ (толуол) = 8000 г/моль, M_w/M_n = 1,9 относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 4.68 (br.s., 1H, Si-H), 3.23 (m, 2H, CH₂-N₃), 1.62 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.57 (m, 2H, Si-CH₂-), 0.07 (m, 3H, Si-CH₃). ²⁹Si ЯМР: δ 7.13, -20.61, -21.96, -37.55.

N₃-ПДМС(CH₃)₅₀(H)₅₀-N₃ (Полимер 11). Получали из 0,30 г (0,0010 моль) бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана, 3,70 г (0,00063 моль) (0,0125 моль) октаметилциклотетрасилоксана, 2,35 г полиметилгидросилоксана (ПМГС) и 0,005 г (0,1% масс.) трифторметансульфокислоты. Получали 4,45 г (выход 71%) прозрачной желтоватой жидкости. M_n, ГПХ (толуол) = 7600 г/моль, M_w/M_n = 2,1 относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 4.68 (br.s., 1H, Si-H), 3.23 (m, 2H, CH₂-N₃), 1.62 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.57 (m, 2H, Si-CH₂-), 0.07 (m, 3H, Si-CH₃).

N₃-ПДМС(CH₃)₁₀₀(H)₁₀-N₃ (Полимер 12). Получали из 0,3 г (0,0010 моль) бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана, 7,39 г (0,025 моль) октаметилциклотетрасилоксана, 0,47 г (0,00013 моль) полиметилгидросилоксана (ПМГС) и 0,005 г (0,1% масс.) трифторметансульфокислоты. Получали 6,3 г (выход 78%) прозрачной желтоватой жидкости. M_n, ГПХ (толуол) = 10500 г/моль, M_w/M_n = 1,9 относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 4.68 (br.s., 1H, Si-H), 3.23 (m, 2H, CH₂-N₃), 1.62 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.57 (m, 2H, Si-CH₂-), 0.07 (m, 3H, Si-CH₃).

N₃-ПДМС(CH₃)₄₅(H)₃-N₃ (Полимер 13). Получали из 0,6 г (0,0020 моль) бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана, 7,72 г (0,022 моль) октаметилциклотетрасилоксана, 0,46 г (0,0012 моль)

полиметилгидросилоксана (ПМГС) и 0,005 г (0,1% масс.) трифторметансульфокислоты. Получали 5,9 г (выход 77%) прозрачной желтоватой жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 5500 г/моль, $M_w/M_n = 1,6$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 4.68 (br.s., 1H, Si-H), 3.23 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}_3$), 1.62 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -), 0.57 (m, 2H, Si- CH_2 -), 0.07 (m, 3H, Si- CH_3).

Синтез сополимера (3-азидопропил)диметилсилоксана с концевыми гидридосилильными/метильными группами (H-ПДМС(CH_3) $_n$ (N_3) $_n$ -H/ $\text{H}_3\text{C-ПДМС}(\text{CH}_3)_n(\text{N}_3)_n\text{-CH}_3$) (Полимеры 14-22). Смесь продукта гидролиза

3-азидопропилметилдиметоксисилана, октаметилциклотетрасилоксана,

тетраметилдисилоксана/гексаметилдисилоксана и трифторметансульфоновой кислоты перемешивали в течение 15 минут при комнатной температуре, затем в течение 6 часов при 60°C. Конверсию контролировали с помощью ГПХ по исчезновению из реакционной смеси D₄. Катализатор удаляли добавлением раствора Na_2CO_3 в толуоле с последующим перемешиванием при комнатной температуре в течение 1 ч и последующей фильтрацией. Продукт выделяли переосаждением из системы толуол/этанол с последующим выпариванием летучих веществ. ($p = 0.5$ bar, 100 °C).

H-ПДМС(CH_3)₂₀(N_3)₁-H (Полимер 14). Получали из 0,81 г (0,0057 моль) продукта гидролиза (3-азидопропил)метилдиметоксисилана, 8,42 г (0,028 моль) октаметилциклотетрасилоксана, 0,76 г (0,0056 моль) тетраметилдисилоксана и 0,01 г (0,1% масс.) трифторметансульфокислоты. Получали 9,0 г (выход 94%) прозрачной желтоватой жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 4200 г/моль, $M_w/M_n = 1,6$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 4.68 (br.s., 1H, Si-H), 3.23 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}_3$), 1.62 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -), 0.57 (m, 2H, Si- CH_2 -), 0.07 (m, 3H, Si- CH_3).

H-ПДМС(CH_3)₄₅(N_3)₅-H (Полимер 15). Получали из 1,71 г (0,0112 моль) продукта гидролиза (3-азидопропил)метилдиметоксисилана, 7,97 г (0,027 моль) октаметилциклотетрасилоксана, 0,32 г (0,0023 моль)

тетраметилдисилоксана и 0,01 г (0,1% масс.) трифторметансульфокислоты. Получали 9,6 г (выход 95%) прозрачной желтоватой жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 5400 г/моль, $M_w/M_n = 1,9$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 4.68 (br.s., 1H, Si-H), 3.23 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}_3$), 1.62 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 0.57 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-}$), 0.07 (m, 3H, Si- CH_3).

H-ПДМС(CH_3)₁₀₀(N_3)₁₀-H (Полимер 16). Получали из 1,59 г (0,011 моль) продукта гидролиза 3-азидопропилметилдиметоксисилана, 8,26 г (0,027 моль) октаметилциклотетрасилоксана, 0,143 г тетраметилдисилоксана (0,001 моль) и 0,01 г (0,1% масс.) трифторметансульфокислоты. Получали 8,6 г (выход 84%) прозрачной желтоватой жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 9500 г/моль, $M_w/M_n = 1,9$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 4.68 (br.s., 1H, Si-H), 3.23 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}_3$), 1.62 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 0.57 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-}$), 0.07 (m, 3H, Si- CH_3). ^{29}Si ЯМР: δ -22.09.

H-ПДМС(CH_3)₁₀₀(N_3)₁₀₀-H (Полимер 17). Получали из 1,96 г (0,0137 моль) продукта гидролиза (3-азидопропил)метилдиметоксисилана, 1,01 г (0,0034 моль) октаметилциклотетрасилоксана, 0,024 г (0,00014 моль) тетраметилдисилоксана и 0,005 г (0,1% масс.) трифторметансульфокислоты. Получали 2,7 г (выход 84%) прозрачной желтоватой жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 19000 г/моль, $M_w/M_n = 1,5$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 4.68 (br.s., 1H, Si-H), 3.23 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}_3$), 1.62 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 0.57 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-}$), 0.07 (m, 3H, Si- CH_3). ^{29}Si ЯМР: δ -22.39-(-21.20).

H_3C -ПДМС(CH_3)₂₁(N_3)₁- CH_3 (Полимер 18) получен из 1,53 г (10,7 ммоль) продукта гидролиза (3-азидопропил)метилдиметоксисилана, 16,72 г (56,4 ммоль) октаметилциклотетрасилоксана, 1,72 г (10,7 ммоль) гексаметилдисилоксана и 0,002 г (0,1% масс.) трифторметансульфокислоты. Получали 18,5 г (выход 93%) прозрачной желтоватой жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 2280 г/моль и $M_w/M_n = 1,7$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 3.27-3.24 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}_3$), 1.67 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 0.61 (m,

2H, Si-CH₂-), 0.10 (m, 3H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ 54.10, 22.82, 14.53, 1.75, 1.02. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃): δ 7.34, -21.30, -21.81.

H₃C-ПДМС(CH₃)₁₆(N₃)₃-CH₃ (Полимер 19) получен из 5,57 г (38,9 ммоль) продукта гидролиза (3-азидопропил)метилдиметоксисилана, 16,32 г (55,1 ммоль) октаметилциклотетрасилоксана, 2,10 г (12,9 ммоль) гексаметилдисилоксана и 0,002 г (0,1% масс.) трифторметансульфокислоты. Получали 22,5 г (выход 90%) прозрачной желтоватой жидкости. M_n, ГПХ (толуол) = 1870 г/моль и M_w/M_n = 1,6 относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 3.23 (m, 2H, CH₂-N₃), 1.62 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.57 (m, 2H, Si-CH₂-), 0.07 (m, 3H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ 54.08, 22.79, 14.53, 1.77, 1.03. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃): δ 7.45, -18.67, -19.88, -21.18, -21.73, -22.93, -23.35.

H₃C-ПДМС(CH₃)₇₂(N₃)₄-CH₃ (Полимер 20) получали из 1,79 г (12,5 ммоль) продукта гидролиза (3-азидопропил)метилдиметоксисилана, 17,69 г (59,7 ммоль) октаметилциклотетрасилоксана, 0,51 г (3,1 ммоль) гексаметилдисилоксана и 0,002 г (3,1 ммоль) гексаметилдисилоксана. 0,1% масс.) трифторметансульфокислоты. Получали 18,0 г (выход 90%) прозрачной желтоватой жидкости. M_n, ГПХ (толуол) = 6830 г/моль и M_w/M_n = 1,6 относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 3.23 (m, 2H, CH₂-N₃), 1.62 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.57 (m, 2H, Si-CH₂-), 0.07 (m, 3H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ 54.12, 22.81, 14.52, 1.74, 1.01. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃): δ 7.32, -21.33, -21.83, -23.37.

H₃C-ПДМС(CH₃)₆₄(N₃)₁₂-CH₃ (Полимер 21) получали из 6,21 г (0,0434 моль), 18,21 г (0,0615 моль) октаметилциклотетрасилоксана, 0,58 г (0,0107 моль) гексаметилдисилоксана и 0,003 г (0,1% масс.) трифторметансульфокислоты. Получено 18,1 г (выход 90%) прозрачной жидкости желтоватого цвета. M_n, ГПХ (толуол) = 7280 г/моль и M_w/M_n = 1,7 относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 3.23 (m, 2H, CH₂-N₃), 1.64 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.57 (m, 2H, Si-CH₂-), 0.07 (m, 3H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ

54.13, 22.77, 14.49, 1.77, 1.03, -0.55. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 7.46, -18.66, -21.46, -21.72, -23.34.

H_3C -ПДМС(CH_3) $_{910}$ (N_3) $_{227}$ - CH_3 (Полимер 22). Получали из 1,62 г (0,0135 моль) продукта гидролиза (3-азидопропил)метилдиметоксисилана, 3,37 г (0,114 моль) октаметилциклотетрасилоксана, 0,0081 г (0,0005 моль) гексаметилдисилоксана и 0,005 г (0,1% масс.) трифторметансульфокислоты. Получали 4,2 г (выход 84%) прозрачной желтоватой жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 27700 г/моль, $M_w/M_n = 2,8$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 3.23 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}_3$), 1.62 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -), 0.57 (m, 2H, Si- CH_2 -), 0.07 (m, 3H, Si- CH_3).

2.4. Синтез функциональных ПДМС по реакции ААЦ

H_3C -ПДМС(CH_3) $_{910}$ (1,4-Триазол- COOH) $_{227}$ - CH_3 (Полимер 23). Раствор 0,5 г (0,00005 моль) сополимера (3-азидопропил)диметилсилоксана с концевыми метильными группами H_3C -ПДМС(CH_3) $_{910}$ (N_3) $_{227}$ - CH_3 (a_5) и 0,039 г (0,0011 моль) пропиоловой кислоты в 10 мл диоксана перемешивают в течение 10 ч при 60°C. По завершении реакции растворитель упаривали. Полимер вакуумировали при пониженном давлении ($p=0,5$ бар, 100°C). Получено 0,4 г (выход 90%) продукта в виде прочной прозрачной нерастворимой пленки. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): 8.18 (m, 1H, C-H of triazole ring), 4.70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.28 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 1.95 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 0.52 (m, 2H, Si- CH_2), 0.07 (m, 3H, Si- CH_3).

H -ПДМС(CH_3) $_{45}$ (1,4-Триазол- COOH) $_5$ - H (Полимер 24). Раствор 0,5 г (0,00012 моль) сополимера (3-азидопропил)диметилсилоксана с концевыми гидридосилильными группами H -ПДМС(CH_3) $_{45}$ (N_3) $_5$ - H (a_2) и 0,042 г (0,0006 моль) пропиоловой кислоты в 10 мл диоксана перемешивают в течение 10 часов при 60°C. По завершении реакции растворитель выпаривали. Полимер вакуумировали при пониженном давлении ($p=0,5$ бар, 100°C). Получали 0,35 г (выход 70%) нерастворимого пленочного материала. ^1H ЯМР (300 МГц,

CDCl_3): 8.18 (m, 1H, C-H of triazole ring), 4.70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.28 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 1.95 (m, 2H, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$), 0.52 (m, 2H, Si-CH_2), 0.07 (m, 3H, Si-CH_3).

Н-ПДМС(CH_3)₁₀₀(1,4-Триазол- COOH)₁₀-Н (Полимер 25). Раствор 0,5 г (0,00056 моль) сополимера (3-азидопропил)диметилсилоксана с концевыми гидридосилильными группами Н-ПДМС(CH_3)₁₀₀(N_3)₁₀-Н (a_3) и 0,039 г (0,00056 моль) пропиоловой кислоты в 10 мл диоксана перемешивали в течение 10 часов при 60°C. По завершении реакции растворитель выпаривали. Полимер вакуумировали при пониженном давлении ($p=0,5$ бар, 100°C). Получали 0,37 г (выход 74%) нерастворимого пленочного материала. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 8.18 (m, 1H, C-H of triazole ring), 4.70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.28 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 1.95 (m, 2H, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$), 0.52 (m, 2H, Si-CH_2), 0.07 (m, 3H, Si-CH_3).

HOOC-1,3-Триазол-ПДМС-1,4-Триазол- COOH (Полимер 26). Раствор 0,4 г (0,00021 моль) бис-(3-азидопропил)диметилсилоксанового полимера $\text{N}_3\text{-PDMS}_{20}\text{-N}_3$ и 0,030 г (0,00041 моль) пропиловой кислоты в 4 мл диоксана перемешивали в течение 6 ч при 60°C. После завершения реакции растворитель упаривали. Полимер вакуумировали при пониженном давлении ($p=0,5$ бар, 100°C). Получали 0,3 г (выход 75%) очень вязкой жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 1950 г/моль, $M_w/M_n = 1,7$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 10.15 (m, 1H, COOH), 8.18 (m, 1H, C-H of triazole ring), 4.70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.28 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 1.95 (m, 2H, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$), 0.52 (m, 2H, Si-CH_2), 0.07 (m, 3H, Si-CH_3).

HOOC-1,4-Триазол-Si-O-Si-1,4-Триазол- COOH

Раствор 0,3 г (0,0010 моль) бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана и 0,14 г (0,0020 моль) пропиоловой кислоты в 3,2 мл диоксана перемешивали в течение 6 ч при 60 °C. Изомеры разделяли перекристаллизацией смеси продуктов реакции в системе диоксан/гексан. После завершения реакции растворитель упаривали. Полимер вакуумировали при пониженном давлении ($p=0,5$ бар, 100°C). Получили 0,13 г очень вязкой жидкости. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ =8.69 (m, 1H, C-H of triazole ring), 4,36 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 1.82 (m, 2H,

Si-CH₂-CH₂), 0.39 (m, 2H, Si-CH₂), 0.01 (m, 3H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР: 0, 14, 24, 39.5, 53, 128, 139, 183. ²⁹Si ЯМР: δ 9.7.

2.5. Синтез функциональных ПДМС по реакции ААЦ (без растворителя)

Смесь азидофункциональных ПДМС (Полимеры 1-22), этинильные субстраты, катализатор CuBr (5 mol. %) без растворителя (Полимеры 27-41; 46-61; 65-71) или в присутствии этилацетата (Полимеры 42-45; 62-64; 72) перемешивали в течение 1-10 ч при температуре 60 °С. Конверсию контролировали по ¹H ЯМР. Продукт выделяли фильтрацией смеси в этилацетате и последующим упариванием летучих продуктов. (p = 0.5 бар и 100 °С).

Полимер 27 получали из 1 г (1 ммоль) полимера 1, 0,12 г (2,2 ммоль) пропаргилового спирта и 19 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,96 г (выход 86%) желтоватой прозрачной жидкости. M_n, ГПХ (толуол) = 1930 g/mol, M_w/M_n = 1.4 относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 7,54 (s, 1H, C-H of triazole ring), 4.28 (m, 2H, CH₂-N), 1.92 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.53 (m, 2H, Si-CH₂), 0.05 (m, 6H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ 123.64, 108.26, 53.46, 24.42, 14.94, 0.92, -0.06. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃): 7.20, -21.71.

Полимер 28 получали из 1 г (0,3 ммоль) полимера 2, 0,05 г (0,9 ммоль) пропаргилового спирта и 5 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,97 г (выход 91%) желтоватой прозрачной жидкости. M_n, ГПХ (толуол) = 3510 г/моль, M_w/M_n = 1,7 относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 7,54 (s, 1H, C-H of triazole ring), 4.28 (m, 2H, CH₂-N), 1.92 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.53 (m, 2H, Si-CH₂), 0.05 (m, 3H, Si-CH₃).

Полимер 29 получали из 1 г (0,18 ммоль) полимера 3, 0,03 г (0,5 ммоль) пропаргилового спирта и 3 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 1 г (выход 97%) желтоватой прозрачной жидкости. M_n, ГПХ (толуол) = 6885 г/моль, M_w/M_n = 1,7 относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300

МГц, CDCl₃): δ 7,54 (s, 1H, C–H of triazole ring), 4.28 (m, 2H, CH₂-N), 1.92 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.53 (m, 2H, Si-CH₂), 0.05 (m, 6H, Si-CH₃).

Полимер 30 получали из 1 г (1 ммоль) полимера 1, 0,12 г (2,2 ммоль) пропаргиламина и 9 мг (3 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 1,02 г (выход 88%) коричневой прозрачной жидкости. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 8.17-7.41 (s, 1H, C–H of triazole ring), 4.88 (m, 2H, CH₂-NH₂), 4.28 (m, 2H, CH₂-N of triazole ring), 1.90 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.51 (m, 2H, Si-CH₂), 0.04 (m, 6H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ 155.20, 146.14, 141.57, 121.62, 77.49, 77.06, 76.64, 56.12, 53.26, 53.07, 32.40, 24.56, 20.92, 15.22, 15.14, 1.09, 0.97, 0.04. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц CDCl₃): δ 7.77, 6.97, -20.07, -20.93, -21.95, -22.60.

Полимер 31 получали из 1 г (0,3 ммоль) полимера 2, 42 мг (0,8 ммоль) пропаргиламина и 5 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 1,03 г (выход 98%) коричневой прозрачной жидкости. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 7.48 (s, 1H, C–H of triazole ring), 4.31 (m, 2H, CH₂-N of triazole ring), 1.91 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.53 (m, 2H, Si-CH₂), 0.30, 0.006, 0.17 (m, 6H, Si-CH₃).

Полимер 32 Получали из 1 г (1 ммоль) полимера 1, 0,18 г (2,2 ммоль) N,N-диметилпропаргиламина и 9 мг (3 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 1,02 г (выход 88%) коричневой прозрачной жидкости. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 7,47 (s, 1H, C–H of triazole ring), 4.29 (m, 2H, CH₂-N), 3.60 (m, 2H, CH₂-N(CH₃)₂), 2.29 (m, 2H, N(CH₃)₂), 1.89 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.48 (m, 2H, Si-CH₂), 0.03 (m, 3H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ 145.30, 122.41, 53.21, 45.17, 24.67, 15.13, 1.10, 0.11. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃): δ 7.16, -20.72, -21.72.

Полимер 33 получали из 1 г (1 ммоль) полимера 1, 0,2 г (2 ммоль) 5-Хлор-1-пентина и 14 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 1,16 г (выход 97%) желтоватой прозрачной жидкости. M_n, ГПХ (толуол) = 2270 г/моль, M_w/M_n = 1,7 относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 7.37 (m, 1H, C–H of triazole ring), 4.26 (m, 2H, CH₂-N), 3.53 (m, 2H, CH₂-Cl), 2.84 (m, 2H, CH₂-(CH₂)₂-Cl), 2.15 (m, 2H, CH₂-CH₂-Cl), 1.87 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-), 0.47 (m, 2H, Si-CH₂), 0.07 (m, 3H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ

147.61, 122.10, 52.93, 44.07, 31.72, 24.54, 22.60, 14.95, 0.91, -0.06. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 7.71, 6.96, 6.89, 6.65, -20.70, -20.95, -21.96, -22.58.

Полимер 34 Получали из 1 г (1 ммоль) полимера 1, 0,24 г (2,2 ммоль) пропаргилметакрилата и 14 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 1,14 г (выход 94%) зеленой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 2090 г/моль, $M_w/M_n = 1,5$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.58 (m, 1H, C–H of triazole ring), 6.07 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{-C}$), 5.52 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{-C}$), 5.25 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.29 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 1.88 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-C}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 0.50 (m, 2H, Si- CH_2), 0.02 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 167.12, 142.71, 135.76, 126.10, 123.67, 57.79, 53.03, 24.52, 18.15, 14.92, 0.93, -0.06. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 7.71, 6.94, -20.06, -20.86, -21.92.

Полимер 35 Получали из 1 г (1 ммоль) полимера 1, 0,30 г (2 ммоль) дегидролиналоола и 14 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 1,2 г (выход 92%) желтоватой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 2450 г/моль, $M_w/M_n = 1,4$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.37 (m, 1H, C–H of triazole ring), 5.09 (s, 1H, CH-C-), 4.28 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.62 (s, 1H, -OH), 1.93 (m, 6H, $(\text{CH}_2)_2\text{-C-OH}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 1.64, 1.58, 1.52 (m, 9H, C- $(\text{CH}_3)_3$, -C- CH_3), 0.50 (m, 2H, Si- CH_2), 0.07 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 154.79, 131.74, 124.22, 119.39, 71.21, 53.01, 43.15, 28.81, 25.53, 24.63, 22.88, 17.55, 15.21, 0.98, 0.04. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 7.81, 6.96, -20.16, -20.99, -22.04.

Полимер 36 Получали из 1 г (1 ммоль) полимера 1, 0,33 г (2 ммоль) 1-додецина и 14 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 1,26 г (выход 95%) желтоватой прзрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 1870 г/моль, $M_w/M_n = 1,4$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.23 (m, 1H, C–H of triazole ring), 4.24 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.66 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-C=CH}$), 1.86 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 1.62 (m, 2H, C- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ of dodecyne fragment), 1.27, 1.21 (m, 14H, $(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_3$), 0.82 (m, 3H, CH_3), 0.47 (m, 2H, Si- CH_2), 0.03 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 148.44, 120.55, 52.77, 31.77, 29.45, 25.60, 24.58,

22.55, 14.93, 13.99, 1.02, 0.91, 0.09, -0.07. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 7.67, 7.01, -20.21, -20.97, -21.94.

Полимер 37 Получали из 0,53 г (0,53 ммоль) полимера 1, 0,12 г (1,1 ммоль) глицидилпропаргилового эфира и 7 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,6 г (выход 92%) зеленой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 6450 г/моль, $M_w/M_n = 1,7$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.53 (m, 1H, C–H of triazole ring), 4,69 (m, 2H, CH_2 -triazole ring), 4.31 (m, 2H, CH_2 -N), 3.86-3.3.82 (m, 1H, CH_2 -O), 3.44 (m, 1H, CH_2 -O), 3.16 (m, 1H, CH_2 epoxide), 2.78 (m, 1H, CH_2 epoxide), 2.61 (m, 1H, CH_2 epoxide). 1.94 (m, 2H, CH_2 - CH_2 -Si), 0.50 (m, 2H, Si- CH_2), 0.06 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 144.53, 122.24, 70.95, 64.60, 52.78, 50.56, 44.11, 24.28, 14.18, 0.93. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 7.26, -21.37, -21.91, -23.91.

Полимер 38 Получали из 0,5 г (0,5 ммоль) полимера 1, 0,19 г (1 ммоль) октилдиметилсилилацетилену и 7 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,64 г (выход 92%) желтоватой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 1720 г/моль, $M_w/M_n = 1,5$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.48 (m, 1H, C–H of triazole ring), 4.33 (m, 4H, CH_2 -N), 1.91 (m, 2H, CH_2 - CH_2 -Si), 1.28-1.22 (m, 12H, CH_2), 0.84 (m, 3H, - CH_3), 0.78 (m, 2H, Si- CH_2 of octyldimethylsilylacetylene), 0.53-0.48 (m, 2H, Si- CH_2), 0.28 (m, 6H, Si- CH_3 of octyldimethylsilylacetylene), 0.06 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 145.98, 129.17, 52.57, 33.51, 31.95, 29.29, 24.80, 23.73, 22.68, 18.44, 15.19, 14.13, 1.06, 0.10, -2.87. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 7.76, 7.27, 7.13, 7.05, -8.64, -20.17, -20.94, -21.04, -21.91.

Полимер 39 Получали из 0,6 г (0,5 ммоль) полимера 2, 83 мг (1 ммоль) пропаргилового эфира мТЭГ и 3 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,63 г (выход 92%) желтоватой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 3820 г/моль, $M_w/M_n = 1,7$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.56 (m, 1H, C–H of triazole ring), 4.66 (m, 4H, O- CH_2 -triazole ring), 4.29 (m, 4H, CH_2 -N), 3.63-3.51 (m, 12H, O- CH_2 - CH_2 -O), 3.34 (m, 3H, O- CH_3), 1.90 (m, 4H, CH_2 - CH_2 -Si), 0.49 (m, 4H, Si- CH_2), 0.04 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C

ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ 145.27, 122.29, 71.82, 70.44, 69.59, 64.64, 58.91, 53.08, 24.56, 15.00, 0.92, -0.04. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃): δ 6.99, -20.87, -21.91.

Полимер 40 Получали из 0,5 г (0,1 ммоль) полимера 2, 76 мг (0,3 ммоль) проп-2-ин-1-ил ундец-10-еноата и 3 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,51 г (выход 92%) желтоватой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 4520 г/моль, $M_w/M_n = 1,5$ относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 7.64 (m, 2H, C–H of triazole ring), 5.85-5.72 (m, 1H, CH₂=CH-), 5.24 (m, 2H, CH₂-triazole ring), 4.89-4.93 (m, 1H, CH₂=CH-), 4.35 (m, 2H, CH₂-N), 2.31 (m, 2H, -CH₂-COO), 2.01-2.03 (m, 2H, CH₂=CH-CH₂-), 1.94 (m, 4H, CH₂-CH₂-Si), 1.60 (m, 2H, CH₂-CH₂-COO), 1.33-1.24 (m, 10H, -CH₂-), 0.52 (m, 4H, Si-CH₂), 0.06 (m, 6H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ 173.63, 143.36, 138.82, 123.78, 113.87, 57.35, 53.20, 51.90, 34.02, 33.67, 28.93, 28.77, 24.72, 24.54, 14.99, 0.92, -0.03. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃): δ 6.95, -20.83, -21.92.

Полимер 41 Получали из 0,314 г (0,3 ммоль) полимера 1, 0,128 г (0,6 ммоль) проп-2-ин-1-ил 2-бром-2-метилпропаноата и 4 мг (5 мол. %) CuBr в виде катализатор. Получено 0,411 г (выход 93%) зеленой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 1740 г/моль, $M_w/M_n = 1,4$ относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 7.65 (m, 2H, C–H of triazole ring), 5.31 (m, 2H, triazole ring-CH₂-O), 4.31 (m, 4H, CH₂-N), 1.96 (m, 4H, CH₂-CH₂-Si, -CH₃), 0.46 (m, 4H, Si-CH₂), 0.01 (m, 6H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ 171.31, 142.91, 124.16, 59.10, 55.50, 53.17, 30.49, 24.48, 14.88, 0.92, -0.04. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃): δ 7.60, 6.92, -20.08, -20.89, -21.95.

Полимер 42 Получали из 0,2 г (0,2 ммоль) полимера 1, 87 мг (0,4 ммоль) 1-(4-(аллилокси)-2-метоксифенил)проп-2-ин-1-ола (2-15) и 3 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,28 г (выход 96%) коричневой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 1830 г/моль, $M_w/M_n = 1,4$ относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 7.65 (m, 2H, C–H of triazole ring), 7.01-6.79 (m, 3H, Ph-H), 6.10-5.97 (m, 2H, CH=CH₂), 5.38-5.21 (m, 2H, CH=CH₂), 4,56 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 4.23 (m, 2H, CH₂-N), 3.80 (s, 3H, CH₃), 1.85 (m, 4H,

$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 0.46 (m, 2H, Si- CH_2), 0.05 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 149.28, 147.43, 134.94, 133.15, 118.55, 117.84, 112.97, 109.90, 69.76, 55.79, 53.20, 29.58, 24.42, 15.01, 0.96, -0.03. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 7.61, 6.99, -20.84, -21.89.

Полимер 43 Получали из 0,5 г (0,1 ммоль) полимера 2, 81 мг (0,3 ммоль) 1-фенил-2-(4-(проп-2-ин-1-илокси)фенил)диазена в 1 мл EtOAc и 2 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,57 г (выход 92%) коричневой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 5260 г/моль, $M_w/M_n = 1,5$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.89 (m, 4H, CH of Ph-H), 7.58 (m, 2H, C-H of triazole ring), 7.45 (m, 3H, CH of Ph-H), 7.13-7.10 (m, 2H, CH of Ph-H), 5.31 (m, 4H, CH_2 -triazole ring), 4.33 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 1.98 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 0.57 (m, 2H, Si- CH_2), 0.12 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): 160.67, 152.89, 147.50, 130.10, 128.75, 124.54, 122.46, 115.17, 62.54, 52.98, 24.39, 15.04, 0.77. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 6.71, -21.23, -22.34.

Полимер 44 Получали из 0,33 г (0,3 ммоль) полимера 1, 106 мг (0,6 ммоль) проп-2-ин-1-илникотината в 1 мл EtOAc и 5 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,40 г (выход 92 %) коричневой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 3360 г/моль, $M_w/M_n = 1,5$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 8.28-8.25 (m, 2H, CH-N of Pyr), 7.71-7.66 (m, 2H, CH-CH-N of Pyr) 7.44 (m, 2H, C-H of triazole ring), 5.45 (m, 4H, CH_2 -triazole ring), 4.29 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 1.92-1.84 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 0.51-0.46 (m, 2H, Si- CH_2), 0.02 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 165.31, 142.17, 136.79, 123.87, 58.35, 53.07, 52.04, 49.79, 32.13, 30.64, 24.51, 14.93, 14.06, 1.03, 0.92, -0.06. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 7.73, 6.92, -20.07, -20.87, -21.94.

Полимер 45 Получали из 0,5 г (0,1 ммоль) полимера 2, 60 мг (0,3 ммоль) пропирил-N-фенилкарбамата в 1 мл EtOAc и 3 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,57 г (выход 95%) коричневой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 4480 г/моль, $M_w/M_n = 1,6$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.69 (m, 2H, C-H of triazole ring), 7.39, 7.28, 7.04 (m, 5H, C_6H_5), 5.29 (m, 4H, CH_2 -triazole ring), 4.31 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 1.92 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-}$

CH₂-Si), 0.51 (m, 2H, Si-CH₂), 0.06 (m, 6H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ 153.21, 137.59, 128.83, 123.31, 118.55, 57.80, 53.03, 24.39, 13.98, 0.81, -0.16. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃): δ 6.96, -20.83, -21.91.

Полимер 46 Получали из 1 г (0,5 ммоль) полимера 18, 42 мг (0,75 ммоль) пропаргилового спирта и 3 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,96 г (выход 93%) желтоватой прозрачной жидкости. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 7.53 (m, 1H, C-H of triazole ring), 4.82 (m, 2H, CH₂-OH), 4.32 (m, 2H, CH₂-N), 1.99 (m, 2H, CH₂-CH₂-Si), 0.55 (m, 2H, Si-CH₂), 0.09 (m, 6H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ 147.64, 121.22, 56.96, 52.98, 24.41, 14.57, 1.75, 1.02, -0.42. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃): δ 7.07, -21.56, -21.71, -22.19, -22.33, -24.10.

Полимер 47 Получали из 1 г (5,2*10⁻⁵ моль) полимера 20, 14 мг (0,25 ммоль) пропаргилового спирта и 2 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,87 г (выход 86%) желтоватой прозрачной жидкости. M_n, ГПХ (толуол) = 5260 г/моль и M_w/M_n = 1,8 относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 7.51 (m, 1H, C-H of triazole ring), 4.79 (m, 2H, CH₂-OH), 4.35-4.28 (m, 2H, CH₂-N), 1.91 (m, 2H, CH₂-CH₂-Si), 0.49 (m, 2H, Si-CH₂), 0.09 (m, 6H, Si-CH₃).

Полимер 48 Получали из 1 г (0,4 ммоль) полимера 14, 32 мг (0,6 ммоль) пропаргилового спирта и 3 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,87 г (выход 86%) желтоватой прозрачной жидкости. M_n, ГПХ (толуол) = 3750 г/моль и M_w/M_n = 1,5 относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 7.47 (m, 2H, C-H of triazole ring), 4.74 (m, 2H, Si-H), 4.33 (m, 4H, CH₂-N), 1.98 (m, 4H, CH₂-CH₂-Si), 0.55 (m, 4H, Si-CH₂), 0.09 (m, 6H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ 52.95, 24.43, 14.57, 1.01. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃): δ -7.04, -20.15, -22.18.

Полимер 49 Получали из 1 г (0,1 ммоль) полимера 20, 31 мг (0,6 ммоль) пропаргиламина и 4 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,87 г (выход 84%) коричневой прозрачной жидкости. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 7.40 (m, 2H, C-H of triazole ring), 4.74 (m, 2H, Si-H), 4.30 (m, 4H, CH₂-N of

triazole ring), 1.94 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 0.50 (m, 4H, Si-CH_2), 0.30, 0.06, -0.18 (m, 6H, Si-CH_3).

Полимер 50 Получали из 1 г (0,5 ммоль) полимера 19, 147 мг (1,8 ммоль) N,N-диметилпропаргиламина и 11 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,96 г (выход 91%) коричневой прозрачной жидкости. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7,42 (s, 1H, C–H of triazole ring), 4.28 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.57 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$), 2.23 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.88 (m, 2H, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 0.43 (m, 2H, Si-CH_2), 0.03 (m, 3H, Si-CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 145.14, 122.55, 54.49, 52.85, 45.19, 24.42, 14.32, 1.09. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 8.33, 7.66, 7.42, -18.51, -20.83, -21.11, -21.19, -21.24, -21.39, -21.45, -21.53, -21.61, -21.73, -21.86, -22.36, -22.96, -23.29, -23.71.

Полимер 51 Получали из 1 г (0,4 ммоль) полимера 18, 45 мг (0,4 ммоль) 5-Хлор-1-пентина и 3 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 1,01 г (выход 97%) желтоватой прозрачной жидкости. M_n , GPC (толуол) = 1600 г/моль и $M_w/M_n = 1,5$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7,32 (m, 1H, C–H of triazole ring), 4.29 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.57 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-Cl}$), 2.88 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-Cl}$), 2.17 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$), 1.92 (m, 2H, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 0.50 (m, 2H, Si-CH_2), 0.07 (m, 3H, Si-CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 146.56, 120.94, 76.93, 52.64, 44.04, 31.78, 24.30, 22.56, 14.19, 1.66, 0.93, 0.43, -0.66. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): 7.25, -21.38, -21.92, -23.84.

Полимер 52 Получали из 1 г (0,43 ммоль) полимера 18, 53 мг (0,47 ммоль) пропаргилметакрилата и 3 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,96 г (выход 92%) зеленой прозрачной жидкости. M_n , GPC (толуол) = 3330 г/моль и $M_w/M_n = 1,6$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.70, 7.59 (m, 1H, C–H of triazole ring), 6.11 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{-C}$), 5.54 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{-C}$), 5.28 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.31 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 1.91 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-C}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 0.47 (m, 2H, Si-CH_2), 0.06 (m, 6H, Si-CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 167.16, 143.05, 135.98, 126.03, 123.64, 57.93, 52.90, 24.37, 18.21, 14.30, 1.73, 1.00. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 7.14, -21.52, -22.03, -23.99.

Полимер 53 Получали из 1 г (0,5 ммоль) полимера 19, 194 мг (1,7 ммоль) пропаргилметакрилата и 11 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 1,05 г (выход 89%) зеленой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 2750 г/моль и $M_w/M_n = 1,6$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.67, 7.57 (m, 1H, C–H of triazole ring), 6.07 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{-C}$), 5.52 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{-C}$), 5.25 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.28 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 1.88 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-C}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 0.46 (m, 2H, Si- CH_2), 0.23, 0.06, -0.17 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 167.17, 142.95, 135.93, 126.11, 124.19, 57.93, 52.85, 24.36, 18.24, 14.28, 1.77, 1.03, -0.57. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 7.18, -21.46, -21.99, -23.21, -24.00.

Полимер 54 Получали из 1 г (0,1 ммоль) полимера 21, 190 мг (1,8 ммоль) пропаргилметакрилата и 11 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 1,13 г (выход 95%) зеленой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 5770 г/моль и $M_w/M_n = 2,4$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.67, 7.57 (m, 1H, C–H of triazole ring), 6.09 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{-C}$), 5.53 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{-C}$), 5.26 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.29 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 1.89 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-C}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 0.46 (m, 2H, Si- CH_2), 0.04 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 167.21, 142.61, 135.96, 126.12, 123.67, 57.95, 52.93, 24.39, 18.25, 14.30, 1.77, 1.03, -0.56. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 7.22, -18.66, -20.14, -21.39, -21.95, -22.75, -22.91, -23.41, -23.98.

Полимер 55 Получали из 1 г (0,48 ммоль) полимера 20, 62 мг (0,56 ммоль) пропаргилметакрилата и 3 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,99 г (выход 94%) зеленой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 6620 г/моль и $M_w/M_n = 2,3$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.59 (m, 1H, C–H of triazole ring), 6.11 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{-C}$), 5.55 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{-C}$), 5.28 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.31 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 1.92 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{-C}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 0.48 (m, 2H, Si- CH_2), 0.05 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 167.21, 142.84, 135.93, 126.16, 123.64, 57.93, 52.87, 24.37, 18.27, 14.29, 1.79, 1.05, -0.56. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 7.22, -18.66, -21.39, -21.95, -23.98.

Полимер 56 Получали из 1 г (0,5 ммоль) полимера 19, 0,24 г (1,7 ммоль) дегидролиналоола и 11 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 1,08 г (выход 89%) желтоватой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 2670 г/моль и $M_w/M_n = 1,5$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.49-7,36 (m, 1H, C–H of triazole ring), 5,09 (s, 1H, CH-C-), 4.28 (m, 2H, CH_2 -N), 1.95 (m, 6H, $(\text{CH}_2)_2$ -C-OH, CH_2 - CH_2 -Si), 1.64, 1.58, 1.53 (m, 9H, C-(CH_3)₃, -C- CH_3), 0.52 (m, 2H, Si- CH_2), 0.07 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 155.04, 131.63, 124.26, 120.15, 71.16, 52.78, 43.15, 28.76, 25.53, 24.35, 22.86, 17.57, 14.44, 0.98. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 7.18, -20.01, -21.55, -21.87, -22.05, -22.67, -22.97, -23.26, -23.54, -23.96.

Полимер 57 получали из 0,5 г (0,25 ммоль) полимера 18, 52 мг (0,25 ммоль) 1-додецина и 2 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,53 г (выход 96%) желтоватой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 2340 г/моль и $M_w/M_n = 1,6$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.33, 7.23 (m, 1H, C–H of triazole ring), 4.28 (m, 2H, CH_2 -N), 2.70 (s, 2H, CH_2 -triazole ring), 1.89 (m, 4H, CH_2 - CH_2 -Si), 1.65 (m, 2H, C- CH_2 - CH_2 of dodecyne fragment), 1.25 (m, 14H, $(\text{CH}_2)_7$ - CH_3), 0.87 (m, 3H, CH_3), 0.49 (m, 4H, Si- CH_2), 0.03 (m, 3H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 148.26, 120.21, 52.55, 31.82, 29.51, 29.26, 25.65, 24.30, 22.59, 14.01, 0.92. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 7.24, -21.92.

Полимер 58 получали из 0,7 г (0,09 ммоль) полимера 19, 40 мг (0,3 ммоль) глицидилпропаргилового эфира и 3 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,66 г (выход 89%) зеленой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 1260 г/моль и $M_w/M_n = 1,6$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.55, 7.51 (m, 1H, C–H of triazole ring), 4,65 (m, 2H, CH_2 -triazole ring), 4.27 (m, 2H, CH_2 -N), 3.81-3.77 (m, 1H, CH_2 -O), 3.39 (m, 1H, CH_2 -O), 3.11 (m, 1H, CH_2 epoxide), 2.74 (m, 1H, CH_2 epoxide), 2.55 (m, 1H, CH_2 epoxide). 1.87 (m, 2H, CH_2 - CH_2 -Si), 0.48 (m, 2H, Si- CH_2), 0.01 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 144.48, 122.33, 70.96, 64.56, 52.96, 50.54, 44.08, 24.54, 14.93, 0.92, -0.06. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 6.95, -20.91, -21.95.

Полимер 59 получали из 0,6 г ($7,6 \cdot 10^{-5}$ моль) полимера 19, 65 мг (0,3 ммоль) пропаргилового эфира мТЭГ (2-9) и 2 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,62 г (выход 93%) коричневой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 6980 г/моль и $M_w/M_n = 1,9$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.48 (m, 2H, C–H of triazole ring), 4.68 (m, 2H, CH_2 -triazole ring), 4.30 (m, 2H, CH_2 -N), 3.64-3.52 (m, H, O- CH_2 - CH_2 -O), 3.35 (m, 3H, CH_3 -O), 1.97 (m, 2H, CH_2 - CH_2 -Si), 0.53 (m, 2H, Si- CH_2), 0.08 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ 145.20, 121.86, 71.92, 70.56, 69.71, 64.71, 58.62, 52.63, 24.14, 14.32, 1.47, 0.73, 0.24, -0.79. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3): δ 6.89, -22.367.

Полимер 60 Получали из 0,53 г (0,3 ммоль) полимера 19, 189 мг (0,8 ммоль) проп-2-ин-1-ил ундец-10-еноата и 6 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,676 г (выход 94%) желтоватой прозрачной жидкости. M_n , GPC (толуол) = 2340 г/моль и $M_w/M_n = 1,5$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.68, 7.57 (m, 2H, C–H of triazole ring), 5.83-5.70 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$ -), 5.20 (m, 2H, CH_2 -triazole ring), 4.98-4.87 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$ -), 4.30 (m, 2H, CH_2 -N), 2.28 (m, 2H, - CH_2 -COO), 2.01-1.99 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ -), 1.92 (m, 4H, CH_2 - CH_2 -Si), 1.58 (m, 2H, CH_2 - CH_2 -COO), 1.33-1.24 (m, 10H, - CH_2 -), 0.48 (m, 4H, Si- CH_2), 0.06 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 173.74, 143.12, 139.08, 123.82, 114.16, 57.55, 53.01, 34.18, 33.85, 29.11, 28.95, 24.88, 24.40, 14.35, 1.85, 1.11, -0.48. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 7.24, -20.15, -21.93, -23.19, -23.96, -24.07.

Полимер 61 Получали из 0,32 г ($4,13 \cdot 10^{-5}$ моль) полимера 20, 33 мг (0,2 ммоль) проп-2-ин-1-ил 2-бром-2-метилпропаноата и 1 мг (5 моль. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,32 г (выход 91%) зеленой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 6980 г/моль и $M_w/M_n = 1,9$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7,64 (m, 2H, C–H of triazole ring), 5.34 (m, 2H, triazole ring- CH_2 -O), 4.34 (m, 4H, CH_2 -N), 1.93-1.90 (m, 4H, CH_2 - CH_2 -Si, - CH_3), 0.48 (m, 4H, Si- CH_2), 0.05 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 13C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3) δ 171.57, 142.31, 123.85, 119.23, 77.16,

59.27, 55.59, 54.92, 53.58, 53.17, 30.74, 24.47, 14.35, 1.14. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 7.20, -21.37, -21.96, -24.00.

Полимер 62 Получали из 1 г (0,14 ммоль) полимера 21, 302 мг (1,8 ммоль) пропирил-N-фенилкарбамата и 11 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора в этилацетате. Получено 1,184 г (выход 91%) коричневой прозрачной жидкости. M_n , GPC (toluene) = 6590 g/mol, and $M_w/M_n = 1.7$ relative to PS standards. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.67 (m, 2H, C–H of triazole ring), 7.45, 7.25, 7.00 (m, 5H, C_6H_5), 5.28 (m, 2H, CH_2 -triazole ring), 4.27 (m, 2H, CH_2 -N), 1.90 (m, 2H, CH_2 - CH_2 -Si), 0.43 (m, 2H, Si- CH_2), 0.06 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 153.61, 143.00, 138.09, 128.88, 124.37, 123.22, 118.69, 57.72, 52.89, 24.24, 14.09, 0.97, -0.64. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 7.30, -18.57, -21.31, -21.86, -22.77, -23.04, -23.49, -23.93.

Полимер 63 Получали из 0,3 г ($3,84 \cdot 10^{-5}$ ммоль) полимера 20, 36 мг (0,2 ммоль) 1-фенил-2-(4-(проп-2-ин-1-илокси)фенил)дiazен и 1 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,305 г (выход 91%) коричневой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 5700 г/моль и $M_w/M_n = 2,3$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.89 (m, 4H, CH of Ph-H), 7.63 (m, 2H, C–H of triazole ring), 7.48 (m, 3H, CH of Ph-H), 7.13-7.10 (m, 2H, CH of Ph-H), 5.31 (m, 4H, CH_2 -triazole ring), 4.35 (m, 4H, CH_2 -N), 1.97 (m, 2H, CH_2 - CH_2 -Si), 0.52 (m, 2H, Si- CH_2), 0.12 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 160.55, 152.62, 147.20, 130.36, 128.94, 124.67, 122.51, 114.92, 62.26, 52.94, 24.28, 14.18, 0.95. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 7.29, -21.31, -21.89, -23.92.

Полимер 64 Получали из 0,33 г (0,1 ммоль) полимера 19, 85 мг (0,5 ммоль) проп-2-ин-1-илникотината и 5 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,37 г (выход 90%) коричневой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 2030 г/моль и $M_w/M_n = 1,4$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 9.18 (m, 1H, C-CH-N- of Pyr), 8.76 (m, 1H, CH- CH_2 -N- of Pyr), 8.21 (m, 1H, CH-C of Pyr), 7.77-7.64 (m, 2H, C–H of triazole ring), 7.33 (m, 1H, -CH- of Pyr), 5.44 (m, 4H, CH_2 -triazole ring), 4.28 (m, 4H, CH_2 -N), 1.89 (m, 2H,

$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 0.45 (m, 2H, Si- CH_2), 0.12 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 13C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3) δ 165.02, 153.45, 150.85, 142.10, 136.92, 124.17, 58.32, 52.73, 24.18, 14.12, 1.64, 0.90, -0.63. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 8.22, 7.19, -18.32, -18.68, -20.14, -20.32, -21.97, -22.79, -23.21, -23.59, -24.01.

Полимер 65 Получали из 0,4 г (0,2 ммоль) полимера 8, 25 мг (0,4 ммоль) пропаргилового спирта (2-1) и 3 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,41 г (выход 97%) бесцветной прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 4380 г/моль и $M_w/M_n = 2,2$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.56-7.44 (s, 1H, C-H of triazole ring), 4.89-4.75 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.65 (m, 1H, Si-H), 4.32 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 1.90 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -), 0.51 (m, 2H, Si- CH_2), 0.04 (m, 3H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 147.86, 122.10, 69.18, 56.69, 55.68, 53.26, 50.73, 24.51, 14.93, 0.90, -0.06. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 9.15, 6.99, -19.48, -20.56, -20.85, -21.66, -21.94, -36.45, -37.59, -57.93.

Полимер 66 Получали из 0,5 г (0,3 ммоль) полимера 8, 47 мг (0,4 ммоль) пропаргиламина и 3 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,53 г (выход 97%) коричневой прозрачной жидкости. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.44 (m, 1H, C-H of triazole ring), 4.66 (m, 1H, Si-H), 4.29 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 1.92 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 0.51 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-Si}$), 0.04 (m, 6H, Si- CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 154.61, 118.85, 53.03, 31.26, 30.45, 24.49, 15.16, 0.97, 0.01, -2.77. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 7.47, 7.25, 6.92, -7.72, -11.48, -18.80, -19.05, -20.33, -20.59, -20.63, -20.69, -20.81, -20.90, -21.12, -21.25, -21.30, -21.34, -21.42, -21.47, -21.55, -21.62, -21.70, -21.95, -22.31, -37.37, -67.09.

Полимер 67 Получали из 0,4 г (0,2 ммоль) полимера 8, 59 мг (0,4 ммоль) пропаргилдегидролиналоола и 3 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,42 г (выход 92%) желтоватой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 3000 г/моль и $M_w/M_n = 1,9$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.40 (m, 1H, C-H of triazole ring), 5,10 (s, 1H, CH-C-), 4.69 (m, 1H, Si-H), 4.30 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.61-2.57 (m, 1H, -OH), 1.93 (m, 6H, (CH_2)₂-C-OH, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 1.65-1.54 (m, 9H, C-(CH_3)₃, -C- CH_3), 0.55 (m, 2H, Si- CH_2), 0.07

(m, 3H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ 154.72, 131.66, 123.97, 119.30, 71.05, 52.95, 42.99, 28.70, 25.38, 24.46, 22.72, 17.41, 15.05, 0.82, -0.12. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃): δ 6.81, -20.49, -20.78, -21.11, -21.89, -22.18, -37.74.

Полимер 68 Получали из 0,41 г (0,2 ммоль) полимера 8, 0,050 г (0,4 ммоль) глицидилпропаргилового эфира и 3 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,44 г (выход 95%) зеленой прозрачной жидкости. M_n, ГПХ (толуол) = 3480 г/моль и M_w/M_n = 2,3 относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 7.51 (m, 1H, C–H of triazole ring), 4.70 (m, 2H, CH₂-triazole ring; 1H, Si-H), 4.31 (m, 2H, CH₂-N), 3.83-3.79 (m, 1H, CH₂-O), 3.47 (m, 1H, CH₂-O), 3.14 (m, 1H, CH₂ epoxide), 2.76 (m, 1H, CH₂ epoxide), 2.59 (m, 1H, CH₂ epoxide), 1.94 (m, 2H, CH₂-CH₂-Si), 0.50 (m, 2H, Si-CH₂), 0.06 (m, 6H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ 144.70, 122.08, 70.96, 64.70, 52.92, 50.44, 44.02, 24.47, 15.03, 0.82, -0.12. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃): δ 6.81, -20.78, -21.11, -21.89, -22.18, -37.74.

Полимер 69 Получали из 0,3 г (0,3 ммоль) полимера 8, 58 мг (0,3 ммоль) 1-додецина (2-5) и 3 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,32 г (выход 90%) желтоватой прозрачной жидкости. M_n, ГПХ (толуол) = 3430 г/моль и M_w/M_n = 1,6 относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 7.25 (m, 1H, C–H of triazole ring), 4.66 (m, 1H, Si-H), 4.27 (m, 2H, CH₂-N), 2.70 (s, 2H, CH₂-triazole ring), 1.89 (m, 2H, CH₂-CH₂-Si), 1.64 (m, 2H, C-CH₂-CH₂ of dodecane fragment), 1.23 (m, 14H, (CH₂)₇-CH₃), 0.85 (m, 3H, CH₃), 0.50 (m, 4H, Si-CH₂), 0.03 (m, 3H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ 148.70, 120.76, 52.88, 31.79, 29.48, 29.21, 25.64, 24.57, 22.57, 19.09, 14.97, 13.99, 0.91, -0.05. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃): δ 9.19, 7.02, -19.57, -20.27, -20.56, -20.94, -21.65, -21.94, -36.50, -37.58.

Полимер 70 Получали из 0,25 г (0,1 ммоль) полимера 8, 0,027 мг (0,3 ммоль) 5-Хлор-1-пентина и 3 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,26 г (выход 97%) желтоватой прозрачной жидкости. M_n, ГПХ (толуол) = 3080 г/моль и M_w/M_n = 1,8 относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 7,42 (m, 1H, C–H of triazole ring), 4.66 (s, 1H, Si-H), 4.32 (m, 2H, CH₂-N), 3.55

(m, 2H, $\text{CH}_2\text{-Cl}$), 2.93 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-}$ triazole ring), 2.17 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$), 1.90 (m, 2H, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 0.50 (m, 2H, Si-CH_2), 0.07 (m, 3H, Si-CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 145.99, 121.30, 53.14, 44.01, 31.82, 24.52, 22.59, 14.94, 0.89, -0.06. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 9.14, 7.38, 6.97, -20.58, -20.91, -21.68, -21.97, -36.55, -37.61.

Полимер 71 Получали из 0,25 г (0,1 ммоль) полимера 8, 54 мг (0,2 ммоль) пропаргилового эфира мТЭГ и 2 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Получено 0,29 г (выход 97%) желтоватой прозрачной жидкости. M_n , GPC (толуол) = 3100 г/моль и $M_w/M_n = 1,8$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7.50 (m, 1H, C-H of triazole ring), 4.62 (m, 3H, O- CH_2 -triazole ring, Si-H), 4.24 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.61-3.47 (m, 12H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3.28 (m, 3H, O- CH_3), 1.85 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 0.46 (m, 2H, Si-CH_2), 0.01 (m, 6H, Si-CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 144.97, 122.30, 71.76, 70.33, 69.53, 64.54, 58.76, 52.90, 24.50, 14.90, 0.83, -0.12. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 9.06, 7.30, 7.02, -19.65, -20.68, -21.01, -21.77, -22.06, -36.56, -36.56, -37.45, -37.70.

Полимер 72 Получали из 0,5 г (0,24 ммоль) полимера 8, 89 мг (0,56 ммоль) пропирил-N-фенилкарбамата и 3 мг (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора в этилацетате. Получено 0,57 г (выход 97%) коричневой прозрачной жидкости. M_n , ГПХ (толуол) = 4720 г/моль и $M_w/M_n = 3,2$ относительно стандартов PS. ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 7,43 (m, 2H, C-H of triazole ring), 7.27, 7.03 (m, 5H, C_6H_5), 5.30 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-triazole ring}$), 4.31 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 1.91 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 0.51 (m, 4H, Si-CH_2), 0.06 (m, 6H, Si-CH_3). ^{13}C ЯМР (77.5 МГц, CDCl_3): δ 153.46, 137.88, 128.92, 123.34, 118.71, 57.95, 53.38, 24.46, 15.02, 0.96, -3.03. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3): δ 8.13, 7.03, 6.99, -18.97, -19.16, -20.84, -20.88, -21.11, -21.15, -21.24, -21.31, -21.37, -21.46, -21.58, -21.71, -37.53, -55.97, -57.65, -57.92, -65.63, -65.98, -67.25, -67.78.

Полимер 73 получали из 6,74 г (0,02 моль) бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана, 33,26 г (0,112 моль) октаметилциклотетрасилоксана и 0,04 г (0,1 мол. %) гидроксида тетраметиламмония (ТМАГ), которые перемешивали в течение 5 ч при 100°C .

С. Конверсию контролировали с помощью ГПХ, основываясь на уменьшении количества D₄ реакционной смеси. Катализатор удаляли термическим разложением при 150°C в течение одного часа и последующим выпариванием летучих веществ (p=0,5 бар, 100°C). Затем к полученному ПДМС добавляли 5,01 г (0,045 моль) глицидилпропаргилового эфира и 0,29 г (5 мол. %) CuBr в качестве катализатора. Смесь перемешивали в течение 3 ч при 60 °С. Превращение контролировали с помощью ЯМР. Продукт выделяют фильтрованием смеси в этилацетате с последующим выпариванием летучих веществ (p = 0,5 бар и 100 °С). Получали 35 г (выход 93%) зеленой прозрачной жидкости. M_n, ГПХ (толуол) = 2260 г/моль и M_w/M_n = 1,8 относительно стандартов PS. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ 7.53 (m, 1H, C–H of triazole ring), 4,69 (m, 2H, CH₂-triazole ring), 4.31 (m, 2H, CH₂-N), 3.86-3.3.82 (m, 1H, CH₂-O), 3.44 (m, 1H, CH₂-O), 3.16 (m, 1H, CH₂ epoxide), 2.78 (m, 1H, CH₂ epoxide), 2.61 (m, 1H, CH₂ epoxide). 1.94 (m, 2H, CH₂-CH₂-Si), 0.50 (m, 2H, Si-CH₂), 0.06 (m, 6H, Si-CH₃). ¹³C ЯМР (77.5 МГц, CDCl₃): δ 144.53, 122.24, 70.95, 64.60, 52.78, 50.56, 44.11, 24.28, 14.18, 0.93. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃): δ 7.26, -21.37, -21.91, -23.91.

Глава 3. Результаты и обсуждение

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 нами 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 CF_3SO_3H в качестве катализатора.

На рисунке 48 показана общая схема получения продуктов гидролиза бис-3-азидопропилтетраметилдисилоксана и 3-азидопропил)метилдиметоксисилана. Азидогруппу встраивали в структуру

мономера по ранее описанной методике [140]. Гидролитическую конденсацию функциональных алкоксимономеров с азидопропильными функциональными группами проводили в активной среде (30% раствор в уксусной кислоте) до полного исчезновения алкоксигрупп в спектры ЯМР ^1H [149,150].

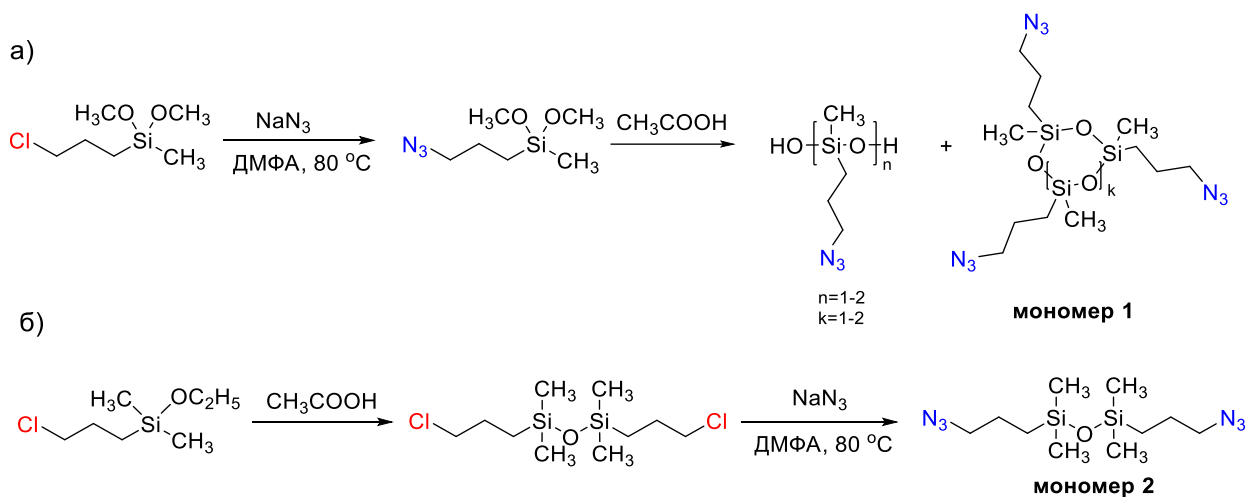


Рисунок 48 - Синтез исходных азидосодержащих силоксановых мономерных реагентов

На рисунке 49 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 50 приведены привые ГПХ полученных соединений.

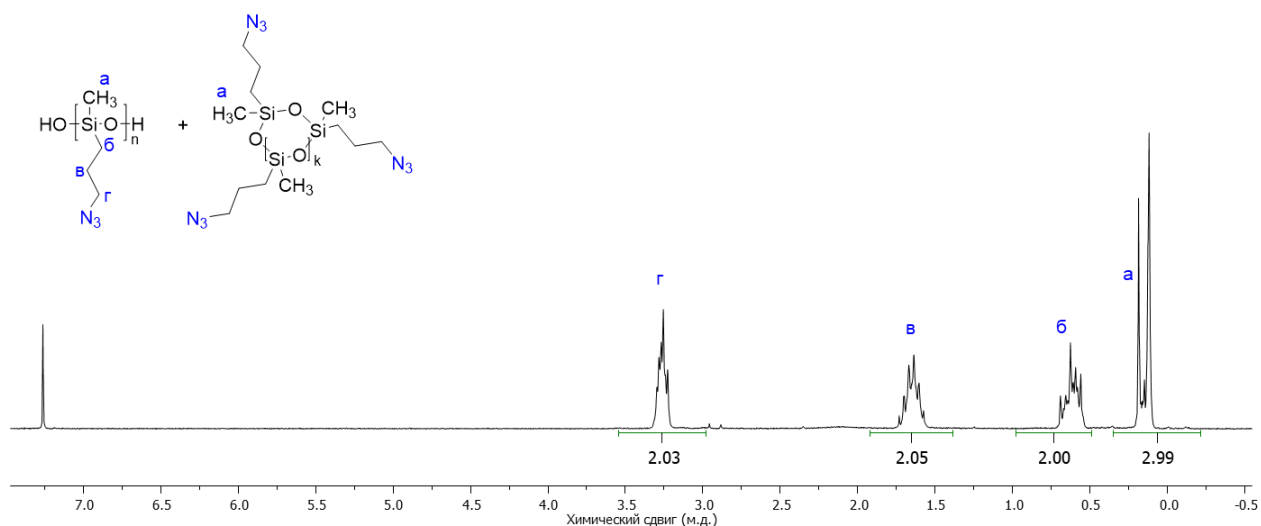


Рисунок 49 - Спектр ЯМР ^1H гидролизата 3-азидопропилметилдиметоксисилана

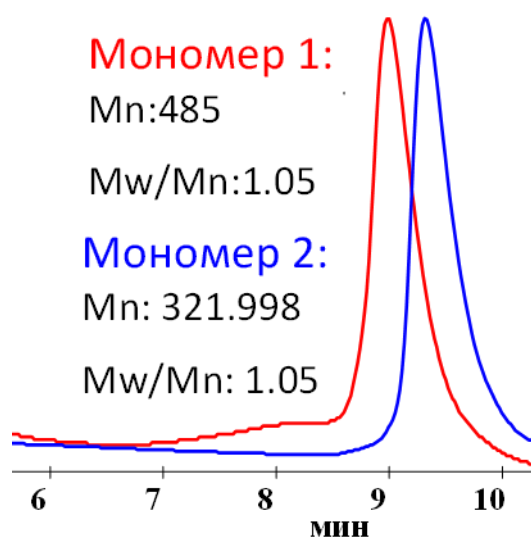


Рисунок 50. Кривые ГПХ полученных мономеров

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

3.1.3.1 Синтез ПДМС, содержащих азидопропильную функциональную концевую группу (телехелики) N_3 -ПДМС $_n$ - N_3 (Полимеры 1-4).

Прежде всего, мы продемонстрировали 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 CF_3SO_3H в качестве катализатора (рисунок 51). Общая формула полученных полимеров: N_3 -ПДМС $_n$ - N_3 .

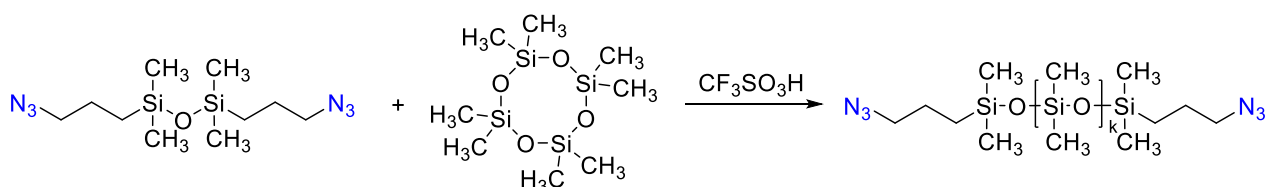


Рисунок 51 - Синтез азидосодержащих полимеров N_3 -ПДМС $_n$ - N_3 по механизму катионной ПРЦ

Процесс полимеризации проводили при $60^\circ C$, обычно в течение 5 часов, до образования максимального количества высокомолекулярных продуктов по данным ГПХ (рисунок 52). Расчетные и определенные молекулярные массы исследованных полимеров представлены в таблице 1.

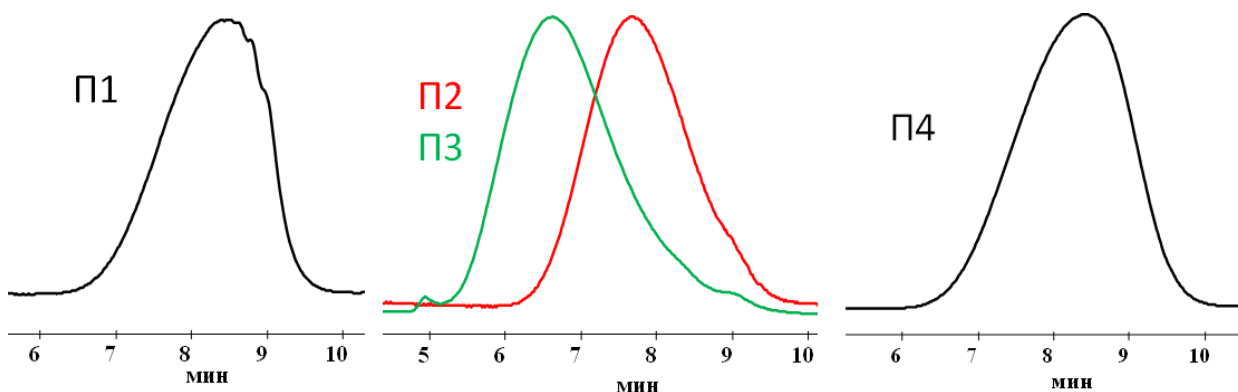


Рисунок 52 - Кривые ГПХ азидосодержащих полимеров П1-П4

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 53).

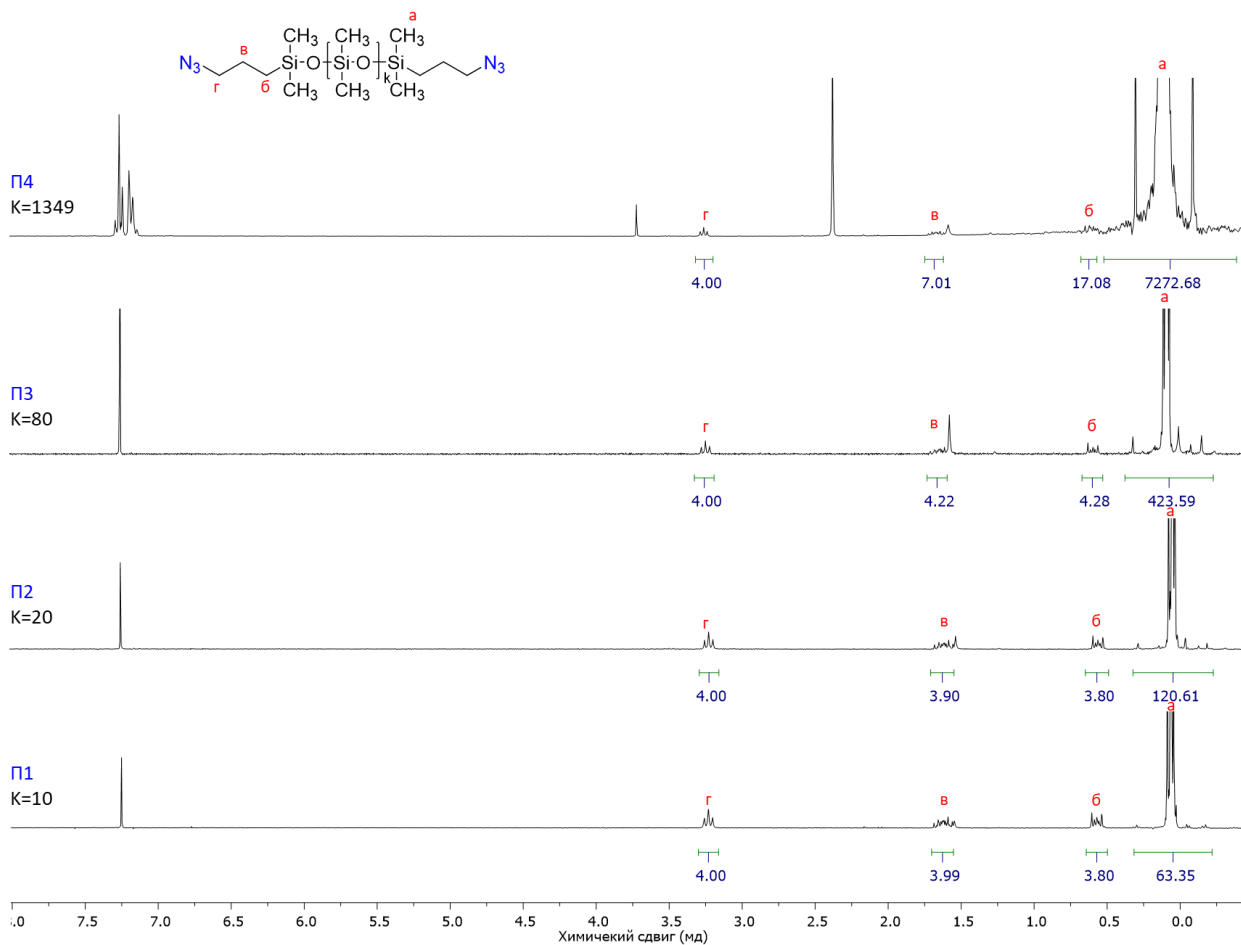


Рисунок 53 - Спектры ЯМР ^1H полимеров П1-П4

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

Также нам удалось в том числе получить силоксановые телехелики по механизму, используя бис-тетраметиламмония гидроксид (ТМАГ) в качестве катализатора (рисунок 54), однако получить распределенные по цепи ПДМС азидопропильные функциональные группы по данному механизму не удалось.

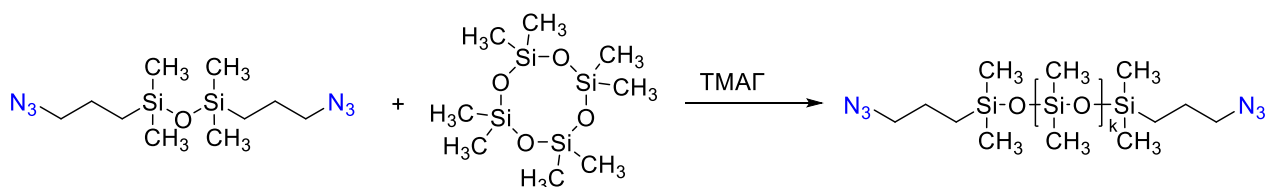


Рисунок 54 - Синтез азидосодержащих полимеров N₃-ПДМС_n-N₃ по механизму анионной ПРЦ

Преимущество проведения АПРЦ в присутствии TMAH заключается в простоте выделения продукта – разложение катализатора при повышенной температуре (150 °С) до летучих продуктов, и их выведение из реакционной массы. Процесс полимеризации осуществлялся при 100 °С 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, представляющие собой прозрачные вязкие жидкости (рисунок 55, 56).

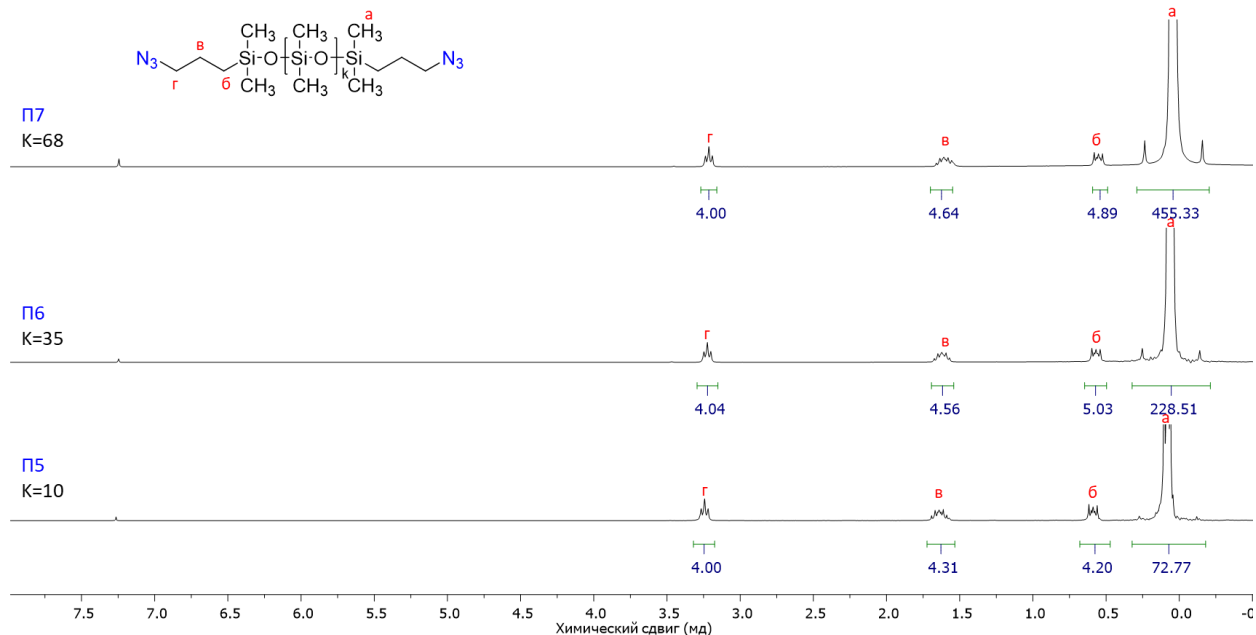


Рисунок 55 - Спектры ЯМР ¹H полимеров П5-П7

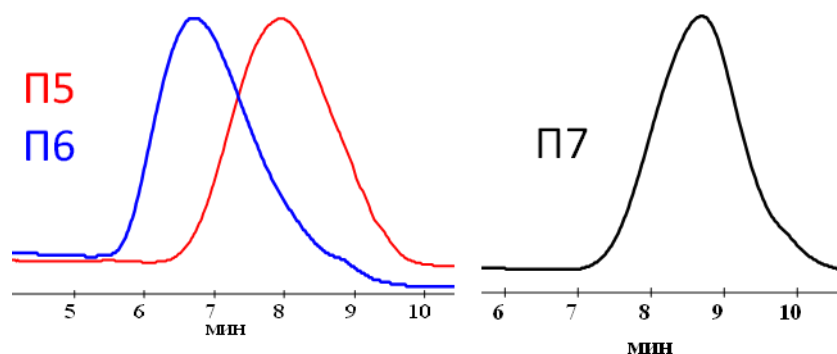


Рисунок 56 - Кривые ГПХ азидосодержащих полимеров П5-П7

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

3.1.3.2. Синтез гидридосодержащих сополимеров диметилсилоксана N_3 -ПДМС(CH₃)_n(H)_m-N₃ (Полимеры 8-13)

Использование набора независимых функциональных групп в структуре полимера позволяет регулировать его свойства в более широком диапазоне. Примеры такого рода имеются в литературе [57,151,152]. В ходе работы нами были получены сополимеры гидриодиметилсилоксана с азидопропильными боковыми группами путем катионной сополиконденсации бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана с D₄ и полиметилгидросилоксаном (ПМГС) (Рисунок 57):

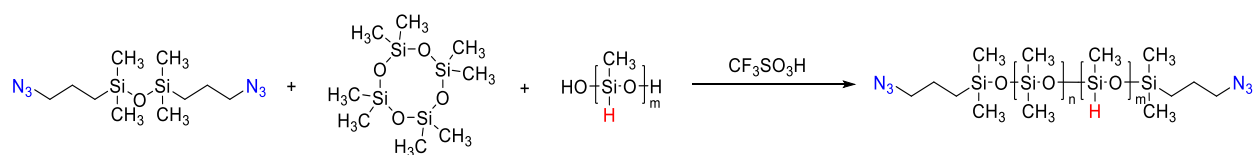


Рисунок 57 - Синтез сополимеров гидриодиметилсилоксана с концевыми азидопропильными группами (П8-П13)

Как и в предыдущих случаях, реакцию проводили до установления равновесия. После стандартной обработки полимеры анализировали с помощью ¹H и ²⁹Si 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 58). Молекулярная масса полученных образцов исследована по данным ГПХ (рисунок 59).

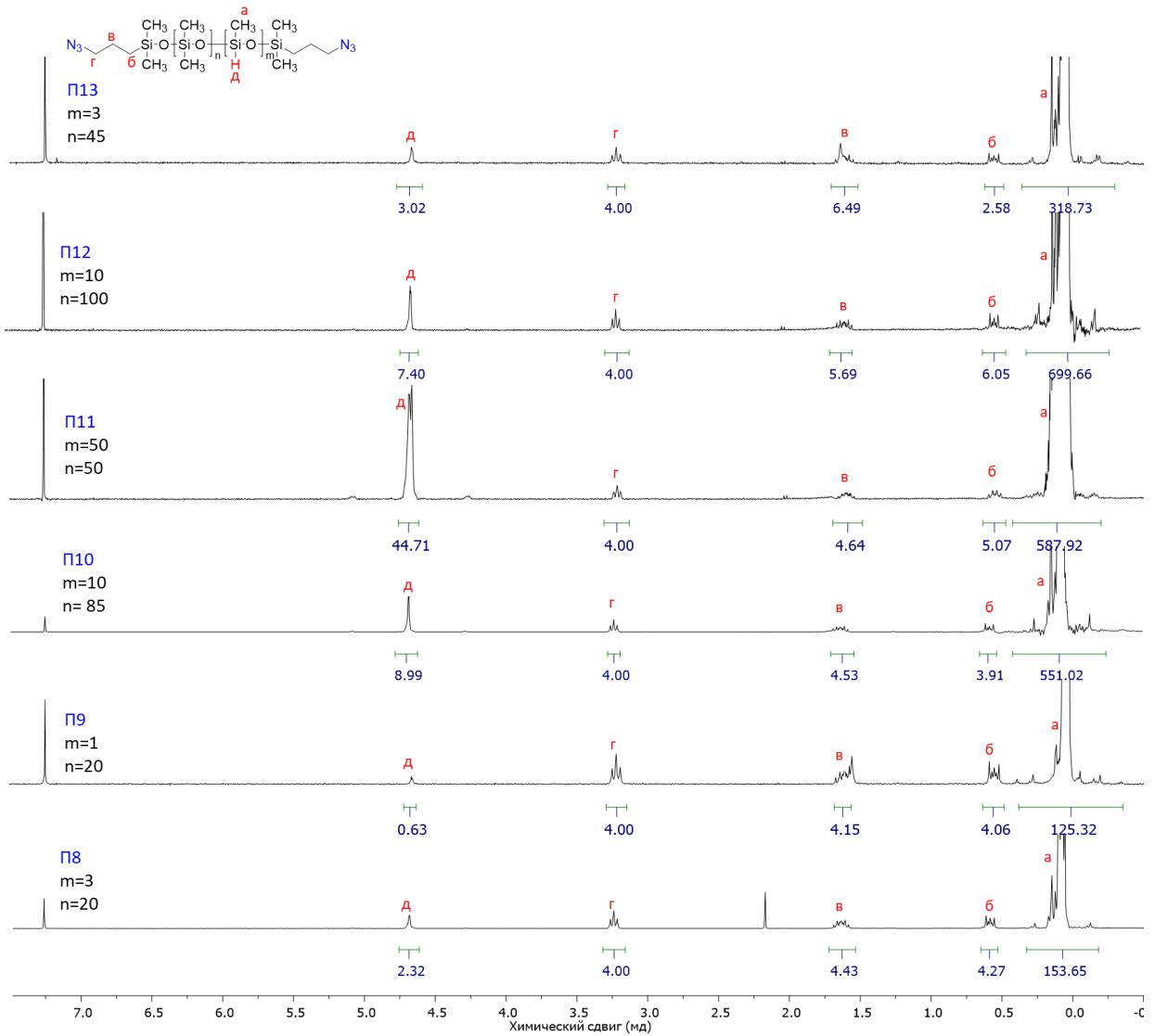


Рисунок 58 - Спектры ЯМР ^1H сополимеров гидридодиметилсилоксана $\text{N}_3\text{-ПДМС}(\text{CH}_3)_n(\text{H})_m\text{-N}_3$

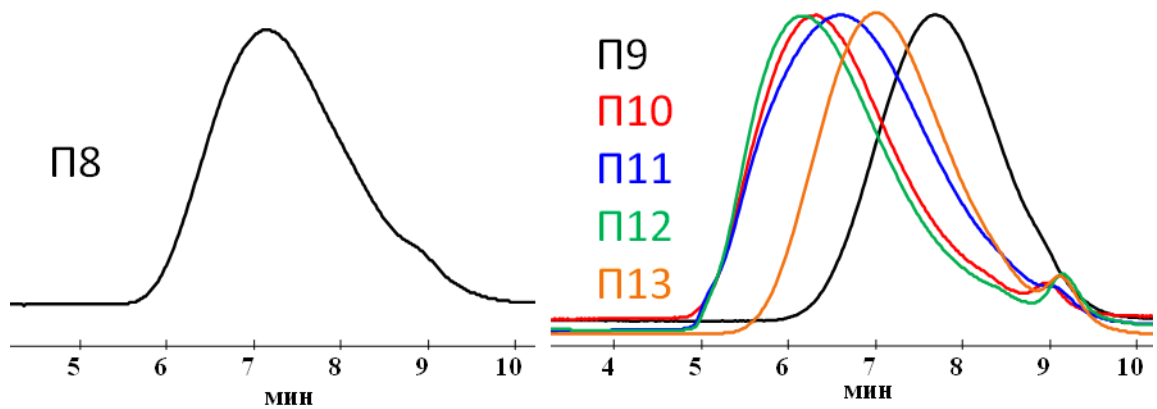


Рисунок 59 - Кривые ГПХ сополимеров гидридодиметилсилоксана N_3 -ПДМС $(CH_3)_n(H)_m-N_3$ (П8-П13).

На рисунке 60 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%.

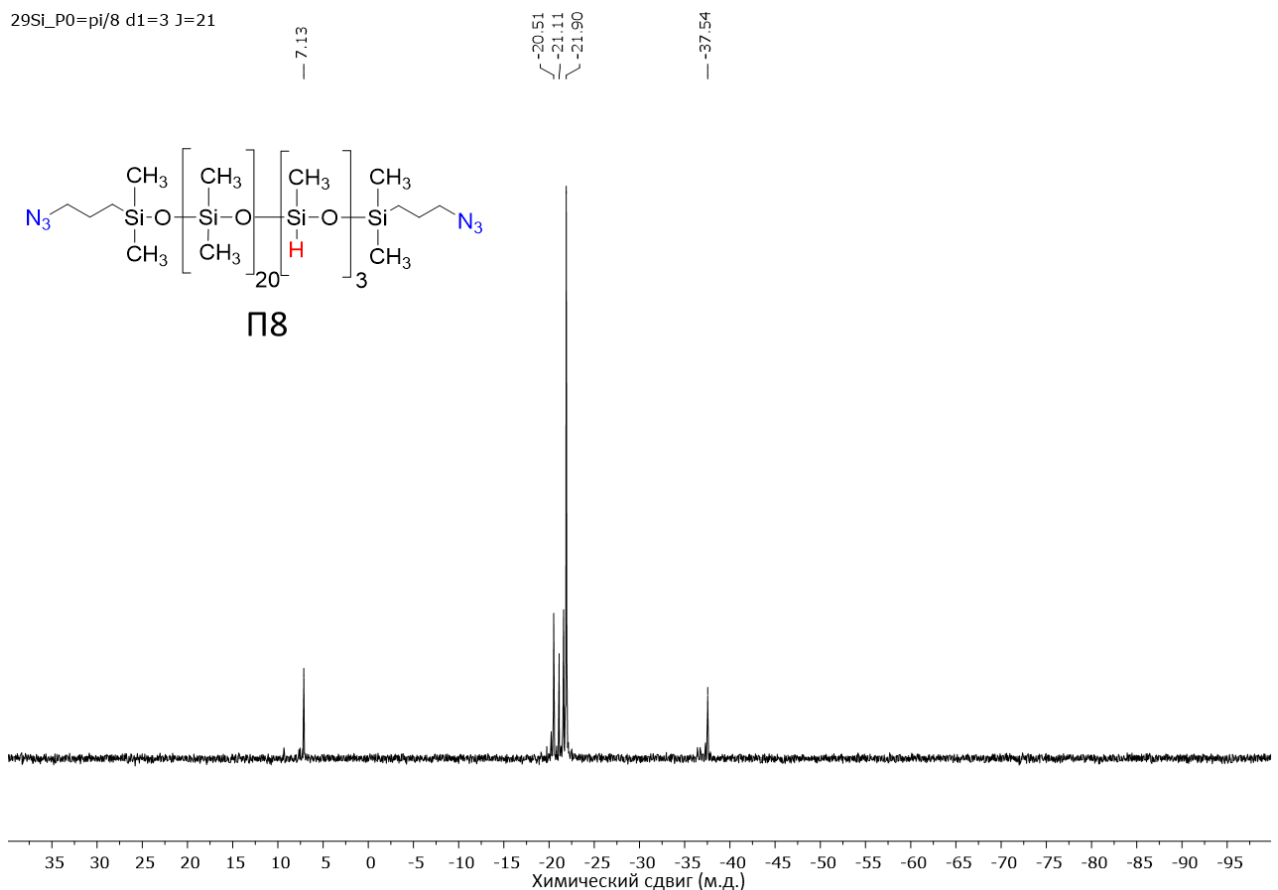


Рисунок 60 - Спектр ЯМР ^{29}Si сополимера гидридодиметилсилоксана N_3 -ПДМС $(CH_3)_{20}(H)_3-N_3$ (Полимер 8)

3.1.3.3. Синтез сополимеров 3-(азидопропил)диметилсилоксана Н-ПДМС(CH₃)_n(N₃)_n-Н (полимеры 14-17) и Н₃С-ПДМС(CH₃)_n(N₃)_m-СН₃ (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 61):

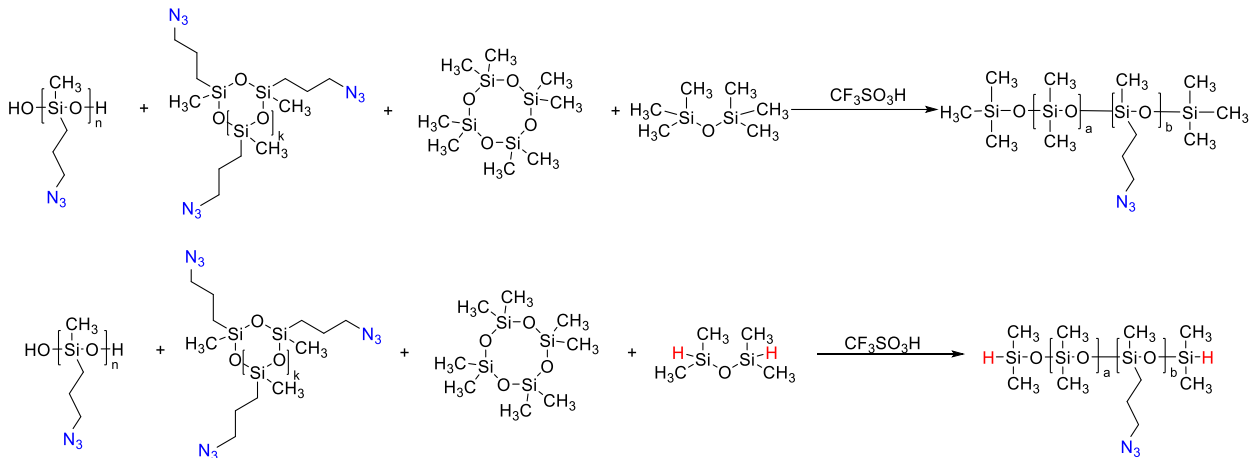


Рисунок 61 - Синтез сополимеров (3-азидопропил)диметилсилоксана Н-ПДМС(CH₃)_n(N₃)_m-Н/Н₃С-ПДМС(CH₃)_n(N₃)_m-СН₃

На рисунке 62 представлены ¹H ЯМР спектры сополимеров (3-азидопропил)диметилсилоксана Н-ПДМС(CH₃)_n(N₃)_n-Н, где наблюдается наличие сигналов гидридных групп наряду с соответствующими сигналами протонов азидопропильной группы в заданном соотношении, что подтверждает структуру полученных сополимеров. На рисунке 63 представлены кривые ГПХ полученных соединений.

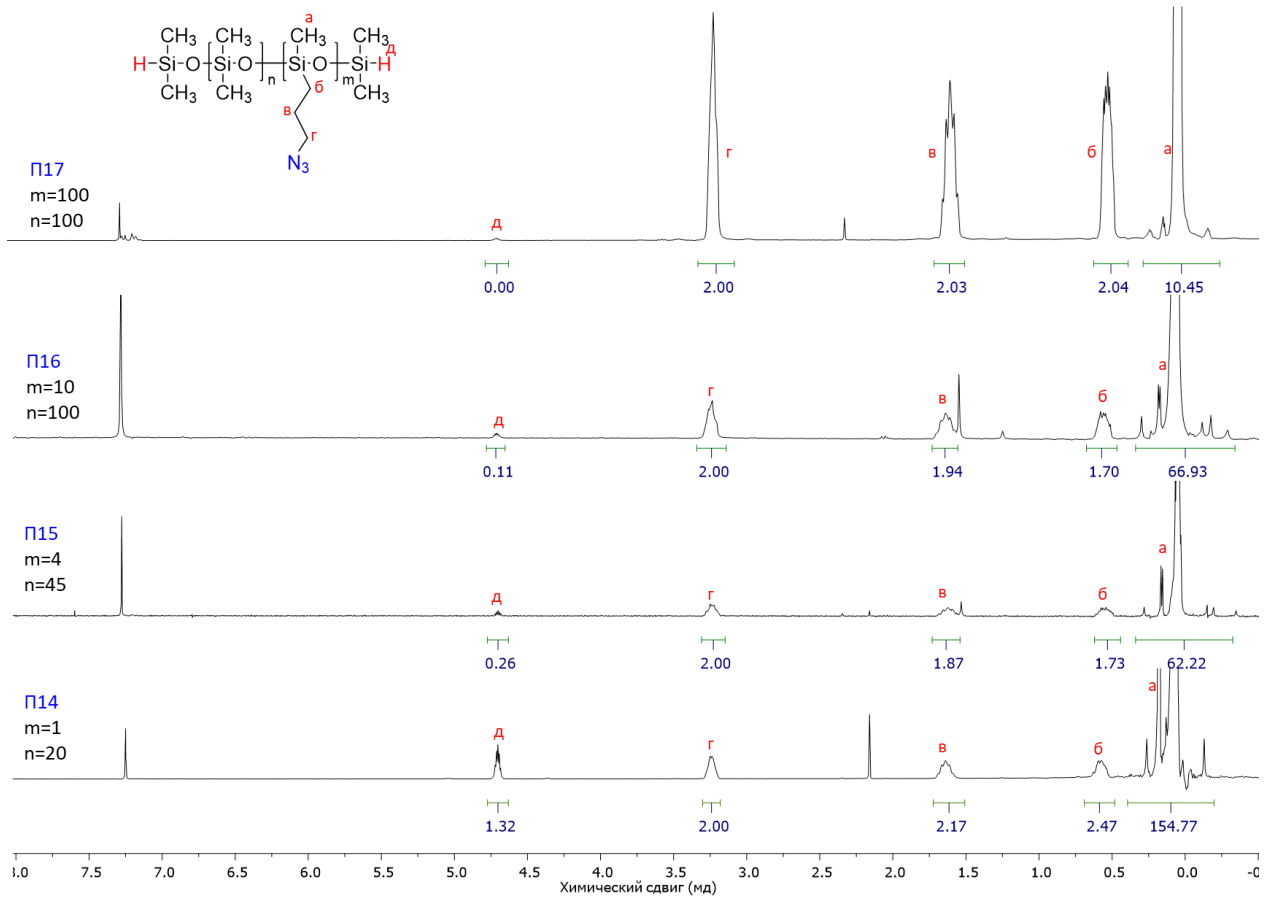


Рисунок 62 - Спектры ЯМР ^1H сополимеров (3-азидопропил)диметилсилоксана Н-ПДМС $(\text{CH}_3)_n(\text{N}_3)_m$ -Н (П14-П12)

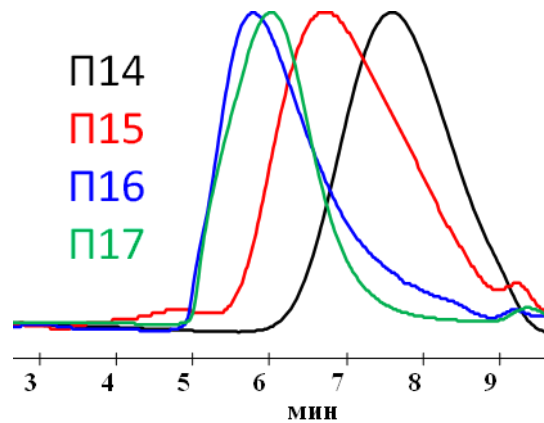


Рисунок 63 - Кривые ГПХ сополимеров (3-азидопропил)диметилсилоксана Н-ПДМС $(\text{CH}_3)_n(\text{N}_3)_m$ -Н (П14-П12)

На рисунке 64 приведены спектры ^1H ЯМР сополимеров $\text{H}_3\text{C}-\text{ПДМС}(\text{CH}_3)_n(\text{N}_3)_m-\text{CH}_3$, 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 65). Структура образованных сополимеров также подтверждена данными ^{29}Si ЯМР (рисунок 66).

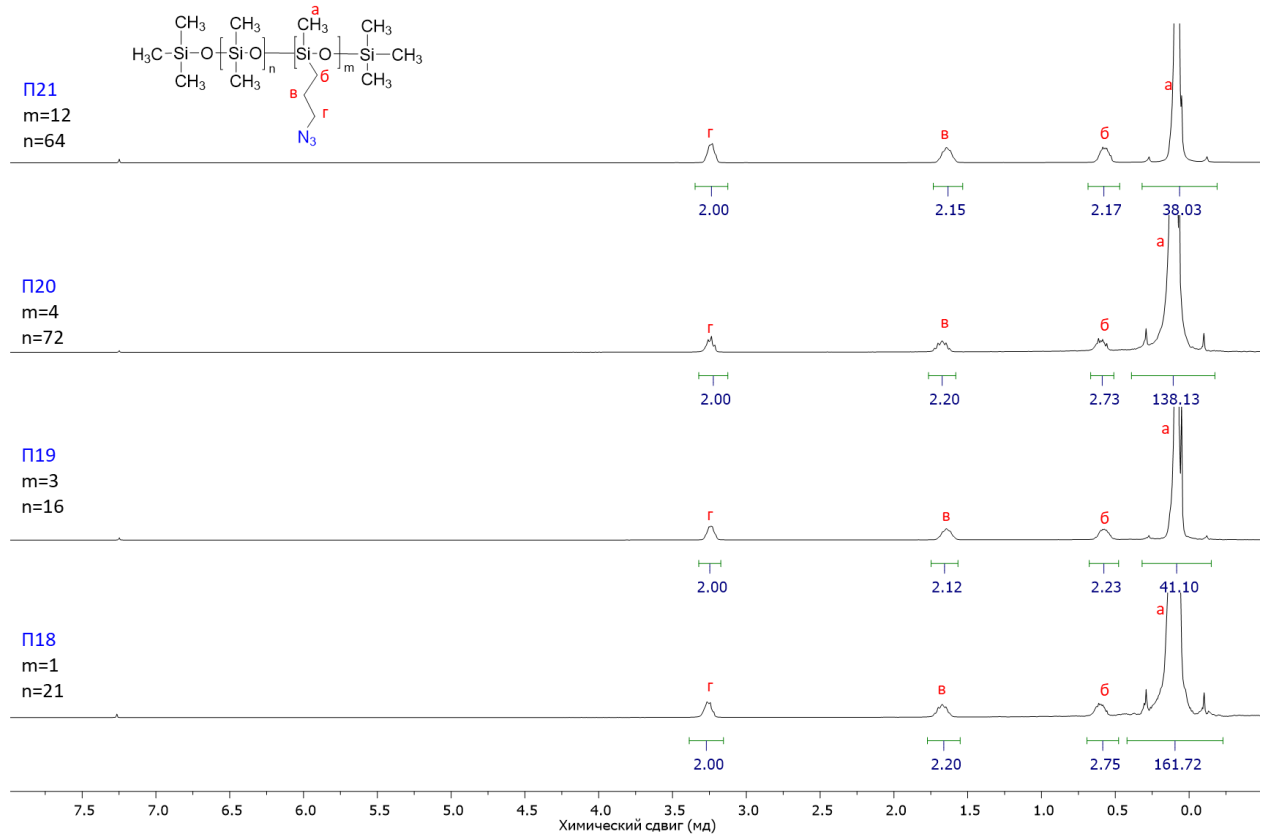


Рисунок 64 - Спектры ЯМР ^1H сополимеров (3-азидопропил)диметилсилоксана $\text{H}_3\text{C}-\text{ПДМС}(\text{CH}_3)_n(\text{N}_3)_n-\text{CH}_3$ (П18-П21)

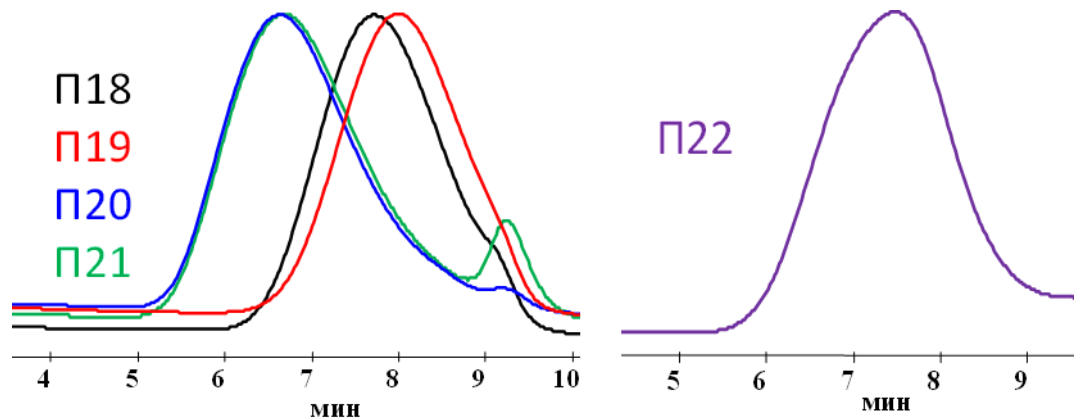


Рисунок 65 - Кривые ГПХ сополимеров (3-азидопропил)диметилсилоксана $\text{H}_3\text{C}-\text{ПДМС}(\text{CH}_3)_n(\text{N}_3)_n-\text{CH}_3$ (П18-П22)

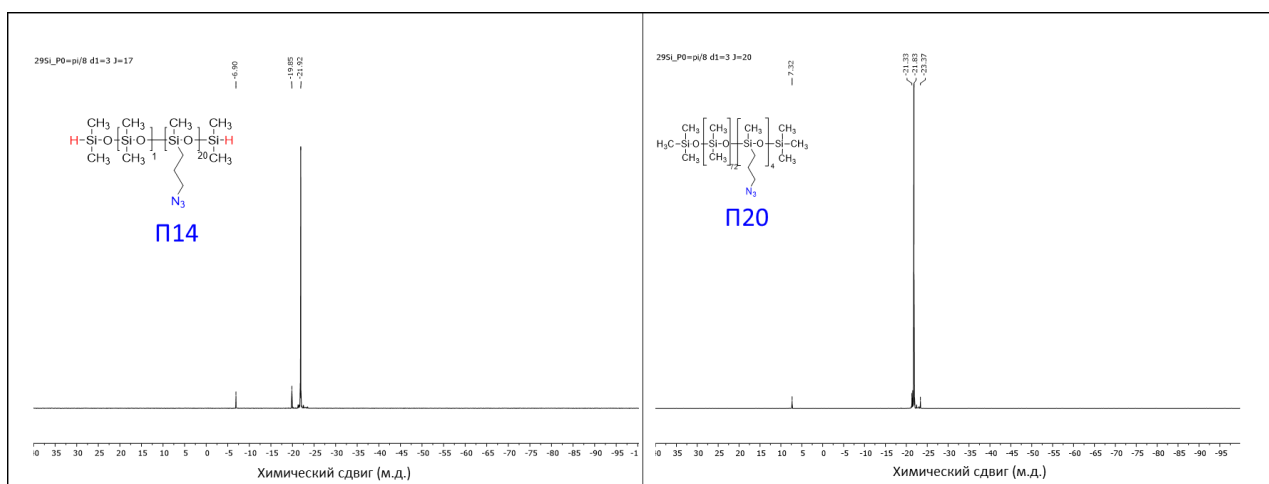


Рисунок 66 - Спектры ЯМР ^{29}Si сополимеров П14 и П20

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 3.

Таблица 3 - Данные характеристики полученных силиконов

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	94
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

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

3.2.1. Взаимодействие ПДМС с азидопропильными группами с пропаргиловой кислотой

В ранних исследованиях по присоединению пропиоловой кислоты к функциональной азидогруппе было показано, что эта реакция протекает неоднозначно, дает изомеры, а именно 1,4- и 1,5-замещенные триазолы, а отщепление карбоксигруппы может дать простой 1,2,3-триазольное кольцо [153,154]. Zheng et al. показали, что использование производных бороновой кислоты для активации ненасыщенных карбоновых кислот оказалось эффективным методом классического диполярного [3+2]-

циклоприсоединения с участием азидов и ненасыщенных карбоновых кислот [155].

Однако, как поведут себя в условиях данной реакции кремнийорганические соединения, вызывало интерес. Для проверки данного метода сначала мы капрооводили модельную реакцию бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана с пропиоловой 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 67. О протекании реакции свидетельствует появление сигналов, соответствующих триазольному кольцу (^1H ЯМР, $\delta = 8,75, 8,20$ 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.

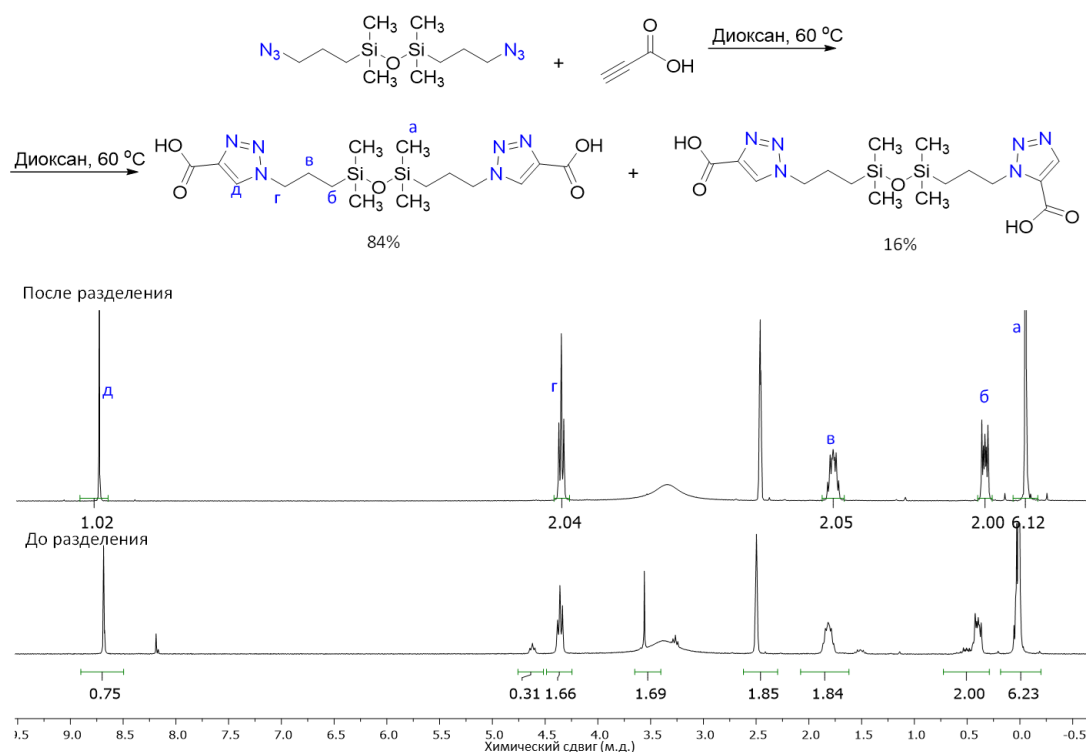


Рисунок 67 - Спектры ЯМР ^1H выделенного изомера (верхний спектр) и смеси изомеров (нижний спектр)

Изомеры разделяли перекристаллизацией смеси продуктов реакции в системе диоксан/гексан. В этом случае мы легко выделили продукт 1,4-замещения. Полученный симметричный дисилоксан в виде белого порошка был охарактеризован с помощью ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР спектроскопии (рисунок 68).

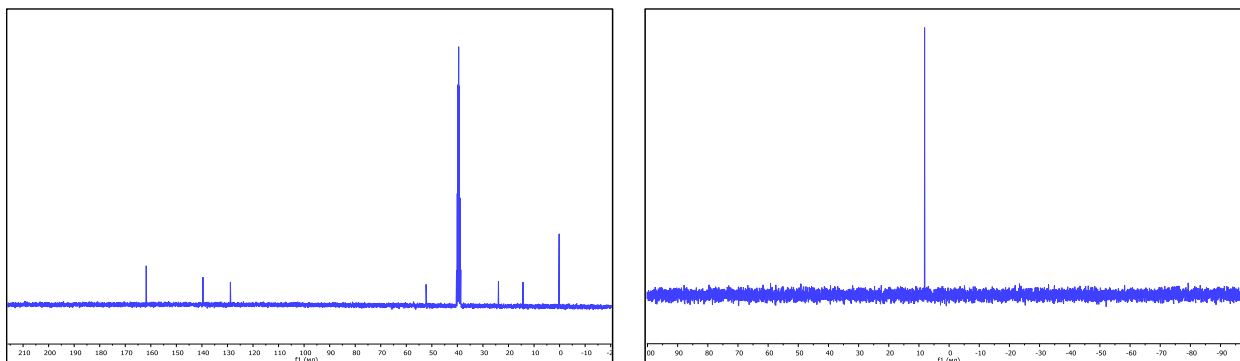


Рисунок 68 - Спектры ЯМР ^{13}C и ^{29}Si выделенного изомера

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 пропионовой кислотой (Полимеры 23-25) проводили без катализатора при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 часов в диоксане. Азид-алкиновое циклоприсоединение между силоксановыми телехеликами с азидопропильными функциональными группами и пропионовой кислотой (Полимер 26) проводили без катализатора при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 часов в диоксане. Реакцию проводили 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 69, 70).

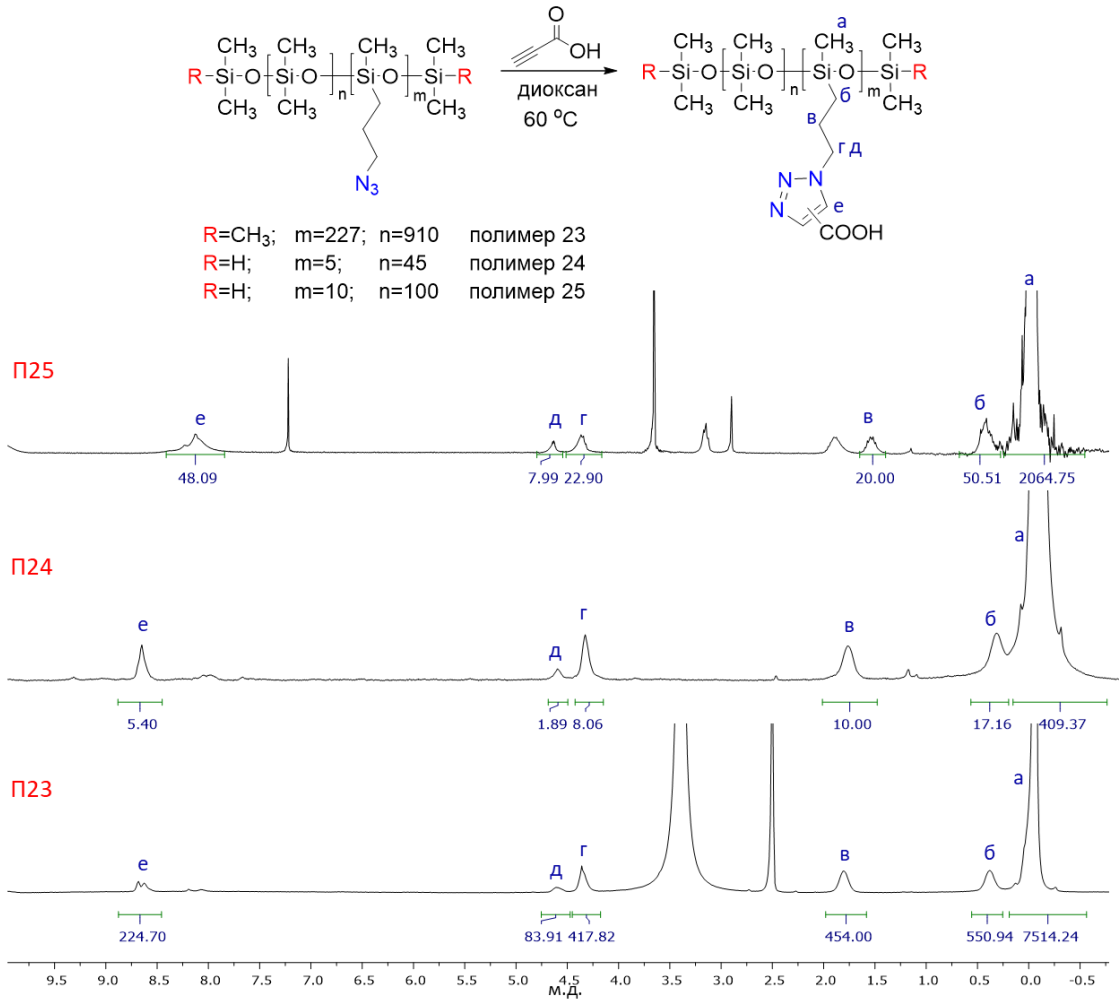


Рисунок 69 - Спектры ЯМР ¹H продуктов клик-реакции (Полимеры 23-25)

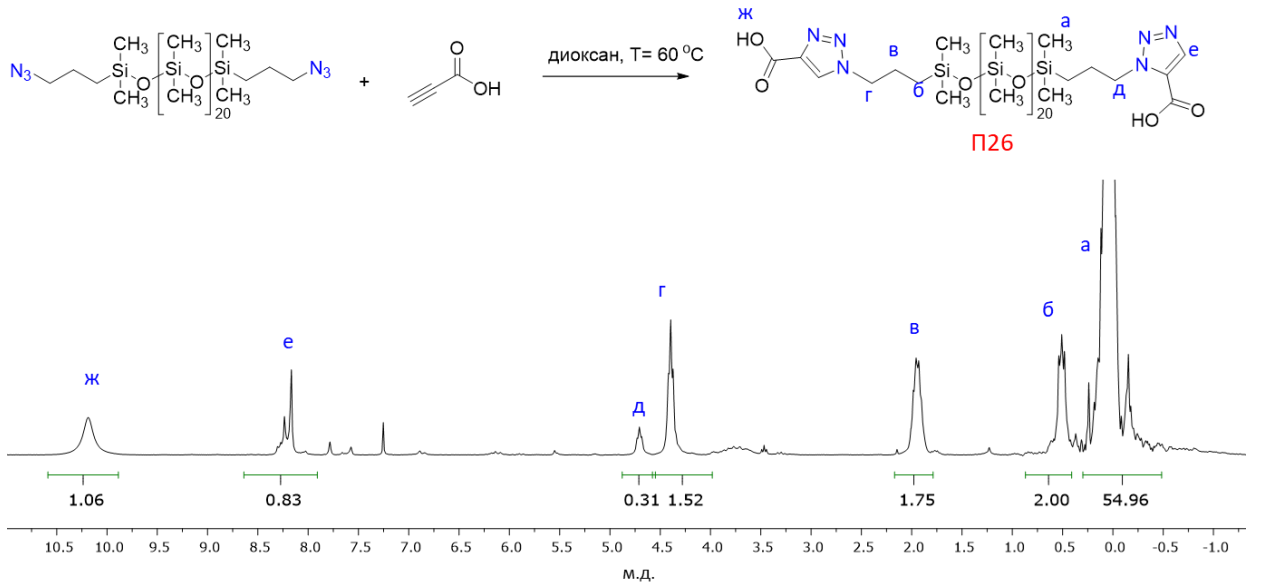


Рисунок 70 - Спектр ЯМР ¹H смеси изомеров (Полимер 26)

Также важно отметить, что кривые ГПХ исходных силоксановых телехеликов и продуктов присоединения пропиоловой кислоты практически не различаются, что свидетельствует об отсутствии процессов молекулярной деградации силоксанового остова исходного олигомера (Рисунок 71). При этом внешний вид материала значительно изменялся вплоть до образования твердого вещества. Реакция также отлично контролируется методом ИК-спектроскопии. О завершении реакции свидетельствует отсутствие в ИК спектре характерных полос азидогрупп при $2135\text{--}2090\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 72).

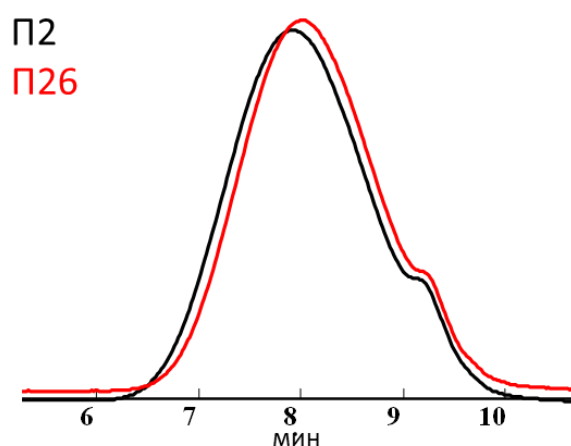


Рисунок 71 - Кривые ГПХ Полимеров 2 и 26

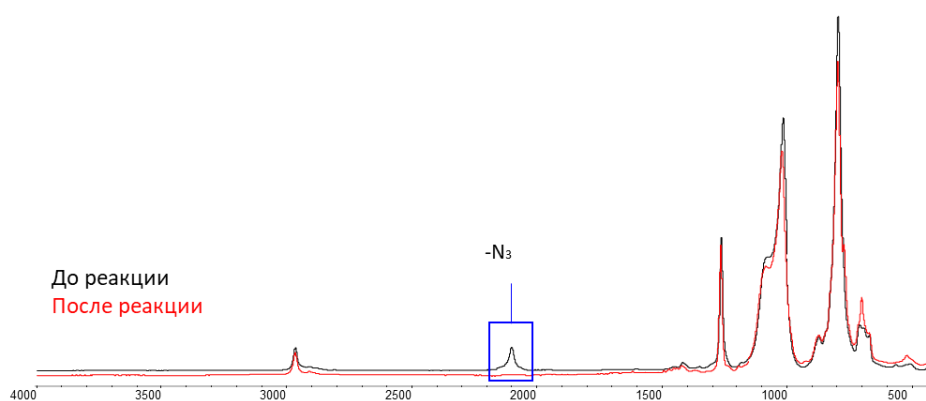


Рисунок 72 - ИК-спектр продукта реакции азид-алкинового циклоприсоединения пропаргиловой кислоты к бис-(3-азидопропил)диметилсилоксановому полимеру (Полимер 26)

Таким образом, мы предложили 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.

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

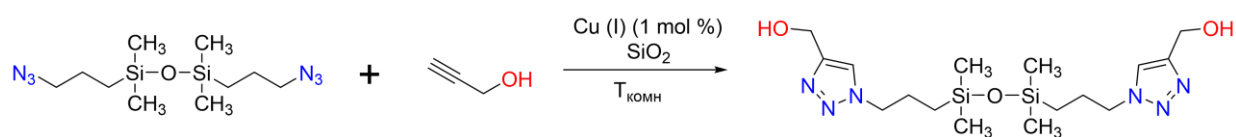
Развитие метода азид-алкинового циклоприсоединения для введения наиболее востребованных и перспективных функциональных фрагментов различной природы в структуры полиорганосилоксанов является актуальным. Кроме того, в нашей работе была поставлена задача разработки вариации метода CuAAЦ для функционализации полиорганосилоксанов на принципах «зеленой химии», что соответствует логике развития всей химии в целом и полимерной в частности. Физические свойства ПДМС олигомеров силиконов, а конкретно их низкая температура стеклования, жидкое агрегатное состояние при комнатной температуре, определили перспективу отказа от растворителя для проведения процесса CuAAЦ. Предварительно, силоксановые олигомеры с аминогруппами в составе молекул, были исключены из списка реагентов, которые, как органические основания могут способствовать образованию активного комплекса ацетилида меди и способствовать ускорению реакции CuAAЦ [156].

Для проведения исследований по функционализации высокомолекулярных силоксановых структур, в качестве модельного соединения было решено использовать бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксан, представляющий собой вязкую жидкость с двумя азидными функциональными группами, хорошо гомогенизирующийся с силоксановыми субстратами и позволяющий

проводить реакции без использования растворителя. Практически все модельные эксперименты проводили на минимальном количестве модельного дисилоксана, позволяющего контролировать количество добавляемого катализатора. В качестве катализаторов были выбраны наиболее доступные соединения меди (I) – галогениды меди (I) и оксид меди (I) без использования лигандов. Для проведения экспериментов с малыми концентрациями катализаторов (1 – 3 mol %), были использованы смеси галогенидов меди с силикагелем MP-Bio 40-60 мкм (10 % соли меди) – один из наиболее доступных мелкодисперсных порошков, используемых на практике, и только оксид меди использовался в чистом виде, так как не удалось приготовить однородную смесь с силикагелем – визуально смесь состояла из двух фаз. В качестве модельных реагентов с этинильной группой использовали несмешивающийся с ПДМС пропаргиловый спирт и смешивающийся с ПДМС фенилацетилен.

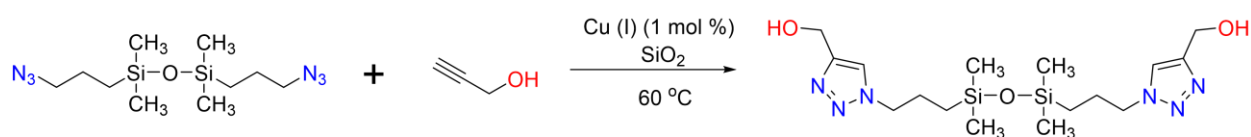
Начальные условия, исследованные в работе, представляли собой взаимодействие модельного дисилоксана с пропаргиловым спиртом при комнатной температуре без растворителя с катализаторами CuCl, CuBr, CuI, Cu₂O в количестве 1 mol. %. (Таблица 4). Реакция проходит до полной конверсии с Cu₂O и CuI (Таблица 4, Пробы 7 и 9) за 24 часа. При этом, после 2.5 часов реакция еще практически не стартовала, что, вероятно, связано с увеличением индукционного периода без использования аминов. Увеличение температуры до 60 °С значительно сокращает время протекания реакции (Таблица 5). В присутствии CuI реакция достигает полной конверсии за 1 час (Таблица 5, проба 5), и за 1.5 часа в присутствии Cu₂O и CuBr (таблица 5, пробы 4 и 7 соответственно).

Таблица 4 - Выбор катализатора для реакции CuAAC бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана с пропаргиловым спиртом при комнатной температуре



Проба	Катализатор	Время (ч)	Конверсия (%)
1	CuCl	0,5	2
2	CuCl	2,5	6
3	CuCl	24	34,2
4	Cu ₂ O	0,5	0
5	Cu ₂ O	1	0
6	Cu ₂ O	2,5	trace
7	Cu ₂ O	24	>99
8	CuI	2,5	0
9	CuI	24	>99
10	CuBr	2,5	trace
11	CuBr	6	7
12	CuBr	24	86,6

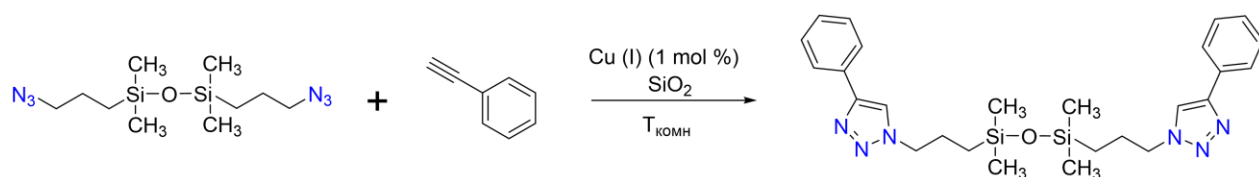
Таблица 5 - Выбор катализатора для реакции CuAAC бис-3-азидопропилтетраметилдисилоксана с пропаргиловым спиртом при нагревании



Проба	Катализатор	Время (ч)	Конверсия (%)
1	CuCl	1	93
2	CuCl	1,5	98
3	Cu ₂ O	1	78
4	Cu ₂ O	1,5	>99
5	CuI	1	>99
6	CuBr	1	67
7	CuBr	1,5	>99

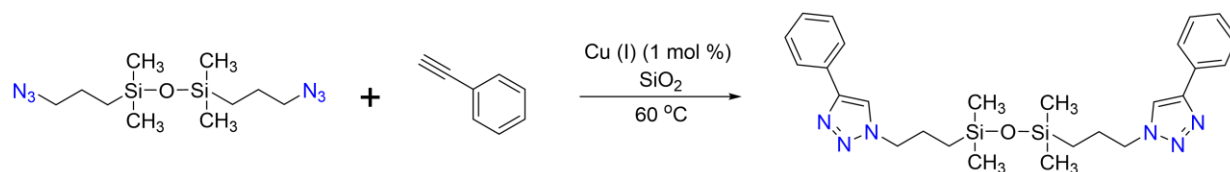
Аналогичные исследования провели с фенилацетиленом как при комнатной температуре (Таблица 6), так и при температуре 60 °С (Таблица 7). В ряде экспериментов при комнатной температуре полной конверсии удалось достичь в присутствии катализатора CuI за 24 часа (Таблица 6, проба 8). При 60 °С полной конверсии удалось достичь быстрее всего в присутствии CuBr – за 1 час (Таблица 7 проба 9), с CuCl – за 1.5 ч (Таблица 7, проба 3), с CuI – за 3 часа (Таблица 7, проба 8).

Таблица 6 - Выбор катализатора для реакции CuAAC бис-3-азидопропилтетраметилдисилоксана с фенилацетиленом при комнатной температуре



Проба	Катализатор	Время (ч)	Конверсия (%)
1	CuCl	2,5	55
2	CuCl	24	>99
3	Cu ₂ O	0,5	0
4	Cu ₂ O	1	22
5	Cu ₂ O	2,5	88
6	Cu ₂ O	24	95
7	CuI	2,5	0
8	CuI	24	>99
9	CuBr	2,5	45,8
10	CuBr	24	>99

Таблица 7 - Выбор катализатора для реакции CuAAC бис-3-азидопропилтетраметилдисилоксана с фениацетиленом при нагревании



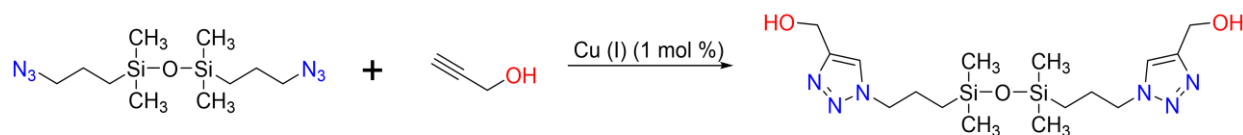
Проба	Катализатор	Время (ч)	Конверсия (%)
1	CuCl	0,5	88
2	CuCl	1	95
3	CuCl	1,5	>99
4	Cu ₂ O	1	82
5	Cu ₂ O	1,5	96
6	CuI	1	8,9
7	CuI	1,5	31,9
8	CuI	3	>99
9	CuBr	1	>99

Таким образом, из всех использованных катализаторов наиболее предпочтительны Cu₂O, CuBr и CuI. Для дальнейшей работы был выбран катализатор CuBr, как наиболее доступный.

Нами также было исследовано влияния силикагеля на ход реакции CuAAC. Мы повторили наиболее удачные эксперименты модельного дисилоксана уже с увеличенными нагрузками (до 1 г) для контроля количества добавленного катализатора с пропаргильовым спиртом, однако использовали катализаторы без силикагеля (Таблица 8). Из таблицы видно, что в присутствии CuI при комнатной температуре не была достигнута полная конверсия (Таблица 8, проба 2), что отличается от данных с силикагелем. Во

всех остальных случаях (Таблица 8, пробы 4,5,6) была достигнута полная конверсия за те же промежутки времени, что и в случаях с силикагелем.

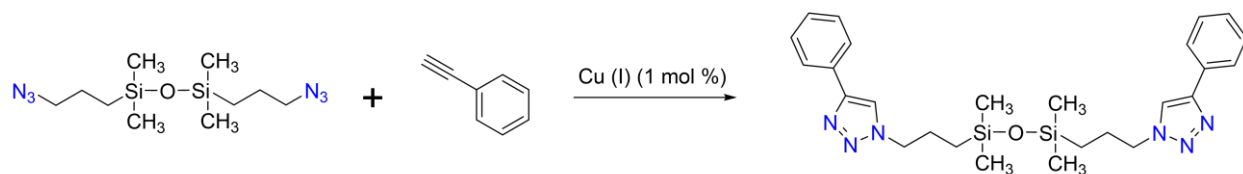
Таблица 8 - Выбор катализатора для реакции CuAAC с пропаргиловыми спиртом без SiO₂



Проба	Катализатор	Температура (°C)	Время (ч)	Конверсия (%)
1	CuI	rt.	3	83
2	CuI	rt.	24	90
3	CuBr	rt.	1	10
4	CuBr	rt.	24	>99
5	CuI	60	1	>99
6	CuBr	60	1	>99

Кроме того, были повторены удачные эксперименты модельного дисилоксана с фенилацетиленом с CuI и CuBr также без использования силикагеля при добавлении катализатора (Таблица 9). Здесь в случае использования CuI при температуре 60 °C реакция проходила на 1 час быстрее, чем в случае использования силикагеля (Таблица 9, проба 4). В остальных случаях полученные данные сопоставимы с ранее полученными с использованием силикагеля. Таким образом, использование силикагеля, по-видимому, не влияет или влияет незначительно на ход реакции CuAAC, за исключением CuI.

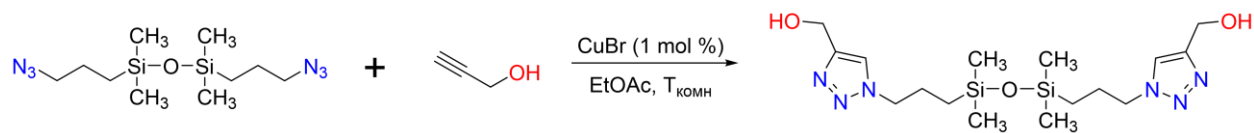
Таблица 9 - Выбор катализатора для реакции CuAAC с фенилацетиленом без SiO₂



Проба	Катализатор	Температура (°C)	Время (ч)	Конверсия (%)
1	CuI	r.t.	3	3,5
2	CuI	r.t.	24	>99
3	CuI	60	1	73
4	CuI	60	2	>99
5	CuBr	60	1	>99

Кроме того, было исследовано влияние растворителя на ход реакции CuAAC, т.к. присутствие растворителя все-таки могло оказаться необходимым для проведения реакции с твердыми субстратами. В качестве растворителя был выбран этилацетат, как один из наиболее экологичных из «зеленых» растворителей [157]. При проведении реакции модельного дисилоксана с пропаргиловым спиртом при комнатной температуре в качестве катализатора был выбран CuBr (Таблица 10). В 50%-растворе этилацетата реакция за 2.5 часа проходила на 84% (Таблица 10, проба 2), а за 24 часа была достигнута полная конверсия (Таблица 10, проба 3). При большем разбавлении (20% раствор) реакция за 2.5 часа не проходила вовсе (Таблица 10, проба 4), но за 24 часа достигалась полная конверсия реагентов (Таблица 10, проба 5). По-видимому, с введением растворителя у реакции появляется индукционный период, т.е. проведение реакции при комнатной температуре в присутствии растворителя требует более детального исследования.

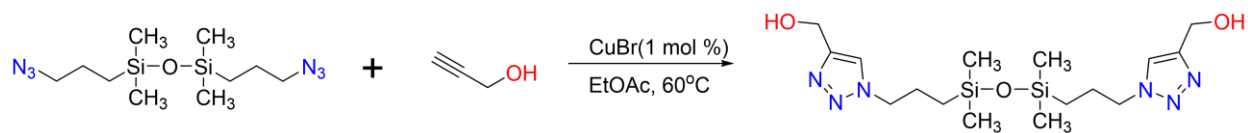
Таблица 10 - Выбор катализатора для реакции CuAAC бис-3-азидопропилтетраметилдисилоксана с пропаргиловым спиртом в этилацетате при комнатной температуре



Проба	Растворитель (%)	Время (ч)	Конверсия (%)
1	50	1	0
2	50	2,5	84
3	50	24	>99
4	20	2,5	0
5	20	24	>99

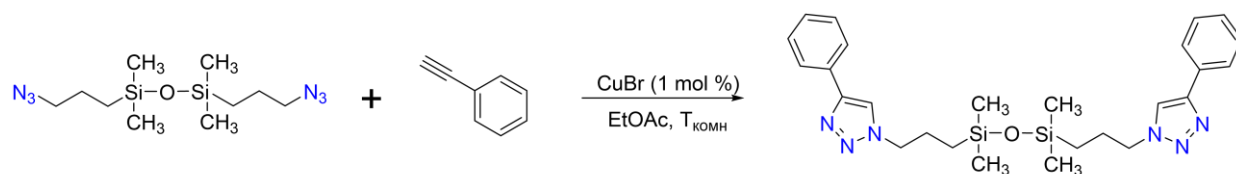
Для проведения реакции модельного соединения с пропаргиловым спиртом в этилацетате при температуре 60 °С был выбран катализатор CuBr (Таблица 11). В данном случае за 2 часа в 50% растворе удалось достичь конверсии 95.5% (Таблица 11, проба 3), в отличие от полной конверсии в случае проведения процесса без растворителя. Аналогичные эксперименты провели с фенилацетиленом. При проведении реакции при комнатной температуре в 50% растворе этилацетата (Таблица 12) за 24 часа была достигнута полная конверсия (Таблица 12, проба 3). При проведении реакции при температуре 60 °С (Таблица 13), за 2 часа удалось достичь конверсии 87.7% (Таблица 13, проба 3).

Таблица 11 - Выбор катализатора для реакции CuAAC бис-3-азидопропилтетраметилдисилоксана с пропаргиловым спиртом в этилацетате при нагревании



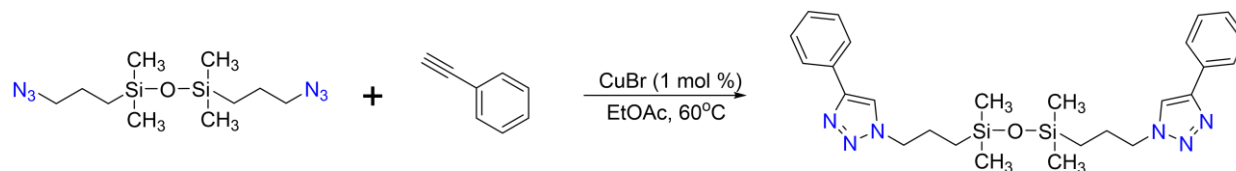
Проба	Растворитель (%)	Время (ч)	Конверсия (%)
1	50	1	61,5
2	50	1,5	80,5
3	50	2	95,5

Таблица 12 - Выбор катализатора для реакции CuAAC бис-3-азидопропилтетраметилдисилоксана с фенилацетиленом в этилацетате при комнатной температуре



Проба	Растворитель (%)	Время (ч)	Конверсия (%)
1	50	2,5	1,7
2	50	5	6,3
3	50	24	>99

Таблица 13 - Выбор катализатора для реакции CuAAC бис-3-азидопропилтетраметилдисилоксана с фенилацетиленом в этилацетате при нагревании



Проба	Растворитель (%)	Время (h)	Конверсия (%)
1	50	1	30
2	50	1,5	51
3	50	2	87,7

Таким образом, при проведении реакции при комнатной температуре с обоими субстратами реакция прошла за 24 часа, как в случае проведения процесса в блоке, так и в растворе. Однако, при нагревании реакции CuAAC в растворе полной конверсии за контрольные промежутки времени достичь не удалось.

Далее реакцию азид-аликинового циклоприсоединения мы проводили с использованием азидопропилфункциональных силоксановых телехеликов с различной длиной цепи и широким набором этинильных субстратов (рисунок 73). Уже при проведении первых опытов стало очевидно, что при исследуемой нами изначально концентрации катализатора 1 мольных % на полимерах процесс шел значительно медленнее, и, как следствие, возникла необходимость увеличения количества используемого катализатора до 5 мольных %. Реакцию проводили 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 нам 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 осуществляли 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 рис 74. 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}).

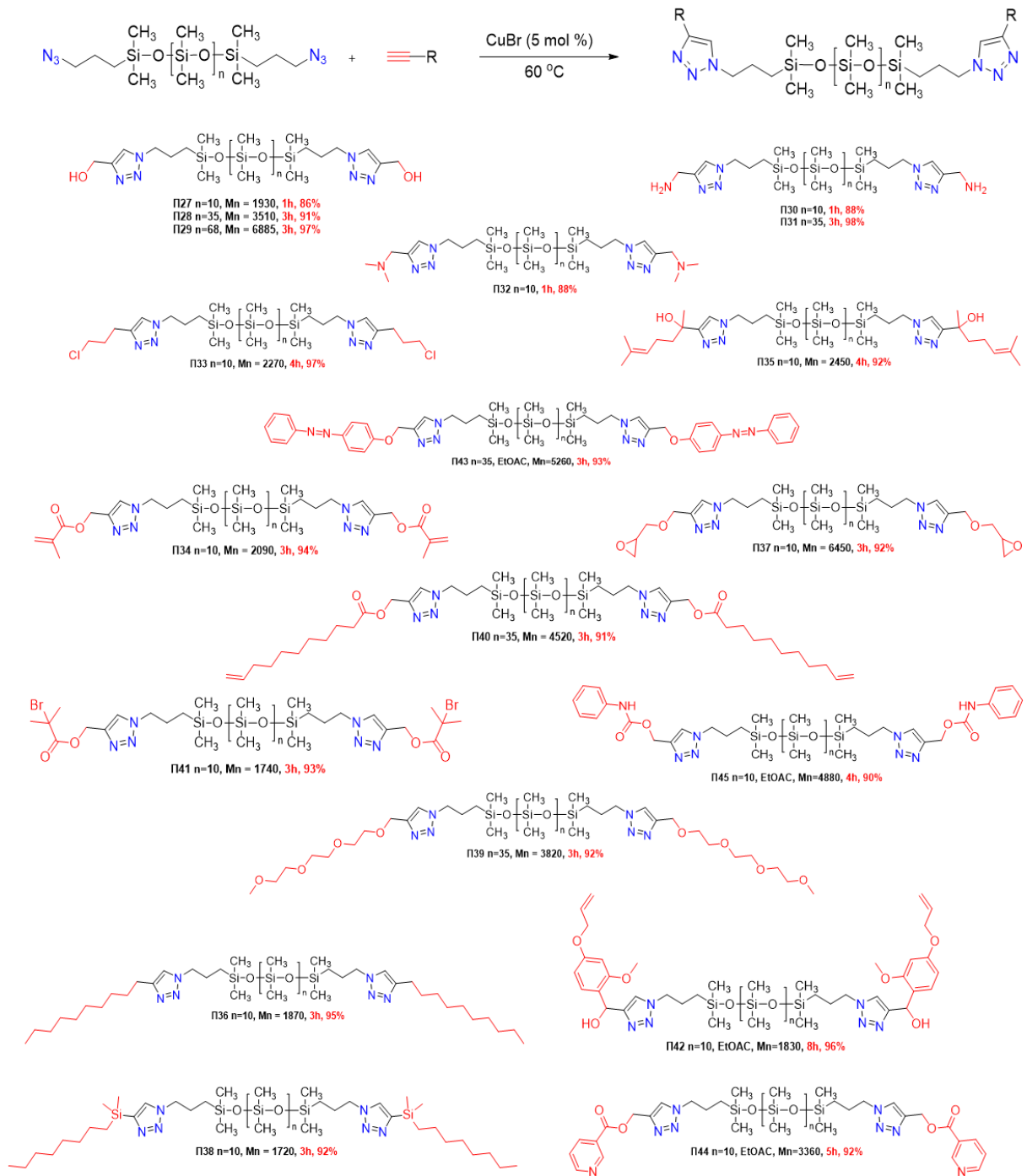


Рисунок 73 - Реакции азид-аликинового циклоприсоединения с использованием азидопропил функциональных силоксановых телехеликов

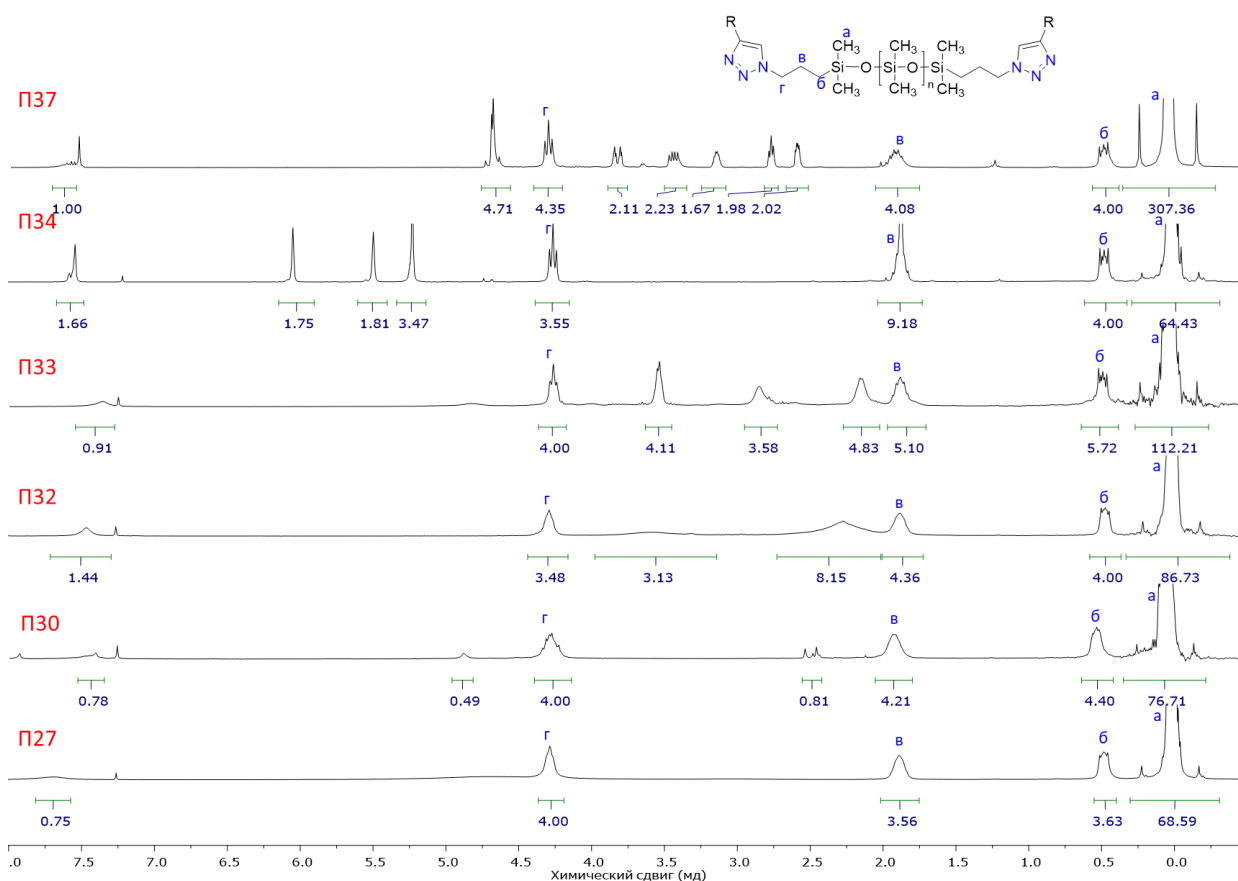


Рисунок 74 - Спектры ^1H ЯМР некоторых полученных телехеликов

Таким образом, нами была получена библиотека функциональных ПДМС-телехеликов с различными функциональными фрагментами. Такие соединения перспективны для использования в различных отраслях промышленности и академических исследованиях: амино-функциональные ПДМС [158–163] монокарбинол-функциональные [164,165], гидроксил-функциональные [163,166–179] еп-функциональные, [180–184] акрилатные [175,185] фенил-функциональные [186] эпокси-[187] гидрид-функциональные [181,183].

На следующем этапе работы реакцию СуААЦ проводили с ПДМС, содержащими азидопропильные функциональные группы в боковой цепи и преимущественно с теми же субстратами, что и в предыдущем случае (рисунок 75). 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 рис. 76 представлены ^1H ЯМР спектры соединений П56, П59, П60, П62. Кроме того, о завершенности реакции свидетельствуют данные ИК (Рисунок 77), где у продукта реакции наблюдается отсутствие сигнала, соответствующего азидной группе (2100 см^{-1}).

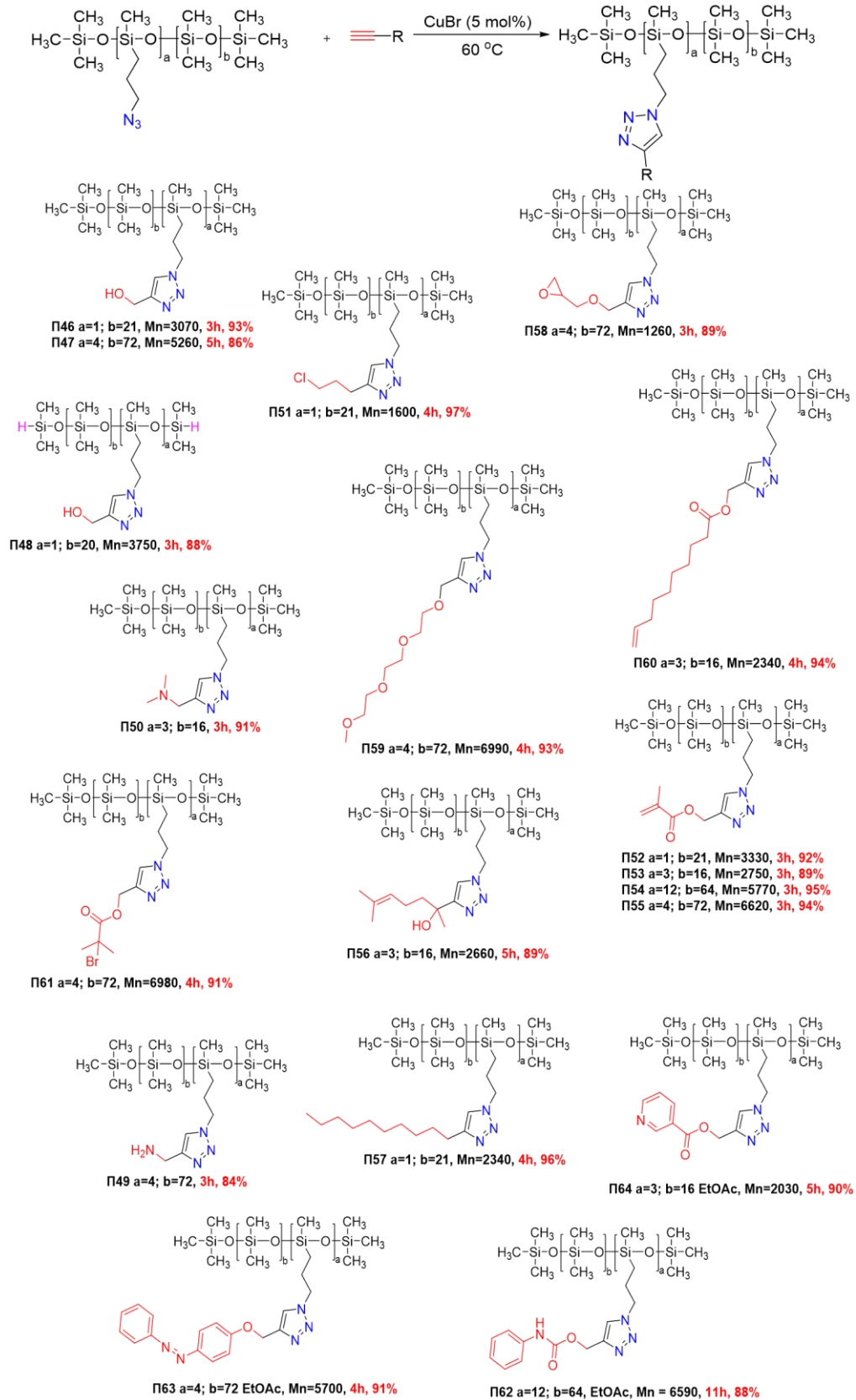


Рисунок 75 - Реакции азид-аликинового циклоприсоединения с ПДМС, содержащими азидопропил функциональные фрагменты, распределенные по полимерной цепи

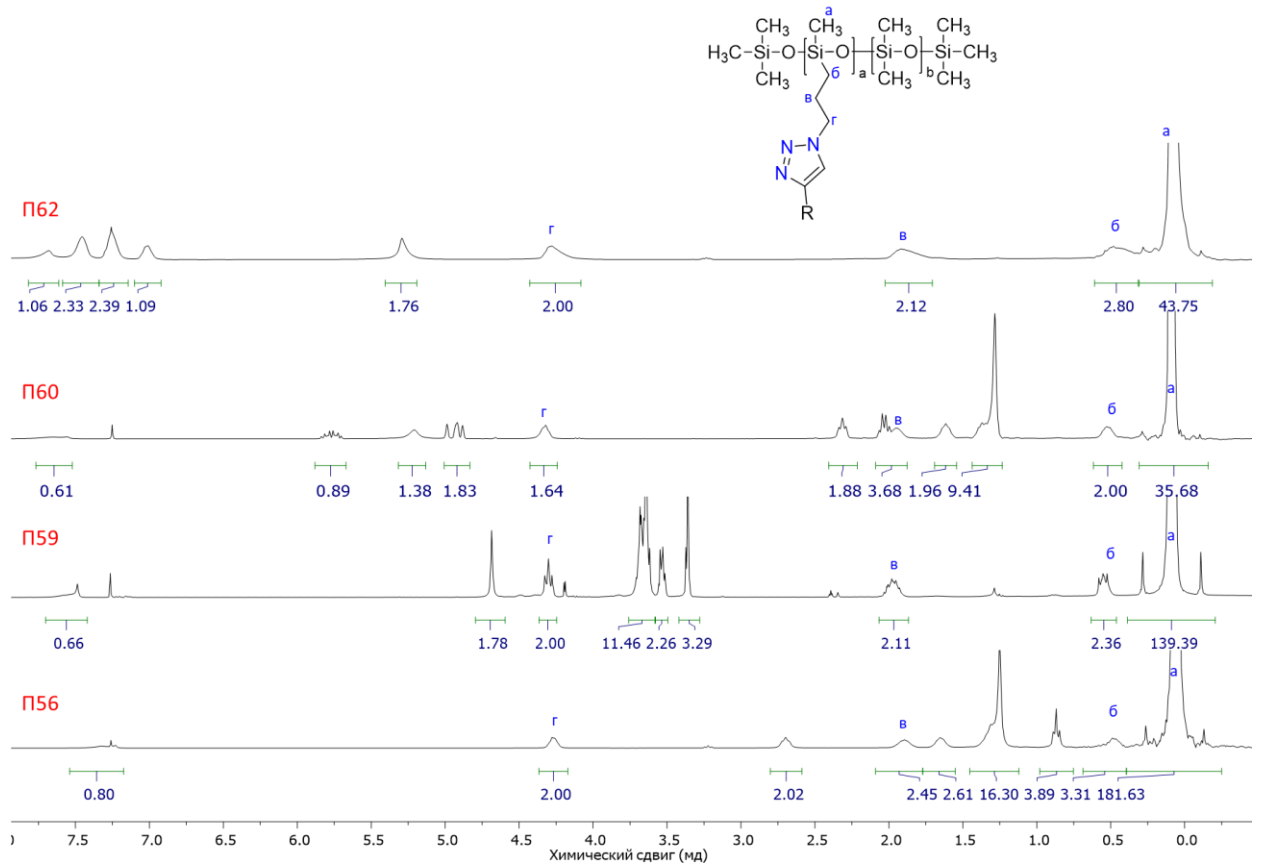


Рисунок 76 - Спектры ^1H ЯМР некоторых полученных соединений

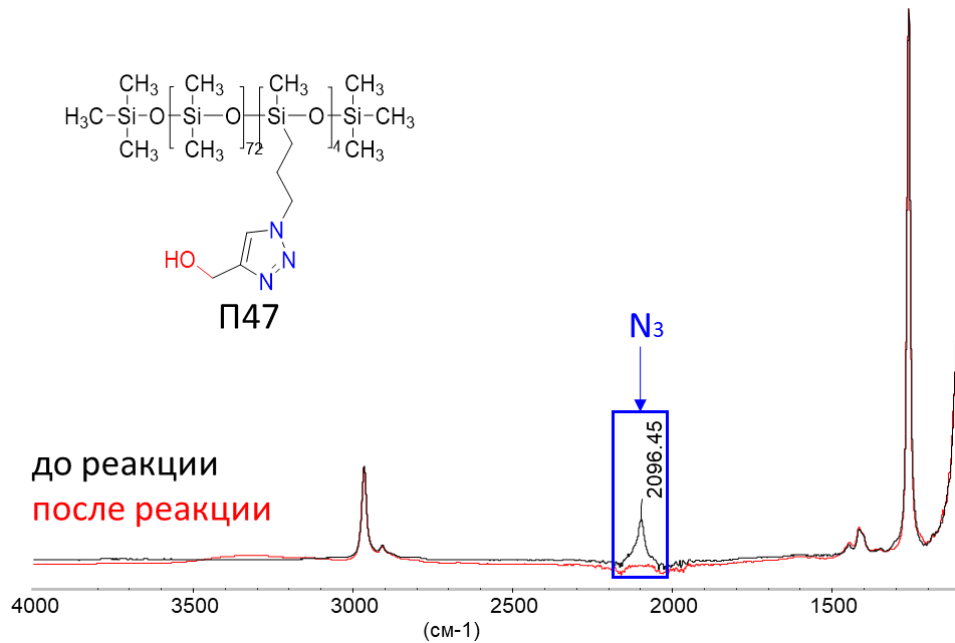


Рисунок 77 - ИК-спектр продукта реакции реакции CuAAC (Полимер 47)

Кроме того, мы проводили реакцию CuAAC некоторых этинильных субстратов с мультифункциональными ПДМС, содержащими

азидопропильные концевые и гидридсилильные боковые группы (рисунок 78). Как и в предыдущих опытах, реакцию проводили при температуре 60 °С без растворителя (П65-П70) и одну реакцию 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 79 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 80).

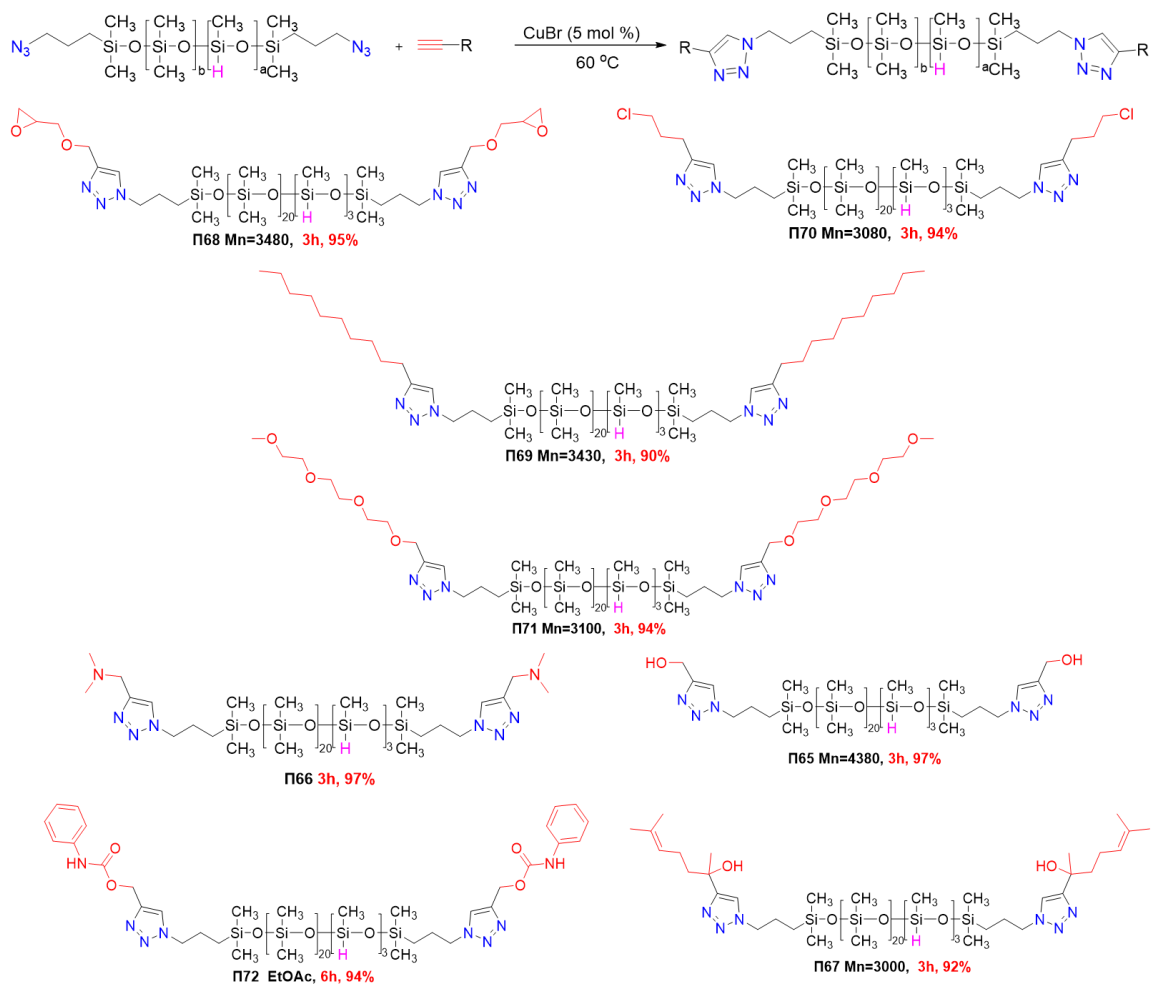


Рисунок 78 - Реакции азид-аликинового циклоприсоединения некоторых этинильных субстратов с мультифункциональными ПДМС, содержащими азидопропильные концевые группы и гидридсилильные боковые

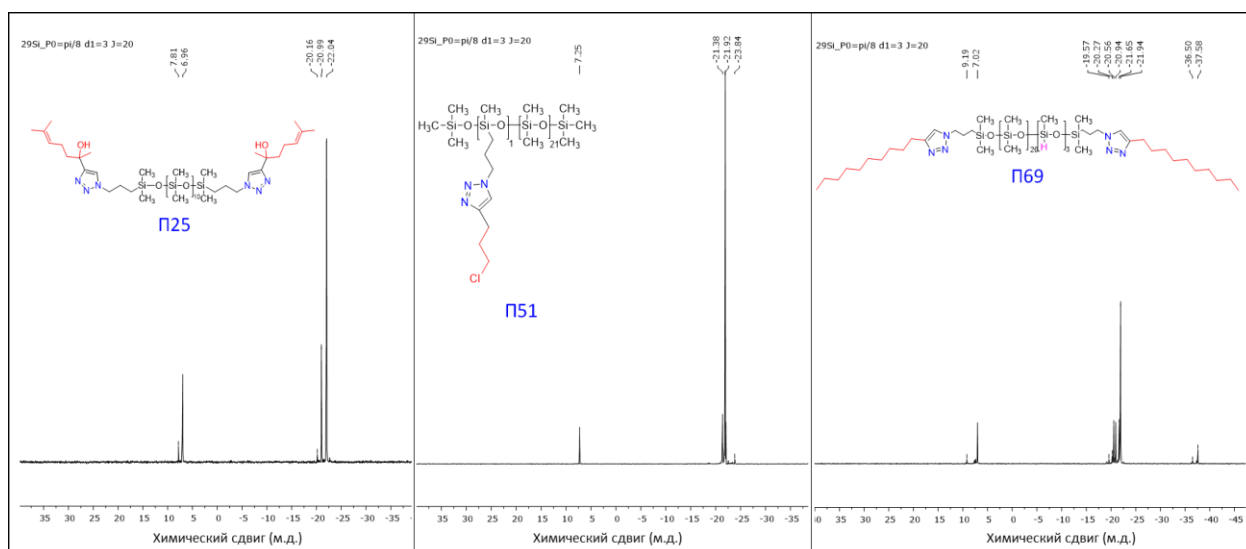


Рисунок 79. Спектры ^{29}Si ЯМР некоторых полученных соединений

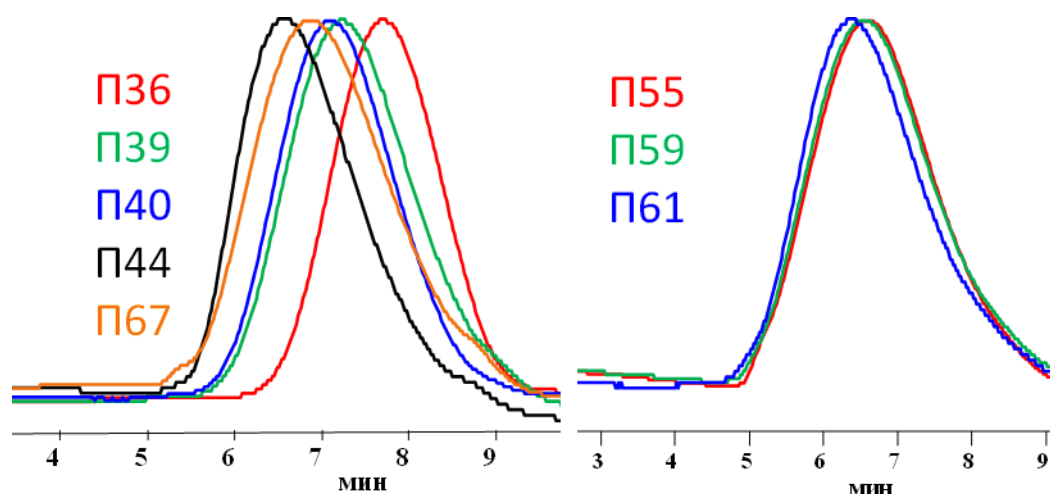


Рисунок 80. Кривые ГПХ некоторых полученных соединений

Таким образом, в ходе работы были проведены реакции CuAAC 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).

3.3. Оценка перспектив практического применения результатов проведенного исследования

Полиорганосилоксаны являются одним из важнейших классов многотоннажных промышленных полимеров. Природа основной цепи определяет набор уникальных характеристик этих высокомолекулярных соединений, делающих их незаменимыми при создании материалов, широко используемых в самых различных областях промышленности, от строительства и машиностроения до медицины и парфюмерии [188–192]. Кроме того, силоксаны обладают низким поверхностным натяжением, гидрофобностью, хорошей смачиваемостью поверхности, демпфирующими свойствами, низкой температурой стеклования и точкой замерзания, низкой зависимостью физических свойств от температуры, низкой токсичностью и воспламеняемостью и являются безопасными для окружающей среды [193,194]. Важнейшим свойством силоксанов является биосовместимость, которая уже активно используется в науке и технологиях [195]. Развитие новых высокотехнологичных отраслей, таких как органическая электроника и фотоника, 3D-печать, разделение газов, и доставка лекарств, привело к дальнейшему расширению областей использования различных типов органосилоксановых полимеров [196–199].

Полидиметилсилоксановые (ПДМС) жидкости с низкой и средней вязкостью были первыми силиконовыми добавками, которые использовались в покрытиях. Они легко растворяются в красках на основе растворителей, снижая поверхностное натяжение жидкости и позволяя ей смачивать подложки, даже если они загрязнены пылью, жиром или маслом. Силикон также уменьшает градиенты поверхностного натяжения по всей пленке покрытия по мере ее высыхания, поэтому получается гладкая поверхность, а не нежелательный эффект «апельсиновой корки» [197].

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. Синтезированная библиотека не просто заменяет использованные ранее олигомеры, например, карбоксилсодержащие [96], но и открывает возможности простого получения органо-неорганических сеток, решив проблему доступности олигомеров с функциональностями, сопрягаемыми с органическими полимерными системами, начиная от диацетиленидов и заканчивая традиционными органическими диаминами, добываемыми из возобновляемого сырья. Реализация созданного потенциала потребует большой и кропотливой работы по оптимизации соотношений, подбору наполнителей и, по всей видимости, станет основой не одной, а целого ряда диссертаций.

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 азид 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 азидопропинового 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 азидопропинового 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.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает безграничную благодарность научному руководителю Миленину Сергею Александровичу за обучение основам органического синтеза, за постановку целей и задач исследования, консультации и советы по работе, Музафарову Азизу Мансуровичу за помощь и советы по работе.

Автор благодарит Черкаева Георгия Всеволодовича за полученные спектры ^1H , ^{29}Si ЯМР и помощь в интерпретации результатов, Демченко Нину Васильевну за обучение анализу полученных продуктов по методу аналитической ГПХ, Василенко Наталью Георгиевну за помощь при подготовке литературного обзора, Красовского Владимира Георгиевича за регистрацию ИК-спектров.

Автор выражает глубокую благодарность всему коллективу лаборатории №1 за дружную и продуктивную атмосферу.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Bezlepkina K.A.** Ring-Opening Polymerization (ROP) and Catalytic Rearrangement as a Way to Obtain Siloxane Mono-and Telechelics, as Well as Well-Organized Branching Centers: History and Prospects. / **K. A. Bezlepkina**, S. A. Milenin, N. G. Vasilenko, A. M. Muzafarov // *Polymers*. – 2022. – V. 14. – №. 12. – P. 2408.
2. Hengge E. Recent advances in the chemistry of cyclopolysilanes / E. Hengge, H. Stüger // *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* – 1998. – V. 2. – P. 2177-2216.
3. Voronkov, M.G.; Mileshkevich, V.P.; Yuzhelevsky, Y.A. The Siloxane Bond / M.G. Voronkov, V.P. Mileshkevich, Y.A. Yuzhelevsky // Consultants Bureau: New York, NY, USA, 1970.
4. Lee C. L. Polymerization of Cyclosiloxanes. I. Kinetic Studies on Living Polymer—Octamethylcyclotetrasiloxane Systems/ C. L. Lee, O. K. Johansson // *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. – 1966. – V. 4. – №. 12. – P. 3013-3026.
5. Yuzhelevsky Yu.A. Influence of the nature of substituents at the silicon atom on the equilibrium during the catalytic rearrangement of cyclosiloxanes in solution/ Yu.A. Yuzhelevsky, E.G. Kagan, E.B. Dmokhovskaya // *Chem Heterocycl Compd (N Y)*. - 1967. - Vol. 5. - P. 951.
6. Beevers M. S. Equilibrium ring concentrations and the statistical conformations of polymer chains: Part 5. Stereoisomeric cyclics in poly (phenylmethylsiloxane) equilibrates/ M. S. Beevers, J. A. Semlyen // *Polymer*. – 1971. – V. 12. – №. 6. – P. 373-382.
7. Andriot M. Silicones in industrial applications: silicones in coatings / M.Andriot , S. H. Chao, A. Colas // *Silicon-based inorganic polymers*. – 2009. – P. 84-85.
8. Andrianov, K.A. Anionic polymerization of cyclic organosilicon compounds. Review // *Polym. Sci. USSR*. - 1978.- V. 20. - P. 275–288.

9. Yuzhelevskii Y. A. Kinetics of anionic polymerization of cyclosiloxanes with 3, 3, 3-trifluoropropyl groups on the silicon atom //Polymer Science USSR. – 1969. – V. 11. – №. 7. – P. 1745-1750.
10. Grubb W. T. Kinetics of the Polymerization of a Cyclic Dimethylsiloxane1/ W. T. Grubb, R. C. Osthoff //Journal of the American Chemical Society. – 1955. – V. 77. – №. 6. – P. 1405-1411.
11. Hurd D. T. The Mechanism of the Base-Catalyzed Rearrangement of Organopolysiloxanes1/ D. T. Hurd, R. C. Osthoff, M. L. Corrin //Journal of the American Chemical Society. – 1954. – V. 76. – №. 1. – P. 249-252.
12. Gilbert A. R. Transient catalysts for the polymerization of organosiloxanes/ A. R. Gilbert, S. W. Kantor //Journal of Polymer Science. – 1959. – V. 40. – №. 136. – P. 35-58.
13. Chojnowski J. et al. Cationic polymerization of siloxanes. Approach to the mechanistic studies //Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics. – 1974. – V. 175. – №. 11. – P. 3299-3303.
14. Schmidbaur H. Alkalitrimethylsilanolate/ H. Schmidbaur, J. A. Perez-Garcia, H. S. Arnold //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1964. – V. 328. – №. 1-2. – P. 105-112.
15. Pchelintsev, V.V. About the Association of Alkali Metal Siloxanolate// J. Gen. Chem. - 1973. -V. 43. - P.1200.
16. Morton M. Base-catalyzed solution polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane/ M. Morton, M. A. Deisz, E. E. Bostick //Journal of Polymer Science Part A: General Papers. – 1964. – V. 2. – №. 2. – P. 513-522.
17. Hölle H. J. Preparation and characterization of polydimethylsiloxanes with narrow molecular weight distribution/ H. J. Hölle, B. R. Lehnen //European Polymer Journal. – 1975. – V. 11. – №. 9. – P. 663-667.

18. Lee C. L. Selective Polymerization of Reactive Cyclosiloxanes to Give Non-Equilibrium Molecular Weight Distributions. Monodisperse Siloxane Polymers/ C. L. Lee, C. L. Frye, O.K. Johansson //Abstracts Of Papers Of The American Chemical Society. – 1155 16th St, Nw, Washington, Dc 20036 : Amer Chemical Soc, 1969. – P. 133.
19. Frye C. L. et al. Reactions of organolithium reagents with siloxane substrates //The Journal of Organic Chemistry. – 1970. – V. 35. – №. 5. – P. 1308-1314.
20. Mazurek M. Anionic Polymerization of Siloxanes, 2*) Internal Multifunctional Assistance of Siloxane System to the Siloxane Bond Cleavage by Alkali Metal Silanulates/ M. Mazurek, J. Chojnowski // Makromol. Chem. - 1977. V. 178.- P. 1005–1010.
21. Alev S. et al. Utilisation du dicyclohexyl-18 couronne-6 en polymérisation anionique. II. Polymérisation du méthacrylate de méthyle amorcée par les métaux alcalins //Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. – 1980. – V. 18. – №. 4. – P. 1155-1161.
22. Suryanarayanan B. Anionic Polymerization of a Series of Five-Membered Cyclocarbosiloxanes/ B. Suryanarayanan, B.W. Peace, K.G. Mayhan // Journal Of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. - 1974. - V. 12. -P. 1109–1123.
23. Graiver, D.; Lomas, A.V.; Rasmussen, E.T., Jr.; Wall, K.J. Method for the preparation of potassium silanulates. U.S. Patent 5856546, 5 January 1999.
24. Molenberg A. A fast catalyst system for the ring-opening polymerization of cyclosiloxanes/ A. Molenberg, M. Moller // Macromol. Rapid Commun. - 1995. - V. 16. - P. 449–453.
25. Epwein B., Molenberg A., Moller M. Use Of Polyiminophosphazene Bases For Ring-Opening Polymerizations/ B. Epwein, A. Molenberg, M. Moller // Macromolecular Symposia. - 1996. -V. 107.- P. 331–340.

26. Shi J. et al. Phosphazene superbases catalyzed ring-opening polymerization of cyclotetrasiloxane toward copolysiloxanes with high diphenyl siloxane content // *Polymer Chemistry*. - 2019. - V. 10. - № 17. - P. 2126–2133.
27. Rodriguez M. et al. Catalytic activity of N-heterocyclic carbenes in ring opening polymerization of cyclic siloxanes // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2007. - V. 692. - № 4. - P. 705–708.
28. Rodriguez M. et al. Catalytic activity of N-heterocyclic carbenes in ring opening polymerization of cyclic siloxanes // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2007. V. - 692. - № 4. - P. 705–708.
29. Yactine B. Do-it-yourself functionalized silicones part 2: Synthesis by ring opening polymerization of commercial cyclosiloxanes/ B. Yactine, A. Ratsimihety, F. Ganachaud // *Polymers for Advanced Technologies*. - 2010. - V. 21. - № 2. - P. 139–149.
30. Oka M. et al. Photocleavable Regenerative Network Materials with Exceptional and Repeatable Viscoelastic Manipulability // *Advanced Science*. - 2021. - V. 8. - № 19. - P. 2101143.
31. Fuchise K. et al. Organocatalytic controlled/living ring-opening polymerization of cyclotrisiloxanes initiated by water with strong organic base catalysts // *Chemical Science*. - 2018. V.9. - № 11. - P. 2879–2891.
32. Morton M. Anionic polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane in tetrahydrofuran solution/ M. Morton, E. E. Bostick // *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. - 1964. - V. 2. - P. 523–538.
33. Kantor S. W., Grubb W. T., Osthoff R. C. The mechanism of the acid- and base-catalyzed equilibration of siloxanes // *Journal of the American Chemical Society*. - 1954. - T. 76. - № 20. - C. 5190-5197.
34. Carmichael J.B. Cyclic Distribution in Dimethylsiloxanes/ J.B. Carmichael, R. Winger // *Journal of Polymer Science: Part A*. - 1965. - V. 3. - P. 971–984.

35. Hammouch S.O. et al. Synthesis and characterization of monofunctional polydimethylsiloxanes with a narrow molecular weight distribution // *Einemann Polymer*. - 1995. - V. 36. - № 2. - P. 421-426.
36. Suzuki T. Preparation of poly (dimethylsiloxane) macromonomers by the 'initiator method': 2. Polymerization mechanism // *Polymer*. - 1989. - V. 30. - № 2. - P. 333-337.
37. Mark J. E., Schaefer D. W., Lin G. The polysiloxanes. - Oxford University Press, 2015.
38. Sormani P.M. Anionic Ring-Opening Polymerization of Octamethylcyclotetrasiloxane in the Presence of 1,3-Bis(aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane/ P.M. Sormani, R.J. Minton, J.E. McGrath // 1985. - P. 147-160.
39. Bischoff R. Mechanism of Octamethylcyclotetrasiloxane Polymerization in the Presence of Siloxanediols/ R. Bischoff, P. Sigwalt // *Polymer International*. - 1996. - V. 40. - P. 99-109.
40. Lee M. K. Synthesis and properties of diarylsiloxane and (aryl/methyl) siloxane polymers: 1. Thermal properties/ M. K. Lee, D. J. Meier // *Polymer*. - 1993. - V. 34. - № 23. - P. 4882-4892
41. Buzin M. I. et al. Solid-state polymerization of hexaphenylcyclotrisiloxane // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 1997. - V. 35. - № 10. - P. 1973-1984.
42. Babchinitser T. M. et al. Crystalline structure of poly (diaryl siloxanes) // *Polymer*. - 1985. - V. 26. - № 10. - P. 1527-1530.
43. Shrivastava A. Polymerization. Introduction to Plastics Engineering // Elsevier. - 2018. - P. 17-48.
44. Andrianov K.A. Study of the influence of substituents on the reactivity of organocyclosiloxanes in the reaction of anionic polymerization. // *Vysokomolek. soed.* - 1968. V. - 10. - № 8. - P. 1721.

45. Borisov S.N. Anionic polymerization of methylphenylcyclosiloxanes/ S.N. Borisov, T.V. Kurlova, Y.A. Yuzhelevsky, E.A. Chernyshev // *Vysokomolek. soed.* - 1970. - V. - 12B. - № 5. - P. 332.
46. Yuzhelevsky, Y.A. Anionic polymerization of methyl (propyl) cyclosiloxanes / Y.A. Yuzhelevsky, E.G. Kagan, N.P. Timofeeva, T.D. Doletskaya, A.L. Klebansky // *Vysokomolek. Soed.* - 1971. - V. 13. - P. 183.
47. Andrianov, K.A. On the polymerization of organosilicon cyclic compounds // *Vysokomolek. Soed.* - 1969. - V. 11. - P. 1362.
48. Bostick E.E. Novel organosiloxane-silicate copolymers. U.S. Patent 3337496, 22 August 1967.
49. Lee C.L. Selective polymerization of reactive cyclosiloxanes to give non-equilibrium molecular weight distributions. Monodisperse siloxane polymers / C.L. Lee, O.K. Johansson // *Polymer Preprints.* - 1969. - V. 10. - P. 133.
50. C. Eabom. *Organosilicon Compounds.* Butterworths. 1960.
51. Kazama, H. Syntheses and reactions of uniform size poly (dimethylsiloxane) with various reactive end groups/ H. Kazama, Y. Tezuka, K. Imai // *Polym. J.* - 1987. - V. 19. - P. 1091–1100.
52. Tezuka Y. Synthesis of poly(vinyl alcohol)/poly(dimethylsiloxane) graft copolymer Dedicated to Professor Teiji Tsuruta in honor of his 65th birthday / Y. Tezuka, A. Fukushima, K. Imai // *Makromol. Chem.* - 1985. - V. 186. - P. 685–694.
53. Cameron G. G. Polymerization of poly (dimethylsiloxane) macromers: 1. Copolymerization with styrene / G. G.Cameron, M. S. Chisholm // *Polymer.* – 1985. – V. 26. – №. 3. – P. 437-442.
54. Peters M.A. et al. Termination of Living Anionic Polymerizations Using Chlorosilane Derivatives: A General Synthetic Methodology for the Synthesis of End-Functionalized Polymers // *J. Am. Chem.* - 1995. - V. 117.-P. 3380–3388.

55. Vysochinskaya Y.S. et al. Star-shaped siloxane polymers with various cyclic cores: Synthesis and properties // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. - 2019. - V. 57. - № 11. - P. 1233–1246.
56. Kawakami, Y. Silicone macromers for graft polymer synthesis./ Y. Kawakami, Y.Miki, T. Tsuda, R.A.N. Murthy, Y. Yamashita // *Polym. J.* - 1982. V. 14. - P. 913–917.
57. Fauquignon M. et al. Large and giant unilamellar vesicle (s) obtained by self-assembly of poly (dimethylsiloxane)-b-poly (ethylene oxide) diblock copolymers, membrane properties and preliminary investigation of their ability to form hybrid polymer/lipid vesicles // *Polymers*. – 2019. – V. 11. – №. 12. – P. 2013.
58. Luo Y. et al. Enhanced Block Copolymer Phase Separation Using Click Chemistry and Ionic Junctions // *ACS Macro Letters*. - 2015. - V. 4. - № 12. - P. 1332–1336.
59. Luo Y. et al. Improved self-assembly of poly(dimethylsiloxane-b-ethylene oxide) using a hydrogen-bonding additive // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. - 2016. - V. 54. - № 14. - P. 2200–2208.
60. Elkins C.L. Living anionic polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane (D3) using functionalized initiation/ C.L. Elkins, T.E. Long // *Macromolecules*. - 2004. - V. 37. - № 17. - P. 6657–6659.
61. Goff J. Applications of hybrid polymers generated from living anionic ring opening polymerization/ J. Goff, S. Sulaiman, B. Arkles // *Molecules*. - 2021. - V. 26. - № 9. - P. 2755.
62. Xue L. et al. Facile, versatile and efficient synthesis of functional polysiloxanes via thiol-ene chemistry // *European Polymer Journal*. - 2013. - V. 49. - № 5. - P. 1050–1056.
63. Sivasailam K. Scaling behavior: Effect of precursor concentration and precursor molecular weight on the modulus and swelling of polymeric networks / K. Sivasailam, C. Cohen // *Journal of Rheology. Society of Rheology*. - 2000. - V. 44. - № 4. - P. 897–915.

64. O'Malley J. Synthesis and characterization of poly (hexamethylene sebacate)-poly (dimethylsiloxane) block copolymers / J. O'Malley, T. J. Pacansky, W. Stauffer // *Macromolecules*. – 1977. – V. 10. – №. 6. – P. 1197-1199.
65. Hoffman J.J. Tetramethylammonium 3-Aminopropyl Dimethylsilanolate-A new Catalyst for the Synthesis of High Purity, High Molecular Weight α,ω -bis(Aminopropyl)Polydimethylsiloxanes / J.J. Hoffman, C.M. Leirb // *Polymer International*. -1991. - V. 24. - P.131–138.
66. Zhang D.D. et al. A self-healing PDMS elastomer based on acylhydrazone groups and the role of hydrogen bonds // *Polymer*. - 2017. - V. 120. - P. 189–196.
67. Li X. et al. A self-healing polysiloxane elastomer based on siloxane equilibration synthesized through amino-ene Michael addition reaction // *European Polymer Journal*. - 2018. - V. 108. - P. 399–405.
68. Gorodov V. V. et al. Synthesis of telechelic oligodimethylsiloxanes with 4-carboxypyrrolidone fragments: rheological and thermal properties // *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*. - 2018. - V. 67. - № 12. - P. 2282–2289.
69. Zuo Y. et al. Preparation and characterization of luminescent silicone elastomer by thiol-ene “click” chemistry // *Journal of Materials Chemistry C*. - 2014. -V. 2. - № 15. - P. 2724–2734.
70. Drozdov F. V. et al. Synthesis of new functional hexamethyltrisiloxanes and telechelic polydimethylsiloxanes based on them // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2018. – V. 135. – №. 47. – P. 46848.
71. Fei H.F. et al. Controlled synthesis and characterization of poly [methyl(3,3,3-trifluoropropyl)siloxane] with selective end groups // *RSC Advances*. - 2014. - V. 4. - № 99. - P. 56279–56287.
72. Köhler T. Industrial synthesis of reactive silicones: Reaction mechanisms and processes / T. Köhler, A. Gutacker, E. Mejiá // *Organic Chemistry Frontiers*. - 2020. - V. 7. - № 24. - P. 4108–4120.

73. S.Makoto, F. Masaaki, M. Masao. Method for the preparation of diorganopolysiloxane end-blocked with silanolic hydroxy groups: pat. 5475077 USA. US, 1995.
74. Sato K. et al. Precise synthesis of α , ω -chain-end functionalized poly (dimethylsiloxane) with azide groups based on metal-free ring-opening polymerization and a quantitative azidation reaction // *Reactive and Functional Polymers*. – 2021. – V. 166. –P. 105009.
75. Fuchise K. Precise Synthesis of Side-Chain-Functionalized Linear Polysiloxanes by Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of Monofunctional Cyclotrisiloxanes / K. Fuchise, K. Sato, M. Igarashi // *Macromolecules*. - 2021. - V. 54. - № 11. - P. 5204–5217.
76. L. Wilczek. Acidolytic ring opening of cyclic siloxane and acetal monomers. Role of hydrogen bonding in cationic polymerization initiated with protonic acids / Wilczek L., Chojnowski J. // *Macromolecules*. - 1981. - V. 14. - P. 9–17.
77. Cypryk M. Polymerization of Cyclic Siloxanes, Silanes, and Related Monomers. Elsevier, 2012.
78. Toskas G. et al. Cationic polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane by trifluoromethanesulfonic acid and its derivatives, Reaction involving activated trifluoromethylsulfonates Dedicated to the memory of Prof. Mario Farina // *Macromol. Chem. Phys.* - 1995. V. - 196. - P. 2715–2735.
79. Yashiro T. Polymerization of cyclosiloxanes by means of triflic acid and metal triflates / T. Yashiro, H.R. Kricheldorf, G. Schwarz // *Macromolecular Chemistry and Physics*. - 2010. - V. 211. - № 12. - P. 1311–1321.
80. Kouichirou K., Naoyuki I., Shigeru M.. Method for the preparation of organopolysiloxane free from acid catalyst residue: pat. US5206330A USA. US, 1993.

81. Siciliano G. Continuous Process For Producing Polysiloxane Oils Utilizing A Carbon Black Catalyst: Pat. 3853933a USA. US: Gen Electric, 1974.
82. Jordan E. et al. Can Lewis acids initiate the polymerization of cyclic siloxanes via direct addition? a) // *Makromol. Chem.* - 1989. - V. 190. - P. 267–276.
83. Sigwalt P. et al. Inhibiting Or Cocatalytic Effect Of Water And Other Additives On Cationic Polymerization Of Cyclodimethylsiloxanes // *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia.* -1991. P. 229–240.
84. Djinovic V. et al. Synthesis of α,ω -dicarboxypropyl oligodimethylsiloxanes by ion-exchange resin catalyzed equilibration polymerization // *Reactive & Functional Polymers.* - 2000. - V. 44. - P.299–306.
85. Vallejo-Montesinos J. et al. Synthetic and natural silica-aluminates as inorganic acidic catalysts in ring opening polymerization of cyclosiloxanes // *Applied Organometallic Chemistry.* - 2012. - V. 26. - № 7. - P. 362–368.
86. Vallejo-Montesinos J. et al. Synthetic and natural silica-aluminates as inorganic acidic catalysts in ring opening polymerization of cyclosiloxanes // *Applied Organometallic Chemistry.*- 2012. - V. 26. - № 7. - P. 362–368.
87. Kherroub D.E. Synthesis and characterization of polyvinylmethylsiloxanes by cationic polymerization using a solid green catalyst / D.E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri // *E-Polymers.* - 2017. - V. 17. - № 5. - P. 439–448.
88. Chakraborty R. Synthesis of amine and epoxide telechelic siloxanes / R. Chakraborty, M.D. Soucek // *Macromolecular Chemistry and Physics.* - 2008. -V. 209. - № 6. - P. 604–614.
89. Antić V.V. et al. Kinetics of the Formation of Poly(Methyldecylsiloxane) by Hydrosilylation of Poly(Methylhydrosiloxane)

and 1-Decene // *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications, Ltd. - 2007. - V. 555. - P. 485–490.

90. Klosowski J. M., Snow S. S. Compositions comprising mercapto-functional organosilicon compounds: pat. 5994456A USA. US: Dow Corning, 1999.

91. Temnikov M.N. et al. Simple and fast method for producing flexible superhydrophobic aerogels by direct formation of thiol-ene networks in scCO₂ // *Polymer*. - 2018. - V. 138. - P. 255–266.

92. Yilgör I. Reactive Difunctional Siloxane Oligomers/ I. Yilgör, J.S. Riffle, J.E. McGrath. - 1985. - P. 161–174.

93. Riffle J.S. et al. Interfacial Synthesis Part II: Phase-Transfer Catalyzed Synthesis of Polycarbonate/Polysiloxane Block Copolymers // *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*. - 1981. - V. 15. - № 5. - P. 967–998.

94. Kojima K. Preparation of polysiloxanes having terminal carboxyl or hydroxyl groups / K. Kojima, C. R. Gore, C. S. Marvel // *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. – 1966. – V. 4. – №. 9. – P. 2325-2327.

95. Gorodov V. V. et al. Synthesis and thermal and rheological properties of carboxyllcontaining polydimethylsiloxanes // *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*. - 2017. - V. 66. - № 7. - P.1290–1299.

96. Meshkov I. B. et al. New Principles of Polymer Composite Preparation. MQ Copolymers as an Active Molecular Filler for Polydimethylsiloxane Rubbers // *Polymers*. – 2021. – V. 13. – №. 17. – P. 2848.

97. Drozdov F. V. et al. Crosslinked polymers based on polyborosiloxanes: Synthesis and properties // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2019. - V. 891. -P. 72–77.

98. Tasic A.M. et al. Synthesis, structure and thermogravimetric analysis of α,ω -telechelic polydimethylsiloxanes of low molecular weight // *Journal of the Serbian Chemical Society*. - 2017. - V. 82. - № 12. - P. 1395–1416.

99. Cheesman B.T. et al. Linear and star architecture methacrylate-functionalised PDMS // *Materials Today Communications*. - 2015. - V. 3. - P. 122–129.
100. Drozdov F. V. et al. Synthesis and properties of prepolymers and their siloxane analogues by thiol-ene polyaddition of limonene with dithiols // *Polymer International*. - 2019. - V. 68. - № 12. - P. 2017–2023.
101. Zheng C. et al. Thermal insulation and stability of polysiloxane foams containing hydroxyl-terminated polydimethylsiloxanes // *RSC Advances*. - 2018. - V. 8. - № 18. - P. 9901–9909.
102. Talalaeva E. V. et al. Synthesis of 1, 1, 3, 3, 5, 5-Hexamethyl-7, 7-diorganocyclotetrasiloxanes and Its Copolymers // *Polymers*. – 2021. – V. 14. – №. 1. – P. 28.
103. Cao J. et al. An unconventional chromophore in water-soluble polysiloxanes synthesized via thiol-ene reaction for metal ion detection // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. - 2018. - V. 350. - P. 152–163.
104. Mukbaniani O. et al. Siloxane oligomers with epoxy pendant groups // *Macromolecular Symposia*. - 2013. - V. 328. - № 1. - P. 25–37.
105. Mukbaniani O. et al. Synthesis and ionic conductivity of siloxane based polymer electrolytes with pendant propyl acetoacetate groups // *Pure and Applied Chemistry*. De Gruyter. - 2018. - V. 90. - № 6. - P. 989–999.
106. Sheima Y. et al. Polysiloxanes Modified with Different Types and Contents of Polar Groups: Synthesis, Structure, and Thermal and Dielectric Properties // *Macromolecules*. - 2021. - V. 54. - № 12. - P. 5737–5749.
107. Milenin S.A. et al. Synthesis of new organoelement copolymers based on polydimethylsiloxanes and aminophosphonates // *Journal of Organometallic Chemistry*. Elsevier B.V., 2018. Vol. 870. P. 110–115.
108. Perju E. et al. Synthesis of novel cyclosiloxane monomers containing push-pull moieties and their anionic ring opening polymerization //

RSC Advances. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 8, № 14. P. 7569–7578.

109. Kim E. E. et al. Cross-linked polymer networks based on polysiloxane and nickel β -diketonate precursors // *Reactive and Functional Polymers*. – 2021. – V. 164. – P. 104896.

110. Morariu S. et al. The behavior of poly(dimethylsiloxane- co - diphenylsiloxane)s in good and theta solvents // *Journal of Chemical and Engineering Data*. - 2011. - V. 56. - № 4. - P. 1468–1475.

111. Bodkhe R.B. et al. Polyurethanes with amphiphilic surfaces made using telechelic functional PDMS having orthogonal acid functional groups // *Progress in Organic Coatings*. - 2012. - V. 75. - № 1–2.- P. 38–48.

112. Guo M. et al. Preparation and Properties of Benzylsulfonyl-Containing Silicone Copolymers via Ring-opening Copolymerization of Macroheterocyclosiloxane and Cyclosiloxane // *Chemistry - A European Journal*. - 2021. - V. 27. - № 29. - P. 7897–7907.

113. Fei H.F. et al. Synthesis of gradient copolysiloxanes by simultaneous copolymerization of cyclotrisiloxanes and mechanism for kinetics inverse between anionic and cationic ring-opening polymerization // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. - 2016. - V. 54. - № 6. - P. 835–843.

114. Indulekha K. et al. Silicone copolymers bearing reactive vinyl and hydride functionalities: Synthesis, characterisation and particulate composite thereof for specialty applications // *Materials Chemistry and Physics*. - 2018. - V. 206. - P. 213–223.

115. Isaacman M.J. Clickable amphiphilic triblock copolymers / M.J. Isaacman, K.A. Barron, L.S. Theogarajan // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. - 2012. - V. 50. - № 12. - P. 2319–2329.

116. Milenin S.A. 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.**

Bezlepkina, V. Y. Majorov, A. M. Muzafarov // Macromolecules. – 2021. – V. 54. – №. 6. – P. 2921-2935.

117. Pang Y. et al. Reactive functionally terminated polyorganosiloxanes // Silicon Containing Hybrid Copolymers. – 2020. – P. 23-61.

118. Liang L. The copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) “click” reaction and its applications. An overview / L. Liang, D. Astruc // Coordination Chemistry Reviews. - 2011. - V. 255. - № 23–24. - P. 2933–2945.

119. Wang K. et al. Cu₂O acting as a robust catalyst in CuAAC reactions: Water is the required medium // Green Chemistry. - 2011. - V. 13. - № 3. - P. 562–565.

120. Sumerlin B.S. Macromolecular engineering through click chemistry and other efficient transformations / B.S. Sumerlin, A.P. Vogt // Macromolecules. - 2010. - V. 43. - № 1. - P. 1–13.

121. Lowe A.B. Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis // Polymer Chemistry. 2010. - V. 1. - № 1. - P. 17–36.

122. Hoyle C.E. Thiol-click chemistry: A multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis / C.E. Hoyle, A.B. Lowe, C.N. Bowman // Chemical Society Reviews. - 2010. - V. 39. - № 4. - P. 1355–1387.

123. Kade M.J. The power of thiol-ene chemistry / M.J. Kade, D.J. Burke, C.J. Hawker // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. - 2010. - V. 48. - № 4. - P. 743–750.

124. Ahangarpour M. et al. Photo-induced radical thiol-ene chemistry: A versatile toolbox for peptide-based drug design // Chemical Society Reviews. - 2021. - V. 50. - № 2. - P. 898–944.

125. Sticker D. et al. Thiol-Ene Based Polymers as Versatile Materials for Microfluidic Devices for Life Sciences Applications // ACS Applied Materials and Interfaces. - 2020. - V. 12. - № 9. - P. 10080–10095.

126. Xiao Q. Recent Advances in Visible-Light Photoredox Catalysis for the Thiol-Ene/Yne Reactions / Q. Xiao, Q. X. Tong, J. J. Zhong // *Molecules*. – 2022. – V. 27. – №. 3. – P. 619.
127. Verma C. et al. Thiol (-SH) substituent as functional motif for effective corrosion protection: A review on current advancements and future directions // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – V. 324. – P. 115111.
128. Soares M. I. L. Diels–Alder Cycloaddition Reactions in Sustainable Media / M. I. L. Soares, A. L. Cardoso, T. M. V. D. Pinho e Melo // *Molecules*. – 2022. – V. 27. – №. 4. – P. 1304.
129. Dag A. et al. Preparation of 3-arm star polymers (A3) via Diels-Alder click reaction // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. - 2008. - V. 46. - № 1. - P. 302–313.
130. Chauhan A. N. S. Regioselectivity Switch Towards the Development of Innovative Diels-Alder Cycloaddition and Productive Applications in Organic Synthesis / A. N. S. Chauhan, G. Mali, R. D. Erande // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2022. – V. 11. – №. 4. – P. 202100793.
131. Marciniak B. et al. Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances. Springer. Netherlands. - 2009.
132. Isaacman M.J. Clickable amphiphilic triblock copolymers / M.J. Isaacman, K.A. Barron, L.S. Theogarajan // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. - 2012. - V. 50. - № 12. - P. 2319–2329.
133. Rambarran T. Multifunctional amphiphilic siloxane architectures using sequential, metal-free click ligations / T. Rambarran, F. Gonzaga, M.A. Brook // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. - 2013. - V. 51. - № 4. - P. 855–864.
134. Cohen C. et al. Synthesis of well-defined poly(dimethylsiloxane) telechelics having nitrobenzoxadiazole fluorescent chain-ends via thiol-ene coupling // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. - 2012. - V. 50. - № 9. - P. 1827–1833.

135. Lobez J.M. Disassembly of elastomers: Poly(olefin sulfone)-silicones with switchable mechanical properties / J.M. Lobez, T.M. Swager // *Macromolecules*. - 2010. - V. 43. - № 24. - P. 10422–10426.

136. Cao J. et al. Highly compression-tolerant and durably hydrophobic macroporous silicone sponges synthesized by a one-pot click reaction for rapid oil/water separation // *Journal of Materials Chemistry A*. - 2018. - V. 6. - № 37. - P. 18025–18030.

137. Bretzler V. et al. PDMS-containing alternating copolymers obtained by click polymerization // *Macromolecular Chemistry and Physics*. - 2014. - V. 215. - № 14. - P. 1396–1406.

138. Liu F. et al. Solvent-free self-assembly to the synthesis of nitrogen-doped ordered mesoporous polymers for highly selective capture and conversion of CO₂ // *Advanced Materials*. – 2017. – V. 29. – №. 27. – P. 1700445.

139. Yang Z. et al. Temperature and pH Dual-Responsive Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane/Poly [2-(dimethyl amino)-ethyl methacrylate]-bPoly (N-isopropylacrylamide) Hybrid Materials Synthesized via RAFT Polymerization and Thiol-Ene Reaction: Potential Candidates for Absorption of Organic Dyes // *Science of Advanced Materials*. – 2016. – V. 8. – №. 10. – P. 1901-1907.

140. Fang P.-F. et al. Synthesis and characteristics of [60]fullerene polysiloxane stationary phase for capillary gas chromatography // *Journal of Chromatography A*. 2000. - V. 867. - P.177–185.

141. Gonzaga F. Versatile, efficient derivatization of polysiloxanes via click technology / F. Gonzaga, G. Yu, M.A. Brook // *Chemical Communications*. Royal Society of Chemistry. - 2009. - № 13. - P. 1730–1732.

142. Bretzler V. et al. PDMS-containing alternating copolymers obtained by click polymerization // *Macromolecular Chemistry and Physics*. - 2014. - V. 215. - № 14. - P. 1396–1406.

143. Luo Y. et al. Enhanced Block Copolymer Phase Separation Using Click Chemistry and Ionic Junctions // *ACS Macro Letters*. - 2015. - V. 4. - № 12. - P. 1332–1336.
144. Luo Y. et al. Improved self-assembly of poly(dimethylsiloxane-*b*-ethylene oxide) using a hydrogen-bonding additive // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. - 2016. - V. 54. - № 14. - P. 2200–2208.
145. Madsen F.B. et al. Synthesis of telechelic vinyl/allyl functional siloxane copolymers with structural control // *Polymer Chemistry*. Royal Society of Chemistry. - 2014. - V. 5. - № 24. - P. 7054–7061.
146. Baranovskii E. M. et al. Re (I) Complexes as Backbone Substituents and Cross-Linking Agents for Hybrid Luminescent Polysiloxanes and Silicone Rubbers // *Molecules*. – 2021. – V. 26. – №. 22. – P. 6866.
147. Sunitha K. et al. Comb Polymer Network of Polydimethylsiloxane with a Novolac Stem: Synthesis via Click Coupling and Surface Morphology Architecturing by Solvents // *Macromolecules*. - 2017. - V. 50. - № 24. - P. 9656–9665.
148. Sato K. et al. Precise synthesis of α , ω -chain-end functionalized poly (dimethylsiloxane) with azide groups based on metal-free ring-opening polymerization and a quantitative azidation reaction // *Reactive and Functional Polymers*. – 2021. – V. 166. – P. 105009.
149. Chen S. et al. Synthesis and self-aggregated nanostructures of hydrogen-bonding polydimethylsiloxane // *Polymer Chemistry*. – 2021. – V. 12. – №. 28. – P. 4111-4119.
150. Kalinina A.A. et al. Synthesis of dimethylcyclosiloxanes in the active medium // *Russ. Chem. Bull*. - 2016. - Vol. 65. - P. 1013–1019.
151. Kalinina A. et al. Polycondensation of Diethoxydimethylsilane in Active Medium // *Silicon*. Kluwer Academic Publishers. - 2015. - V. 7. - № 2. - P. 95–106.

152. Milenin S.A. et al. Synthesis of new organoelement copolymers based on polydimethylsiloxanes and aminophosphonates // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2018. - V. 870. - P. 110–115.

153. Gonzaga F. Morphology-controlled synthesis of poly(oxyethylene) silicone or alkylsilicone surfactants with explicit, atomically defined, branched, hydrophobic tails / F. Gonzaga, J.B. Grande, M.A. Brook // *Chemistry - A European Journal*. - 2012. - V. 18. - № 5. - P. 1536–1541.

154. Salameh B.A. 3-(1,2,3-Triazol-1-yl)-1-thio-galactosides as small, efficient, and hydrolytically stable inhibitors of galectin-3 / B.A. Salameh, H. Leffler, U.J. Nilsson // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. - 2005. - V. 15. - № 14. - P. 3344–3346.

155. Alvarez R. et al. 1,2,3-Triazole-[2',5'-Bis-O-(tert-butyl)dimethylsilyl]-ribofuranosyl-3'-spiro-5''-(4'-amino-1'',2''-oxathiole 2'',2-dioxide) (TSAO) Analogues: Synthesis and Anti-HIV-1 Activity // *J. Med. Chem.* - 1994. - V. 37. - P. 4185–4194.

156. Zheng H. Boronic acid catalysis for mild and selective [3+2] dipolar cycloadditions to unsaturated carboxylic acids / H. Zheng, R. McDonald, D.G. Hall // *Chemistry - A European Journal*. - 2010. - V. 16. - № 18. - P. 5454–5460.

157. Rostovtsev V. V. et al. Harrowfield in Calixarenes // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* Kluwer Academic Publishers. - 2002. - V. 114. - P.53.

158. Horvath I.; A.P.T. Introduction: Green Chemistry // *Chem. Rev.* - 2007. - V. 107. P. 2167.

159. Suleiman R. et al. Corrosion resistance properties of hybrid organic-inorganic epoxy-amino functionalised polysiloxane based coatings on mild steel in 35%NaCl solution // *Corrosion Engineering Science and Technology*. - 2013. - V. 48. - № 7. - P. 525–529.

160. Suleiman R.M. Corrosion protective performance of epoxy-amino branched polydimethylsiloxane hybrid coatings on carbon steel // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. - 2014. - Vol. 61. - № 6. - P. 423–430.

161. Suleiman R. Novel hybrid epoxy silicone materials as efficient anticorrosive coatings for mild steel / R. Suleiman, H. Dafalla, B. el Ali // RSC Advances. Royal Society of Chemistry. - 2015. - V. 5. - № 49. - P. 39155–39167.

162. Eduok U. et al. Anticorrosion/antifouling properties of bacterial spore-loaded sol-gel type coating for mild steel in saline marine condition: a case of thermophilic strain of *Bacillus licheniformis* // RSC Advances. - 2015. - V. 5. - № 114. - P. 93818–93830.

163. Sommer S.A. et al. Effects of pigmentation on siloxane-polyurethane coatings and their performance as fouling-release marine coatings // Journal of Coatings Technology and Research. - 2011. - V. 8. - № 6. - P. 661–670.

164. Pieper R.J. et al. Combinatorial approach to study the effect of acrylic polyol composition on the properties of crosslinked siloxane-polyurethane fouling-release coatings // Journal of Coatings Technology and Research. - 2007. - V. 4. - № 4. - P. 453–461.

165. Migulin D. et al. Synthesis of the first hyperbranched polyorganoethoxysilsesquioxanes and their chemical transformations to functional core-shell nanogel systems // Polymer International. - 2016. - V. 65. - № 1. - P. 72–83.

166. Migulin D. et al. Sodiumoxy(aminopropyl)alkoxysilanes - AB2 type monomers for the synthesis of hyperbranched poly(aminopropyl)alkoxysiloxanes and their derivatives // Journal of Organometallic Chemistry. - 2018. - V. 859. - P. 24–32.

167. Pretti C. et al. An ecotoxicological study on tin- and bismuth-catalysed PDMS based coatings containing a surface-active polymer // Ecotoxicology and Environmental Safety. - 2013. - V. 98. - P. 250–256.

168. Martinelli E. et al. Amphiphilic block copolymer/poly(dimethylsiloxane) (PDMS) blends and nanocomposites for improved fouling-release. // Biofouling. 2011. - V. 27. - № 5. - P. 529–541.

169. Ammar S. et al. Amelioration of anticorrosion and hydrophobic properties of epoxy/PDMS composite coatings containing nano ZnO particles // *Progress in Organic Coatings*. - 2016. - V. 92. - P. 54–65.

170. Kanai T., Mahato T.K., Kumar D. Synthesis and characterization of novel silicone acrylate-soya alkyd resin as binder for long life exterior coatings // *Progress in Organic Coatings*. - 2007. - V. 58. - № 4. - P. 259–264.

171. Al-Juhni A.A. Incorporation of benzoic acid and sodium benzoate into silicone coatings and subsequent leaching of the compound from the incorporated coatings / A.A. Al-Juhni, B. min Z. Newby // *Progress in Organic Coatings*. - 2006. - V. 56. - № 2–3. - P. 135–145.

172. Rahman M.M. Waterborne polysiloxane-urethane-urea for potential marine coatings / M.M. Rahman, H.H. Chun, H. Park // *Journal of Coatings Technology and Research*. - 2011. - V. 8. - № 3. - P. 389–399.

173. Zhang X.M. Study on the surface structure and properties of PDMS/PMMA antifouling coatings / X.M. Zhang, L. Li, Y. Zhang // *Physics Procedia*. - 2013. - V. 50. - P. 328–336.

174. Xie Q. et al. Poly(dimethylsiloxane)-Based Polyurethane with Chemically Attached Antifoulants for Durable Marine Antibiofouling // *ACS Applied Materials and Interfaces*. - 2015. - V. 7. - № 38. - P. 21030–21037.

175. Majumdar P. et al. Development of environmentally friendly, antifouling coatings based on tethered quaternary ammonium salts in a crosslinked polydimethylsiloxane matrix // *Journal of Coatings Technology and Research*. - 2008. - V. 5. - № 4. - P. 405–417.

176. Marabotti I. et al. Fluorinated/siloxane copolymer blends for fouling release: Chemical characterisation and biological evaluation with algae and barnacles // *Biofouling*. - 2009. - V. 25. - № 6. - P. 481–493.

177. Kumar S.A. et al. Development and characterization of silicone/phosphorus modified epoxy materials and their application as anticorrosion and antifouling coatings // *Progress in Organic Coatings*. - 2006. - V. 55. - № 3. - P. 207–217.

178. Kapridaki C. TiO₂-SiO₂-PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection / C. Kapridaki, P. Maravelaki-Kalaitzaki // *Progress in Organic Coatings*. - 2013. - V. 76. - № 2–3. - P. 400–410.
179. Gardelle B. et al. Resistance to fire of intumescent silicone based coating: The role of organoclay // *Progress in Organic Coatings*. - 2013. - V. 76. - № 11. - P. 1633–1641.
180. Kaffashi A. Silicone fouling-release coatings: Effects of the molecular weight of poly(dimethylsiloxane) and tetraethyl orthosilicate on the magnitude of pseudobarnacle adhesion strength / A. Kaffashi, A. Jannesari, Z. Ranjbar // *Biofouling*. - 2012. - V. 28. - № 7. - P. 729–741.
181. Thomas J. et al. Silicones containing pendant biocides for antifouling coatings // *Biofouling*. - 2004. - V. 20. - № 4–5. - P. 227–236.
182. Liu C. et al. Fouling Release Property of Polydimethylsiloxane-Based Polyurea with Improved Adhesion to Substrate // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. - 2016. - V. 55. - № 23. - P. 6671–6676.
183. Hamdani-Devarenes S. et al. Calcium and aluminium-based fillers as flame-retardant additives in silicone matrices II. Analyses on composite residues from an industrial-based pyrolysis test // *Polymer Degradation and Stability*. - 2011. - V. 96. - № 9. - P. 1562–1572.
184. Selim M.S. et al. Smart photo-induced silicone/TiO₂ nanocomposites with dominant [110] exposed surfaces for self-cleaning foul-release coatings of ship hulls // *Materials and Design*. - 2016. - V. 101. - P. 218–225.
185. Wynne K.J. et al. Two silicone nontoxic fouling release coatings: Hydrosilation cured PDMS and CaCo₃ filled, ethoxysiloxane cured RTV11 // *Biofouling*. - 2000. - V. 16. - № 2–4. - P. 277–288.
186. Yu D. et al. Preparation and evaluation of hydrophobic surfaces of polyacrylate- polydimethylsiloxane copolymers for anti-icing // *Progress in Organic Coatings*. - 2013. - Vol. 76. - № 10. - P. 1435–1444.

187. Li J. et al. The flame-retardancy and anti-dripping properties of novel poly(ethylene terephthalate)/cyclotriphosphazene/silicone composites // *Polymer Degradation and Stability*. - 2014. - V. 110. - P. 268–277.
188. Liu Y.L. The effect of silicon sources on the mechanism of phosphorus-silicon synergism of flame retardation of epoxy resins / Y.L. Liu, C.I. Chou // *Polymer Degradation and Stability*. - 2005. - V. 90. - № 3. - P. 515–522.
189. Köhler T. Industrial synthesis of reactive silicones: Reaction mechanisms and processes / T. Köhler, A. Gutacker, E. Mejiá // *Organic Chemistry Frontiers*. - 2020. - V. 7. - № 24. - P. 4108–4120.
190. McDonald J.C. Poly(dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices / J.C. McDonald, G.M. Whitesides // *Accounts of Chemical Research*. - 2002. - V. 35. - № 7. - P. 491–499.
191. Gao Z. et al. Poly(dimethylsiloxane) coatings for controlled drug release. III. Drug release profiles and swelling properties of the free-standing films // *Journal of Applied Polymer Science*. - 2005. - V. 96. - № 2. - P. 494–501.
192. Berthier E. Engineers are from PDMS-land, biologists are from polystyrenia / E. Berthier, E.W.K. Young, D. Beebe // *Lab on a Chip*. - 2012. - V. 12. - № 7. - P. 1224–1237.
193. Oikonomou E. K. et al. Silicone incorporation into an esterquat based fabric softener in presence of guar polymers // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – V. 615. – P. 126175.
194. Zalewski K. A review of polysiloxanes in terms of their application in explosives / K. Zalewski, Z. Chyłek, W. A. Trzeciński // *Polymers*. – 2021. – V. 13. – № 7. – P. 1080.
195. Chandrasekhar V. *Inorganic and organometallic polymers*. Berlin: Springer, 2005. - P.209–248.
196. Luis E. et al. A Review of Medical Silicone 3D-Printing Technologies and Clinical Applications. - 2018. - P. 1104.

197. Liu J. et al. Fabrication of advanced polydimethylsiloxane-based functional materials: Bulk modifications and surface functionalizations //Chemical Engineering Journal. – 2021. – V. 408. – P. 127262.

198. Andriot M. et al. Silicones in industrial applications //Inorganic polymers. – 2007. – P. 61-161.

199. Zhang J. 3D printing of photopolymers / J. Zhang, P. Xiao // Polymer Chemistry. - 2018. - V. 9. - № 13. - P. 1530–1540.

200. Sousa R. P. C. L. et al. PDMS based hybrid sol-gel materials for sensing applications in alkaline environments: Synthesis and characterization // Polymers. – 2020. – V. 12. – №. 2. – P. 371.