

VI Воронковская конференция

**«СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ
СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ И
ОЛОВА»**

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Химический факультет
МГУ им. М.В. Ломоносова
26 – 28 августа 2026

Организаторы

- Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова;
- Научный совет РАН по органической химии;
- Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН);
- Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН);
- Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН);
- Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН);
- Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН);
- Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук (ИрИХ СО РАН).

Организационный комитет:

чл.-корр. РАН М.В. Бермешев, сопредседатель;
проф. РАН С.С. Карлов, сопредседатель
к.ф.-м.н. А.В. Быстрова (ученый секретарь)
Е.И. Ворожцова
А.В. Путятин

Программный комитет:

академик М.П. Егоров, **председатель**

академик И.П. Белецкая	чл.-корр. РАН А.А. Карасик
академик И.Л. Еременко	чл.-корр. РАН С.А. Пономаренко
академик В.Ю. Кукушкин	чл.-корр. РАН А.А. Трифонов
академик А.В. Кучин	чл.-корр. РАН С.Н. Чвалун
академик А.Л. Максимов	чл.-корр. РАН Д.Г. Яхваров
академик А.М. Музафаров	д.х.н., проф. Р.Р. Айсин
академик О.Г. Синяшин	д.х.н., проф. И.А. Балова
академик П.А. Стороженко	д.х.н., проф. С.С. Букалов
академик А.О. Терентьев	д.х.н., проф. РАН А.В. Иванов
академик Б.А. Трофимов	д.х.н., проф. В.В. Киреев
академик И.Л. Федюшкин	

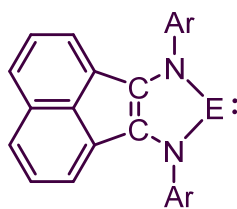
Пленарные доклады

1,3,2-ДИАЗАСИЛОЛЫ, –ГЕРМОЛЫ И –СТАННОЛЫ НА ОСНОВЕ 1,2-БИС(АРИЛИМИНО)АЦЕНАФТЕНОВ

И.Л. Федюшкин¹

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
e-mail: igorfed@iomc.ras.ru

Замена карбенового атома углерода в имидазол-2-илидене на атом металла или металлоида приводит к 1,3,2-диазаметаллолам (Рис. 1) – перспективным металл-органическим прекурсорам новых материалов.



E = Si, Ge, Sn

Рис. 1. 1,3,2-Диазаметаллолы элементов 14 группы.

В докладе будет дан обзор развития этой области химии, а также представлены оригинальные результаты, полученные в ИМХ РАН за последние 20 лет.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 24-13-00369).

Производные элементов 14-й группы на основе алканолamines и родственных им соединений: синтез, строение, реакционная способность

С.С. Карлов, Г.С. Зайцева*

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

*e-mail: s.s.karlov@chemistry.msu.ru

Одним из значимых успехов школы М.Г.Воронкова в области химии органических соединений кремния стало всестороннее систематическое исследование силатранов – циклических кремниевых эфиров триэтанолamina и его замещенных аналогов. За годы изучения силатранов были разработаны разнообразные общие синтетические подходы к этим соединениям, получено огромное количество силатранов с разнообразными заместителями при атоме кремния, исследовано химическое поведение этих веществ. Благодаря исследованию геометрии молекул силатранов и их электронной структуры различными физико-химическими методами, а также с помощью методов квантовой химии внесен заметный вклад в теорию гипервалентной связи, наличием которой характеризуются силатраны. Выявлен широкий спектр биологической активности силатранов, ряд соединений практически применяются в медицине и сельском хозяйстве.

В обзорном докладе будут представлены собственные исследования авторов, а также работы других научных групп (в том числе школы М.Г.Воронкова) по синтезу, изучению строения и реакционной способности производных элементов 14-й группы на основе триалканолamines¹ и родственных им соединений, в том числе диалканолamines, триэтилентетрамина, диэтилентриамина^{2,3} и других схожих систем (Рис. 1). Будут представлены данные по производным элементов 14-й группы в степени окисления +4, а также в степени окисления +2 (тетрилены). Структуры приведенных на Рис. 1 лигандов позволяют благодаря варьированию лигандного остова и заместителей R оказывать существенное влияние как на стерическую доступность атома элемента 14-й группы, так и на его электронные свойства, что сказывается на реакционной способности всей молекулы. Будут проанализированы реакции как с сохранением окружения атома элемента 14-й группы, так и с его изменением. Так же будут рассмотрена возможность применения этих производных в каталитических реакциях.

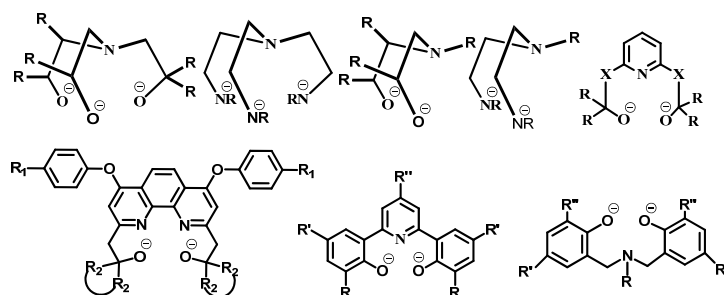


Рис. 1. Структуры лигандов, обсуждаемых в докладе
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 24-13-00202).

¹ Карлов С. С., Зайцева Г. С. *Химия гетероцикл. соед.* 2002, 1451-1486.

² Селина А. А., Карлов С. С., Зайцева Г. С. *Химия гетероцикл. соед.* 2006, 1777-1825.

³ Карлов С. С., Зайцева Г. С., Егоров М. П. *Изв. РАН. Сер. хим.* 2019, 1129-1142.

Супрамолекулярная организация силоксанов, содержащих карбоксифенильную группу, а также МОКП на их основе.

А.А. Корлюков

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

*e-mail: alex@xrlab.ineos.ac.ru

Современное материаловедение сложно представить без таких классов соединений как металлоорганические координационные полимеры (МОКП или MOF), ковалентно-или водородносвязанные каркасы (COF и HOF), а также ионные решетки. Получение структур этих типов на основе кремнийорганических соединений с контролируемым размером полостей (V_f), доступным для заполнения малыми молекулами, привлекательно для получения пористых материалов. Совместно с лабораторией ЛФЭС ИНЭОС РАН изучен ряд линейных и циклических арилсилоксанов, содержащих 3- и 4-карбоксифенильные группы. Супрамолекулярная организация большинства циклических арилсилоксанов данного типа в кристалле отвечает структурам типа HOF с полостями, заполненными молекулами растворителя. Далее на основе этих органосилоксанов был синтезирован и охарактеризован ряд МОКП с различными металлами ($M = Cu, Co, Cd, Hg$), как правило, не содержащими атомы щелочных металлов. По данным рентгенодифракционных исследований, их супрамолекулярная структура может быть описана как цепочки или слои (плоские и гофрированные), в узлах которых расположены атомы металла. Полученные МОКП характеризуются достаточно высокой термической и гидролитической стабильностью и величиной V_f , достигающей 40%, во многом благодаря наличию групп $OSiMe_3$, связанных с силоксановым циклом. В докладе рассмотрено влияние природы металла и дополнительных органических лигандов на супрамолекулярную структуру полученных МОКП. Структурные данные для полученных МОКП сопоставлены с ранее изученной супрамолекулярной структурой координационных полимеров на основе органосилсесквиоксановых и органогермсесквиоксановых структурных субъединиц, содержащих переходные и редкоземельные металлы. Наличие атомов щелочных металлов (особенно рубидия и цезия) в случае органосилсесквиоксановых и органогермсесквиоксановых МОКП обуславливает их невысокую устойчивость к воздействию воды и CO_2 . Замена металлосилоксановых субъединиц на силоксановые с 3- и 4-карбоксифенильными группами перспективна для получения более устойчивых МОКП.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-03-2026-024 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Координационные хромофоры D–M–A: дизайн катехол-дииминовых комплексов и управление лиганд-лигандным переносом заряда в производных кремния, германия и олова.

А.В. Климашевская¹, К.В. Арсеньева¹, А.В. Пискунов^{1*}

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

*e-mail: pial@iomc.ras.ru

В последнее время наблюдается бурный прогресс в области химии и фотофизики хромофорных систем типа донор-π-мостик-акцептор (D-π-A), где органические фрагменты с разной электронной природой сшиты между собой ненасыщенными линкерами. Эти соединения востребованы при разработке органических материалов для светодиодов, элементов нелинейной оптики и светопоглощающих слоев органических солнечных батарей. Перспективной альтернативой классическим D-π-A структурам служат координационные комплексы формата D-M-A, где роль сшивающего агента и посредника в переносе электронной плотности играет центральный ион металла. Наряду с платиновыми металлами, интерес представляют производные тяжелых элементов 14-й группы (Si, Ge, Sn), позволяющие конструировать донорно-акцепторные пары. Доступный координационный синтез обеспечивает быстрый доступ к библиотекам подобных соединений и гибкую настройку энергетических уровней, перекрывая диапазон от УФ до ближнего ИК.

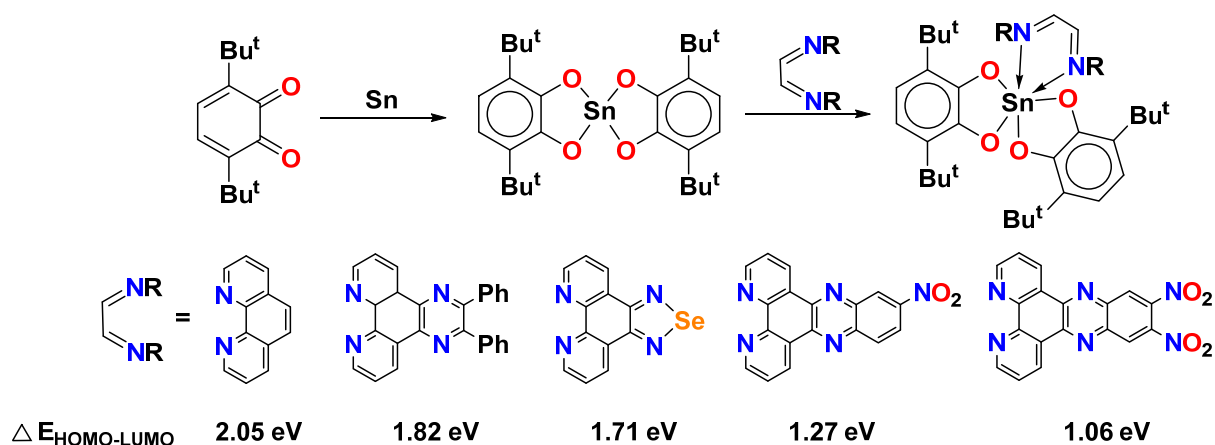


Рис. 1. Схема получения донорно-акцепторных комплексов на основе олова и редокс-активных лигандов.

Доклад посвящен конструированию систем, где в роли донора выступают катехолатные лиганды, в роли акцептора — нейтральные диимины, а в качестве центрального комплексообразователя — катионы Si(IV), Ge(IV) и Sn(IV). Авторами предложена гибкая стратегия регулирования энергии переноса заряда между лигандами за счет трех рычагов: изменение геометрии полиэдра вокруг металла, модификация заместителей в лигандах и подбор самого иона-комплексообразователя. Успешная работа подходов подтверждена на обширной выборке молекулярных комплексов и координационных полимеров, что подчеркивает универсальность предложенной концепции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-13-00351-П).

Ключевые доклады

САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ СИЛИКОНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: МИФЫ И РЕАЛЬНОСТЬ

Р.М. Исламова¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

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

В докладе будут рассмотрены самовосстанавливающиеся или самозалечивающиеся (self-healing) силиконовые материалы, которые способны частично или полностью восстанавливать свою структуру и свойства после механических или электрических повреждений, образующихся в процессе эксплуатации (например, трещины, царапины, порезы и пр.). Будут рассмотрены известные на сегодняшний день механизмы самовосстановления полисилоксанов, возможности их дополнительной функционализации с целью расширения круга возможных практических приложений, а также ключевые характеристики получаемых на их основе материалов и устройств. Будут проанализированы различные литературные источники¹, включая собственные данные, полученные в рамках работы научной группы «Функциональные полисилоксаны и материалы на их основе» (<https://chem.spbu.ru/research/nauchnye-gruppy/nauchnaya-gruppa-professora-r-m-islamovoj>)². Особое внимание будет уделено критическому анализу ожиданий и реальных фактов достижения свойств самозалечивания в различных условиях. Будут рассмотрены возможности применения соответствующих самовосстанавливающихся силиконов (включая полисилоксаны, функционализированные люминесцентными и редокс-активными фрагментами, а также самозалечивающиеся (фото)катализаторы) в качестве материалов с увеличенным сроком службы для биомедицины, электроники, оптоэлектроники, нанотехнологий, мягкой робототехники и энергетики.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития («Полимеры для устойчивого развития», № 075-15-2024-553).

¹ Deriabin K.V., Filippova S.S., Islamova R.M.* *Biomimetics*. 2023, **8**(3), 286.

² Deriabin K.V., Ignatova N.A., Kirichenko S.O., Novikov A.S., Islamova R.M.* *Polymer (Elsevier)*. 2021, **212**, 123119.

Deriabin K.V., Ignatova N.A., Kirichenko S.O., Novikov A.S., Kryukova M.A., Kukushkin V.Yu., Islamova R.M.* *Organomet.* 2021, **40**(15), 2750–2760.

Miroshnichenko A., Deriabin K.V., Dobrynin M.V., Baranov A., Neplokh V., Mitin D., Kolesnikov I.E., Parshina E.K., Mukhin I.S., Islamova R.M.* *ACS Applied Polymer Materials*. 2022, **4**(4), 2683–2690.

Deriabin K.V., Dziuba M.A., Rashevskii A.A., Kolesnikov I.E., Korzhov A.V., Sharov V.A., Vorob'ev A., Vereshchagin A.A., Chernukha A.S., Tian J., Levin O.V., Mukhin I.S., Islamova R.M.* *ACS Applied Polymer Materials*. 2023, **5**(1), 892–898.

Rashevskii A.A., Deriabin K.V., Parshina E.K., Islamova R.M.* *Coatings*. 2023, **13**(7), 1282.

Parshina E.K., Deriabin K.V., Kolesnikov I.E., Novikov A.S., Kocheva A.N., Golovenko E.A., Islamova R.M.* *Macromol. Rapid Comm.* 2024, **45**(21), 2400450.

Amador-Mendez N., Kochetov F.M., Hernandez R., ...Islamova R.M., et al. *Applied Materials&Interfaces*. 2024, **16**(38), 51000–51009.

Deriabin K.V., Gorodnyaya E.V., Kocheva A.N., Islamova R.M.* *Journal of Polymer Science (Wiley)*. 2026, **64**(1), 256–274.

Kochetkov F.M., Kolesina D.E., Miroshnichenko A.S., Deriabin K.V., Kapoor A., Krasnikov D., Nasibulin A., Eymery J., Durand C., Tchernycheva M., Mukhin I.S., Islamova R.M.* *J. of Materials Chemistry C*. 2026, **14**, 2485–2492.

Высокоselectивные мембраны на основе самоорганизующихся полисилоксанов для разделения газообразных углеводородов и гидрофобной первапорации

Борисов И.Л.¹, Анохина Т.С.¹, Грушевенко Е.А.¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук,

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

Полисилоксановые мембраны широко применяются для очистки жидких и газовых потоков от летучих органических соединений (ЛОС). Типичными областями применения таких мембран являются отделение углеводородов C₃+ от продувочного газа при хранении и транспортировке нефтепродуктов и удаление углеводородов C₃+ из природного газа.

В докладе будет представлена выявленная взаимосвязь химической и надмолекулярной структуры пленочных мембран на основе гребнеобразных полисилоксанов, с их газотранспортными свойствами при разделении углеводородов C₁/C₄, а также первапорационном выделении летучих органических соединений из воды. В отличие от неупорядоченных полисилоксанов с объемными заместителями, для полимеров с линейными алифатическими заместителями показана самоорганизация боковых цепей в упорядоченные домены. При этом для линейных полиалкилсилоксанов характерна более низкая селективность диффузии C₁/C₄, что при сопоставимых значениях селективности растворимости обеспечивает повышенную селективность проницаемости C₄/C₁. Показано, что минимум селективности диффузии C₁/C₄ (3,1) и максимум селективности проницаемости C₄/C₁ (27,5) соответствует наибольшему содержанию упорядоченных доменов в полимере. Полученные результаты важны для направленного молекулярного дизайна полисилоксанов с требуемыми мембранными свойствами.

В представленном исследовании предложен новый простой одностадийный *in situ* метод синтеза и сшивки композиционных мембран на основе гребнеобразных полисилоксанов с применением в качестве исходных реагентов доступных промышленно производимых веществ. Метод использует один катализатор для модификации и сшивки полимера, не предполагает стадии выделения и очистки полимера. Реакционная масса представляет собой раствор для формования. Время, необходимое для синтеза мембраны из исходных реагентов, составляет менее одного дня. Предложенный метод позволил изготовить и исследовать композиционные мембраны с селективным слоем из полиалкилметилсилоксанов на половолоконных подложках, а также мембранные модули на их основе.

Разработанные высокопроницаемые композиционные мембраны и мембранные модули превосходят по селективности C₃+/C₁ доступные промышленные и лабораторные аналоги.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 26-79-10394).

Катализ в кремнийорганической химии: от функционализированных мономеров до полимерных материалов

Гончарова И.К.^{1,2}, Холодков Д.Н.^{1,2},
Кутумов С.П.¹, Дроздов А.П.¹, Белецкая И.П.^{2,3}, Арзуманян А.В.^{1,2*}

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

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

*e-mail: arzumanyanash@mail.ru

Области и масштабы применения кремнийорганических соединений (КОС) – от медицины до аэрокосмической промышленности – постоянно расширяются и увеличиваются. Об этом свидетельствует стабильный рост рынка силиконовых изделий, который оценивается более чем \$20 млрд (при объеме производства около 3 млн т.) и ежегодном темпе роста 5–8%.¹ Необходимость производства кремнийорганических соединений различного состава и структуры, а также изделий на их основе, требует постоянного совершенствования методов их производства.

Мы ведем исследования по разработке каталитических методов синтеза как индустриально важных КОС, так и новых ранее неописанных функционализированных производных (ФКОС) различного строения (линейного, циклического и разветвленного): от мономеров до полимерных материалов.^{2–15} В докладе будут описаны ключевые проблемы получения КОС и ФКОС и представлены основные подходы, которые мы применяем для их устранения. Значительное внимание будет уделено последним результатам по развитию новых каталитических систем для решения проблем такого промышленно важного процесса, как гидросилилирование.^{1–6}

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 25-73-10034).

1. Goncharova I.K., Beletskaya I.P., Arzumanyan A.V.* *ChemCatChem*. **2024**, e202400155.
2. Goncharova I.K., Kholodkov D.N., Novikov R.A., Kubrin G.E., Lakhtin V.G., Beletskaya I.P., Arzumanyan A.V.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2026**, DOI:10.1002/anie.5126293
3. Goncharova I.K., Novikov R.A., Beletskaya I.P., Arzumanyan A.V.* *J. Catal.* **2023**, 418, 70.
4. Goncharova I.K., Filatov S.A., Drozdov A.P., Tereshchenko A.A., Knyazev P.A., Guda A.A., Beletskaya I.P., Arzumanyan A.V.* *J. Catal.* **2024**, 429, 115269.
5. Drozdov A.P., Goncharova I.K., Sokolova M.S., Kochiev G.D., Protsenko B.O., Novikov M.A., Beletskaya I.P., Arzumanyan A.V.* *Mol. Catal.* **2026**, 602, 116206.
6. Tereshchenko A.A., Goncharova I.K., Zagrebaev A.D., Chapek S.V., Nechitailova I.O., Molodtsov D.Y., Soldatov A.V., Beletskaya I.P., Arzumanyan A.V.*, Guda A.A.* *Chem. Eng. J.* **2024**, 498, 155016
7. Arzumanyan A.V.*, Goncharova I.K., Novikov R.A., Milenin S.A., Boldyrev K.L., Solyev P.N., Volodin A.D., Smol'yakov A.F., Korlyukov A.A., Muzafarov A.M.* *Green Chem.* **2018**, 20, 1467-1471.
8. Goncharova I.K., Tukhvatshin R.S., Novikov R.A., Volodin A.D., Korlyukov A.A., Lakhtin V.G., Arzumanyan A.V.* *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, 35, e202200871.
9. Goncharova I.K., Silaeva K.P., Arzumanyan A.V.*, Anisimov A.A., Milenin S.A., Novikov R.A., Solyev P.N., Tkachev Ya.V., Volodin A.D., Korlyukov A.A., Muzafarov A.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 2143-2151.
10. Goncharova I.K., Arzumanyan A.V.* *ChemRxiv*. **2024** (preprint) doi:10.26434/chemrxiv-2024-7gk9q.
11. Goncharova I.K.,* Ulianova E.A., Novikov R.A., Volodin A.D., Korlyukov A.A., Arzumanyan A.V.* *New J. Chem.* **2022**, 46(37), 18041-18047.
12. Goncharova I.K., Tukhvatshin R.S., Kholodkov D.N., Novikov R.A., Solodilov V.I., Arzumanyan A.V.* *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, 42, 2000645.
13. Kholodkov D.N., Arzumanyan A.V.*, Novikov R.A., Kashin A.S., Polezhaev A.V., Vasil'ev V.G., Muzafarov A.M. *Macromolecules*. **2021**, 54, 4, 1961–1975.
14. Novikov R.A.*, Kholodkov D.N., Goncharova I.K., Arzumanyan A.V.* *Macromol. Rapid Commun.* **2026**, DOI: 10.1002/marc.202500844
15. Kutumov S.P., Kholodkov D.N., Goncharova I.K., Vologzhanina A.V., Volodin A.D., Korlyukov A.A., Dorovatovskii P.V., Kashin A.S., Novikov R.A., Vlasenko V.G., Pankin I.A., Guda A.A., Arzumanyan A.V.* *Inorg. Chem. Front.*, **2026**, DOI: 10.1039/D5QI02173A

Усиление степени делокализации в ряду сопряженных тетриленов от силиленов к плюмбиенам

Р. Р. Айсин, С. С. Букалов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

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

На основе современных квантово-химических расчетов (NICS, ISE, EDDDB, GIMIC) и данных УФ-вид. и КР спектров был разработан подход выявления и оценки степени ароматичности.¹ Ароматичность с участием атома 14-й группы была выявлена в тяжелых аналогах N-гетероциклического карбена типа Ардуэнго,^{2,3} родственных бенз-^{4,5} и пиридоаннелированных тетриленах,⁶ а также в пирамиданах^{7,8} и η^3 -аллилтетриленах⁹. В плоских π -делокализованных тетриленах и трехмерноароматических пирамиданах ароматичность подчиняется правилу Хюккеля " $4n+2$ ", в неплоских η^3 -аллилтетриленах – правилу Крейга " $4n$ ". Комплекс критериев ароматичности выявил общую тенденцию, в которой степень ароматичности увеличивается при замене атома 14-группы от Si, Ge к Sn и Pb за счет усиления кислотности по Льюису.⁶ Пирамиданы и η^3 -аллилтетрилены обладают принципиально новым типом ароматичности за счет сопряжения σ -связей металл-углерод.

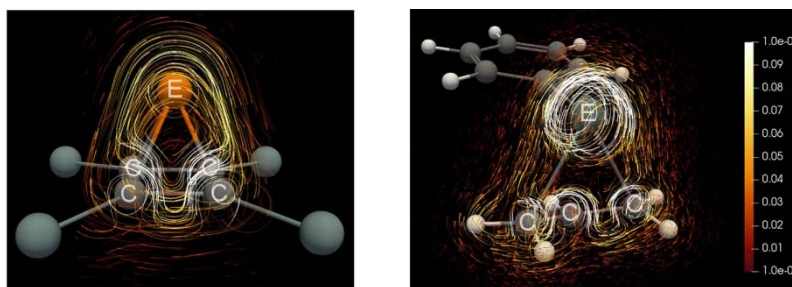


Рис. 1. Наведенные магнитные кольцевые токи по данным метода GIMIC
в пирамиданах и η^3 -аллилтетриленах.

¹ Aysin R. R., Bukalov S. S., *INEOS OPEN*, 2021, **4**, 154-175.

² Leites L. A., Bukalov S. S., Aysin R. R., Piskunov A. V., Cheregov M. G., Cherkasov V. K., Zabula A. V., West R., *Organometallics*, 2015, **34**, 2278–2286.

³ Aysin R. R., Leites L. A., Bukalov S. S., *Int. J. Quantum Chem.* 2018, e25759.

⁴ Aysin R. R., Bukalov S. S., Leites L. A., Zabula A. V., *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 8774-8781.

⁵ Aysin R. R., Bukalov S. S., Leites L. A., Lalov A. V., Tsys K. V., Piskunov A. V. *Organometallics*, 2019, **38**, 3174-3180.

⁶ Aysin R. R., Lalov A. V., Bukalov S. S., *Mendeleev Comm.* 2021, **31**, 797-799.

⁷ Leites L. A., Aysin R. R., Bukalov S. S., Lee V. Ya., Sugawara H., Sekiguchi A. *J. Mol. Struct.* 2017, **1130**, 775.

⁸ Aysin R. R., Bukalov S. S. *Mendeleev Comm.* 2021, **31**, 481.

⁹ Aysin R. R., Bukalov S. S. *J. Mol. Struct.* 2021, **1242**, 130735.

Атом кремния как основа для молекулярного конструирования органических полупроводников различных архитектур на основе бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (ВТВТ)

О.В. Борщев^{1*}, С.А. Пономаренко^{1,2}

¹ Институт синтетических полимерных материалов РАН

² Московский Государственный Университет, Химический факультет

*e-mail: borshchev@ispm.ru

Органическая электроника представляет собой одно из наиболее интенсивно развивающихся направлений современной науки. Функциональной базой данного направления служат органические полевые транзисторы (ОПТ), принцип работы которых основан на полупроводниковых свойствах π -сопряженных олигомеров и полимеров. ОПТ являются ключевым элементом при разработке органических интегральных схем, систем радиочастотной идентификации (RFID), а также оптохимических сенсоров. Среди структурных блоков особое место занимает бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен (ВТВТ) — гетероциклический фрагмент, обеспечивающий материалам рекордно высокую подвижность носителей заряда. В нашей лаборатории синтезированы и исследованы различные олигомеры и полимеры, содержащие ВТВТ фрагмент.

Разработан высокотехнологичный подход к изготовлению самоорганизующихся монослойных органических полевых транзисторов (СМОПТ) на основе новых кремнийорганических производных ВТВТ^{1,2,3,4}. На основе монослойных органических полевых транзисторов созданы газовые сенсоры, обладающие сверхвысокой чувствительностью к ряду токсичных низкомолекулярных газов (аммиак, сероводород), стабильным и быстрым откликом^{5,6,7}. Осуществлен синтез серии новых карбосилан-силоксановых сополимеров с фрагментами ВТВТ, встроенными непосредственно в основную макромолекулярную цепь⁸. Синтезирован ряд новых полисилоксанов с привитыми диалкилзамещенными ВТВТ группами путем гидросилилирования полиметилсилоксановых матриц с различным соотношением функциональных метилсилоксановых и нефункциональных диметилсилоксановых фрагментов⁹. Было показано, что такие полимеры позволяют повысить стабильность ОПТ на основе ВТВТ¹⁰.

¹ Borshchev O.V., Sizov A.S., Agina E.V., Ponomarenko S.A. *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 885-888.

² Trul A.A., Sizov A.S., Chekusova V.P., Borshchev O.V., Agina E.V., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Chvalun S.N. and Ponomarenko S.A. *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 9649-9659.

³ Polinskaya M.S., Trul A.A., Borshchev O.V., Skorotetcky M.S., Gaidarzhi V.P., Toirov S.K., Anisimov D.S., Bakirov A.V., Chvalun S.N., Agina E.V., Ponomarenko S.A. *J. Mater. Chem. C*, 2023, **11**, 1937-1948.

⁴ Gudkova I.O., Zaborin E.A., Buzin A.I., Bakirov A.V., Titova Ya.O., Borshchev O.V., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A. *Molecules* 2025, **30**(23), 4639

⁵ Trul A.A., Chekusova V.P., Polinskaya M.S., Kiselev A.N., Agina E.V., Ponomarenko S.A. *Sens. Actuators B Chem.* 2020, **321**, 128609

⁶ Anisimov D.S., Chekusova V.P., Trul A.A., Abramov A.A., Borshchev O.V., Agina E.V., Ponomarenko S.A. *Sci Rep*, 2021, **11**, 10683

⁷ Trul A.A., Chekusova V.P., Anisimov D.S.; Borshchev O.V.; Polinskaya M.S.; Agina E.V., Ponomarenko S.A. *Adv. Electron Mater.*, 2022, 2101039

⁸ Гудкова И.О., Заборин Е.А., Борщев О.В., Бакиров А.В., Чвалун С.Н., Пономаренко С.А. *Высокомолекулярные соединения. Серия С*, 2024, **66** (1), 82-92.

⁹ Заборин Е.А., Борщев О.В., Скоротецкий М.С., Городов В.В., Бакиров А.В., Полинская М.С., Чвалун С.Н., Пономаренко С.А. *Высокомолекулярные Соединения. Серия С*, 2022, **64**(6), 435-449

¹⁰ Shaposhnik P.A., Zaborin E. A., Buzin A.I., Sorokina E.A., Ivanov A.D., Piryazev A.A., Trul A.A., Borshchev O.V., Ivanov D.A., Ponomarenko S.A. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2026, **130** (27), 9498-9508.

Структурные факторы люминесценции низковалентных имидных соединений Ge, Sn и Pb

Кушнерова О.А.¹, Мельникова В.А.¹, Додонов В.А.¹

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

*e-mail: Dodonov@iomc.ras.ru

На примере димерных имидов трёх тяжёлых элементов 14 группы — германия(II), олова(II) и свинца(II) — показано, что низковалентные соединения элементов главных групп могут выступать в качестве эффективных ярких люминофоров. Исследованные соединения содержат четырёхчленное ромбическое ядро M_2N_2 , объемные заместители ($R^{1,2}Ar = 2,6-((4-R^1-C_6H_4)_2CH)_2-4-R_2-C_6H_2$) и демонстрируют интенсивную фосфоресценцию, спектральные характеристики которой существенно изменяются при переходе от Ge^1 к Sn^2 и Pb^3 . Для производных свинца наблюдается наиболее длинноволновая эмиссия, достигающая 790 нм и выходящая в ближнюю ИК-область спектра. Наряду с фотофизическими характеристиками в докладе рассмотрены химические свойства этих соединений, в том числе реакции переноса нитрена, раскрывающие их выраженную низковалентную природу. Таким образом, димерные имиды $Ge(II)$, $Sn(II)$ и $Pb(II)$ представляют собой редкий класс молекулярных систем, сочетающих яркую фосфоресценцию с характерной для низковалентных соединений химической реакционной способностью.

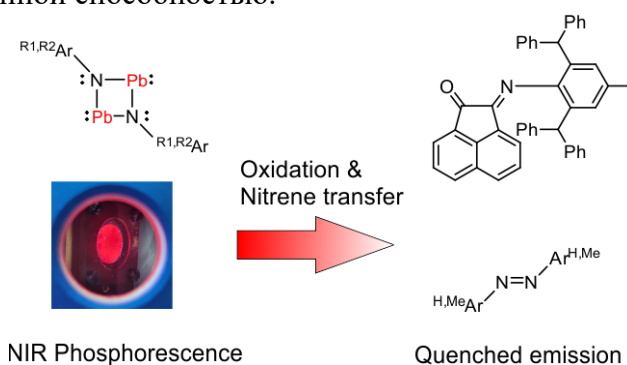


Рис. 1. Фосфоресценция и химические свойства $[ArNPb]_2$

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания (FFSE-2026-0009).

¹ A. A. Kryuchenkova, V. A. Ilichev, R. V. Rumyantsev, Y. Zhao and V. A. Dodonov, Dalton Trans., 2025, **54**, 16605-16610

² O. A. Kushnerova, V. A. Ilichev, R. V. Rumyantsev, G. K. Fukin, N. V. Somov, W. Xu, Y. Zhao, V. A. Dodonov, Inorg. Chem. Front., 2025, **12**, 8572-8583.

³ V. A. Melnikova, O. A. Kushnerova, V. A. Ilichev, G. K. Fukin, R. V. Rumyantsev, Y. Zhao, V. A. Dodonov, Chem. Eur. J., 2026, e71138.

Реакции анион-радикалов с силианами: гидросилилирование без катализаторов

*М.А. Сыроешкин^{1*}, П.Г. Шангин¹, Д.А. Величко¹, М.Е. Миняев¹, А.В. Лалов¹,
В.А. Вильман¹, С.С. Карлов С.С.², М.П. Егоров¹, И.В. Алабугин³*

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

³Университет штата Флорида, США

*e-mail: syroeshkin@ioc.ac.ru

Реакции гидросилилирования играют важную роль в химии кремния. Их суть состоит в присоединении гидросилана к кратной связи органического соединения, и зачастую для этого требуется наличие катализаторов.

При переносе электрона на молекулу органического соединения путем электрохимического восстановления или использования одноэлектронных восстановителей образуется его анион-радикал – частица, одновременно обладающая свойствами радикала, т.е. акцептора атома водорода, и аниона, т.е. донора электронной пары, основания Льюиса. В свою очередь специфическими особенностями химических свойств силианов является их способность выступать хорошими донорами атома водорода, находящегося у кремниевого центра, а также способность этого центра выступать кислотой Льюиса. Базируясь на этом нами был предложен подход к электроинициируемому гидросилилированию, не требующему катализаторов (рис. 1)¹.

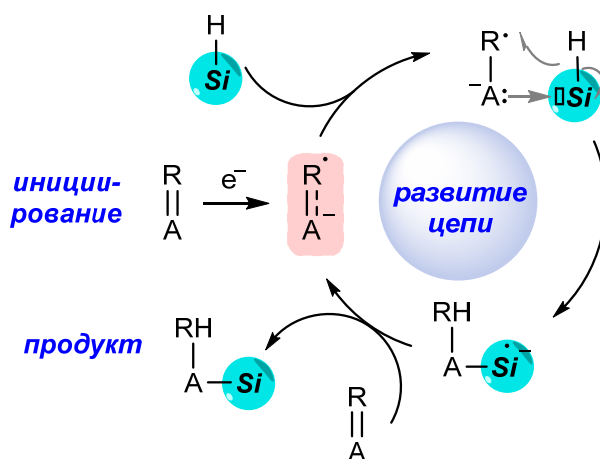


Рис. 1. Механизма электроиницированного гидросилилирования

Важно, что продуктом реакции анион-радикала с силианом является анион-радикал продукта гидросилилирования, выступающий более сильным восстановителем, чем анион-радикал исходного соединения (реализуется «апконверсия» электрона²), и потому способный восстановить новую молекулу субстрата, что приводит к развитию цепной реакции, для которой таким образом требуется количество электричества существенно меньше эквивалентного.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 25-13-00467).

¹ Vilman V.A., Shangin P.G., Chabuka B.K., Lalov A.V., Velichko D.A., Minyaev M.E., Egorov M.P., Syroeshkin M.A., Alabugin I.V. *J. Am. Chem. Soc.*, 2025, **147**, 44539-44551.

² Syroeshkin M.A., Kuriakose F., Saverina E.A., Timofeeva V.A., Egorov M.P., Alabugin I.V. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 5532-5550.

Прекурсоры ККМ оксидного и окси-карбидного составов: киевит–муллитового ($Y_2Si_2O_7-3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), кордиеритового ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$), и SiC-AlYO₃.

*П.А. Стороженко, Г.И. Щербакова**

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений

*e-mail: galina7479@mail.ru

С развитием элементоорганической химии все больший интерес приобретает «полимерная» технология получения керамики пиролизом керамообразующих элементоорганических олигомеров и полимеров¹.

Последовательной соконденсацией органоалюмоксана с $(асас)_3Y$ и ЭТС-40 синтезированы органоиттрийоксаналюмоксансилоксаны² с заданным мольным отношением $Y:Al:Si = 1:0,7:0,5$ и $Y:Al:Si = 1:0,8:2,5$. Изучен процесс термотрансформации. Показано, что в зависимости от мольного отношения $Y:Al:Si$ образуется либо прозрачное стекло, либо стеклокерамика состава киевит – муллит, которая обладает высокой температурой плавления; высокой термостойкостью; низкой теплопроводностью; фазовой стабильностью; ТКЛР, близким к ТКЛР карбида кремния ($38-45 \cdot 10^{-7} K^{-1}$); стойкостью к окислению при температурах до 1700 °С. Толуольные растворы органоиттрийоксаналюмоксансилоксанов использовали в качестве пленкообразующих композиций для получения защитных и барьерных покрытий на бескерновых SiC- волокнах³.

Взаимодействием органомагнийоксаналюмоксанов с ТЭОС или ЭТС-40 получали олигомерные органомагнийоксаналюмоксансилоксаны. РФА керамических порошков, полученных в результате пиролиза на воздухе органомагнийоксаналюмоксансилоксанов с мольным отношением $Al/Mg \sim 1,5-2$ и $Al/Si \sim 0,8-1,0$, показал, что термообработка при 1300 °С приводит к образованию фазы кордиерита, а для образцов с мольным отношением $Al/Mg \sim 2,5-3$ и $Al/Si \sim 4-6$ – сапфирина⁴.

В работе⁵ показано положительное влияние спекающей добавки $Al_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2$ на уплотнение и механические свойства керамики из карбида кремния, поэтому нами взаимодействием олигомерного карбосилана и цирконий-содержащих органоиттрийоксаналюмоксанов с мольным отношением $Al/Y \sim 1,8$; $Al/Zr \sim 200$ были синтезированы карбосиланы модифицированные Zr, Y и Al ($ZrYAl$ -ПКС) обладающие волокнообразующими свойствами и растворимые в углеводородных растворителях.

Следовательно, синтезированные керамообразующие олигомеры перспективны для использования в качестве предшественников компонентов (волокна, матрицы, защитные покрытия) керамокомпозитов заданного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12014) и гранта Президента РФ МК-39.2019.3.

¹Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко и др. *Изв. АН Сер. хим.* 2020. **69**. 875. DOI:10.1007/s11172-020-2844-1

²Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко и др. *Неорган. Материалы*, 2014, **50**. 331. DOI: 10.7868/S0002337X14030117.

³Т.Л. Апухтина, Г.И. Щербакова и др. *Неорган. Материалы*, 2015, **51**. 877. DOI: 10.7868/S0002337X15080035.

⁴[Galina Shcherbakova](#), Anastasiya Pokhorenko. Synthesis of Preceramic Organomagnesiumoxane Alumoxane Siloxanes. *Proceedings* 2019, **41**. 52. DOI:10.3390/ecsoc-23-06466A.

⁵S. Lysenkov, M. G. Frolova, S. N. Perevislov, K. A. Kim, N. V. Petrakova, M. A. Kaplan, M. D. Melnikov, Yu. F. Kargin, *AIP Conf. Proc.*, 2023, **2929**, 030003; DOI: [10.1063/5.0178278](https://doi.org/10.1063/5.0178278).

Азотсодержащие силаны: от химических превращений к биологически активным производным

М.Ю. Москалик, Б.А. Шаинян, Н.Ф. Лазарева, В.В. Астахова*

Федеральный исследовательский центр «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук»

*e-mail: moskalik@irioch.irk.ru

Работа посвящена химии непереломных силанов, в которых реакционноспособная углерод-углеродная кратная связь сочетается с уникальными электронными и стерическими эффектами кремнийорганического заместителя. Основное внимание уделено окислительному сульфамидированию винилсиланов с участием сульфонамидов и трифламида. Установлено, что в зависимости от строения исходного силана, природы сульфонамида, окислительной системы и растворителя реакции могут приводить к образованию линейных β -функционализированных продуктов, соединений с сохранением связи C–Si, продуктов десилилирования, а также к внутримолекулярной гетероциклизации. В результате получены новые N-сульфонилзамещённые амидины, полифункциональные кремнийорганические соединения и силангетероциклы. Также исследованы новые методы синтеза N-(силанметил)аминов и их производных. Показано, что сочетание аминного фрагмента с силановой или силатрановой структурой позволяет направленно изменять реакционную способность молекул и создавать соединения с перспективными физико-химическими и биологическими свойствами. Отдельное направление исследований связано с синтезом кремнийсодержащих аналогов биологически активных соединений, включая гибридные молекулы на основе природных фитогормонов, что открывает возможности их применения в сельском хозяйстве и лесовосстановлении.¹²

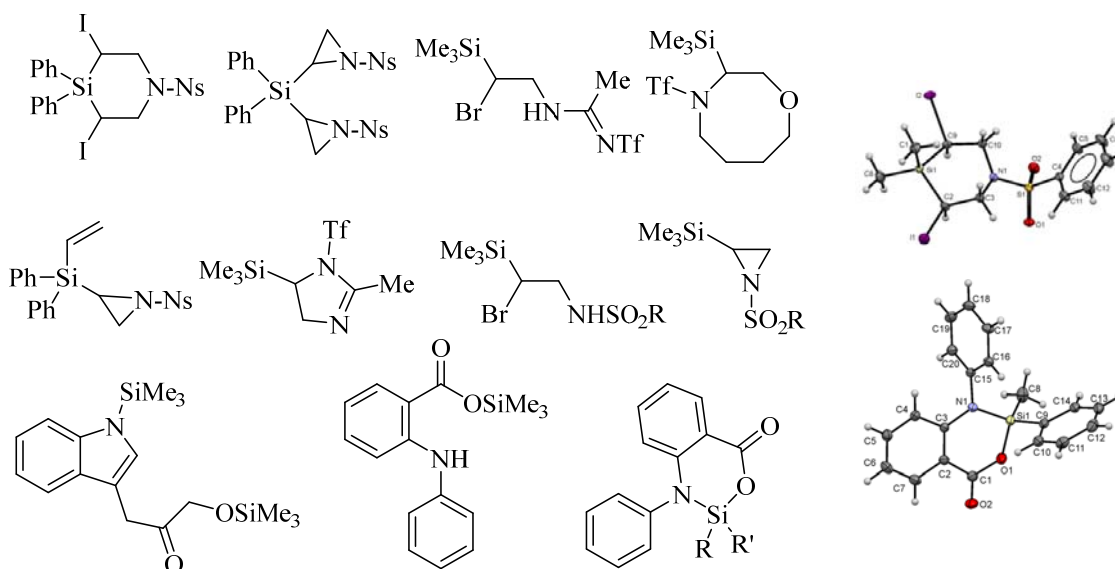


Рис. 1. Функционализированные азотсодержащие силаны

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-13-00036-П).

¹ Moskalik M.Yu., Shainvan B.A. *Russ. Chem. Rev.* 2024, **93** (11), RCR5140

² Soldatenko A.S., Albanov A.I., Korlyukov A.A., Volodin A.D., Lazareva N.F. *J. Organometal. Chem.* 2025, **1025**, P. 123468.

КОМПОЗИТНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

С.Н. Чеботарев^{1*}, С.С. Карлов¹, В.В. Авдеев¹

¹Московский Государственный Университет, Химический факультет

*e-mail: chebotarev.sergei@gmail.com

Развитие ключевых отраслей промышленности, включая авиакосмическое двигателестроение, атомную энергетику и химическое машиностроение, непрерывно связано с совершенствованием конструкционных материалов. Температура эксплуатации металлических сплавов не превышает 1200 °С, ввиду чего они активно замещаются высокотемпературной керамикой из карбида кремния, которая благодаря уникальному сочетанию низкой плотности, экстремальной жаропрочности, высокой твердости и химической инертности позволяет обеспечить надежность эксплуатации изделий в экстремальных условиях. Опираясь на результаты разработки и производства теплопроводников и углеродных композиционных материалов¹, нами разработаны технологии получения силицированного графита и реакционно-связанного карбида кремния² для производства механических уплотнений и начаты работы по отработке технологии получения армированной керамики аэрокосмического назначения.

Основным ограничением монолитной карбидокремниевой керамики является низкая вязкость разрушения и высокая хрупкость, обусловленная локальными концентраторами напряжений. Армирование керамической матрицы волокнами SiC_f или C_f обеспечивает квазивязкое поведение материала за счет вытягивания волокон и ветвления микротрещин. Различные кремнийорганические прекурсоры используются для электроформования волокон, в частности поликарбосиланы³. Исходную композицию готовят путем растворения ПКС в толуоле с добавлением сшивающего агента – диэтинилбензола и фотоинициатора 4,4-би(диметиламино)бензофенона. Для получения карбидокремниевых волокон также активно применяются прекурсоры в виде полимерных матриц на основе поли(натрийокси)метилсилоксанов, регулярных кремнийорганических дендримеров и титан-модифицированных поликарбосиланов, которые позволяют улучшить реологические свойства формовочных растворов и повысить выход керамического остатка карбида кремния при пиролизе за счет своей разветвленной трехмерной архитектуры⁴.

Для отработки технологии получения композитных карбид кремниевых материалов на базе химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и АО "Институт новых углеродных материалов и технологий" создана опытная площадка, оснащенная вакуумно-инертной печью спекания Ningbo UNM, печью горячего прессования Hunan 300T, дробилками, смесительными машинами и печами карбонизации. Заключен договор на поставку установки электроформования NFES-3C. Оборудование позволяет настраивать диаметр и пространственную ориентацию нитей-прекурсоров для их последующего превращения в ультратонкие волокна карбида кремния. Созданная материально-техническая база позволит интенсифицировать эксперименты по получению армированной керамики, используя различные кремнийорганические прекурсоры.

¹ Chebotarev S.N., Avdeev V.V. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2025, **126**(24), 0269483

² Avdeev V.V., Chebotarev S.N. et al. // *Manufact. Lett.* 2026, **39**, 100234.

³ Karlov S.S. et al. // *Europ. Polymer Journ.* 2026. **254**, 114820.

⁴ Muzafarov A.M. et al. // *Journ. of Molec. Liq.* 2025. **440**, 128949.

Карбосилановые дендримеры – от синтеза к новым идеальным макромолекулам и гибридным структурам

*Ардабьевская С.Н.¹, Миленин С.А.¹, Мигулин Д.А.¹, Чамкина Е.С.², Краснова И.Ю.²,
Сухова Е.А.^{2,3}, Ханин Д.А.², Бакиров А.В.^{1,3}, Серенко О.А.², Шифрина З.Б.², Чвалун
С.Н.^{1,3}, Музафаров А.М.¹*

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

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

³ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

*e-mail: ardabevskaya@ispm.ru

Карбосилановые дендримеры - уникальные представители дендримерного ряда, поскольку сочетают в себе гибкость структуры, химическую стабильность гидрофобность скелета в сочетании с высокой реакционной способностью функциональных групп, и именно поэтому являются удобными макромолекулярными структурами для исследования взаимосвязи «структура-свойство» и создания материалов для прикладных исследований.

Реакция гидросилилирования не толерантна к различным полярным группам, гетероатомам, лигандам в присутствии наиболее доступных катализаторов, что существенно ограничивает разнообразие функциональных групп, введенных в оболочку карбосилановых дендримеров¹. Этих недостатков лишена реакция азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAЦ). Поэтому переход к реакции CuAAЦ на финальной стадии создания любой функциональной оболочки является эффективным и синтетически обоснованным подходом для создания гибридных молекул сложного строения.

На первом этапе работы были разработаны различные подходы по получению азидной и ацетиленовой оболочки у карбосилановых дендримеров. Затем по CuAAЦ синтезированы карбосилановые дендримеры с а) полифениленовой оболочкой, состоящей из гексафенилбензола² б) хелатирующими группами в оболочке³ в) полиэтиленгликолевой оболочкой⁴. Использование клик-химии для синтеза различных оболочек у карбосилановых дендримеров позволило избежать множества побочных процессов, а также добиться полноты протекания реакции.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FFSM-2024-0001).

¹ Marciniak, Bogdan, Hydrosilylation: a comprehensive review on recent advances. ed. Springer. 2009.

² Ardabevskaia, S.N., Chamkina, E.S., Krasnova, I.Y., Milenin, S.A., Sukhova, E.A., Boldyrev, K.L., Bakirov, A.V., Serenko, O.A., Shifrina, Z.B. and Muzafarov, A.M., *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, **23**(24), 15461; Ardabevskaia, S.N., Chamkina, E.S., Krasnova, I.Y., Milenin, S.A., Khanin, D.A., Demchenko, N.V., Bakirov, A.V., Serenko, O.A., Shifrina, Z.B., Chvalun, S.N. and Muzafarov, A.M. *Journal of Applied Polymer Science*, 2025, p.e57082

³ Ardabevskaia S.N., Milenin S.A. *INEOS OPEN*, 2024, **7**, №1–3, p. 3–4

⁴ Bezlepina, K.A., Belikova, I.I., Aristova, V.A., Klokova, K.S., Ardabevskaia, S.N., Pereyaslavtsev, A.Y., Migulin, D.A. and Milenin, S.A., *Reaction Chemistry & Engineering*. 2024, **9** (2), 448-460

Водородные и тетрельные связи в реакциях гидросиланов

В.А. Куликова¹, Д.В. Седлова¹, Е.И. Гуцул¹, Е.С. Шубина¹, Н.В. Белкова^{1*}

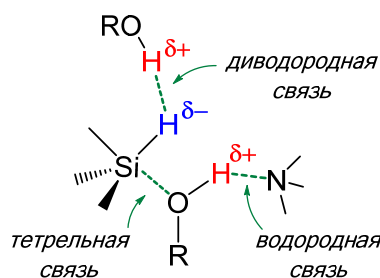
¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

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

Каталитическое дегидросочетание гидросиланов с различными соединениями характеризуется высокой селективностью процесса и в отличие от традиционных методов синтеза кремнийорганических веществ не требует большого избытка силанов. При этом единственным побочным продуктом такой реакции является молекулярный водород. Ключевыми стадиями дегидросочетания, а также реакций дегидрирования или восстановления кратных связей являются перенос гидрид-иона (H^-) и перенос протона (H^+). Во всех этих процессах важную роль играют нековалентно-связанные интермедиаты, в которых образование водородной, $X-H \cdots Base$, диводородной, $X-H^{\delta+} \cdots H^{\delta-}-M$, или тетрельной, $[Si] \cdots Base$, связи способствует, например, активации субстрата и предшествует переносу ионов водорода (H^- и H^+).

Нами показано, что в малополярных средах взаимодействие гидросиланов со спиртами останавливается на стадии образования диводородной связи $X-H^{\delta+} \cdots H^{\delta-}-SiR_{4-n}$ ($n = 1-3$; $R = Et, Me, Ph$), а реакция дегидросочетания происходит только в присутствии сильного основания^{1,2}. Истинным катализатором в данном случае выступает алкоколят-анион, который активирует силан через образование тетрельной связи².

В качестве основания, активирующего силан, могут выступать и различные бифункциональные комплексы переходных металлов. Например, атом азота PNP-пинцетного лиганда в комплексах металлов 10-й группы (PNP)MX (PNP = бис(2-(диизопропилфосфанил)-4-метилфенил)амин; $M = Ni, Pd$; $X = Cl, H$) легко принимает протон от спиртов и других кислот Бренстеда. Эти комплексы катализируют реакцию дегидросочетания силанов и спиртов, действуя именно как сильные азотистые основания³. В случае восстановления CO_2 силанами в присутствии биметаллических ионных комплексов $[CrM(CO)_2(\mu-CO)Pd(PCP)]$ ($M = Mo, W$) активация связи Si-H переходными металлами происходит по принципу FLP за счет взаимодействия с двумя металлоцентрами, действующими как основание и кислота Льюиса⁴.



¹ Voronova E.D., Golub I.E., Pavlov A.A., Belkova N.V., Filippov O.A., Epstein L.M., Shubina E.S. *Chem. – Asian J.* 2018, **13**, 3084.

² Voronova E.D., Golub I.E., Pavlov A., Belkova N.V., Filippov O.A., Epstein L.M., Shubina E.S. *Inorg. Chem.* 2020, **59**, 12240.

³ Kulikova V. A., Gutsul E. I., Filippov O. A., Belkova N. V., Shubina E. S. *Russ. J. Gen. Chem.* 2026, **96**, 75.

⁴ Sedlova D.V., Osipova E.S., Gutsul E.I., Godovikov I.A., Filippov O.A., Shubina E.S., Belkova N.V. *Mendeleev Commun.* 2024, **34**, 192.

Актуальные направления химии германийорганических соединений

К.В. Зайцев^{1*}

¹Московский Государственный Университет, Химический факультет

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

В настоящее время химия германийорганических соединений является одним из наиболее важных направлений современной химии элементоорганических соединений, что вызвано не только фундаментальным интересом (исследование новых структурных классов), но и прикладным применением (полупроводники, биологически активные соединения, реагенты в синтезе и катализе, компоненты оптических материалов).

В докладе рассмотрены и обобщены актуальные исследования, проводимые в области Ge-органических соединений по направлениям: гидрогермилрование непредельных соединений; создание связей Ge-C и C-C в том числе в асимметрическом варианте и с использованием «зеленых» методик; гермилные радикалы; соединения германия с кратными связями; биологически активные соединения; соединения со связями Ge-Ge (олигоорганогерманы) (см. Рис. 1)¹⁻⁸.

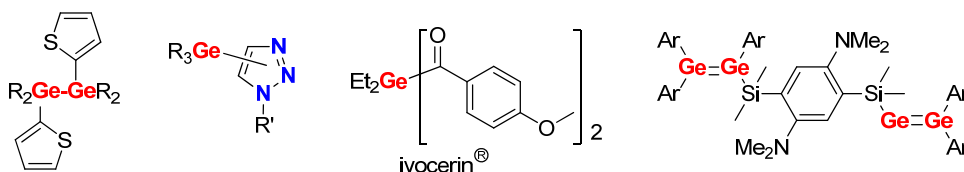


Рис. 1. Некоторые из рассматриваемых структур.

Работа выполнена в рамках государственного задания кафедры органической химии Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова (№ АААА-А21-121012290046-4 «Синтез и исследование физических, химических и биологических свойств органических и элементоорганических соединений»).

¹ Buzlakov A.S., Novoselov A.S., Shmelev M.A., Egorov A.R., Oprunenko Y.F., Zaitsev K.V. Hydrogermylation of unactivated alkenes: catalysts, conditions, trends. *Mendeleev Commun* 2026, Accepted.

² Liu S.W., Ke J., He C. *Chiral Chem.* 2026, **2**, 202601.

³ Culum A., Drusgala M., Fischer R.C., Kelterer A.-M., Leybold M., Neshchadin D., Haas M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2026, **65**, e5559644.

⁴ Xu M.-Y., Lia N., Xiao B. *Org. Biomol. Chem.*, 2025, **23**, 7852.

⁵ Zaitsev K.V. *Adv. Organomet. Chem.* 2025, **84**, 209.

⁶ Zaitsev K.V., Trubachev A.D., Antonenko T.A., Gracheva Y.A., Zazdravnykh A.V., Milaeva E.R., Oprunenko Y.F., Lermontova E.Kh. *Organometallics*, 2024, **43**, 2777.

⁷ Rogova T., Ahrweiler E., Schoetz M.D., Schoenebeck F. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, **63**, e202314709.

⁸ Lee V.Ya. *Molecules*, 2023, **28**, 1558.

Значение реакций присоединения для синтеза и функционализации кремнийорганических соединений и полимеров

*Миленин С.А.^{1,2*}, Безлепкина К.А.^{1,2}, Беликова И.И.¹, Аристова В.А.¹, Ульянов Р.В.¹,
Баканов К.К.^{1,2}, Ардабьевская С.Н.^{1,2}, К.С. Клокова¹, А. И. Рыжков¹, Д. А. Мигулин¹,
Крылов Ф.Д.¹, Ф. В. Дроздов¹, Музафаров А.М.¹*

¹Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

²Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого

*e-mail: cephe@mail.ru

Реакции присоединения играют ключевую роль в химии кремнийорганических соединений и полимеров. Такие реакции, как реакция гидросилилирования, тиол-ен присоединения и другие, уже ставшие классическими реакции, и в настоящее время играют определяющую роль в как научных исследованиях, так и в промышленном производстве. Тем ни менее, все большее значение в органической химии, полимерной химии, а также химии кремнийорганических соединений начинают играть новые, но уже зарекомендовавшие себя реакции, такие как азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC).^{1,2,3,4,5} В докладе будет предпринята попытка проследить современное состояние обсуждаемых реакций присоединения и их значение для химии кремнийорганических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 26-13-00095).

¹ Milenin S., Drozdov F., Bezlepkina K., Majorov V., Muzafarov A., *Macromolecules*, 2021, 54, 6, 2921–2935.

² Kseniya A. Bezlepkina, Sofia N. Ardabevskaia, Kseniia S. Klokova, Aleksei I. Ryzhkov, Dmitry A. Migulin, Fedor V. Drozdov, Georgij V. Cherkaev, Aziz M. Muzafarov, and Sergey A. Milenin, *ACS Appl. Polym. Mater.* 2022, 4, 9, 6770–6783

³ Kseniya A. Bezlepkina, Irina I. Belikova, Vasilissa A. Aristova, Kseniia S. Klokova, Sofia N. Ardabevskaia, Alexander Yu Pereyaslavtsev, Dmitry A. Migulin, Sergey A. Milenin, *React. Chem. Eng.*, 2024, 9, 448-460

⁴ Bakanov, K.K., Ardabevskaia, S.N., Bezlepkina, K.A., Klokova, K.S., Krupnin, A.E., Buzin, A.I., Khanin, D.A., Kostrov, S.A., Bakirov, A.V., Drozdov, F.V. and Chvalun, S.N., PDMS-based copolymers with polyurea blocks and 1, 2, 3-triazole blocks obtained by CuAAC polymerization for 3D printing, *Reactive and Functional Polymers*, 2024. 202, p.106005

⁵ Kseniya A. Bezlepkina, Sergey A. Milenin and Aziz M. Muzafarov, Azide–alkyne cycloaddition for polydimethylsiloxane chemistry, *Polym. Chem.*, 2024, 15, 4917

Устные доклады

Взаимодействие кобальтоцений-содержащего полиметилгидросилоксана с углеродными нанотрубками

Головенко Е.А.*, Исламова Р.М.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

*e-mail: st096793@student.spbu.ru

Иммобилизация металлополимерных комплексов (МПК) на поверхности углеродных нанотрубок (УНТ) открывает возможности для создания новых электрокатализаторов, электрохимических сенсоров, компонентов (опто)электронных устройств [1,2]. В качестве лиганда для металлополимерных комплексов особого внимания заслуживают полисилоксаны. Полисилоксаны отличаются химической стабильностью, термо- и морозостойкостью, низкой поверхностной энергией. Полисилоксаны способны взаимодействовать с поверхностью углеродных наноматериалов на счет нековалентных СН – π -взаимодействий, повышая стабильность получаемых материалов (например, гетерогенных катализаторов) [3].

Одним из перспективных МПК является кобальтоцений-содержащий полиметилгидросилоксан (Сс-PMHS), полученный ранее [4]. Присутствие кобальтоцениевых фрагментов в Сс-PMHS открывает возможности для его использования в качестве электрокатализатора для получения водорода электролизом воды. Однако хорошая растворимость данного полимера в воде вносит некоторые ограничения для его использования в качестве катализатора в нативном виде [4,5]. Таким образом перспективным и практически значимым является прививка Сс-PMHS на поверхность УНТ для создания гетерогенных катализаторов [5].

В данной работе была проведена модификация однослойных УНТ (ОУНТ) Сс-PMHS за счет взаимодействия гидридных групп Сс-PMHS и поверхности ОУНТ, содержащей ненасыщенные связи по реакции гидросилилирования. Успешное проведение модификация ОУНТ Сс-PMHS с образованием связи Si—SWCNT было подтверждено методами спектроскопии комбинационного рассеяния, инфракрасной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии [5].

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 24-13-00038). Физико-химические измерения были выполнены в Научном парке СПбГУ (Ресурсный центр (РЦ) «Инновационные технологии композитных наноматериалов», РЦ «Оптические и лазерные методы исследования вещества»).

¹ Golovenko E. A., Pankin D. V., Deriabin K. V., Kirichenko S. O., Perevyazko I., Koroleva A. V., Islamova R. M. *Mater. Today Commun.*, 2024, **41**, 110429.

² Golovenko E. A., Pankin D. V., Kirichenko S. O., Islamova R. M. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2025, **36**(24), 1536.

³ Golovenko E. A., Petrova P. P., Pankin D. V., Baykov S. V., Kukushkin V. Y., Boyarskiy V. P., Islamova R. M. *Polymers*, 2025, **17**(22), 3066.

⁴ Kocheva A. N., Deriabin K. V., Volkov, A. I., Levin O. V., Islamova R. M. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2024, **6**(19), 12112-12122.

⁵ Golovenko E. A., Kirichenko S. O., Pankin D. V., Petrova P.P., Islamova R. M. *Inorg. Chem. Commun.*, 2026, **191**(3), 117228.

ТЕТРИЛЕНА НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

М.У. Агаева, Б.Н. Манкаев, С.С. Карлов*

Московский Государственный Университет, Химический факультет

*e-mail: milaneagayeva@gmail.com

Стабильные двухвалентные производные элементов 14-й группы (тяжёлые карбены), в частности гермилены, станнилены и плюмбилены являются исходными реагентами для целенаправленного получения широкого спектра металлоорганических соединений, включая координационные комплексы переходных металлов, гетерометаллические кластеры, системы с кратными связями, а также напряжённые малые циклы, парамагнитные частицы и ионные структуры¹. Использование различных лигандов с целью увеличения стабильности “тяжелых карбенов” активно изучается, и за последние десятилетия химия стабильных двухвалентных соединений элементов 14 группы развилась в отдельную область исследований. Диэтилентриамины являются одним из типов лигандов, эффективно стабилизирующими низковалентное состояние (степень окисления +2) элементов 14-й группы².

В настоящей работе разработан метод синтеза замещенных диэтилентриаминов, синтезирован ряд новых гермиленов, станниленов, и плюмбиленов, на их основе. Строение полученных соединений изучено различными физико-химическими методами (ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, РСА) и квантово-химическими расчётами в рамках теории функционала плотности (DFT). Основное внимание уделено систематическому исследованию реакционной способности синтезированных соединений с целью установления корреляций между структурными параметрами и направленностью химических превращений. Экспериментально изучены реакции внедрения по связям Br–Br, C–Br, C–I и S–S, а также процессы [1+4]-циклоприсоединения к системам сопряжённых кратных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-13-00202).

¹ Chu T., Nikonov G.I. *Chem. Rev.*, 2018, **118** (7), 3608-3680.

² Karlov S. S., Zaitseva G. S., Egorova M. P. *Chem. Rev.*, 2019, **68** (6), 1129-1142.

Одностадийный синтез дикремнийзамещенных производных норборнена с различными заместителями при атомах кремния

П.П. Лежнин^{1,*}, М.В. Бермешев^{1,2}

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

*e-mail: lezhnin.petr@ips.ac.ru

Норборнены с кремнийорганическими заместителями представляют интерес в качестве мономеров для получения полимеров для газоразделительных мембран, благодаря высокой газопроницаемости подобных полимерных материалов по широкому ряду газов¹. При этом полимеры на основе дикремнийзамещенных норборненов оказываются более проницаемыми, чем их аналоги с одним кремнийорганическим заместителем на одно мономерное звено, что делает поиск путей получения норборненовых мономеров с двумя кремнийорганическими заместителями важной задачей современной химии элементоорганических соединений. Одним из наиболее удобных подходов к синтезу подобных дизамещенных норборненов является реакция биссилилирования норборнадиена-2,5 различными дисиланами². Данный метод является одностадийным, не требует использования неудобных в обращении реактивов Гриньяра и дорогостоящих винилхлорсиланов, что выгодно выделяет его на фоне классических путей синтеза кремнийзамещенных норборненов, таких как реакция Дильса-Альдера и [2+2+2] циклоприсоединения³. Однако, несмотря на все преимущества, реакция биссилилирования норборнадиена-2,5 остается малоизученной.

С целью более детального изучения возможностей описанного подхода к синтезу дикремнийзамещенных норборненов в оптимизированных условиях в реакцию биссилилирования норборнадиена нами был введен широкий круг дисиланов различного строения (Схема 1). В результате, продемонстрирована возможность контроля над стереоселективностью реакции путем изменения соотношений компонентов каталитической смеси. Ряд полученных соединений норборненового ряда был введен в полимеризацию по метатезисному механизму с получением высокомолекулярных соединений.

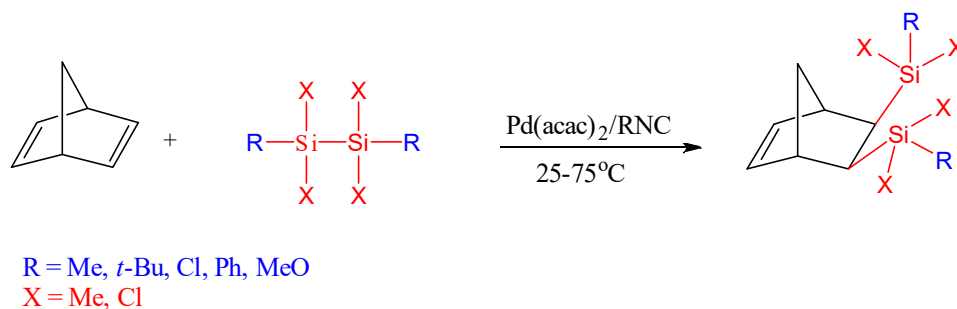


Схема 1. Биссилилирование норборнадиена дисиланами различного строения.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант РНФ № 25-13-00478).

¹ Bermeshev, M. V.; Finkelshtein, E. Sh. *INEOS OPEN* 2018, **1** (1), 39–54.

² Lezhnin, P. P.; Bermeshev, M. V. *Russ J Appl Chem* 2025, **98** (12), 599–606.

³ Chapala, P. P.; et al. *Macromolecules* 2015, **48** (22), 8055–8061.

МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА ФЕНИЛ- И ОКИЛ-ЭТОКСИСИЛАНОВ И СИЛИКОНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Валиуллина А.Н.¹, Гайсин А.И.¹, Хаматгалимов А.Р.¹, Ардабьевская С.Н.², Миленин С.А.², Музафаров А.М.², Загидуллин А.А.¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ, Казань, Россия

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН – ФГБУН, Москва, Россия
anastasiyanikolaeva14072002@gmail.com

Органосиланы являются основой для получения кремнийорганических полимеров и композитных материалов. Фенилэтоксисиланы используются в качестве мономеров для получения силиконовых полимеров и композиций различных составов, в том числе в красках, обеспечивая быстросохнущее, атмосферостойкое покрытие, пригодное для использования в условиях высоких температур [1, 2]. Октилалкоксисиланы являются эффективными модификаторами поверхности, основная функция которых преобразовывать высокоэнергетические, гидрофильные неорганические поверхности в низкоэнергетические, гидрофобные поверхности [3]. В ходе работы была исследована зависимость выхода продуктов реакции от соотношения реагентов и концентрации растворителя в реакции бесхлорного магнийорганического синтеза октил- и фенилэтоксисиланов с использованием тетраэтоксисилана $\text{Si}(\text{OEt})_4$, органических хлоридов RCl и металлического магния Mg .

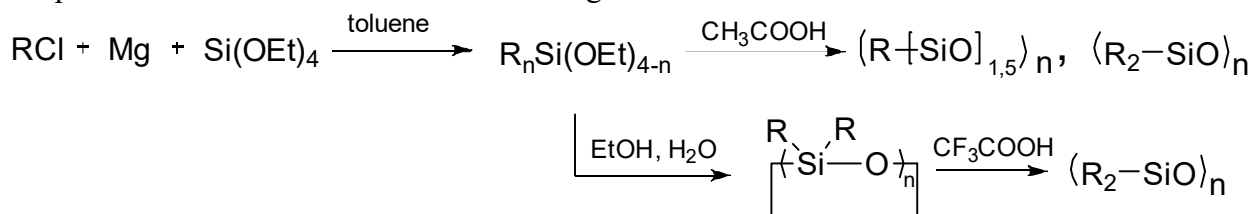


Рис. 1. Схема получения фенил- и октил-этоксисиланов и их дальнейшей полимеризации

Октилалкоксисиланы $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{OEt})_3$ и $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ были разделены с помощью вакуумной перегонки и в дальнейшем подвергались реакции поликонденсации в «активной среде» [4]. Другим подходом для получения силиконовых полимеров является кислотно-катализируемая полимеризация с раскрытием цикла октаоктилтетрациклосилоксана, полученного из $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Si}(\text{OEt})_2$. Полученные силиконовые полимеры были охарактеризованы с помощью методов ^1H ЯМР и ИК-спектроскопии, ТГ-ДСК и ГПХ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

1 Ryzhova O.G., Kontorov A.M., Polivanov A.N., Mirgazitova R.S., Katanaev A.I., *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 2014, **4**(5), 520-530.

2 Mosley D.W., Khanarian G., Conner D.M., Thorsen D.L., Zhang T.L., Wills M., *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, **131**(3), 39824-39834.

3 Wang L., Schubert U.S., Hoeppener S., *Chemical Society Reviews*, 2021, **50**(11), 6507-6540.

4 Егорова Е.В., Василенко Н.Г., Демченко Н.В., Татаринова Е.А., Музафаров А.М., *Доклады академии наук*, 2009, **424**(2), 200-204.

Реакция аза-Михаэля в синтезе фосфор-кремний-азотсодержащих соединений

И.А. Стрелков,¹ А.И. Гайсин,¹ А.А. Загидуллин¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН

*e-mail: ivanstrelkov717@mail.ru

Использование реакции аза-Михаэля для получения фосфор-кремниевых соединений представляет собой перспективное направление химического синтеза, в силу того что эта реакция протекает без катализатора для довольно широкого спектра субстратов¹. Стратегия такого синтеза построена на объединении фосфорного и кремниевого фрагментов через азотный мостик, где один фрагмент содержит агент Михаэля, а другой концевую сопряженную двойную связь. В работе была показана возможность протекания реакции аза-Михаэля с получением кремниевых эфиров фосфорной и метилфосфоновой кислот (РАЕ2 и РАЕ3), которые могут выступать в качестве мономеров для синтеза фосфорсодержащих полисилсесквиоксанов, обладающих свойствами неклассических люминофоров и антипиренов (Рис.1).

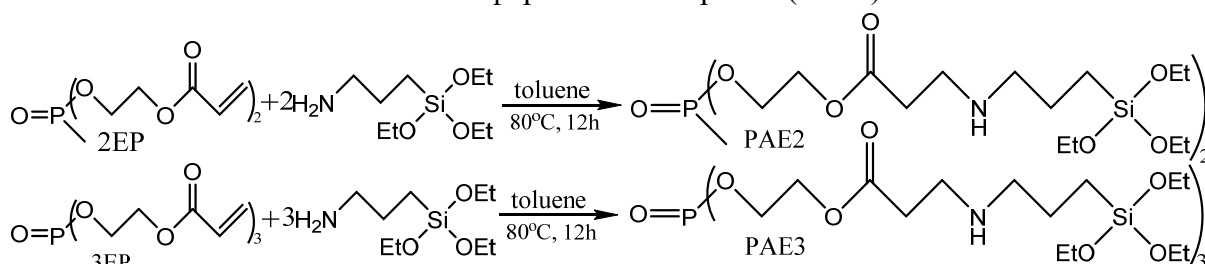


Рис. 1. Синтез РАЕ2 и РАЕ3 с помощью реакции аза-Михаэля

Поскольку соединения 2ЕР и 3ЕР являются ди- или трифункциональными, а аминогруппа способна реагировать дважды, аза-реакция Михаэля позволяет получать ди-аддукты для создания фосфор-кремний-азотсодержащих полимеров (Рис. 2).

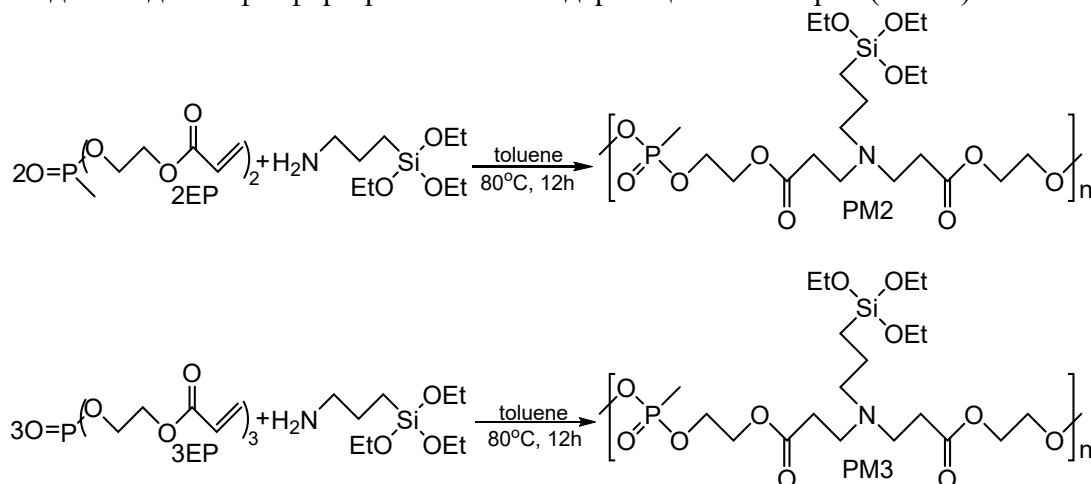


Рис. 2. Полимеризация по аза-Михаэлю

На эффективность протекания реакции влияют два фактора: время реакции и температура². Показано, что, используя высокую температуру синтеза (80 °С) и долгое время проведения реакции, более 24 часов, можно добиться высоких молекулярных масс и узкого молекулярно-массового распределения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

¹ Rulev A. Yu. Eur. J. Org. Chem. 26 (2023) e202300451. DOI: 10.1002/ejoc.202300451

² Love D., Kim K., Domaille D. W., Williams O., Stansbury J., Musgrave C., Bowman C. Polym. Chem. 11 (2019) 5790. DOI: [10.1039/C9PY01199D](https://doi.org/10.1039/C9PY01199D)

ННС-ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ (II) В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИИ АЛКЕНОВ

З.Н. Гафуров, И.К. Михайлов А.А. Загидуллин, Д.Г. Яхваров

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский
научный центр РАН
*e-mail: zufargo@gmail.com

Платиновые катализаторы, такие как катализатор Карstedта, широко применяются в процессе гидросилилирования, обеспечивающем производство важных промышленных продуктов, однако имеют недостаток в виде образования коллоидной платины, приводящей к нежелательным побочным реакциям. Разработка новых катализаторов с контролируемой активностью с использованием инновационных лигандов открывает перспективу повышения эффективности промышленного синтеза силиконосодержащих материалов.¹ В работе представлено исследование реакционной способности бисфенолятных ННС-пинцерных комплексов платины (**1** и **2**), а также их окисленных форм – феноксил радикальных комплексов **1**⁺ и **2**⁺ – в качестве катализаторов реакции гидросилилирования.² Обнаружено, что комплексы **1**⁺ и **2**⁺ продемонстрировали значительно более высокие частоты оборотов (TOF) по сравнению с их нейтральными аналогами **1** и **2**. Кроме того, изменение ННС фрагмента лиганда с бензимидазолилидена (более слабый σ-донор) на тетрагидропиримидинилиден (более сильный σ-донор) привело к увеличению каталитической эффективности. Примечательно, что **2**⁺ показал сравнимую активность с промышленным стандартом — катализатором Карstedта. Таким образом, эти результаты подчеркивают решающую роль, которую играет синергическая комбинация сильного σ-донорного фрагмента ННС и функциональности феноксил-радикала для достижения высокой каталитической активности в реакции гидросилилирования.

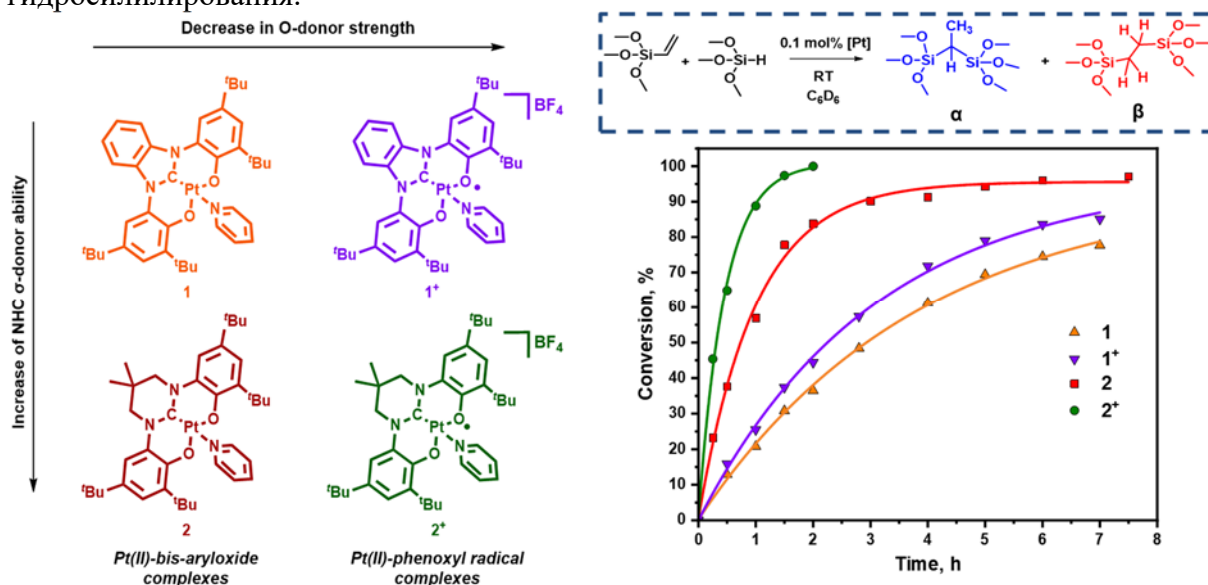


Рис. 1. ННС-пинцерные комплексы платины (II) в каталитическом гидросилилировании алкенов

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

¹ Kagilev A.A., Gafurov Z.N., Yakhvarov D.G., et al. *J. Solid State Electrochem.*, 2024, **28**, 897.

² Mikhailov I. K., Gafurov Z.N., Kagilev A.A., Yakhvarov D.G., et al. *Catalysts*, 2023, **13**, 1291.

ПРИВИВКА ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА К ПОВЕРХНОСТИ SiO_2 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЦИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*И.В. Холошенко^{1*}, С.Ю. Чепурнова¹, П.Д. Шкинев¹, Е.Н. Струкова², Ф.В. Дроздов¹,
А.М. Музафаров^{1,3}*

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

²Отдел фармакокинетики и фармакодинамики, Институт новых антибиотиков им. Г.А. Гаузе

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

*e-mail: i.holoshenko@ispm.ru

Полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) представляет интерес для создания биоцидных материалов благодаря широкому спектру действия в отношении бактерий и грибов [1]. Для применения ПГМГ в проточных системах водоочистки необходимо снизить его вымывание и обеспечить устойчивое закрепление на нерастворимой матрице. Диоксид кремния является подходящим носителем благодаря доступности, химической и термической стабильности, а поверхностные силанольные группы позволяют проводить направленную функционализацию.

В работе разработан двухстадийный способ прививки ПГМГ к поверхности частиц SiO_2 фракций 5–40, 40–100 и 100–160 мкм. На первой стадии проводили прививку 3-глицидоксипропилтриэтоксисилана к поверхности SiO_2 с формированием слоя, содержащего доступные эпоксидные группы. На второй стадии осуществляли прививку ПГМГ к эпоксифункционализированной поверхности в среде этанола за счет реакции аминогрупп полимера с эпоксидными группами (схема 1). В результате ПГМГ был ковалентно закреплен на нерастворимой кремнеземной матрице.

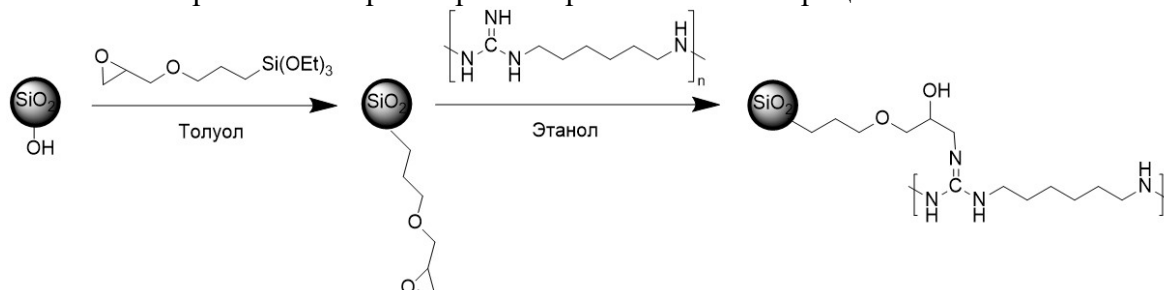


Схема 1. Прививка ПГМГ к поверхности SiO_2 через эпокисилановый спейсер

Антибактериальную активность оценивали при инкубации *E. coli* с полученными частицами. Через 4 ч гибель клеток достигала 96,2 % при концентрации частиц 5 мг/мл и 100 % при 15 мг/мл. Также при использовании частиц в качестве бактерицидного наполнителя в фильтре не было обнаружено грамположительных и грамотрицательных бактерий в конечном фильтрате.

Последовательная прививка эпокисилана и ПГМГ к поверхности SiO_2 позволяет получать функциональный кремнийорганический материал, сочетающий устойчивость неорганической матрицы и выраженную биоцидную активность. Полученные частицы перспективны в качестве фильтрационных систем для обеззараживания воды.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №FFSM-2024-0001).

1. Aviv O., Amir N., Laout N., Ratner S., Basu A., Domb A.J. *Polymer Degradation and Stability* 2016, **129**, 239–245.

Металлополимерные комплексы на основе рутения(II) и бипиридинсодержащих полисилоксанов как люминесцентные сенсоры тяжёлых металлов

К.В. Дерябин^{1*}, Р.М. Исламова¹

¹Санкт-Петербургский Государственный университет, Институт химии

*e-mail: konstantin.deryabin@spbu.ru

Загрязнение воды тяжёлыми металлами — острая экологическая проблема ввиду высокой токсичности и биоаккумуляции.¹ Для экспресс-обнаружения таких металлов необходима разработка новых люминесцентных материалов. Благодаря гибкости, эластичности и способности к плёнокообразованию в качестве полимерной основы выбраны полидиметилсилоксаны (ПДМС). Таким образом, разработан новый класс водонерастворимых металлополимерных комплексов (МПК) на основе рутения(II) и поли(2,2'-бипиридин-4,4'-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксанов),² проявляющих люминесцентный отклик на ионы тяжёлых металлов. МПК синтезировали в две стадии: поликонденсацией с получением полимерных лигандов с различной молекулярной массой цепи ПДМС ($M_n = 850\text{--}25000$) и их высокотемпературной сшивкой путём комплексообразования с $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Структуры лигандов и МПК подтверждены методами ЯМР, ИК, УФ-спектроскопии и гелепроникающей хроматографии. Установлено образование координационных связей Ru-N и Ru-CO . По данным EDX, содержание рутения составило 0.03–0.35 мас. %.

При возбуждении 478 нм МПК фосфоресцируют оранжевым светом ($\lambda_{\text{em}} \approx 603$ нм, $\tau \leq 1.3$ мкс), типичным для бипиридиновых комплексов рутения(II). Воздействие ионов Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} и Cl^- на тонкие плёнки МПК приводит к тушению их люминесценции и изменению максимума эмиссии (Рис. 1), что связано с координацией ионов с амидными группами бипиридиновых лигандов. Это позволяет использовать МПК в качестве сенсоров с пределом обнаружения до 8.6 мкМ. МПК обладают широкими диапазонами предела прочности (до 1.2 МПа), модуля упругости (до 44.2 МПа) и относительного удлинения при разрыве (до 800%). Увеличение M_n цепи ПДМС повышает не только эластичность и гибкость МПК, но и придает им способность к самозалечиванию при 100 °С (с эффективностью до 91%). Сочетание данных свойств МПК перспективно для создания гибких сенсоров с целью обнаружения тяжёлых металлов в воде.²

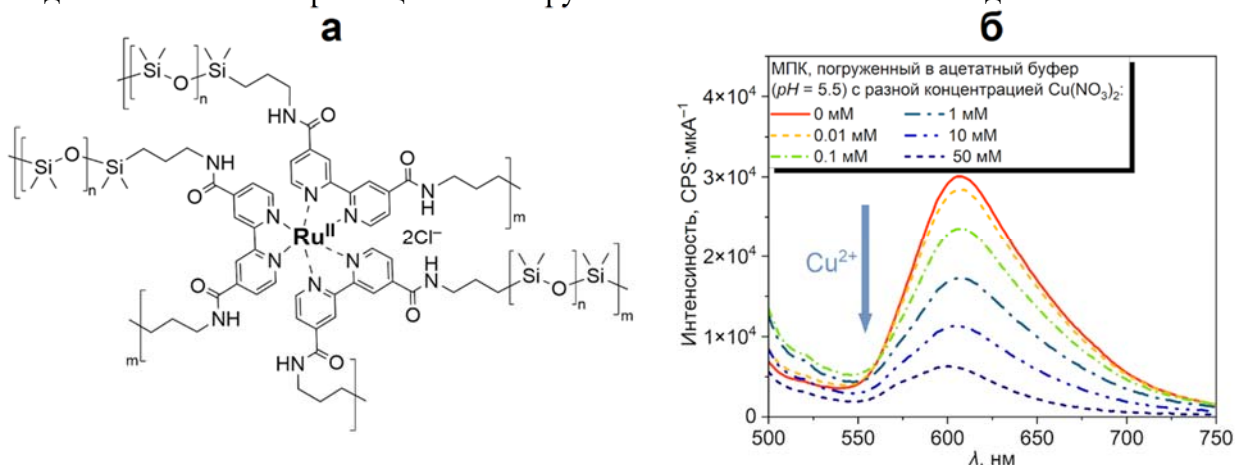


Рис. 1. Общая формула МПК (а) и тушение люминесценции под действием Cu^{2+} (б)

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №25-73-00109.

¹ Hama Aziz K.H., Mustafa F.S., Omer K.M., Hama S. и др. *RSC Adv.* 2023, **13**, 17595-17610.

² Deriabn K.V., Islamova R.M. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2026, **8**(14), 11269-11285.

Кобальтоцений-содержащие полисилоксаны: синтез и свойства

А.Н. Кочева, Р.М. Исламова*

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

*e-mail: kocheva-nastya@mail.ru

Полисилоксаны — одни из наиболее востребованных полимеров, используемых в быту, медицине и промышленности. Такое разнообразие применений связано с их ключевыми свойствами — высокой гибкостью, термо- и морозостойкостью, биоинертностью¹. В последние годы актуальной становится разработка электроактивных полисилоксанов, в частности, функционализированных редокс-активными группами, которые необходимы для новых высокотехнологичных устройств. Так, на основе ферроценил-содержащих полисилоксанов были разработаны прототипы нейрональных имплантов и компоненты электрохромных устройств^{2,3}. Альтернативой ферроценил-содержащим полисилоксанам могут стать кобальтоцений-содержащие, однако, они значительно менее изучены^{4,5}.

В данной работе предложены два каталитических подхода к синтезу несшитых и сшитых кобальтоцений-содержащих полисилоксанов по реакциям азид-алкинового циклоприсоединения и гидросилилирования. Реакция азид-алкинового циклоприсоединения позволяет ввести в полисилоксановую цепь до 91 мол.% кобальтоцениевых заместителей, в то время как реакция гидросилилирования — до 53 мол.%. Структура полученных кобальтоцений-содержащих полисилоксанов была подтверждена методами ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ спектроскопии ядерного магнитного резонанса, а также ультрафиолетовой спектроскопией. Несшитые кобальтоцений-содержащие полисилоксаны преимущественно растворимы в полярных растворителях (ацетоне, метаноле, ацетонитриле и воде) благодаря гидрофильным катионным кобальтоцениевым заместителям полисилоксановой цепи, что отличает их от типичных полидиметилсилоксанов и ферроценил-содержащих полисилоксанов. Синтезированные кобальтоцений-содержащие полисилоксаны обладают двумя редокс-переходами при $E_{1/2} \approx -1.4$ В (переход $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$) и $E_{1/2} \approx -2.3$ В (переход $\text{Co}^{\text{I}}/\text{Co}^{\text{II}}$), что было показано методом циклической вольтамперометрии. Электропроводность сшитых кобальтоцений-содержащих полисилоксанов достигает $1.6 \cdot 10^{-6}$ См·м⁻¹ при 1 кГц при 25°C, что соответствует нижней границе проводимости полупроводников.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№24-13-00038). Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники».

¹ Yilgor E., Yilgor I. *Prog. Polym. Sci.* 2014, **39**(6), 1165-1195.

² Deriabin K.V., Kirichenko S.O., Lopachev A.V., Sysoev Y., Musienko P.E., Islamova R.M. *Compos. B: Eng.* 2022, **236**, 109838.

³ Deriabin K.V., Vereshchagin A.A., Kirichenko S.O., Rashevskii A.A., Levin O.V., Islamova R.M. *Mater. Today Chem.* 2023, **29**, 101399.

⁴ Kocheva A.N., Deriabin K.V., Volkov A.I., Levin O.V., Islamova R.M. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2024, **6**(19), 12112-12122.

⁵ Kocheva A.N., Deriabin K.V., Kirichenko S.O., Islamova R.M. *Polym. Adv. Technol.* 2025, **36**(11), e70422.

Исследование фотокаталитической активности и люминесцентных свойств иридий-содержащих полисилоксанов

Крюкова С. С.^{1*}, Исламова Р. М.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

*e-mail: s.kryukova@spbu.ru

Металлополимерные комплексы (МПК) представляют собой уникальный класс высокомолекулярных соединений, сочетающих в себе преимущества как металлокомплексов, так и полимеров, выполняющих роль лигандов. Благодаря гибридной структуре, МПК востребованы во многих областях: в частности, иридий-содержащие комплексы перспективны в качестве катализаторов, кислородных сенсоров и фотолюминесцентных материалов.

В рамках данного исследования были получены иридий-содержащие МПК с различной молекулярной массой (Ir-BipyPDMS5000_{1:20} и Ir-BipyPDMS25000_{1:20}) и содержанием иридия (Ir-BipyPDMS25000_{1:1} и Ir-BipyPDMS25000_{1:20}), а также синтезирован сополимер с винильными группами в основной цепи — Ir-BipyP(DMS-co-MVS). Полученные МПК проявили люминесцентные свойства и фотокаталитическую активность в процессе сшивки коммерчески доступных винил- и тиол-содержащих полисилоксанов (Vin-PDMS и SH-PDMS) по реакции гидротиирования. Реакция сопровождалась тушением люминесценции фотокатализатора до значений квантового выхода (QY) менее 1% в течение 5–10 минут, что обеспечивает возможность прямой визуальной регистрации ультрафиолетового излучения. В аналогичных условиях низкомолекулярный модельный комплекс [Ir(ppy)₂(DPBDCA)]Cl (DPBDCA — N⁴, N^{4'}-диизопропил-[2,2'-бипиридин]-4,4'-дикарбоксамид) не проявил фотокаталитической активности.

Показано, что Ir-BipyP(DMS-co-MVS) одновременно выполняет функции фотокатализатора и винил-содержащего компонента при взаимодействии с SH-PDMS. Кроме того, с помощью эксперимента по набуханию установлено, что степень сшивки (ρ_{cross}) для Ir-BipyP(DMS-co-MVS)/SH-PDMS возрастает в 2–3.5 раза по сравнению с образцами Vin-PDMS/SH-PDMS. Все полученные силиконовые материалы (Ir-BipyP(DMS-co-MVS)/SH-PDMS и Vin-PDMS/SH-PDMS) также обладают высокой термической стабильностью: температура потери 5% массы (T_{5%}) составила 371–401 °C в атмосфере аргона и 330–355 °C на воздухе.

Таким образом, впервые продемонстрирована возможность применения иридий-содержащих полисилоксанов в качестве фотокатализаторов для сшивки силиконовых материалов при комнатной температуре. Разработанные термостойкие покрытия могут быть использованы в оптоэлектронике, для контроля воздействия нежелательного УФ-излучения при хранении оборудования, а также для защиты светочувствительных соединений и замедления процессов фотостарения материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-43-02158). Физико-химические измерения проведены с использованием оборудования Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета, включая Центр магнитно-резонансных методов исследования, Центр оптических и лазерных методов исследования вещества, Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники, Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии» и Криогенный отдел.

КАТАЛИЗАТОР КАРСТЕДТА И ЕГО МОДИФИКАЦИЯ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

И.Ф. Сахапов^{*}, Е.Е. Левина, А.А. Загидуллин, Д.Г. Яхваров

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский
научный центр РАН
^{*}e-mail: sakhapovilyas@mail.ru

Катализатор Карstedта ($\text{Pt}_2[(\text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$) является промышленным стандартом для реакций гидросилилирования и аддитивной сшивки полисилоксанов. Несмотря на высокую активность, его применение сопряжено с рядом ограничений: чувствительность к условиям хранения и преждевременная вулканизация, требующая использования ингибиторов. В данной работе представлен комплексный подход к изучению синтеза, модификации и реакционной способности катализатора Карstedта и его аналогов.

При исследовании механизма синтеза катализатора путем восстановления $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ в присутствии фосфинов выделен и охарактеризован методом РСА смешанновалентный интермедиат $[\text{Pt}_2\text{Cl}_6(\text{PPh}_3)_2]$, содержащий атомы Pt(II) и Pt(IV). Анализ поверхностей Хиршфельда показал, что молекулярная упаковка в кристалле реализуется преимущественно за счет межмолекулярных взаимодействий $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$. Понимание природы данных интермедиатов критически важно для контроля чистоты целевых Pt(0)-комплексов.¹

Для решения проблемы преждевременной вулканизации нами синтезированы новые катализаторы на основе комплексов Pt(II) с объемными фосфиновыми лигандами: *цис*-(PPh_3)₂PtCl₂ и *транс*-(XPhos)₂PtCl₂. В отличие от катализатора Карstedта, данные комплексы проявляют каталитическую активность только при нагревании до 103–105 °С. Это позволяет проводить аддитивную сшивку винил- и гидрид-терминированных полидиметилсилоксанов без применения ингибиторов.²

Наконец, нами раскрыта уникальная реакционная способность катализатора Карstedта за пределами классического гидросилилирования. При использовании комплекса в качестве прекурсора для нанесения наночастиц Pt на графитоподобный нитрид углерода (g-C₃N₄) в фотокатализе выделения водорода, остаточные диметилвинилсилоксигруппы формируют защитную гидрофобную микрооболочку вокруг наночастиц. Этот «лигандный каркас» стерически препятствует оствальдовскому созреванию и выщелачиванию платины, а также стабилизирует синергетический ансамбль Pt²⁺/Pt⁰, что обеспечивает рекордную фотокаталитическую активность (13.6 ммоль г⁻¹×ч⁻¹) и беспрецедентную долговременную стабильность.

Таким образом, катализатор Карstedта и его производные представляют собой не просто источник металлической платины, но и инструмент для управления локальным микроокружением и реакционной способностью в химии полимеров и нанотехнологиях.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

¹ Левина Е.Е., Сахапов И.Ф., Гафуров З.Н., Загидуллин А.А., Французова Л.В., Яхваров Д.Г.. *ЖСХ*. 2026, **67**(1), 1-8.

² Левина Е.Е., Лакомкина А.Р., Сахапов И.Ф., Хаматгалимов А.Р., Литвинов И.А., Французова Л.В., Безлепкина К.А., Гафуров З.Н., Яхваров Д.Г., Загидуллин А.А. *ВМС серия Б* 2025, **67**, 239-249.

СИНТЕЗ ПОЛИУРЕТАНСИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ АЗИД-АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

К.К. Баканов^{1,2}, С.Н. Ардабьевская^{1,2}, К.А. Безлепкина^{1,2}, К.С. Клокова¹, А.Е. Крупнин³,
А.И. Бузин¹, Д.А. Ханин⁴, С.А. Костров^{1,4}, А.В. Бакиров^{1,3}, Ф.В. Дроздов^{1,2}, С.Н.
Чвалун^{1,3}, А.М. Музафаров^{1,4}, Е.Ю. Крамаренко^{1,5}, С.А. Миленин^{1,2}

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

²Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого

³Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“

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

⁵Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

e-mail: bakanov@ispm.ru

Полиуретансилоксановые блок-сополимеры представляют собой быстро развивающийся класс полимерных материалов. Сочетание в их структуре гибких полидиметилсилоксановых (ПДМС) и жестких уретановых сегментов обеспечивает перспективный подход к созданию материалов с улучшенным комплексом свойств и широким спектром потенциальных применений. Такие сополимеры способны объединять эластичность и химическую стойкость ПДМС с термопластичностью и высокой прочностью уретановых фрагментов.

В данной работе были синтезированы ПДМС-сополимеры, модифицированные уретановыми фрагментами, способными к формированию динамических уретановых связей посредством реакции азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемой медью (CuAAC).¹ Этот подход отличается конструктивной простотой и открывает возможности для более точного контроля молекулярно-массовых характеристик сополимеров, что должно способствовать получению целевых продуктов с хорошей воспроизводимостью.

Проведены исследования по синтезу полиуретансилоксановых сополимеров с использованием разных медьсодержащих катализаторов и оценены их физико-механические характеристики. Экспериментально показано, что полученные термопластичные материалы пригодны для применения в технологиях экструзионной 3D-печати.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FFSM-2024-0001)

¹ Bakanov K.K., Ardabevskaia S.N., Bezlepkina K.A., Klokova K.S., Krupnin, A.E., Buzin A.I., Khanin D.A., Kostrov S.A., Bakirov A.V., Drozdov F.V., Chvalun S.N., Muzafarov A.M., Zou J., Kramarenko E.Yu., Milenin S.A. *Reactive and Functional Polymers*, 2024, **202**, 106005.

Полисилоксаны как электролиты для литий-ионных батарей

А.И. Возняк^{1,2*}, А.И. Замышляев^{1,3}, М.В. Бермешев^{1,2}

¹Институт нефтехимического синтеза РАН

²Институт синтетических полимерных материалов РАН

³Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

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

Литий-ионные аккумуляторы - преобладающие вторичные источники питания в электронике, транспорте и стационарных хранилищах; в большинстве коммерческих ячеек электролит - раствор LiPF_6 в органических карбонатах, который даёт высокую ионную проводимость ($\sim 10^{-2}$ См/см) и хороший контакт с электродами, но имеет серьёзные недостатки. Жидкие карбонаты летучи и горючи, что приводит к риску воспламенения и теплового разгона при перегреве или коротком замыкании; при использовании металлического лития возникают дендриты, пробивающие сепаратор. Это стимулирует переход к твёрдым и полимерным электролитам, которые совмещают функции электролита и сепаратора, исключают утечку и могут механически сдерживать рост дендритов. Истоки полимерных электролитов - работа¹ о получении солей полиэтиленоксида (ПЭО) с натрием и калием и предложение² применять ПЭО- Li -комплексы в батареях. Однако ПЭО является полукристаллическим полимером: при комнатной температуре проводимость падает до $\sim 10^{-7}$ - 10^{-6} См/см и приемлемые $\sim 10^{-4}$ См/см достигаются только выше температуры плавления ($\sim 60^\circ\text{C}$), что стало стимулом к поиску аморфных матриц, таких как полисилоксаны.

Кремнийорганические полимеры с основной цепью из чередующихся атомов кремния и кислорода - служат перспективной матрицей для полимерных электролитов благодаря: 1) Гибкости основной цепи и низкой температуре стеклования (T_g). Например, полидиметилсилоксан (ПДМС) обладает очень низкой температурой стеклования ($T_g \approx -123^\circ\text{C}$) и высоким свободным объемом. Высокая сегментальная подвижность цепей значительно ускоряет транспорт ионов Li^+ . 2) Аморфности: в отличие от ПЭО, силоксановая основная цепь не кристаллизуется при комнатной температуре, что предотвращает падение проводимости при охлаждении. 3) Стабильности и безопасности: прочная связь Si-O обеспечивает термостойкость ($>300^\circ\text{C}$), широкое электрохимическое окно и низкую горючесть. 4) Легкости функционализации: методом гидросилилирования к силоксановой основной цепи прививают олигоэфирные (ПЭО-подобные) боковые цепи³. В такой структуре гибкая основная цепь обеспечивает аморфность и подвижность, а боковые заместители - сольватацию и транспорт лития.

Таким образом, полисилоксаны с олигоэфирными заместителями сочетают сольватирующую способность ПЭО с высокой подвижностью матрицы и отсутствием кристаллизации, что позволяет достичь высокой ионной проводимости непосредственно при комнатной температуре. В докладе будет представлен обзор по разработке электролитов для литий-ионных батарей на основе полисилоксанов.

¹ Fenton D. E., Parker J. M., Wright P. V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer*, 1973, **14** (11), 589–590.

² Armand M.B. Polymer Electrolytes. *Annu. Rev. Mater. Res. Annual Reviews*, 1986, **16**, 245-261.

³ Fish D., Khan I. M., Smid J. Conductivity of solid complexes of lithium perchlorate with poly{[ω-methoxyhexa(oxyethylene)ethoxy]methylsiloxane}. *Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 1986, **7**(3), 115–120.

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЁННЫЕ ПОЛИОРГАНОАЛКОКСИСИЛОКСАНОВЫЕ
МАТРИЦЫ В КАЧЕСТВЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ТЕМПЛАТОВ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УЗКОДИСПЕРСНЫХ НАНОЧАСТИЦ РЯДА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И
ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ
ПОКРЫТИЙ С АНТИБАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

*Д.А. Мигулин^{1*}, А.А. Зезин¹, А.Ю. Васильков², И.Б. Мешков¹, С.А. Миленин¹, А.М.
Музафаров¹*

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН

²Институт элементоорганических соединений РАН

*e-mail: migulinda@ispm.ru

Базовые подходы к контролируемому синтезу металлических наночастиц основаны на подборе подходящего темплата, регулирующего морфологию и предотвращающего их агрегацию.

Благодаря разветвленной молекулярной структуре, развитой поверхности и большому числу концевых функциональных групп, сверхразветвлённые полимеры часто выступают в качестве эффективных матриц для координации и стабилизации металлических наночастиц.

В настоящее время этот класс полимеров находит широкое применение при создании металл-органических нанокompозитных материалов, используемых в различных высокотехнологичных областях катализа, биомедицины, фотоники и пр.

Среди различных типов сверхразветвленных полимеров особый интерес представляет класс элементоорганических сверхразветвленных полиорганосилоксановых структур, в которых все центры ветвления образованы атомами кремния. Благодаря уникальным свойствам, обусловленным специфической химической природой силоксанового скелета в сочетании со сверхразветвлённой морфологией, такого рода полимерам присущ ряд уникальных физико-химических свойств, делающих их востребованными и эффективными в создании инновационных композитных материалов и покрытий специальных назначений.

Ранее в ряде работ нами было показано, что использование впервые синтезированных нашим научным коллективом функциональных сверхразветвленных координационно-способных полиорганосилоксановых структур, выступающих одновременно в роли стабилизирующих полимерных матриц и реактивных модификаторов, позволяет получать стабильные узкодисперсные наночастицы ряда переходных металлов контролируемых размеров и использовать полученные таким образом (методами фото-химического восстановления либо МПС) реакционно-способные металл-полимерные нанокompозиты для химической модификации поверхностей различных материалов и формирования прочных ковалентно-связанных нанокompозитных покрытий и материалов с практическим интересом, обусловленным в том числе их антибактерицидными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 25-23-01001).

Исследования молекулярно-массового распределения и регистрация ИК-спектров были проведены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FFSM-2024-0001) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Центр исследования полимеров» при ИСПМ РАН.

Разработка метода блокирования полинатрийокси(метил)силоксана

А.А. Нестеркина^{1*}, М.А. Обрезкова¹, А.М. Музафаров^{1,2}

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН

²Институт элементоорганических соединений РАН

*e-mail: a.nesterkina@ispm.ru

Ранее в ИСПМ РАН был разработан метод синтеза уникальной высокофункциональной полимерной матрицы – полинатрийокси(метил)силоксана, на основе которой был синтезирован и исследован ряд гребнеобразных полиметилсилсесквиоксанов¹. Однако, выбранный метод блокирования, как показала практика, не в полной мере способствовал отображению реальной действительности в отношении химического строения заблокированного продукта.

Поскольку полинатрийокси(метил)силоксан содержит большое количество функциональных групп и представляет собой порошок практически нерастворимый в органических растворителях, его характеристика была возможна только после проведения реакции блокирования функциональных групп, которые могут быть представлены как натрийокси так и гидроксигруппами. В связи с чем должен быть выбран такой вариант блокирования, который бы учитывал присутствие обоих типов функциональных групп. Данный подход является необходимым этапом для создания универсальной полифункциональной матрицы, что открывает возможности для последующего конструирования полимерных материалов с заданными свойствами.

Полинатрийокси(метил)силоксаны получали гидролитической поликонденсацией моонатрийокси(метил)(диэтокси)силана в мягких условиях (комнатная температура, спиртовая среда) (Рис. 1).

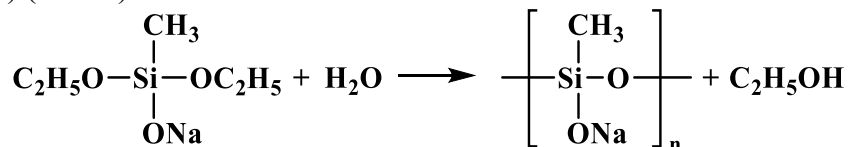


Рис. 1. Схема реакции ГПК натрийокси(метил)диэтоксисилана

В данной работе мы провели три способа блокирования, которые отличались по порядку введения реагирующих веществ². Для оценки химической структуры функциональных полиметилсилоксанов в качестве блокирующего агента был выбран винилдиметилхлорсилан (ВДМХС) с органическими заместителями, отличными от метильных.

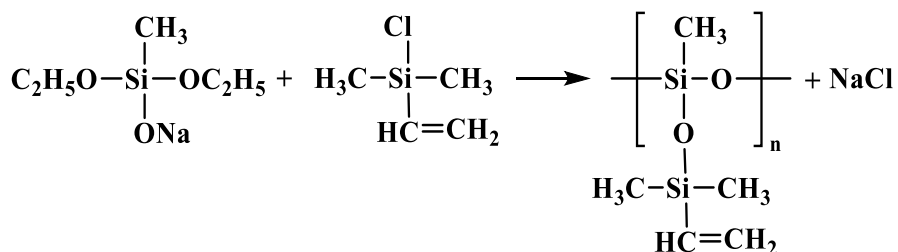


Рис. 1. Схема реакции блокирования полинатрийокси(метил)силоксана ВДМХС

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FFSM-2024-0001.

¹ Obrezkova M.A., Kalinina A.A., Pavlichenko I.V., Vasilenko N.G., Mironova M.V., Semakov A.V., Kulichikhin V.G., Buzin M.I., Muzafarov A.M. *Silicon*. 2015, 7(2), 177-189.

² Obrezkova M.A., Nesterkina A.A., Muzafarov A.M. *Polymers*. 2025, 17(15), 2023

Синтетический потенциал полинатрийокси(метил)силоксана

М.А. Обрезкова^{1*}, А.А. Нестеркина¹, А.М. Музафаров^{1,2}

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН

²Институт элементоорганических соединений РАН

*e-mail: obrezkova@ispm.ru

Большие возможности в плане контроля полимерной структуры представляет собой синтез кремнийорганических полимеров на основе высокофункциональной полимерной матрицы. В свою очередь, получение качественной линейной силоксановой высокофункциональной полимерной матрицы представляет собой отдельную синтетическую задачу.

Мононатрийокси(орган)(алкокси)силаны, чей синтез стал возможен благодаря разработке экспериментальных подходов Е. А. Реброва¹, - высокореакционноспособные кремнийорганические мономеры, синтетический потенциал которых достаточно широк². Специфичность мононатрийокси(орган)(алкокси)силанов заключается в том, что эти соединения содержат у атома кремния различные функциональные группы, отличающиеся по своей химической природе: ионную группу –ONa и ковалентную группу –OR, что позволяет использовать их последовательно на различных этапах синтеза новых соединений. Ранее было показано, что успешная реализация химических превращений мононатрийокси(орган)(алкокси)силанов^{3, 4}, с участием только алкоксильных групп может привести к образованию полиорганосилоксанов - полинатрийокси(орган)силоксанов, содержащих в своем составе натрийокси группы у каждого атома кремния. Дальнейшие исследования продемонстрировали, что полинатрийокси(орган)силоксаны стоит рассматривать в качестве перспективных высокофункциональных полимерных матриц⁵.

В настоящей работе будет рассмотрен синтетический потенциал полинатрийокси(метил)силоксанов в качестве высокофункциональной полимерной платформы для синтеза силоксановых полимеров различного строения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FFSM-2024-0001.

¹ Rebrov E.A., Muzafarov A.M. *Heteroatom Chem.* 2006, 17, 514–541.

² A. M. Muzafarov, E. A. Rebrov. From the discovery of sodiumoxyorganoalkoxysilanes to the organosilicon dendrimers and back. // *J. Polymer Science. Part A. Polym. Chem.* 2008. V.46. №.15. P.4935-4948.

³ Obrezkova M.A., Vasilenko N.G., Myakushev V.D., Muzafarov A.M. *Polym. Sci. Ser. B.* 2009, 51, 457–464.

⁴ Обрезкова М.А., Нестеркина А.А., Василенко Н.Г. *Известия Академии наук. Сер. хим.* 2025, 74, 876-880.

⁵ Obrezkova M.A., Kalinina A.A., Pavlichenko I.V., Vasilenko N.G., Mironova M.V., Semakov A.V., Kulichikhin V.G., Buzin M.I., Muzafarov A.M. *Silicon.* 2015, 7, 177–189.

Синтез и применение полидиметилсилоксанов с мочевиными фрагментами в аддитивных технологиях

Оленич Е.А.¹, Городов В.В.¹, Костров С.А.^{1,2}, Крупнин А.Е.³, Миленин С.А.^{1,4},
Музафаров А.М.^{1,2}, Джун Дцзоу^{5,6}, Крамаренко Е.Ю.⁷

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН

²Институт элементоорганических соединений РАН

³Национальный Исследовательский Центр "Курчатовский Институт"

⁴Тулский государственный педагогический университет

⁵State Key Laboratory of Fluid Power and Mechatronic Systems, China.

⁶School of Mechanical Engineering, Zhejiang University, China.

⁷Московский государственный университет

Ekaterina.olenich@ispm.ru

В настоящее время аддитивные технологии демонстрируют бурный прогресс, превратившись в важнейший инструмент современной инженерии и материаловедения. Одной из ключевых задач в этой области является создание новых термопластичных материалов, обладающих сочетанием мягкости, эластичности и устойчивых механических характеристик. В контексте 3D-печати мягкими термопластичными материалами особый интерес представляют модифицированные полиорганосилоксаны (ПДМС)¹⁻².

В данной работе, были синтезированы сополимеры полидиметилсилоксана с мочевиными фрагментами и разработан на их основе магнитоактивный филамент для 3D-печати. Полученные композитные структуры демонстрируют выраженный отклик на магнитное поле и обладают высоким потенциалом для применения в мягкой робототехнике³.

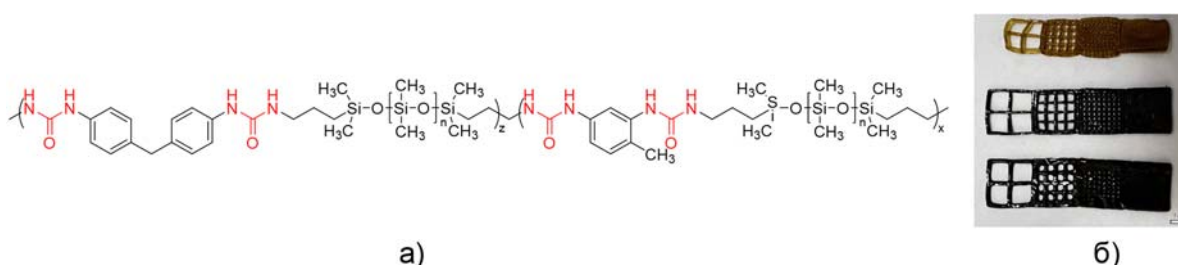


Рисунок 1 – а) Структура полученного сополимера б) Напечатанные образцы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FFSM-2024-0001).

¹ N. Shahrubudin, L.T. Chuan, R. Ramlan, *Advanced Materials*, **2021**, 33, 2003387.

² M. Cianchetti, C. Laschi, A. Menciassi, P. Dario, *Nature Reviews Materials*, **2018**, 3, 143-153.

³ E. A. Olenich, V. V. Gorodov, N. V. Demchenko, U.S. Andropova, K.K. Bakanov, A.E. Krupnin, I.O. Kuchkina, S.A. Kostrov, S.A. Milenin, S.N. Chvalun, J.Zou, E.Yu. Kramarenko *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)*, **2025**, 43, 1–10.

Полисилоксановые мембраны из продуктов термолиза полиэтилена: синтез и газоразделительные свойства

Т. Н. Рохманка¹, Е. А. Грушевенко¹, В. Р. Атласов¹, Г. С. Голубев¹

¹Институт нефтехимического синтеза РАН

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

Современное мембранное материаловедение направлено на разработку полимеров с улучшенными транспортными характеристиками. Несмотря на эффективность получаемых материалов, изготовление мембран на их основе может быть затруднено высокой стоимостью. Вовлечение продуктов переработки полиолефинов в получение мембранных материалов позволяет одновременно решить проблему утилизации пластиков и снизить себестоимость продукции. Процесс термолиза полиолефинов позволяет получать концентрат олефинов, который может быть применен к синтезу полисилоксановых мембран, успешно применяемых для кондиционирования природного и попутного нефтяного газа. В данной работе впервые изучено введение трех фракций олефинового концентрата: отгон н.к.-315 °С (C5-C18), отгон 62-126 °С (C6-C8) и отгон 146-196 °С (C9-C11) в боковую цепь полиметилгидросилоксана по реакции гидросилилирования. Сшивку полисилоксанов проводили винилтерминированным полидиметилсилоксаном (ПДМС). Полноту протекания реакций замещения и сшивки оценивали по данным ИК и ¹H ЯМР спектроскопии. По данным калориметрического анализа обнаружено повышение температуры стеклования полимеров с увеличением длины α-олефинов во вводимой фракции. Увеличение длины бокового заместителя с фракции C6-C8 до фракции C9-C11 приводит к снижению свободного объема, что затрудняет подвижность полимерной цепи. Расширение молекулярно-массового распределения вводимого олефинового концентрата (C5-C18) незначительно повышает Tg (на 3.3 °С), что может говорить о преобладании олефинов средней фракции в исследуемом отгоне. Кроме того, для исследованных образцов наблюдается фазовый переход первого рода (плавление/кристаллизация) при температурах Tm = -51- -44 °С, Tc = -73 - -49 °С. Ввиду близких значений температур плавления/кристаллизации данный фазовый переход может быть связан как с формированием кристаллитов ПДМС, так и кристаллитов боковых алкильных групп.

Сравнение газотранспортных характеристик полисилоксанов, замещенных различными фракциями олефинового концентрата проводили путем анализа коэффициентов проницаемости индивидуальных газов (N₂, CH₄, C₂H₆, C₄H₁₀), а также селективности проницаемости. Показано, что коэффициенты проницаемости проходит через максимум в ряду полисилоксанов, замещенных фракциями от C6-C8 до C5-C18. Данный факт может быть связан с многокомпонентным составом непредельных соединений во фракциях термолизата (линейные/разветвленные олефины, диены, а также ароматические соединения во фракциях C9-C11 и C5-C18). Такой сложный состав может приводить к более рыхлой разупорядоченной структуре полимеров. Для выделения н-бутана из смеси с метаном и азотом наибольший интерес представляет полисилоксан, замещенный фракцией C9-C11, так как для него характерны как высокие значения коэффициента проницаемости по н-бутану (20990 Баррер), так и наибольшие в исследованном ряду селективности разделения (22.1 по паре C₄H₁₀/CH₄). Применение широкой фракции C5-C18 напротив не целесообразно, поскольку идеальные селективности образца, замещенного фракцией C5-C18 низки, а коэффициент проницаемости по н-бутану (10 340 Баррер) вдвое ниже, чем у образца из C9-C11.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 25-79-10222).

Влияние строения алкоксисилановых заместителей на газотранспортные свойства полинорборненов

Ф.А. Андреянов^{1,*}, А.О. Лукин¹, В.Д. Васин¹, Д.А. Алентьев¹, М.В. Бермешев^{1,2}

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

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

Полинорборнены с кремнийорганическими заместителями представляют интерес как материалы для газоразделительных мембран благодаря сочетанию высокой газопроницаемости с термической и химической стабильностью [1]. Особый эффект даёт введение в боковые заместители Si-O-C-фрагментов: такие полимеры демонстрируют высокие селективности разделения углеводородов, а также пар газов CO₂/N₂ и CO₂/CH₄ [2]. Кроме того, норборнены способны вовлекаться в полимеризацию по нескольким направлениям, образуя из одного мономера изомерные полимеры с принципиально разной основной цепью, что позволяет отдельно оценить вклады бокового заместителя и строения основной цепи в свойства материала. Систематическому изучению таких взаимосвязей, однако, препятствует низкая доступность соответствующих мономеров, синтез которых обычно требует применения металлоорганических реагентов.

С целью получения широкого круга доступных Si-O-C-замещённых норборненов были разработаны два простых одностадийных подхода на основе промышленно доступного 5-норборнен-2-илметанола: дегидрирующее силилирование спирта моногидросиланами и переэтерификация тетра(алкокси)силанов со спиртом. Обе реакции протекают под действием кислот Льюиса (Схема 1). Показано, что выбор метода и катализатора определяется строением исходного силана. Полученные мономеры, различающиеся длиной алкильных и алкокси-групп, наличием фенильных и силоксановых фрагментов при атоме кремния, вовлечены в метатезисную и аддитивную полимеризацию с образованием высокомолекулярных плёнообразующих полимеров. Установлено, что влияние бокового заместителя на проницаемость определяется природой основной цепи, различной для изомерных метатезисных и аддитивных полинорборненов. В докладе будут рассмотрены физико-химические и газотранспортные свойства полученных полимеров и обсуждены соответствующие взаимосвязи «структура – свойства».

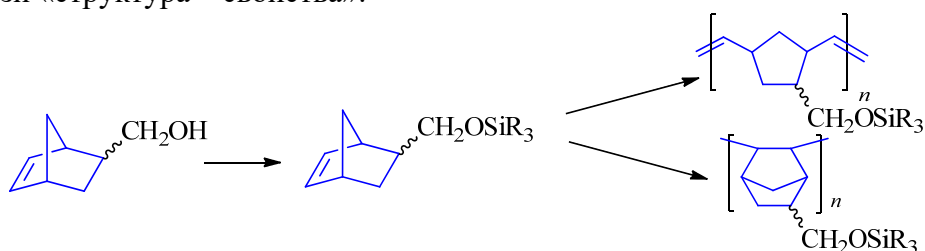


Схема 1. Синтез кремнийзамещённых норборненов на основе 5-норборнен-2-илметанола и их полимеризация

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания ИНХС РАН.

- [1] *Bermeshev M.V., Chapala P.P.* Addition polymerization of functionalized norbornenes as a powerful tool for assembling molecular moieties of new polymers with versatile properties // *Progress in Polymer Science*. 2018. V. 84. P. 1–46. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.003>
- [2] *Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Topchiy M.A., Asachenko A.F., et al.* Janus tricyclononene polymers bearing tri(n -alkoxy)silyl side groups for membrane gas separation // *Journal of Materials Chemistry A*. 2018. V. 6. N. 40. P. 19393–408. <https://doi.org/10.1039/C8TA06034G>

Синтез новых аминокфункциональных силоксанов и их применение в качестве поверхностно-активных веществ

А.Ю. Казанцева^{1,2*}, Е.С. Транкина¹, А.М. Музафаров^{1,3}

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

²Московский физико-технический институт

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

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

Аминокфункциональные полиорганосилоксаны, содержащие первичные аминогруппы, привлекают большой научный и практический интерес, обусловленный потребностями в новых силоксановых блок-сополимерах и поверхностно-активных соединениях, отвечающих современным экологическим требованиям. Разработка общей стратегии синтеза 4-аминометилфенэтил-замещенных олигосилоксанов и функциональных полисилоксанов на их основе актуальна по нескольким причинам. Первая связана с высокой стоимостью функциональных олигосилоксанов, используемых в качестве строительных блоков для синтеза чередующихся сополимеров [1]. Во-вторых, аминокфункциональные силоксаны полностью соответствуют современным экологическим требованиям, т.к. нерастворимы в воде, биосовместимы и обеспечивают, в низких концентрациях, изменения поверхностного натяжения в различных дисперсных системах до заданных параметров.

Разработан перспективный и универсальный метод получения силоксанов различной структуры (линейной, разветвленной, лестничной, циклической и др.), содержащих 4-аминометилфенэтильные заместители методом аминирования жидким аммиаком 4-хлорметилфенэтильных производных (Рис.1), полученных гидросилилированием коммерчески доступного 4-хлорметилстирола гидридсодержащими силоксанами соответствующего строения. Представленный метод введения аминогруппы значительно проще методов, приведенных в предыдущих исследованиях [2], т.к. позволяет исключить ряд стадий. Для синтезированных веществ были исследованы такие характеристики как поверхностное натяжение методом вращающейся капли и оценена способность к образованию стабильных эмульсий масло в воде и вода в масле. Размер дисперсной фазы приготовленных эмульсий оценен методами ДРС и оптической микроскопии. Результаты проведенного исследования позволяют утверждать, что на основе новых аминокфункциональных силоксанов могут быть созданы ПАВы с широким спектром практических применений.

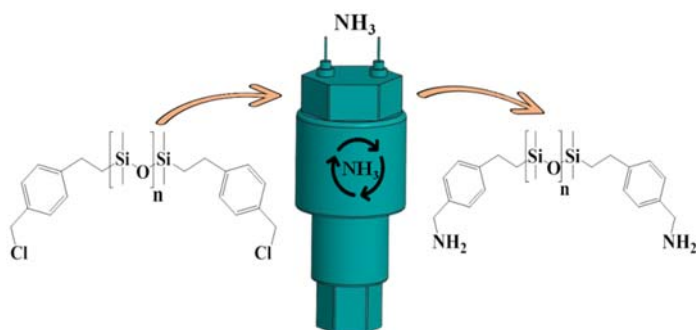


Рис. 1. Схема реакции аминирования жидким аммиаком под давлением

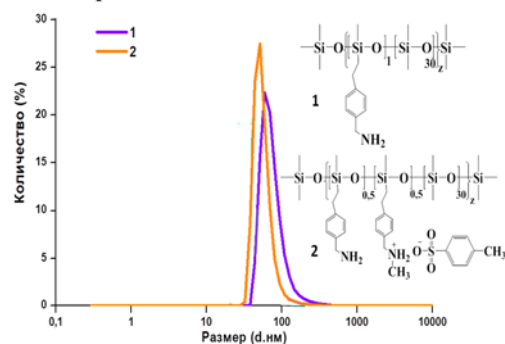


Рис. 2. Данные ДРС анализа для полученных эмульсий

¹Auner N., Weis J. Eds. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2003.

²Drozdzov F. V. [et al.] *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, **135**(6), 46848-46854.

Амфифильные дендримеры – управляемый переход от ионогенных ПАВ к наночастицам Пикеринга в одной молекулярной системе

Е.Ю. Катаржнова^{1*}, К.М. Борисов¹, А.М. Музаафаров¹

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

*e-mail: elena.katarzhnova@ispm.ru

Гибридные карбосиланциклосилоксановые дендримеры проявляют амфифильность за счет полярной циклосилоксановой оболочки и гидрофобного карбосиланового ядра, что позволяет рассматривать их как новый тип поверхностно-активных систем с регулируемой молекулярной структурой¹. Дендримеры низших генераций проявляют свойства поверхностно активных веществ, благодаря высокой подвижности концевых групп. При переходе к высоким генерациям подвижность ветвей снижается, что приближает их структуру к макромолекулярным частицам и позволяет рассматривать их как твердофазные стабилизаторы эмульсий Пикеринга.

В работе рассмотрены результаты исследования зависимости межфазной энергии на границе раздела фаз жидкость-жидкость от pH среды, структуры внешнего слоя и номера генерации дендримеров.

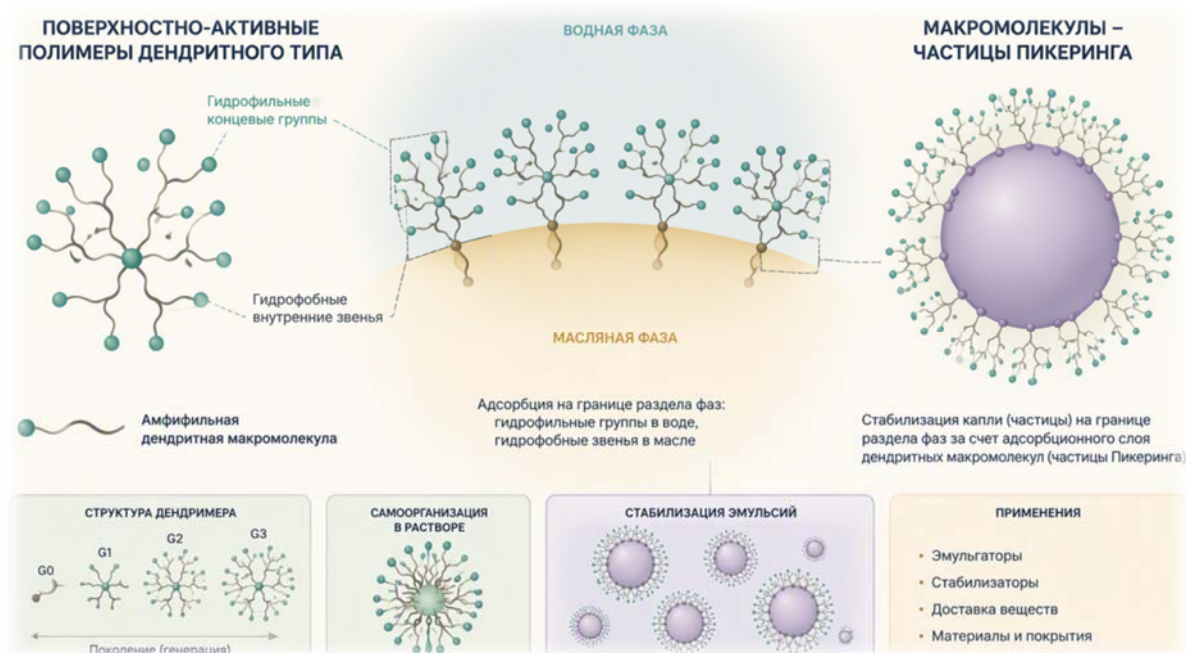


Рис. 1. Изменение свойств амфифильных дендримеров

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-30030-П).

Синтез и физико-химические свойства полимеров на основе норборнена, содержащего дигидроантраценовый фрагмент и триметилсилильную группу

М.В. Бермешев^{1,2}, М.А. Зоткин^{1*}, Д.А. Алентьев¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

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

Полинорборнены – класс полимеров, обладающий множеством преимуществ для разработки новых материалов, в т.ч. микропористых материалов для хранения и разделения газов. Это обусловлено широкими возможностями дизайна полимеров с различной структурой как основных, так и боковых цепей. Ранее нами было показано, что полинорборнены, содержащие в боковой цепи карбоциклические заместители, являются микропористыми материалами и обладают большой удельной поверхностью и высокой газопроницаемостью. При этом наиболее высокие значения данных параметров ($S_{\text{ВЕТ}}$ до 740 м²/г, $P(\text{CO}_2)$ до 1200 Баррер) наблюдались в случае полинорборненов, содержащих в боковой цепи жесткие и объемные олигоциклические структуры 9,10-дигидроантрацена. Также известно, что введение триметилсилильных групп в боковые цепи полимеров является мощным инструментом повышения их микропористости. Применив оба подхода сразу (включение дигидроантраценового фрагмента и триметилсилильной группы), можно ожидать их синергетического эффекта в целях увеличения микропористости.

В предыдущей работе [1] с помощью реакции Дильса-Альдера был получен мономер на основе бромантрацена, изучена его полимеризация и исследованы свойства этих полимеров. В настоящей работе из бромантраценнорборнена синтезирован новый мономер норборненового ряда, содержащий триметилсилильную группу в дигидроантраценовом фрагменте (Схема 1). Исследована его метатезисная и аддитивная полимеризация, изучены физико-химические свойства полученных полинорборненов. Далее планируется изучить сорбционные и газотранспортные свойства полученных полимеров и выявить закономерности, которые помогут выработать стратегию по направленному созданию новых полимеров с высокими газотранспортными и сорбционными характеристиками.

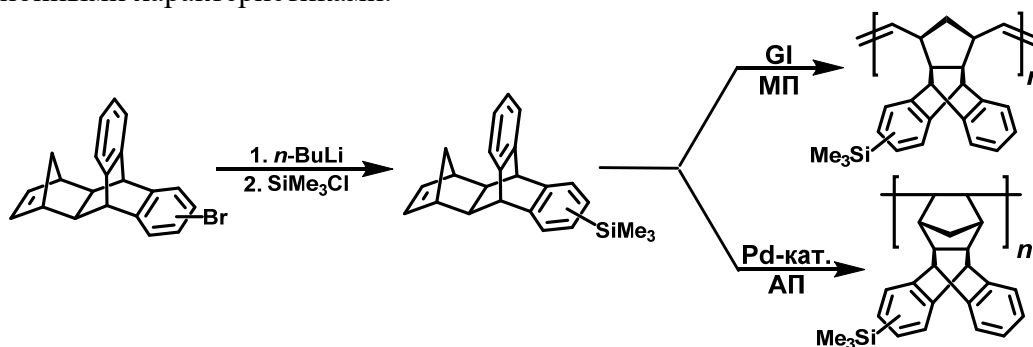


Схема 1.

Работа выполнена при поддержке Госзадания ИНХС РАН.

¹Zotkin M.A., Alentiev D.A., Gavrilova N.N., Borisov I.L., Bermeshev M.V. Synthesis and Investigation of Properties of Polynorbornenes with Bromoanthracene Substituent. Polymer Science (B), 67, № 9.

Влияние структуры химически сшитого полидецилметилсилоксана на мембранное разделение ЛОС/азот

П. О. Токарев¹, Е. А. Грушевенко¹, В. К. Грудковская¹, С.Е. Соколов¹, М. Г. Шалыгин¹

¹Институт нефтехимического синтеза РАН

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

Выделение паров летучих органических соединений (ЛОС) из газовых смесей — актуальная промышленная задача. Мембранное разделение позволяет извлекать пары ЛОС из газового потока и получать очищенный газ. Для этого используют полисилоксановые мембраны, обладающие высокой проницаемостью и стабильностью свойств. Вместе с тем многие полимерные материалы в среде ЛОС теряют селективность вследствие набухания. Полиалкилметилсилоксаны с модифицированной боковой цепью лучше сохраняют селективность при разделении смесей ЛОС по сравнению с промышленным полидиметилсилоксаном. В частности, снижение селективности полидецилметилсилоксана (С10) составляет 29,6%, что является наименьшим, но всё же заметным значением. Поэтому изучена взаимосвязь структуры химически сшитых С10 с их газотранспортными свойствами при разделении смесей ЛОС/азот.

Химически сшитые образцы С10 синтезировали одностадийным методом, разработанным в ИНХС РАН и основанным на реакции гидросилилирования. Для сшивки использовали винил-терминированный ПДМС с молекулярной массой 25 000 г/моль и диены: 1,7-октадиен, 1,9-декадиен и 1,11-додекадиен. Полученные серии обозначали как С10-ПДМС25-ОД, С10-ПДМС25-ДД и С10-ПДМС25-ДдД соответственно. Полимерные плёнки формировали при соотношении 1-децена и сшивающего агента от 9:1 до 1:9. Газотранспортные свойства исследовали на бинарных смесях ЛОС/азот. Синтезированные структуры исследовали методом механических испытаний на разрывной машине и спектроскопической эллипсометрии. Кажущуюся плотность сшивки определяли в парах толуола. Для оценки эффективности материалов был введён параметр индекса пароразделения полимера (VSI_p):

$$VSI_p = P \times (\alpha - 1)$$

Показано, что снижение кажущейся плотности сшивки приводит к увеличению значения VSI_p. Для системы с толуолом VSI_p возрастает с 24·10⁶ Баррер для С10-ОД-9 до 62·10⁶ Баррер для С10-ОД-5 при уменьшении плотности сшивки с 2,05×10⁻⁴ до 0,99×10⁻⁴ моль/г соответственно. По совокупности характеристик выделены структуры, сочетающие высокое значение VSI_p с минимальным снижением селективности. Для толуола такими образцами являются С10-ОД-5 (VSI_p = 62 Баррер·10⁶, Δα_{смеси} = 4%) и С10-ДД-9 (VSI_p = 59 Баррер·10⁶, Δα_{смеси} = -3%). Полученные результаты согласуются с данными о механических свойствах полимеров. Для образцов С10-ОД и С10-ДдД прочность проходит через максимум при уменьшении доли диенового сшивающего агента, тогда как С10-ДД-9 характеризуется прочностью 1,04 МПа, модулем Юнга 25,1 МПа и относительным удлинением 42,7%. Различия связаны с особенностями пространственной организации сетки: при сшивке 1,7-октадиеном и 1,11-додекадиеном формируются структурные дефекты, отсутствующие при использовании 1,9-декадиена.

При содержании сшивающего агента 90% у всех полимеров, кроме С10-ДД, наблюдается выраженное набухание. Наиболее перспективны структуры с равным содержанием сшивающего агента и бокового заместителя. При содержании сшивающего агента 10% достигаются низкие значения изменения селективности и высокий VSI_p при разделении смесей изеооктан/азот и н-октан/азот.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 23-79-10265-П).

Синтез и свойства нековалентно связанного комплекса 1-герматранола с $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Лёзов Д.В.^{1*}, Кочина Т.А.¹, Золотарев А.А.², Пискунов А.В.³, Нижников А.А.^{2,4}

¹Филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ – ИХС, Лаборатория кремнийорганических соединений и материалов

²Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт наук о Земле и Биологический факультет

³Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

⁴Всероссийский научно-исследовательский институт сельскохозяйственной микробиологии, Лаборатория протеомики надорганизменных систем

*e-mail: lyo-denis@yandex.ru

Наиболее привлекательными среди органических соединений германия являются внутрикомплексные соединения с гиперкоординацией атома германия – герматраны. Они могут проявлять антиоксидантные, противовирусные, противовоспалительные, противоопухолевые и иммуностимулирующие свойства, в связи с чем их можно использовать для ингибирования роста раковых клеток¹. 1-герматранол является наиболее изученным представителем среди таких соединений. В данном соединении реализуются два важных фактора: 1) формируется дополнительная координационная связь N-Ge, делая атом германия гиперкоординированным, что в дальнейшем проявляется специфичностью биологической активности; 2) за счет наличия атомов кислорода и азота, соединение может являться бидентантным лигандом в реакциях комплексообразования.

Цель настоящей работы заключалась в получении нового потенциально биологически активного комплекса 1-герматранола с $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, его идентификация и исследование новых форм фармакологического действия. Ниже представлена схема синтеза и кристаллическая структура полученного комплекса (рисунок).

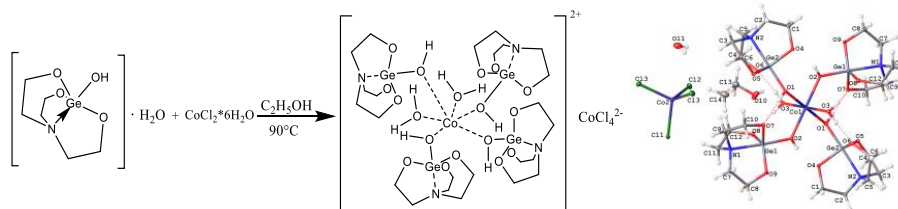


Рис. Схема синтеза и кристаллическая структура комплекса

Исследование комплекса 1-герматранола с $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с помощью РСА показало, что в структуре содержится 4 молекулы 1-герматранола, которые выступают в качестве лигандов, координирующих атом кобальта и образующих каркасную структуру. На основе результатов квантово-химических расчётов показано, что участие герматранола в сочетании с катионом кобальта $[\text{Co}(\text{germ})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ приводит к значительному упрочнению внутримолекулярной связи N-Ge. Исследование *in vitro* влияния комплекса 1-герматранола с $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на патогенные виды бактерий и грибов выявило видоспецифичное ингибирующее действие на их рост.

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ гос. рег. 1023032900385-8-1.4.3 и 1024030700034-2-1.4.3) филиала НИЦ «Курчатовский институт»-ПИЯФ-ИХС. Структурные исследования выполнены с использованием оборудования ресурсных центров СПбГТИ (ТУ) и СПбГУ. Теоретические исследования проводились в рамках государственного задания ИМХ РАН.

¹ Menchikov L.G., Popov A.V. *Biomedicines*. 2023, **11**(6), 1535–1542.

Стендовые доклады

ПОЛУЧЕНИЕ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОКСИДОВ С КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ РАДИКАЛАМИ

Андреев АД, Иванов АГ, Климова НВ, Шестакова АК, Стороженко ПА,

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений, Москва
e-mail: zawarudo11@yandex.ru

Кремнийорганические соединения фосфора сочетают гидрофобный силильный фрагмент и полярную фосфорильную группу, что определяет интерес к ним как к экстрагентам и комплексообразующим лигандам. Целью работы являлся синтез фосфиноксидов с кремнийсодержащими радикалами у атома фосфора. Были использованы силаны с устойчивыми к гидролизу заместителями у атома кремния — бутилдиметил(хлорметил)силан и фенилдиметил(хлорметил)силан, которые вводили во взаимодействие с хлорокисью фосфора (рис. 1).

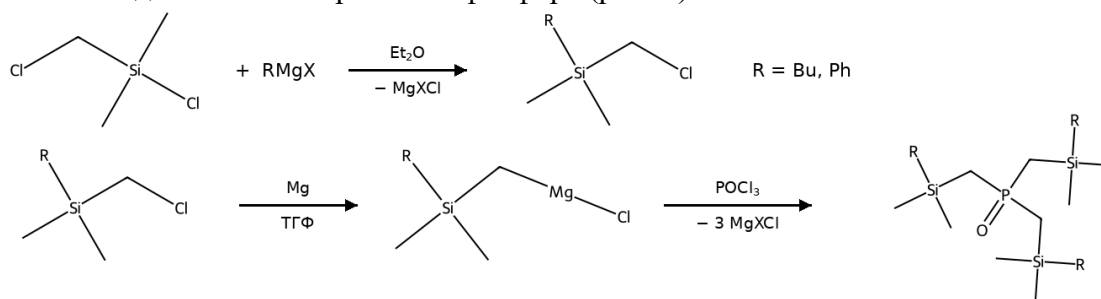


Рис. 1. Схема получения фосфиноксидов с кремнийсодержащими радикалами

Показано, что состав образующихся продуктов существенно зависит от условий обработки реакционной массы: спектры ЯМР ³¹P продуктов кислотного и нейтрального гидролиза различаются набором и соотношением сигналов. Для фенильного производного сопоставлены спектры реакционной смеси непосредственно после синтеза и после вакуумной перегонки, что позволило оценить устойчивость целевого продукта в условиях выделения.

Адсорбционная активность функциональных гибридных ПМССО-гидрогелей в отношении модельных токсинов и метаболитов

А.А. Атем-Курбатова^{1*}, И.Б. Мешков¹, А.А. Музафаров¹

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: atem.biochem@gmail.com

Полиметилсилсесквиоксанные (ПМССО) гидрогели представляют собой перспективный класс кремнийорганических материалов благодаря развитой пористой структуре, высокой биосовместимости и широким возможностям химической модификации. Введение функциональных групп позволяет целенаправленно изменять свойства поверхности материала и регулировать его взаимодействие с различными классами соединений, что открывает перспективы создания сорбентов с управляемой селективностью.

В настоящей работе исследована адсорбционная активность функциональных гибридных ПМССО-гидрогелей, содержащих amino- и меркапто-группы, в отношении модельных токсинов и биологически значимого метаболита.

Образцы amino- и меркапто-гидрогелей получали совместным щелочным гидролизом метилтриэтоксисилана с 3-аминопропилтриэтоксисилоном или 3-меркаптопропилтриметоксисилоном соответственно с последующей гетерофункциональной конденсацией^{1,2}. В зависимости от степени функционализации удельная площадь поверхности синтезированных образцов составила 260-491 м²/г.

Для оценки сорбционных свойств использовали три модельных соединения, различающихся по строению и физико-химическим характеристикам: конго красный в роли модели относительно крупных органических молекул, метиловый оранжевый как модель анионных среднемолекулярных токсинов и мочевую кислоту как физиологически значимый метаболит пуринового обмена. Адсорбционную активность определяли спектрофотометрически.

Было показано, что функционализация ПМССО-гидрогелей существенно влияет на их адсорбционные свойства. Наиболее выраженный эффект наблюдается для aminoфункционализированных образцов при сорбции конго красного, тогда как различия между образцами при сорбции метилового оранжевого менее значительны.

Полученные результаты демонстрируют возможность направленного регулирования сорбционных свойств ПМССО-гидрогелей посредством химической функционализации и подтверждают перспективность данного подхода для создания новых функциональных кремнийорганических сорбционных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госзадание FFSM-2024-0001).

¹ Meshkov I.B.; Mazhorova N.G.; Bakirov A.V.; Vasil'ev S.G.; Kalinina A.A.; Bystrova A.V.; Muzafarov A.M. *Polymers* 2025, **17**(3), 279.

² Orlova, P.; Meshkov, I.; Sharikov, S.; Frolov, V.; Skuredina, A.; Markov, P.; Bobyleva, Z.; Lakienko, G.; Latipov, E.; Kolmogorov, I.; et al. *Gels* 2025, **11**(2), 118.

Зависимость свойств и структуры сополимера неорганического полисилазана от состава мономерной смеси

А.В. Барышева, С.С. Суворов, Е.М. Титова, А.В. Воротынцев

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, НИИ Химии

*e-mail: a.barysheva@yandex.ru

Неорганический полисилазан (пергидрополисилазан, ПГПС) принадлежит к классу неорганических кремниевых полимеров и состоит из повторяющихся групп $[-SiH_2NH]$. Раствор пергидрополисилазана является прекурсором для получения керамических пленок на основе SiO_2 , SiO_xN_y и SiN_x , применяемых в микроэлектронике для формирования диэлектрических и пассивационных слоев, в фотовольтаике и органической электронике – для инкапсуляции и защиты солнечных элементов, OLED, светодиодов, транзисторов и фотодетекторов от влаги и кислорода, а также в качестве газобарьерных, антикоррозионных, износостойких, химически стойких и оптически прозрачных защитных покрытий. Покрытия из полисилазана можно наносить методом центрифугирования, распыления, погружения, и далее получать покрытия различного химического состава в зависимости от условий обработки.

В микроэлектронике наиболее развиваемое направление – spin-on-dielectrics (SOD) – диэлектрики, наносимые методом центрифугирования. Ключевыми требованиями к материалам SOD является низкая вязкость, влияющая на способность заполнения сложной топологии микросхемы, высокий выход керамики, отсутствие усадки, степень конверсии в диоксид кремния, высокая плотность, термическая стабильность, адгезия к подложке, прочность и сопротивление пробою полученного материала.

Вязкость, молекулярную массу полимера, термическую стабильность, выход керамики и степень усадки можно контролировать, меняя стехиометрический состав полимерной смеси.

В работе синтезирована серия пергидрополисилазанов с различной молекулярной массой и степенью разветвления путем задания молярного соотношения различных хлорсиланов в смеси реагентов. Полученные образцы были охарактеризованы с помощью гель-проникающей хроматографии, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) и спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Потерю массы в процессе преобразования в керамику изучали с помощью термогравиметрического анализа. Результаты ГПХ показывают, что полисилазаны с добавлением трихлорсилана имеют более широкое молекулярно-массовое распределение, что может быть связано с разветвлением полимерных цепей благодаря $HSiCl_3$. Выход керамики увеличивается с ростом степени разветвления полисилазана.

Увеличение доли трихлорсилана в реакционной смеси приводит к повышению средней функциональности смеси мономеров, что способствует переходу структуры полимера от преимущественно линейной к разветвленной и далее к сетчатой структуре. Это приводит к повышению молекулярной массы и уширению молекулярно-массового распределения образцов, а также повышает выход керамики за счет сокращения образования летучих олигомерных продуктов при пиролизе.

Монохлорсилан может использоваться в качестве агента обрыва цепи, дихлорсилан конденсируется преимущественно в линейные и циклические полисилазаны, тогда как трихлорсилан и тетрахлорсилан способствуют формированию разветвленных и сшитых полимерных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSWR-2025-0005

Крупнозернистое моделирование амфифильных карбосилановых дендримеров в широком диапазоне генераций

*Ф.В. Баскаль^{1*}, А.О. Курбатов¹, К.А. Литвин¹, Н.К. Балабаев^{1,2},
Е.Ю. Крамаренко¹*

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет

² Институт математических проблем биологии РАН – филиал ИПМ им. М.В. Келдыша РАН

*e-mail: baskal.fv23@physics.ru

В зависимости от строения и химического состава амфифильные дендримеры могут образовывать различные структуры, которые могут быть полезны в практических применениях. Использование крупнозернистых моделей таких как диссипативная динамика частиц (ДДЧ) позволяет увеличить временной и пространственный размер моделируемой системы. В данной работе с помощью метода ДДЧ произведено моделирование одиночных дендримеров 2-4 генераций в широком диапазоне параметров взаимодействия, рассчитаны радиальное распределение точек ветвления в воде и профиль плотности на границе раздела фаз вода-толуол. Произведено сравнение с результатами, полученными методом атомистической молекулярной динамики (МД). На основе сравнения был выбран универсальный для всех генераций набор параметров взаимодействия для огрубленного моделирования. С данными параметрами были промоделированы дендримеры 5-8 генерации, рассчитаны характеристики, аналогичные 2-4 генерации.

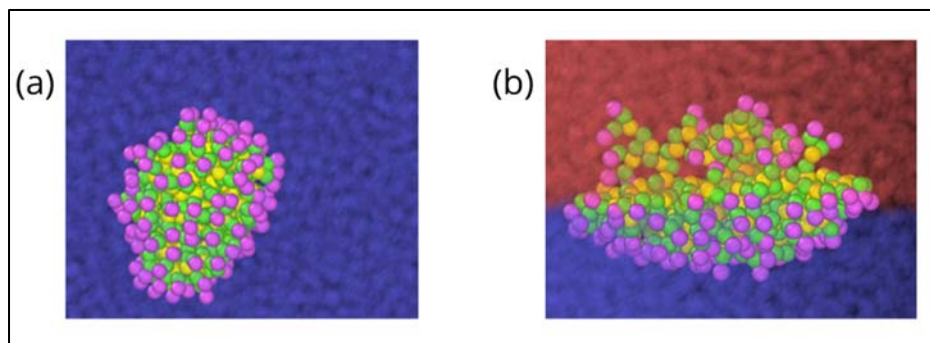


Рис.1 Конформация дендримера пятой генерации (а) в воде и (б) на границе вода-толуол. Синим цветом показаны частицы воды, красным - толуола, зеленым – точки ветвления дендримера, желтым – спейсеры дендримера, розовым – концевые группы

Показано, что с ростом генерации часть концевых групп дендримера экспонируется в толуол, при этом дендример остается локализованным на границе.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 24-13-00158 с использованием оборудования Центра коллективного пользования МГУ имени М.В. Ломоносова.

Силоксан- и фенилзамещённые аддитивные полинорборнены: два сценария упаковки боковых цепей.

Д.В. Васин¹, Ф.А. Андреянов^{1*}, А.О. Лунин¹, Д.А. Алентьев¹, М.В. Бермешев^{1,2}

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

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

Аддитивные полинорборнены обладают насыщенной жёсткой основной цепью и высокой химической и термической стабильностью. У таких полимеров транспорт газов через мембрану определяется главным образом строением бокового заместителя. Это делает аддитивные полинорборнены удобной модельной системой для оценки того, как противоположные по природе группы при одном и том же атоме кремния (жёсткие ароматические и гибкие силоксановые) влияют на организацию боковых цепей и газоразделительные характеристики полимера. Известно, в частности, что наличие Si-O-Si-фрагментов в боковой цепи обеспечивает селективность разделения углеводородов, контролируемую растворимостью [1].

В настоящей работе на основе промышленно доступного 5-норборнен-2-илметанола реакцией дегидрирующего силилирования получены производные норборнена, содержащие фенильные и силоксановые заместители при атоме кремния (Схема 1). Синтезированные соединения вовлечены в аддитивную полимеризацию в присутствии каталитической системы на основе палладия с образованием высокомолекулярных полимеров, обладающих хорошими плёнообразующими свойствами. Установлено, что фенильные и силоксановые заместители влияют на упаковку боковых цепей и газотранспортные свойства противоположным образом. В работе будут представлены результаты исследования физико-химических и газотранспортных свойств, полученных полинорборненов.

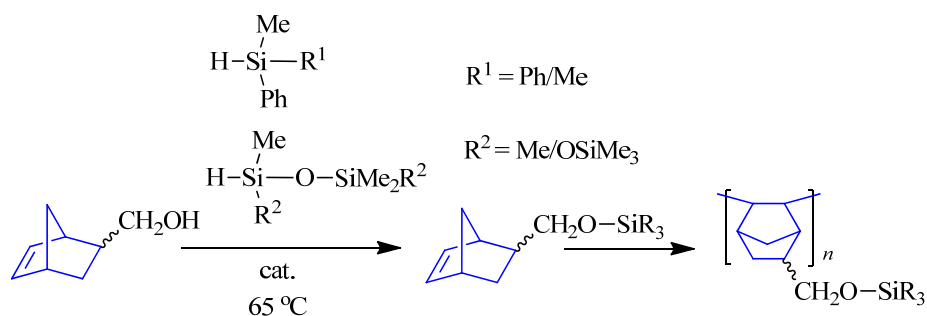


Схема 1. Синтез фенил- и силоксанзамещённых норборненов и их аддитивная полимеризация

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания ИНХС РАН.

- [1] Guseva MA., Alentiev DA., Bakhtin DS., Borisov IL., Borisov RS., Volkov A V., et al. Polymers based on exo-silicon-substituted norbornenes for membrane gas separation // Journal of Membrane Science. 2021. V. 638. P. 119656. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119656>

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПОЛИ(ДИМЕТИЛСИЛОКСАН-СИЛСЕСКВИОКСАНОВ) И ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*Л.В. Филимонова¹, Н.В. Сергиенко¹, И.О. Волков^{1*}, Р.Ш. Тухватшин²,
Г.Г. Никифорова¹, М.И. Бuzин¹*

¹Институт элементоорганических соединений РАН

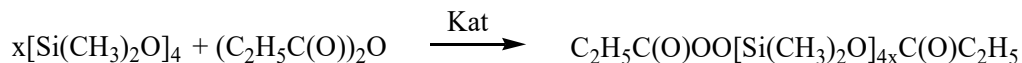
²Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: whitewolf2@ineos.ac.ru

Полиорганосилоксаны представляют значительный интерес и находят широкое применение благодаря таким характеристикам, как низкая поверхностная энергия, гидрофобность, газопроницаемость, термостойкость, низкий коэффициент трения, биологическая инертность. Основным их недостатком являются плохие механические свойства. Механические характеристики можно значительно улучшить введением в полимерную цепь жёстких силсесквиоксанных блоков.

В представленной работе синтезированы и исследованы новые поли(диметилсилоксан-силсесквиоксаны) и цирконийсодержащие композиты на их основе. Применение в композитах цирконийсодержащего сшивающего агента приводит, как правило, к повышению термостойкости¹.

На первом этапе каталитическим расщеплением октаметилциклотетрасилоксана пропионовым ангидридом получали гибкий блок – бис-ацилоксиолигодиметилсилоксан:



Затем, взаимодействием с раствором органодиалкоксисиланолята натрия в соответствующем органотриалкоксисилане, синтезировали олигодиметилтетраалкоксисилоксан с последующим формированием жесткого блока.



R = Me, Et, Ph ; R' = Me, Et

На основе линейных поли(диметилсилоксан-силсесквиоксанов) были получены и исследованы сетчатые сополимеры и цирконийсодержащие композиты. Установлено, что максимальной прочностью и термостойкостью обладают блок-сополимеры с фенилсилсесквиоксанными блоками, причем прочность возрастает по мере увеличения молекулярной массы фенилсилсесквиоксанового блока.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-03-2026-024 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

¹Tebeneva N.A., Meshkov I.B., Tarasenkova A.N., Polshchikova N.V., Kalinina A.A., Buzin M.I., Serenko O.A., Zubavichus Y.V., Katsoulis D.E., Muzafarov A.M. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2018, **868**, 112-121.

Компьютерное моделирование взаимодействия карбосилановых дендримеров с октанолом в водном растворе

Ю.Ю. Гришин^{1*}, К.А. Литвин¹, А.О. Курбатов¹, Н.К. Балабаев^{1,2}, Е.Ю. Крамаренко¹

¹Московский Государственный Университет, Физический факультет

²Институт математических проблем биологии РАН – филиал ИПМ им. М.В. Келдыша
РАН

*e-mail: grishinyu@my.msu.ru

Карбосилановые дендримеры являются удобными объектами для направленного изменения межмолекулярных взаимодействий за счёт модификации их периферии. В настоящей работе сравниваются карбосилановые дендримеры четвёртой генерации: с бутильными и гидроксильными концевыми группами. В качестве модельного низкомолекулярного амфифила использован октанол, содержащий гидрофобную углеводородную цепь и полярную гидроксильную группу. Целью работы являлось установить, как химическая природа периферии дендримера, концентрация октанола и температура влияют на пространственное распределение ПАВ и его локализацию в ближайшей оболочке дендримера.

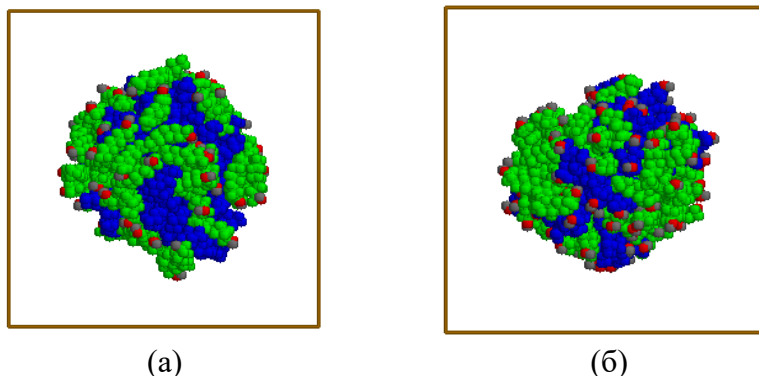


Рис. 1. Конформация дендримеров с бутильными (а) и гидроксильными (б) концевыми группами. Синим показаны атомы дендримера, зеленым – октанола, красным выделены атомы кислорода ОН-групп

Проведено полноатомное молекулярно-динамическое моделирование водных систем при 300 и 350 К, содержащих 32, 64 и 128 молекул октанола при фиксированном размере ячейки моделирования. Пространственную организацию характеризовали радиальными профилями плотности и распределениями среднего числа молекул ПАВ вблизи дендримера.

При одинаковом содержании октанола доля молекул в ближайшей оболочке гидроксил-терминированного дендримера в среднем ниже, чем для бутил-терминированного, причём различие увеличивается с температурой. Для бутил-терминированного дендримера характерна более выраженная периферическая локализация октанола, тогда как в случае гидроксил-терминированного его распределение сильнее перекрывается с распределением атомов дендримера и имеет более диффузный характер.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 24-13-00158 с использованием оборудования Центров коллективного пользования МГУ имени М.В. Ломоносова и ИПМ им. М.В. Келдыша РАН.

Деполимеризация силиконов в водных растворах аммиака и аминов различного строения

Зубова В.Ю.^{1,2}, Миняйло Е.О.¹, Темников М.Н.¹, Анисимов А.А.^{1,2}, Музафаров А.М.^{1,3}

¹Институт элементоорганических соединений РАН

²Московский физико-технический институт

³Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: valera.zubova.2002@mail.ru

Силиконы находят широкое применение в различных отраслях промышленности – от косметики и медицины до производства герметиков и пеногасителей. Объём потребления таких материалов ежегодно увеличивается, вследствие чего растёт и доля силиконовых отходов, требующих утилизации или вторичной переработки. Одним из актуальных направлений современного материаловедения является поиск эффективных методов деполимеризации полисилоксанов, поскольку существующие подходы сопряжены с высокими энергетическими затратами и ограниченной возможностью масштабирования.

Ранее в ИНЭОС РАН была показана возможность осуществления полной деструкции силиконовой жидкости ПМС-200 и сшитых каучуков в среде жидкого аммиака с преимущественным образованием циклических силоксанов¹. Стоит отметить, что полученные низкомолекулярные продукты удалось повторно полимеризовать до полисилоксанов с молекулярной массой до 16 кДа. Однако с технологической точки зрения более перспективным представляется использование водных растворов аминов, позволяющих снизить рабочее давление и упростить аппаратное оформление.

В настоящей работе исследована деполимеризация ПМС-200, сшитых эластомеров и наполненных аэросилом катетерных шлангов в водных растворах коммерчески доступных аминов. Предположительно, реакции протекают по схеме, изображенной на рис. 1.

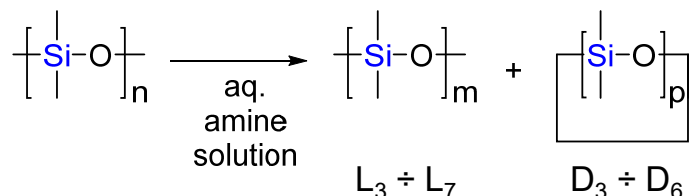


Рис. 1 – Предполагаемая схема деполимеризации силиконов в водных растворах аминов.

Изучено влияние времени реакции, температуры и соотношения реагентов на процесс деструкции силиконов. Состав полученных деполимеризатов проанализирован методами ²⁹Si ЯМР-спектроскопии, газожидкостной и гель-проникающей хроматографии.

На основании полученных данных были выбраны оптимальные условия проведения реакции (150 °С, 24 часа, водный раствор метиламина с добавкой 5 % ДМЭА) и проведена деполимеризация различных силиконовых материалов: гидроксилсодержащего эластомера, сшитых сеток и наполненных отработанных катетерных шлангов. Во всех случаях наблюдалась полная деструкция с образованием смесей низкомолекулярных циклических и линейных силоксанов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 25–73–00182).

¹ Minyaylo E. O., Kudryavtseva A. I., Temnikov M. N., Peregudov A. S., Anisimov A. A., Muzafarov A. M. *React. Chem. Eng.* 2025, **10**(4), 922-930.

Синтез MQT смол с метакрильными группами и покрытий на их основе

Иванова Е.А.^{1,2}, Хмельницкая А.Г.², Калинина А.А.², Музафаров А.М.²

¹Московский государственный университет, Химический факультет

²Институт синтетических полимерных материалов

e-mail: ekanerina.iva@gmail.com

УФ-отверждаемые силоксановые материалы представляют значительный интерес благодаря сочетанию высокой гидрофобности, химической и атмосферной стойкости, низкой поверхностной энергии и возможности быстрого формирования покрытий при комнатной температуре. Введение в структуру силоксановых смол с полимеризуемыми функциональными группами позволяет получать пространственно-сшитые покрытия с регулируемыми физико-механическими свойствами и высокой эксплуатационной стабильностью [1,2].

Целью работы являлось синтез и характеристика MQT смол, содержащих винильные и 3-метакрилоксипропильные группы, а также УФ-отверждаемых покрытий на их основе.

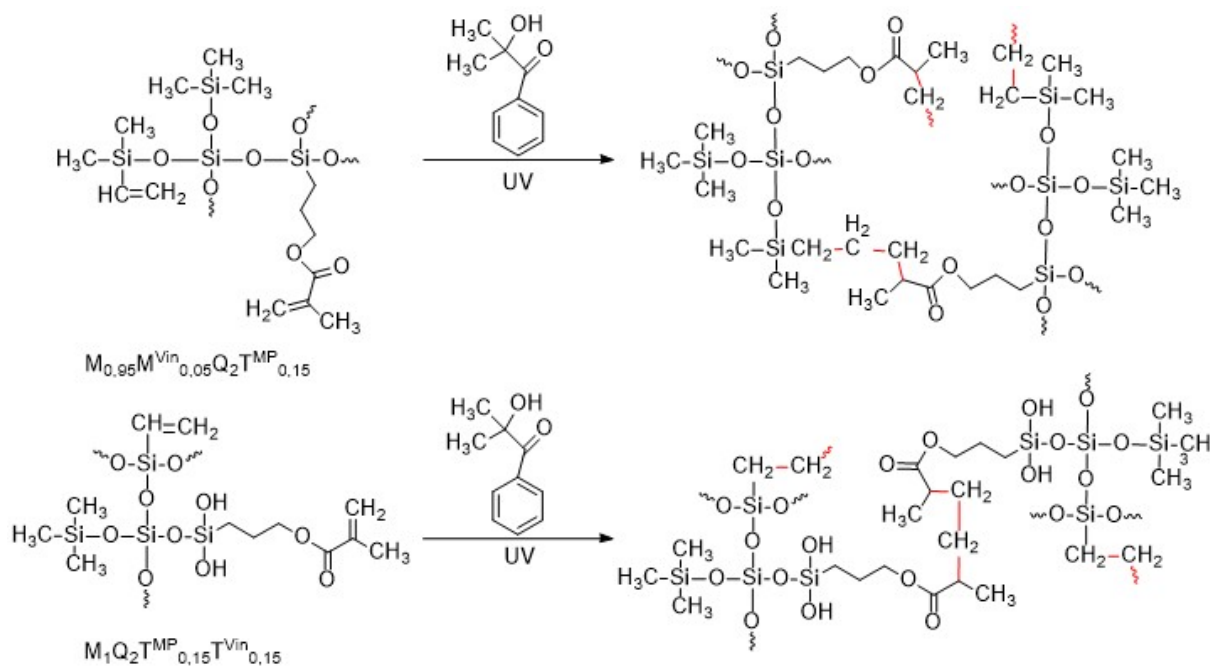


Рис. 1 Полимеризация акрилат и винил содержащих смол

В данной работе будут представлены результаты по синтезу силоксановых смол, содержащих акрилатные и винильные группы, и получению на их основе УФ-отверждаемых покрытий.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №FFSM-2024-0001).

1. M. S. T., T. Mondal. Radiation curable polysiloxane: synthesis to applications // *Soft Matter*. 2021. **17**. 6284–6297.

2. Cheng Y., Lu S., Feng Z. et al. Research progress in synthesis and application of siloxane compounds // *Journal of Materials Engineering*. 2021. **49**. P. 13–22.

**Пленки карбосилановых дендримеров с гидроксильными концевыми группами
на границах раздела вода-толуол и вода-воздух**

А.О. Курбатов^{1*}, К.А. Литвин¹, Н.К. Балабаев^{1,2}, Т.А. Наджарьян¹, Е.Ю. Крамаренко¹

¹Московский Государственный Университет, Физический факультет

²Институт математических проблем биологии РАН РАН – филиал ИПМ им. М.В.
Келдыша РАН

*e-mail: kurbatov@polly.phys.msu.ru

В работе методом полноатомной молекулярной динамики исследовано поведение амфифильных карбосилановых дендримеров четвертой генерации на границах раздела вода–толуол и вода–воздух в широком диапазоне поверхностных плотностей. Показано, что при низкой степени заполнения поверхности дендримеры формируют характерную «зонтичную» конформацию: гидрофильные концевые гидроксильные группы погружены в водную фазу, тогда как гидрофобное карбосилановое ядро ориентировано в сторону неполярной среды. Установлено, что природа второй фазы оказывает определяющее влияние на структуру монослоя. На границе вода–толуол благоприятные взаимодействия ядра дендримера с толуолом способствуют его набуханию и равномерному латеральному распределению молекул (Рис. 1 (а)). В системе вода–воздух выраженное гидрофобное несоответствие приводит к агрегации дендримеров (Рис. 1 (б)).

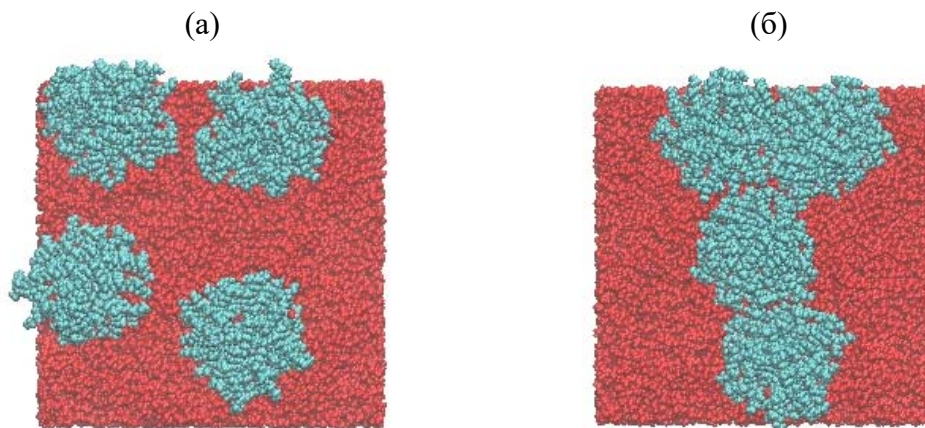


Рис. 1. Мгновенные конформации пленки дендримера на границе (а) вода-толуол и (б) вода-вакуум. Красным показаны атомы воды, а бирюзовым – атомы дендримеров

При увеличении поверхностной плотности наблюдается переход от уплотнённых анизотропных конформаций к более компактным, близким к сферическим, сопровождающийся перераспределением сети водородных связей: уменьшается число связей дендример–вода и возрастает вклад внутри- и межмолекулярных водородных связей. Показано, что при сильном латеральном сжатии стерические ограничения и образование временных междендримерных водородных связей существенно подавляют латеральную диффузию молекул, что приводит к динамическому «замораживанию» монослоя.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 24-13-00158 с использованием оборудования Центров коллективного пользования МГУ имени М.В. Ломоносова и ИПМ им. М.В. Келдыша РАН.

Microencapsulation of n-nonadecane with a silica shell for phase-change composite materials

E.A. Lezina^{1,2*}, K.M. Borisov²

¹ Department of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Moscow State University, Moscow, Russia

² Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: evgenija.la@yandex.ru

According to studies [1, 2], encapsulation of phase change material in silica shell provides an opportunity to improve their thermal properties (heat capacity, thermal conductivity, and thermal stability). Therefore silica microcapsules containing n-alkane can be considered as promising energy carriers.

In this study, a method for producing such carriers was proposed. Microcapsules containing n-nonadecane were synthesized through interfacial polycondensation of alkoxy silanes at an alkane/water-ethanol interface. The effects of the surfactant amount and the alkane/precursor ratio on the shell structure were investigated. There were synthesized microcapsules with SiO₂ shell and also with a combined siloxane-silsesquioxane shell.

Based on the obtained microcapsules, composites were prepared using solvent-free systems: a one-component system (polydimethylsiloxane/acetoxysilane) or a two-component system (polymethylvinylsiloxane with a platinum catalyst + polymethylhydrosiloxane) as the matrix.

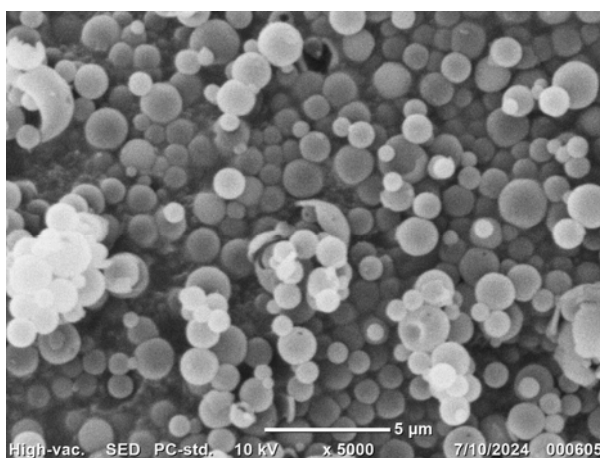


Fig. 1. An example of silica microcapsules containing n-nonadecane (scanning electron microscopy)

Sources

1. Zhu, Y., Qin, Y., et al (2018). Nanoencapsulated phase change materials with polymer-SiO₂ hybrid shell materials: Compositions, morphologies, and properties. *Energy Conversion and Management*, 164, 83–92
2. Zhang, H., Sun, S., et al (2011). Fabrication of microencapsulated phase change materials based on n-octadecane core and silica shell through interfacial polycondensation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 389(1–3), 104–117

Исследование диффузии карбосилановых дендримеров с гидроксильными концевыми группами в растворах методом молекулярной динамики

К.А. Литвин^{1*}, Т.Ю. Мерзлякова¹, А.О. Курбатов¹, Н.К. Балабаев^{1,2}, Е.Ю. Крамаренко¹

¹Московский Государственный Университет, Физический факультет

²Институт математических проблем биологии РАН РАН – филиал ИПМ им. М.В.

Келдыша РАН

*e-mail: litvin@polly.phys.msu.ru

Дендримеры – полимеры с регулярной сверхразветвлённой архитектурой. Монодисперсность и множество функциональных групп придают дендримерам свойства, которые заметно отличают их от линейных полимеров и делают эти молекулы перспективными для практического применения, например, в качестве функциональных покрытий и молекулярных наноконтейнеров. В амфифильном дендримере в одной макромолекуле сочетаются гидрофильные и гидрофобные звенья, благодаря чему такие дендримеры способны самопроизвольно организовываться в растворе и концентрироваться на межфазных границах, проявляя поверхностно-активные свойства.

В данной работе методом молекулярной динамики проведено моделирование одиночной молекулы амфифильного карбосиланового дендримера с четырёхфункциональным ядром, трёхфункциональными точками ветвления и концевыми гидроксильными группами со второй по четвёртую генерацию. Схематическое представление одного из дендронов таких дендримеров представлено на рис. 1. Рассмотрена поступательная и вращательная диффузия карбосилановых дендримеров в воде и толуоле. Проведено сравнение времён релаксации радиуса инерции дендримера, а также радиального и углового движения атомов кремния в зависимости от среды, от доли функционализированных гидроксильных концевых групп (25%, 50%, 100%) и характера их распределения (равномерное или Янус-подобное).

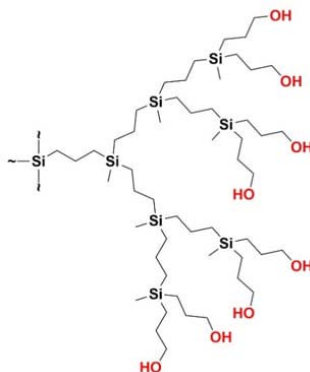


Рис. 1. Схематическое изображение дендримера третьей генерации

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 24-13-00158 с использованием оборудования Центров коллективного пользования МГУ имени М.В. Ломоносова и ИПМ им. М.В. Келдыша РАН.

ОПТИМИЗАЦИЯ СВОЙСТВ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ: РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ СВЯЗУЮЩЕГО ПМССО И УСЛОВИЙ ПРЕССОВАНИЯ

Е.А. Литвинов¹, Д.М. Борисова¹, Н.Г. Яхонтов¹, А.А. Калинина^{1,2}, А.М. Музафаров^{1,2}

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С.
Ениколопова Российской академии наук

²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук

*e-mail: litvinov.egor.a@gmail.com

Несмотря на высокие физико-механические показатели традиционных древесно-стружечных плит (ДСтП) на основе формальдегидных смол, их применение в жилых помещениях ограничено эмиссией канцерогенного формальдегида. Даже лучшие классы эмиссии (Е0,5) не гарантируют соответствия нормам СанПиН (ПДК 0,05 мг/м³). В связи с ужесточением экологического законодательства остро стоит задача создания «зеленых» альтернатив, сохраняющих прочностные характеристики и обладающих повышенной влагостойкостью.

Хорошей альтернативой могут стать полиметилсилсесквиоксановые олигомеры (ПМССО), полученные в нейтральных условиях. Ранее нами была показана принципиальная возможность использования таких соединений в качестве экологически безопасных связующих для древесно-стружечных плит^{1,2}. Было установлено, что полученные плиты обладают повышенной водостойкостью по сравнению с традиционными формальдегидными смолами, однако их прочностные характеристики требуют улучшения, что возможно достичь подбором более оптимальных условий прессования.

Целью данной работы является установление качественных закономерностей влияния молекулярно-массовых характеристик ПМССО и режимов горячего прессования на формирование физико-механических свойств экологически безопасных тонких ДСтП.

В ходе исследования на основе ряда полученных связующих были отпрессованы ДСтП при варьировании температуры, давления и времени формования. В докладе будут представлены результаты испытаний полученных образцов по ГОСТ 10635-88 (предел прочности и модуль упругости при изгибе) в сравнении с существующими аналогами и установлены закономерности конечных свойств в зависимости от условий прессования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-30030.

¹ Litvinov E. A. et al. Polymethylsilsesquioxane Oligomers as Ecologically Friendly Binding Agents for Particle Boards //ИИЭОС OPEN. – 2024. – Т. 7. – №. 1-3. – С. 42-43

² RU2854178C1 Organosilsesquioxane binder for chipboards, method for its production (variants) and composition for producing chipboards

Каталитическое гидросилилирование как простой и эффективный инструмент синтеза норборненов с ферроценсодержащими заместителями

А.О. Лунин^{1*}, Е.Н. Терентьева¹, М.В. Бермешев^{1, 2}

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

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

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

Реакция каталитического гидросилилирования является универсальным методом получения разнообразных субстратов – от синтеза высокоценных органических соединений до модификаций полимеров. В настоящее время особое внимание среди multifunctional полимерных материалов занимают полимеры со связанными ионами металлов, в том числе ферроценом. Благодаря своим уникальным свойствам, таким как обратимая окислительно-восстановительная пара Fe(II)/Fe(III), магнитная восприимчивость и высокая термостабильность, полимеры с ферроценсодержащими заместителями находят широкое применение в различных областях: электрохимия и органическая электроника¹, редокс – переключаемые покрытия и самовосстанавливающиеся материалы², материалы для биомедицинского назначения и оптики³.

В свою очередь, норборнен и его производные являются одними из наиболее простых и доступных объектов для дизайна полимерных материалов благодаря возможности синтеза разнообразных производных, а также получению полимеров с различной структурой основной полимерной цепи.

Несмотря на широкое разнообразие методов органического синтеза, получение ферроцензамещенных норборненов в литературе представлено лишь небольшим количеством примеров⁴⁵. Для данных синтетических подходов зачастую требуются дорогостоящие реактивы, а выход целевых продуктов умеренный.

В данной работе мы представляем высокоэффективные методы получения ферроцензамещенных норборненов, основанные на реакции каталитического гидросилилирования винилферроцена и норборнадиена-2,5. Синтезированные мономеры были выделены с высокими выходами (до 90%) и селективностью (до 99%), а также охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа, в том числе рентгеноструктурным, и успешно вовлечены в аддитивную полимеризацию.

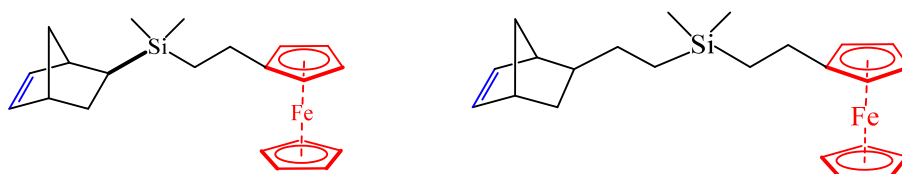


Рис. 1. Полученные ферроценсодержащие мономеры на основе норборнена

Работа выполнена в рамках Государственного Задания ИИХС РАН. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИИХС РАН.

¹ Qi Luo, Rui Zhang, Jing Zhang, Jiangbin Xia *Organometallics* 2019; **38** (15), 2972–2978.

² M. Gallei, J. Elbert, *The Royal Society of Chemistry*, 2015, 120-148.

³ Rudolf Pietschnig, *Chem. Soc. Rev.* 2016; **45** (19), 5216–5231

⁴ Haibin Gu, Roberto Ciganda, Patricia Castel, Jaime Ruiz, Didier Astruc, *Macromolecules* 2016; **49** (13), 4763–4773

⁵ Dragutan, I.; Dragutan, V.; Filip, P.; Simionescu, B.C.; Demonceau, *Molecules* 2016, **21**, 198

Синтез упрочняющих добавок для медицинских силиконовых композиций

Малахов А.А., Алексеева Е.И., Рускол И.Ю., Стороженко П.А.*

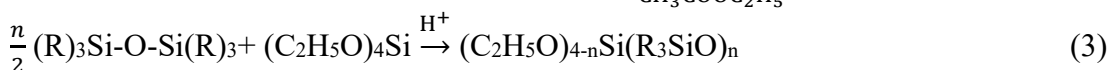
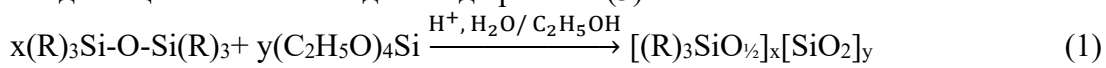
Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений

*e-mail: tony.malaxow1@yandex.ru

Одно из наиболее эффективных направлений применения силиконовых материалов – медицина, прежде всего реконструктивная хирургия. Композиции на основе силиконовых каучуков без добавок отличаются невысокими физико-механическими характеристиками. Традиционный способ повышения прочности – введение наполнителей – сопровождается значительным увеличением вязкости, что затрудняет их использование для изделий сложной геометрии. Альтернативным армирующим агентом, не приводящим к росту вязкости, являются разветвлённые силоксановые олигомеры с различными боковыми радикалами цепи (далее QM-смолы).

Наиболее отработанным методом синтеза QM-смол служит гидролитическая поликонденсация хлорсиланов и тетраэтоксисилана. Недостатком этого подхода является высокая токсичность хлорсиланов. Поэтому основная задача исследования заключалась в создании безопасных, технологичных и воспроизводимых альтернативных методик получения QM-смол, пригодных для использования в силиконовых композициях медицинского назначения.

Были исследованы четыре методики получения смолы с заданной структурой $M_{0,7}Q_1M^{Vi}_{0,1}$: первая - гидролитическая поликонденсация (ГПК) тетраэтоксисилана (ТЭОС) и монофункциональных хлорсиланов, в остальных – ГПК ТЭОС и дисилоксанов. В первых трех методиках исходные реагенты гидролизуются водой или спиртом (1), а в четвертом (2) использовали уксусную кислоту (ГПК в активной среде). Третья и четвертая методики отличались проведением дополнительной стадии замещения этоксигрупп в ТЭОС («каталитической перегруппировки») для предотвращения его конденсации в побочный диоксид кремния (3).



где R = -CH₃ и/или -CH=CH₂.

Полученные смолы были исследованы ЯМР-спектроскопией. Установлено, что все 4 смолы имеют идентичное содержание остаточных этоксигрупп (около 2%_{мас}) и соотношение винилдиметил- и триметилсилоксигрупп, близкое к заданному ($M:M^{Vi} \approx 8:1$). В двух процессах с каталитической перегруппировкой соотношение концевых звеньев и фрагментов диоксида кремния оказалось приближенным к теоретическому ($Q:M = 1:0,85$), что свидетельствует об эффективности процесса. На основе этих смол были изготовлены смеси с каучуком (с вязкостью ≈ 5000 сСт), и исследованы их реологические свойства. При использовании смол, полученных гидролитической поликонденсацией, вязкость изменилась незначительно (5000-6000 сСт), тогда как продукт ГПК в активной среде увеличивал вязкость до 17900 сСт, что резко ограничивает возможности его применения.

Установлено, что гидролитической поликонденсацией ТЭОС и дисилоксанов возможно получить QM смолы, перспективные в качестве упрочняющих агентов для силиконовых композиций.

Синтез кремнийфункционального производного канифоли в качестве модификатора полиметилсилсесквиоксанов

И.А. Михеев^{1,2*}, Г.О. Лёвин¹, А.А. Калинина¹, А.М. Музафаров¹

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

*e-mail: i.miheev@ispm.ru

Полиметилсилсесквиоксаны (ПМССО) – это класс кремнийорганических полимеров, которые ценятся за уникальное сочетание термостойкости, прочности и диэлектрических свойств, что делает ПМССО востребованным компонентом в самых передовых областях, например, в аэрокосмической промышленности и электронике. ПМССО связующие используются в качестве основы лаков для получения защитных покрытий, однако из-за повышенной жесткости получение свободных пленок на их основе остается актуальной задачей. Одним из перспективных подходов для решения этой проблемы является химическая модификация таких связующих. В нашей работе в качестве перспективной основы для модификации связующего выбрана канифоль – природный продукт переработки живицы хвойных деревьев, обладающая хорошей растворимостью, способностью к полимеризации и пленкообразованию, биоразлагаемостью и отсутствием токсичности. низкой термостабильностью.

Целью работы являлся синтез кремнийфункционального модификатора на основе канифоли, характеристика полученных структур и его использование для модификации ПМССО связующего. Синтез модификатора осуществляли по схеме, приведенной на Рис. 1.

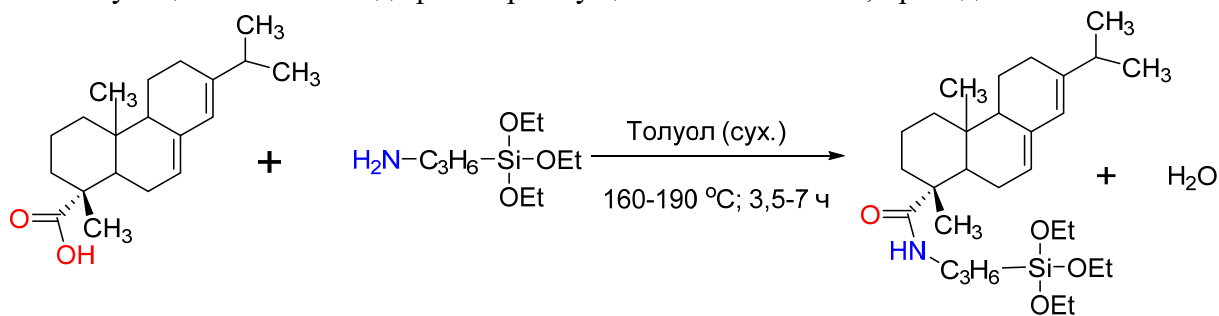


Рис. 1 Синтез кремнийфункционального модификатора на основе канифоли

В докладе будут представлены результаты исследования взаимодействия сосновой живичной канифоли (ГОСТ 19113–84) и 3-аминопропилтриэтоксисилана. Полученные структуры охарактеризованы совокупностью современных физико-химических методов исследований (ЯМР, ИК-спектроскопия, гель-проникающая хроматография, ТГА). Исследована пленкообразующая способность композиций на основе синтезированного модификатора и ПМССО связующего.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (тема FFSM-2024-0001).

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 12-ЧЛЕННОГО ЦИКЛИЧЕСКОГО СИЛИЛМЕТИЛСТАННАНА И ЕГО КОМПЛЕКСА С 2,2'-БИПИРИДИЛОМ

Е.В.Овечкина^{1*}, П.А. Стороженко, А.А. Грачев¹, А.А. Корлюков², А.К. Шестакова¹.

¹Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений, Москва

²Институт элементоорганических соединений имени А.Н.Несмеянова РАН, Москва

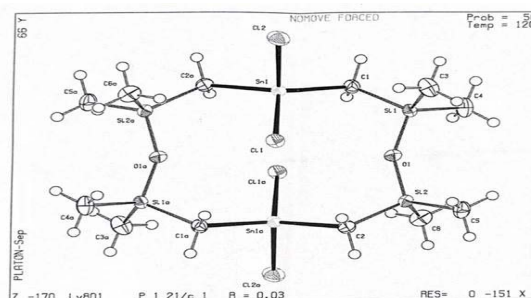
*e-mail: 11en0k@yandex.ru

Оловоорганические соединения являются перспективными антираковыми агентами благодаря высокой цитотоксичности и отличному от платиновых препаратов механизму действия. В работе представлены результаты синтеза, структурной характеристики и оценки противораковой активности *in vitro* 1,1,7,7-тетрахлор-1,7-дистанна-3,3,5,5,9,9,11,11-октаметил-3,5,9,11-тетрасила-4,10-диоксациклододекана (далее- 12-членный цикл) и его комплекса с α, α' -дипиридилем.

Синтез и строение. Исходный 12-членный цикл получен прямым синтезом из 1,3-бис(хлорметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и металлического олова. Его строение подтверждено элементным анализом, данными рентгеноструктурного анализа (рис.1) и мультijядерной ЯМР-спектроскопией (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn). Координация 2,2'-бипиридила к атому олова реализована за счёт бидентатного хелатного связывания через атомы азота с образованием устойчивого пятичленного металлоцикла $\text{Sn}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}$. В спектре ЯМР ^{119}Sn комплекса зафиксирован характерный сдвиг, свидетельствующий о координации донорных атомов азота, а в ПМР-спектре наблюдается смещение сигналов протонов бипиридила в слабое поле. Данные элементного анализа соответствуют.

Биологическая активность. Цитотоксичность синтезированных соединений оценена *in vitro* на опухолевых клеточных линиях. Установлено, что координация 2,2'-бипиридила к 12-членному оловоорганическому циклу приводит к значимому повышению цитотоксичности по сравнению с исходным лигандом, что согласуется с литературными данными.

Заключение. Синтезированы и охарактеризованы новый 12-членный циклический силилметилстаннан и его комплекс с α, α' -дипиридилем. Показано, что комплекс обладает повышенной противораковой активностью. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейших исследований, включая изучение механизмов действия и селективности в отношении нормальных клеток.



(рис.1)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНО-АКТИВНЫХ СВОЙСТВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛЛИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА ОЛИГО(ЭТИЛЕНОКСИД-СТАТ-ПРОПИЛЕНОКСИДА)

П.П. Пименов^{1*}, Е.В. Егорова¹, А.А. Калинина^{1,2}, Г.М. Игнатьева¹, А.М. Музафаров^{1,2}

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН

²Институт элементоорганических соединений РАН

*e-mail: p.pimenov@ispm.ru

В современном мире тренд на повышение экологической безопасности производства, эксплуатации и утилизации промышленных продуктов создаёт необходимость разработки соединений и материалов, которые будут соответствовать новым стандартам и не уступать по свойствам уже существующим аналогам. Одними из наиболее широко используемых продуктов химической промышленности являются неионные поверхностно-активные вещества (НПАВ). Использование в качестве олеофильного фрагмента в НПАВ кремнийорганических соединений, известных своей биоинертностью, позволит снизить уровень вредных отходов, загрязняющих почву, грунтовые воды и водоёмы. Немаловажно будет заметить, что совместимость подобных ПАВ с кремнийорганическими веществами будет значительно выше, чем у органических аналогов.

В настоящей работе был проведен синтез кремнийорганических производных различной функциональности линейной, гребнеобразной и разветвленной структуры на основе промышленного продукта «лапрол» – [α-бутилокси, ω-пропиленокси-(полипропиленоксид-стат-полиэтиленоксид)]_n, а также исследованы поверхностно-активные свойства целевых структур.

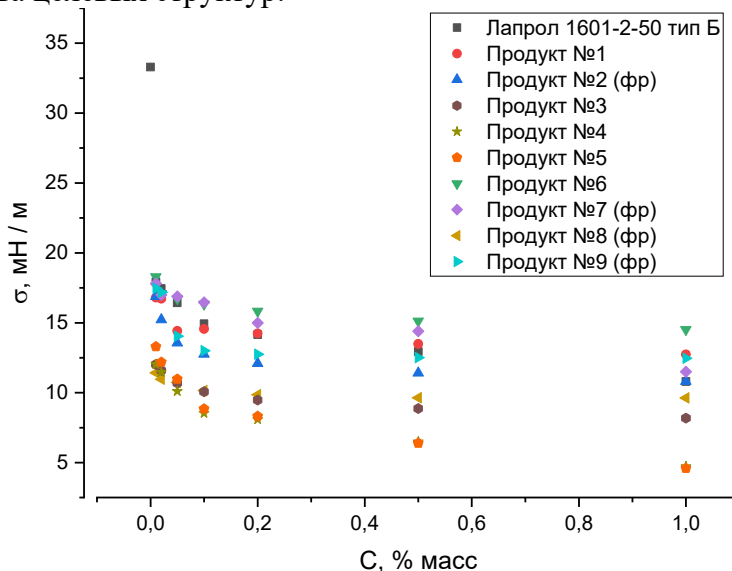


Рис.1 Межфазное натяжение в системе толуол-вода для целевых структур

В ходе работы методом вращающейся капли была измерена способность целевых соединений снижать межфазное натяжение в системе толуол-вода. По изотермам межфазного натяжения были рассчитаны адсорбционные параметры и проведена сравнительная характеристика продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-73-30030-П.

ПОЛУЧЕНИЕ РЕГУЛЯРНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ 1,3-ДИВИНИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАЭТОКСИДИСИЛОКСАНА

Н.С. Самойленко^{1,2*}, А.К. Ратников¹, М.Н. Темников¹, А.А. Анисимов^{1,2}

¹Институт элементоорганических соединений имени А.Н.Несмеянова (ИНЭОС РАН)

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

*e-mail: Terra.Cat.A@yandex.ru

Современный подход к отверждению кремнийорганических герметиков допускает неоднородность концентрации вулканизующего агента – три- и тетраалкоксисиланов. Это приводит к формированию микрообластей повышенной жёсткости цепи и, соответственно, пониженной эластичности и прочности материала. Статистическое распределение областей межмолекулярных сшивок в случае перекисной вулканизации предполагает завышенные остаточные деформации из-за наличия в полимере редкосшитых подвижных макромолекул.

Эти недостатки предлагается исправить введением в полимерную цепь в виде функционального звена реакционноспособных этоксильных групп. Если в качестве нефункционального блока использовать узкодисперсные макромономеры, можно устранить влияние стохастического распределения областей сшивок цепей.

1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраэтоксидисилоксан получали с помощью реакции винилтриэтоксисилана с гидрооксидом натрия с последующей конденсацией соли в среде углекислоты по известной методике [1].

Нефункциональный кремнийорганический телехелиевый макромономер возможно получить методом каталитической перегруппировки и неравновесной анионной полимеризацией. Был синтезирован ряд полимеров с ММ от 2500 до 50000 г/моль полимеризацией (AROP) гексаметилциклотрисилоксана (D3) в среде жидкого аммиака [2].

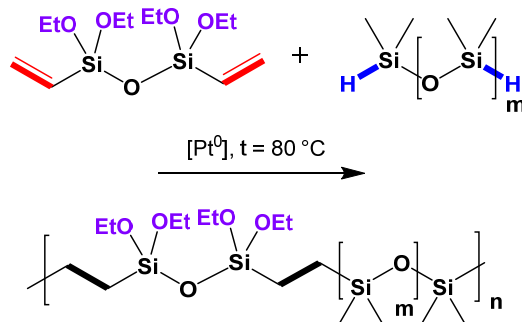


Рис. 1. Введение этоксильных групп в полидиметилсилоксановую цепь

Функциональный мономер встраивали в полимерную силоксановую цепь реакцией гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда, после чего формовали плёнки и одновременно отверждали в присутствии оловоорганического катализатора. Для сополимеров с более низкомолекулярным звеном полимерные плёнки показывали неудовлетворительные физико-механические характеристики – низкую эластичность и прочность на разрыв. Приемлемой прочности удалось достичь только для сополимеров с более высокомолекулярными макромономерами.

¹ Temnikov M. N. et al. Interaction of organodialkoxysilanolates with carbon dioxide // *RSC advances*. – 2016. – Т. 6. – №. 107. – С. 105161-105165.

² Minyaylo E. et al. Low Dispersity Telechelic Polydimethylsiloxanes Synthesized in Ammonia Medium // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2022. – Т. 4. – №. 8. – С. 5696-5707.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕННЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ -ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАН-MOD-УРЕТАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ И ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Суханов В.И.^{1,2*}, Миленин С.А.², Мизгулин Д.А.²

¹МФТИ, физтех-школа электроники, фотоники и молекулярной физики

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

*e-mail: sukhanov.vi@phystech.edu

ПДМС-уретановые сополимеры сочетают эластичность и гидрофобность силиконов с механической прочностью уретанов. В то время как линейные блок-сополимеры такого рода уже довольно неплохо изучены, сополимеры с распределёнными (привитыми) уретановыми фрагментами в научной литературе практически не описаны.

С использованием реакций азид-алкинового циклоприсоединения на основе распределённых поли-3-азидопропил-метилсилоксан-стат-диметилсилоксанов [1, 2] были синтезированы и охарактеризованы новые термопластичные ПДМС-mod-уретановые полимеры (Рис. 1).

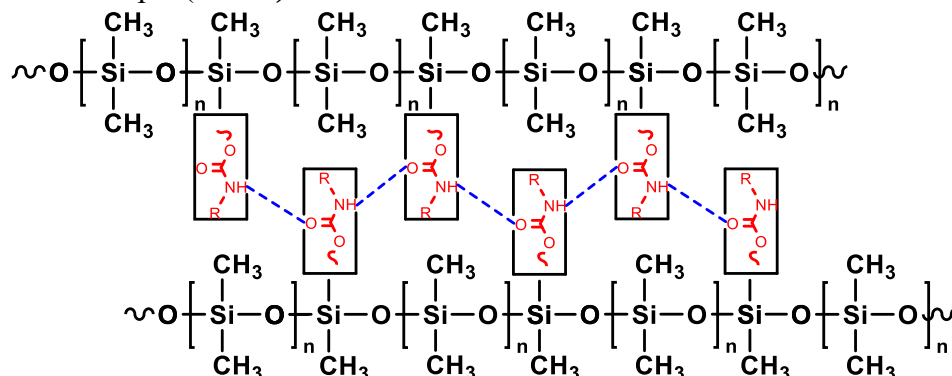


Рис. 1. Структура распределенного ПДМС-mod- уретанового полимера

Преимущество таких структур для создания покрытий - аморфность и высокая сегментальная подвижность привитых уретановых групп, в отличие от классических блок-сополимеров, склонных к кристаллизации. Это обеспечивает эффективное межмолекулярное взаимодействие с подложкой.

Сформированные методом пероксидного сшивания покрытия на основе распределенного ПДМС-mod- уретанового полимера демонстрируют высокую адгезию и эластичность.

Благодаря комплексу свойств, новые кремнийорганические полимеры могут представлять интерес для создания защитных, морозостойких, антикоррозионных и гидрофобных покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 25-23-01001).

¹ Acid-Catalyzed Rearrangement of Azidopropyl-Siloxane Monomers for the Synthesis of Azidopropyl-Polydimethylsiloxane and Their Carboxylic Acid Derivatives / S. Milenin, F. Drozdov, K. Bezlepina [и др.] // *Macromolecules*. 2021. Vol. 54, № 6. P. 2921–2935.

² Безлепкина К.А., Миленин С. А., Дроздов Ф. В., Музафаров А. М.. Способ получения метилсилоксановых сополимеров с азидопропильными и гидридсилильными функциональными группами. RU2799808C2. 2023.

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ 5-(ДИМЕТИЛ-2-ФЕРРОЦЕНИЛЭТИЛСИЛИЛ)-2-НОРБОРНЕНА И ЕГО АДДИТИВНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Е.Н. Терентьева^{1,2}, А.О. Лунин², М.В. Бермешев²

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ФФФХИ*

²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
E-mail: teplyhelizaveta@gmail.com*

Разработка полимерных материалов с прогнозируемым комплексом свойств — ключевое направление современного материаловедения. Особый интерес представляют ферроценсодержащие полимеры, электрохимическая активность которых обусловлена редокс-парой Fe^0/Fe^+ . Это делает их перспективными для создания ионпроводящих материалов¹, ионселективных сенсоров и оптических устройств². Универсальной платформой для их конструирования служит норборнен, позволяющий целенаправленно варьировать структуру и исследовать корреляции «строение — свойство».

Наличие напряжённой двойной связи позволяет норборнену и его производным полимеризоваться по метатезисному и аддитивному механизму. Метатезисные ферроценсодержащие полинорборнены широко изучены^{3,4}, тогда как данные об их аддитивных аналогах практически отсутствуют, хотя именно они обладают более высокой термической и окислительной стабильностью.

Эффективным методом введения кремний- и ферроценсодержащих заместителей в структуру норборнена служит реакция каталитического гидросилирования. Ключевая проблема синтеза таких полимеров связана со стереохимией: классические подходы приводят к смеси *эндо*- и *экзо*-изомеров, тогда как в аддитивную полимеризацию, вследствие меньших пространственных затруднений, преимущественно вступает *экзо*-изомер. Таким образом, разработка методов стереоселективного синтеза производных норборнена является важной задачей.

В ходе данной работы был предложен и реализован альтернативный подход к синтезу ферроцензамещённых норборненов путём последовательного гидросилилирования винилферроцена и норборнендиена-2,5. Исследование активности ряда каталитических систем на основе Pd, Pt и Rh позволило подобрать оптимальные условия и получить целевой мономер с выходами до 90 % и содержанием *экзо*-изомера более 98%.

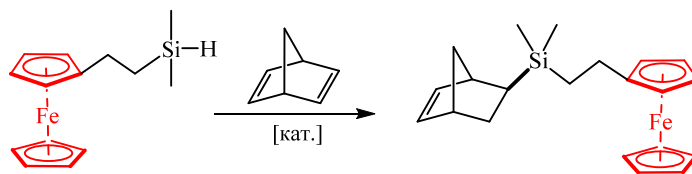


Рис. 1. Схема получения *экзо*-изомера

Работа выполнена в рамках Государственного Задания ИИХС РАН.

¹ Liu X., Xie N., Xue J., Li M., Zheng C., Zhang J., Qin Y., Yin Y., Dekel D.R., Guiver M.D. *Nature Energy*, 2022, **7**, 329-339.

² Rudolf Pietschnig, *Chem. Soc. Rev.* 2016; **45** (19), 5216-5231

³ Ling Q., Zhen F., Astruc D., Gu H. *Macromol. Rapid Commun.*, 2021, **42**(11).

⁴ Gu H., Rapakousiou A., Castel P., Guidolin N., Pinaud N., Ruiz J., Astruc D. *Organometallics*, 2014, **33**, 4323-4335.

ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИСИЛОКСАН(ПРОПИЛЕНОКСИД)УРЕТАНМОЧЕВИНЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

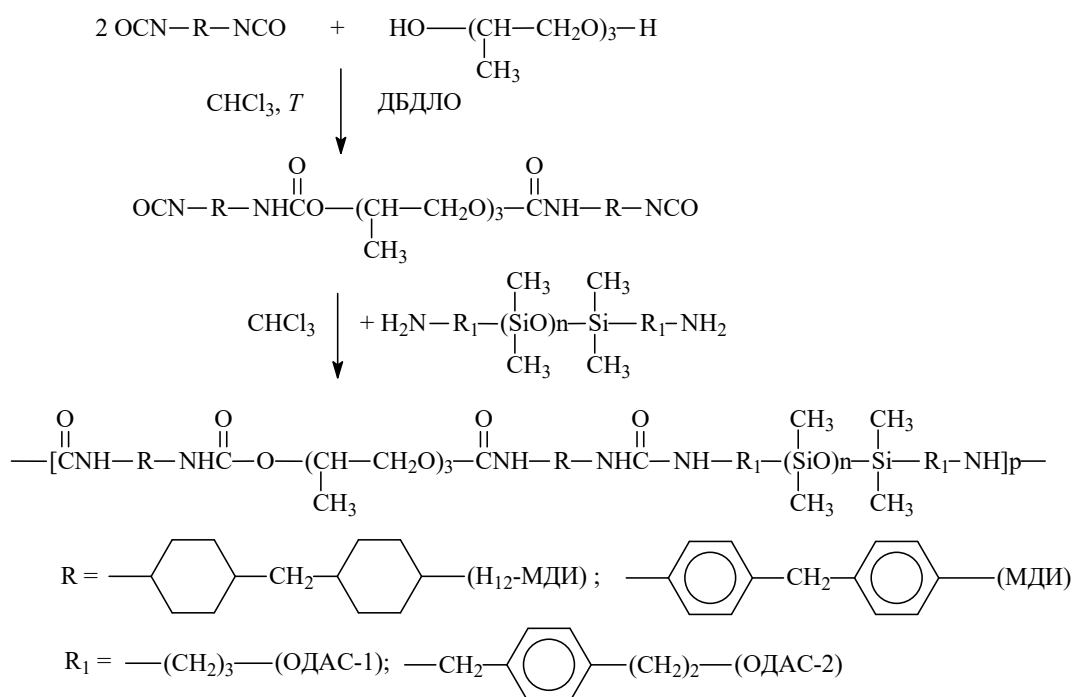
Л.В. Филимонова^{1*}, Е.Ю. Щучкина^{1,2}, И.О. Волков¹, Е.С. Транкина¹, А.Ю. Казанцева¹,
З.С. Клеменкова¹, М.И. Бузин¹, Г.Г. Никифорова¹, Д.А. Ханин¹, Е.М. Чайка¹

¹Институт элементоорганических соединений РАН

²МИРЭА – Российский технологический университет

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

Синтезированы новые линейные полисилоксан(пропиленоксид)уретанмочевины (ПСПУМ) взаимодействием олигодиаминосилоксанов (ОДАС) с ОПО и МДИ или Н₁₂-МДИ по схеме:



Полученные ПСПУМ представляют собой прозрачные бесцветные пленки. Образцы исследованы методами ГПХ, ТГА, ДСК, ТМА, АСМ; определены механико-деформационные характеристики. Основные свойства приведены в таблице 1.

Таблица 1. Основные характеристики ПСПУМ.

ПСПУМ	ОПО, M _N /m	ОДАС, M _N /n	ДИ	M _W	M _N	$\frac{M_W}{M_N}$	T _d ^{5%} , °C	T _c , °C	E, МПа	ε, %	σ, МПа
I	200/3	ОДАС-1 1450/17	H ₁₂ -МДИ	17090	9800	1.74	280	-118/37	110	90	7
II	200/3	ОДАС-2 1780/20	H ₁₂ -МДИ	23140	11370	2.04	280	-120*/42*	85	70	5
III	200/3	ОДАС-1 1450/17	МДИ	21690	10890	1.99	250	-118/52	125	270	6.5
IV	200/3	ОДАС-2 1780/20	МДИ	20980	9390	2.23	250	-117/63	20	20	2.5

В отличие от сшитых полимеров, линейные ПСПУМ растворимы и могут быть подвергнуты вторичной переработке.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-03-2026-024 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Новые антибактериальные и антиобрастающие покрытия на основе кремнийорганических производных ЧАС

Шагиданова М.И.¹, Шкинёв П.Д.¹, Дроздов Ф.В.¹, Музафаров А.М.¹

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

*e-mail: shagidanova.marina@bk.ru

В настоящее время одной из актуальных проблем при эксплуатации различных материалов и конструкций является бактериальная колонизация поверхностей с последующим формированием биопленок. Данная проблема особенно значима для медицинских изделий, объектов промышленной инфраструктуры и морских конструкций. Дополнительную угрозу представляет широкое применение антибиотиков, которое способствует распространению среди микроорганизмов генов антибиотикорезистентности¹.

Перспективным подходом к предотвращению бактериального обрастания поверхностей является разработка функциональных антибактериальных покрытий. Помимо подавления роста микроорганизмов, защитные покрытия могут обеспечивать коррозионную стойкость материалов, что делает их потенциально эффективными для снижения биокоррозии и биообрастания объектов морской инфраструктуры².

Особый интерес в качестве основы для антибактериальных покрытий представляют полимерные материалы, содержащие четвертичные аммониевые соли. Такие соединения характеризуются выраженной антимикробной активностью, при этом их применение позволяет снизить риск выщелачивания токсичных низкомолекулярных компонентов, что повышает экологическую безопасность и перспективность их использования³.

В настоящей работе разработаны методики синтеза кремнийорганических производных тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА) с различной длиной углеводородного радикала — ТМЭДА-С10 и ТМЭДА-С16. Проведена оценка антибактериальной активности синтезированных соединений, в результате которой установлено наличие выраженного антибактериального действия.

На основе полученных соединений разработана методика формирования функциональных покрытий на различных типах поверхностей — стекле, металле и керамике. Исследование антибактериальных свойств полученных образцов показало, что покрытия на основе ТМЭДА-С16 эффективно подавляют рост как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий.

Таким образом, синтезированные кремнийорганические производные ТМЭДА и покрытия на их основе представляют перспективный материал для создания антибактериальных поверхностей, сочетающих защитные и антимикробные свойства.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №FFSM-2024-0001).

¹ Li Y., Zhao H., Li T., Shang D., Wu L., Guan N., Qu S.W. Ind. Crops Prod. 2023, 202.

² Egghe T., Morent R., Hoogenboom R., De Geyter N. Trends Biotechnol. 2023, 63-76.

³ Peng K., Zou T., Ding W., Wang R. RSC. 2017, 24903.

**Синтез и исследование поверхностной активности и самоорганизации
амфифильных стереорегулярных циклосилоксанов**

**Шкинёв П.Д.^a, Крылов Ф.Д.^a, Манохина Е.А.^b, Анисимов А.А.^b, Щеголихина
О.И.^b, Музафаров А.М.^{a,b}**

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

^bИнститут элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН

shkinev@ispm.ru

Амфифильные вещества различной природы и строения имеют применение практически в каждой сфере деятельности человека, поэтому была и всегда будет актуальной задача по созданию, изучению и поиску их новых применений. Помимо всех прочих силоксановые ПАВ нашли широкое применение, благодаря своим уникальным поверхностно-активным свойствам.

В ходе данной работы на основе ранее полученных и отработанныхⁱ в ИНЭОС РАН методик темплатного синтеза стереорегулярных металлоциклосилоксанов был проведен синтез представительного ряда амфифильных стереорегулярных органоциклосилоксанов с фенильными заместителями при атоме кремния

Исследование монослоев данных соединений с использованием ванны Ленгмюра и их визуализация с помощью микроскопии под углом Брюстера позволили выявить ряд зависимостей самоорганизации стереорегулярных циклосилоксанов от их размеров, наличия спейсера между гидрофильной группой и силоксановым кольцом и их стереорегулярности (полностью стереорегулярный или трис-цис/ трис-транс). Методом многократного сжатия монослоев была выявлена зависимость склонности образования межмолекулярных связей в монослое от размера цикла. Исследование равновесного давления растекания амфифильных стереорегулярных циклосилоксанов подтвердило зависимость термодинамически стабильного состояния монослоя от наличия спейсера между силоксановым кольцом и гидрофильной группой и от стереорегулярности цикла (полностью стереорегулярный или трис-цис/ трис-транс). Также были отработаны методы функционализации и дальнейшей модификации стереорегулярных циклосилоксанов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №FFSM-2024-0001)

ⁱ C. Zucchi, M. Mattioli, A. Cornia, et al.// Inorganica Chimica Acta. 1998. V280. I 1–2. p.282-287

Карбосиланы, модифицированные (Zr,Y)оксаналюмоксанами

Г.И. Щербакова^{1*}, М.Х. Блохина¹, Д.В. Жигалов¹, В.В. Прохорцев¹, А.А. Зайцев²,
А.В. Городецкая¹, М.С. Варфоломеев^{1,3}, М.Г. Кузнецова¹, П.А. Стороженко¹

¹ Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений,

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,

³ Московский авиационный институт

*e-mail: galina7479@mail.ru

Известно, что использование добавок оксидного состава снижает температуру спекания SiC и дает возможность получить плотный керамический материал. Комбинирование оксидов, в частности Al₂O₃ и Y₂O₃, обеспечивает более высокую устойчивость компонентов композиционного материала^{1,2}.

В работе³ показано положительное влияние спекающей добавки Al₂O₃–Y₂O₃–ZrO₂ на уплотнение и механические свойства керамики из карбида кремния.

Соконденсацией олигомерного карбосилана и цирконий-содержащих органоиттрийоксаналюмоксанов с мольным отношением Al/Y ~ 1.8; Al/Zr ~ 200 синтезированы карбосиланы модифицированные Zr, Y и Al (ZrYAl-ПКС).

Установлено, что оптимальное количество вводимого модификатора ZrYAl-оксана, рассчитанное исходя из теоретически заданного соотношения карбида кремния и спекающей оксидной добавки M_xO_y (Al₂O₃+Y₂O₃+ZrO₂), составляет 4 – 5 мас. %.

Показано, что полученные ZrYAl-ПКС, оптимального состава, растворимы в углеводородных растворителях и обладают волокнообразующими свойствами. На их основе изготовлены полимерные волокна, которые отверждали и керамизовали при 1100, 1500 и 1700 °С в атмосфере аргона.

Изучена морфология поверхности и химический состав ZrYAl-SiC-волокон, а также фазовый состав керамического порошка, полученного в результате пиролиза ZrYAl-ПКС при 1600 °С в атмосфере аргона.

Следовательно, синтезированные ZrYAl-ПКС перспективны для использования в качестве предшественников компонентов (волокна, матрицы, защитные покрытия) ZrYAl-карбидокремниевых керамокомпозитов.

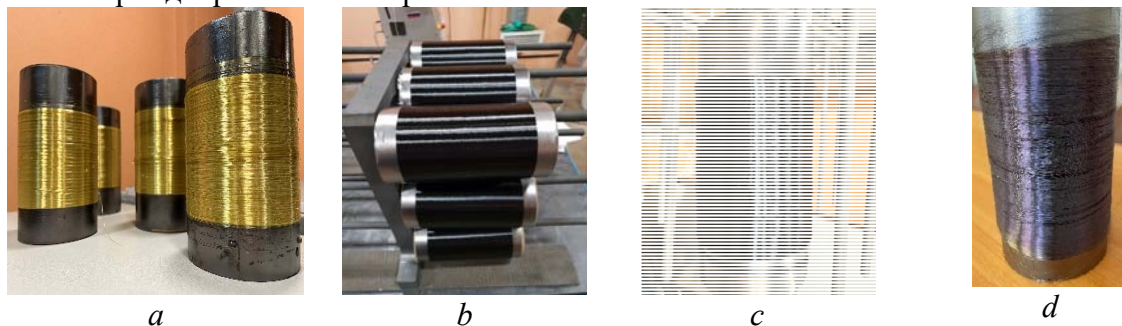


Рис. 1. Фотографии волокон из ZrYAl-ПКС: полимерные (a); керамизованные при 1100 °С (b); керамизованные при 1500 °С (c); керамизованные при 1700 °С.

¹С. Н. Перевислов, А. С. Лысенков, Д. Д. Титов, М. В. Томкович, *Неорганические материалы*, 2017, **53**, 206; DOI: [10.7868/S0002337X17020099](https://doi.org/10.7868/S0002337X17020099).

²R. Chen, A. Bratten, J. Rittenhouse, H. Wen., *Ceram. Int.*, 2022, **48**, 31679; DOI: [10.1016/j.ceramint.2022.07.089](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.089).

³A. S. Lysenkov, M. G. Frolova, S. N. Perevislov, K. A. Kim, N. V. Petrakova, M. A. Kaplan, M. D. Melnikov, Yu. F. Kargin, *AIP Conf. Proc.*, 2023, **2929**, 030003; DOI: [10.1063/5.0178278](https://doi.org/10.1063/5.0178278).

СИНТЕЗ ПОЛИВИНИЛМЕТИЛСИЛОКСАНОВ И ПОЛИВИНИЛМЕТИЛ-СО-ДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ В СРЕДЕ ЖИДКОГО АММИАКА

Юдина У.В.¹, Зубова В.Ю.^{2,3}, Миняйло Е.О.², Анисимов А.А.^{2,3}, Музафаров А.М.^{2,4}

¹МИРЭА – Российский технологический университет

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

³Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

⁴Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

*e-mail: ulyana_udina354@mail.ru

Полидиметилсилоксаны (ПДМС) – наиболее крупнотоннажные и используемые полиорганосилоксаны, обладающие рядом уникальных физико-химических свойств¹. В ряде ранее опубликованных работ был представлен новый способ получения ПДМС методом анионной полимеризации с раскрытием цикла гексаметилциклотрисилоксана (D₃) в среде жидкого аммиака². Было показано, что аммиак в качестве реакционной среды позволяет получать полимеры без дополнительных стадий выделения и очистки при достижении высокой конверсии мономера (от 98%). К настоящему времени детально изучена полимеризация D₃, инициируемая соединениями различного строения. Однако полимеризация 1,3,5-тривинил-1,3,5-триметилциклотрисилоксана (D₃^{MeVin}) в среде аммиака и синтез поливинилметил-со-диметилсилоксанов, поливинилметилсилоксанов этим методом остаются неисследованными, хотя получение винилсодержащих полимерных структур представляет значительный интерес ввиду их высокой функциональности. В настоящей работе изучена полимеризация и сополимеризация D₃ и D₃^{MeVin} в среде жидкого аммиака. Структура и чистота всех синтезированных поливинилметилсилоксанов и поливинилметил-со-диметилсилоксанов подтверждены методами ГПХ, а также ¹H и ²⁹Si ЯМР-спектроскопии, термические свойства полученных соединений исследованы методами ТГА и ДСК. Схемы синтеза полученных соединений представлены на Рис. 1.

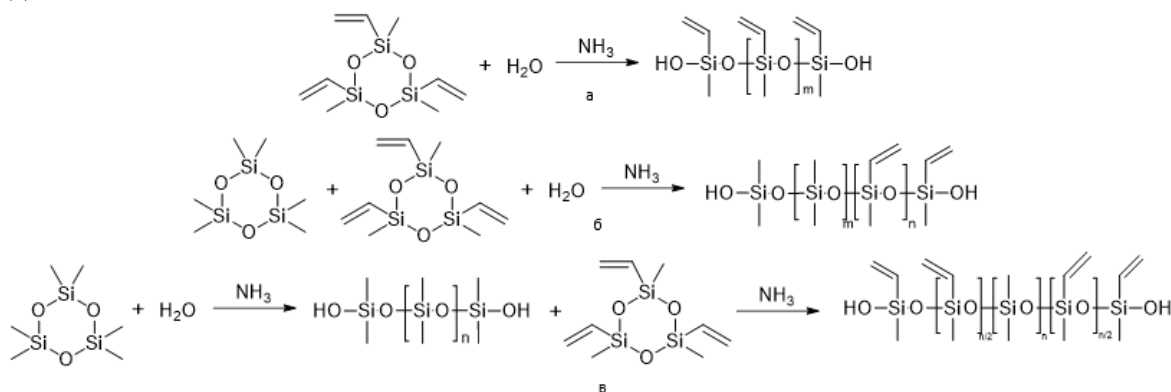


Рис. 1. Схемы получения поливинилметилсилоксана (а) и поливинилметил-со-диметилсилоксанов (б, в)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 26-13-00301).

¹ Андрианов К.А. *Кремнийорганические соединения* 1955.

² Minyaylo E., Temnikov M., Anisimov A., Peregudov A., Shchegolikhina O., Muzafarov A. *ACS Applied Polymer Materials* 2022, **4**(8), 5696-5707.

Catalyst-free methods for activating hydrolytic polycondensation of phenyltrimethoxysilane

N.G. Yakhontov^{1*}, A.A. Kalinina¹, A.M. Muzafarov¹

¹Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences

*e-mail: yakhontov@ispm.ru

As part of the development of the concept of chlorine-free silicone chemistry, the development of new non-catalytic methods for activating the hydrolytic polycondensation (HPC) of alkoxyisilanes is a pressing issue in organosilicon chemistry. Potentially applicable activation methods include the use of ultrasound (US) and microwave fields, as well as conducting the reaction in a closed system at elevated vapor pressure of the reaction mixture, which have demonstrated their effectiveness in the case of methyltrialkoxysilanes^{1,2,3}. In this work, the influence of these activation methods on the HPC process of phenyltrimethoxysilane was investigated.

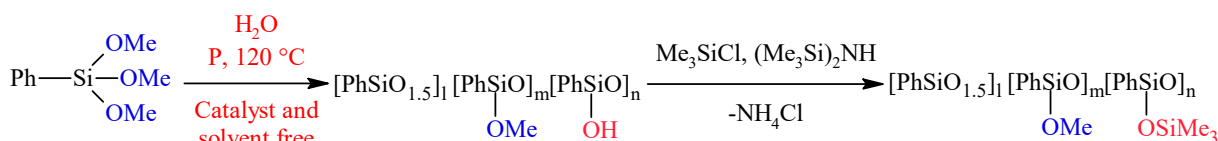


Fig.1 PhTMS HPC reaction scheme

Conducting the HPC process under ultrasound irradiation has demonstrated high potential for producing a new class of organosilicon products—highly functional oligo(hydroxy)phenylsilsesquioxanes—with quantitative yields and the ability to control molecular weight (700-1000 Da) and the mass fraction of residual functional methoxy (2-6 wt%) and hydroxy groups (17-20 wt%).

Conducting the process under microwave irradiation, which demonstrated high efficiency in the HPC of methyltrimethoxysilane³ with a phenyl-substituted monomer, did not yield significant results; monomer conversion under the studied conditions did not exceed 24%.

Carrying out the synthesis at an increased vapor pressure of the reaction mass components allows obtaining, in addition to highly functional oligomers (1000-2000 Da $\omega(\text{OMe}) = 0-15$ wt.%, $\omega(\text{OH}) = 1-8$ wt.%), also products with a greater depth of condensation of the ladder structure (2000-5000 Da).

This research was funded by Russian Science Foundation, project No. 21-73-30030-II.

¹ Hydrolytic polycondensation of methylalkoxysilanes under pressure / A. A. Kalinina, D. N. Kholodkov, I. B. Meshkov et al. // Russian Chemical Bulletin. — 2016. — Vol. 65, no. 4. — P. 1104–1109.

² Hydrolytic polycondensation of trimethoxymethylsilane under ultrasonic irradiation / N. G. Yakhontov, O. B. Gorbatshevich, A. A. Kalinina et al. // Mendeleev Communications. — 2020. — Vol. 30, no. 3. — P. 336–338.

³ Synthesis of multifunctional oligomethylsilsesquioxanes by catalyst-free hydrolytic polycondensation of methyltrimethoxysilane under microwave radiation / A. A. Kalinina, O. B. Gorbatshevich, N. G. Yakhontov et al. // Polymers. — 2023. — Vol. 15, no. 2. — P. 291.

ОБОСНОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОСТРУКТУР α -SiC:H ИСХОДЯ ИЗ СТРОЕНИЯ КАРБЕНОВЫХ ЦЕНТРОВ

В.А. Гаранина

Московский областной ЦНТИ – филиал ФГБУ «РЭА» Минэнерго России
e-mail: 50Garanina@rosenergo.gov.ru

Особенности строения гидрогенизированного карбида кремния делают его перспективным материалом в электронной технике. В связи с чем был проведен анализ работ^{1,2}. По исследованию электрических и фотоэлектрических свойств гетероструктур α -SiC:H¹ следует, что их синтез осуществляется через образование карбеновых соединений :CH_2 , $\text{:Si(CH}_3)_2$ на промежуточных стадиях. Температурные зависимости проводимости пленок α -SiC:H² свидетельствуют о том, что при малом расходе водорода в условиях синтеза преобладают процессы образования координационных комплексов (карбена, фиксированного на кремнии), а дальнейший рост пленки идет на замещенных карбеновых центрах. При повышении расхода водорода образуются структуры, в которых понижается проводимость в темновом режиме, что свидетельствует о более глубоком восстановлении исходных реагентов, с образованием промежуточных соединений $\text{:Si(CH}_3)_2$. Исследования проводимости гетероструктур при УФ-облучении² также подтверждает высказанное выше предположение.

Специфику изменения электрических и фотоэлектрических свойств гетероструктур α -SiC:H можно объяснить строением промежуточных карбеновых соединений (комплексов). Для карбенов характерны синглетная и триплетная формы. Эти же формы ответственны за стереоспецифичность реакций полимеризации.

В синглетной форме атом углерода в карбене находится в состоянии sp^2 -гибридизации (рис. 1). Две его sp^2 -гибридные орбитали участвуют в ковалентном связывании с заместителями, а третья занята неподеленной электронной парой. Поэтому карбен выступает в качестве донора в реакциях комплексообразования. Что и позволяет предположить образование координационных комплексов (карбена, фиксированного на кремнии) $[(\text{CH}_3)\text{SiHCl}_2\text{:CH}_2]$, $[\text{SiH}_2\text{Cl}_2\text{:CH}_2]$ в синглетной форме. В тоже время одна p -орбиталь углерода остается вакантной. То есть в синглетном состоянии карбен – незаряженная частица с парой электронов с антипараллельными спинами на одной из орбиталей. Таким образом, исследуемые свойства гетероструктур α -SiC:H находятся в хорошем соответствии со строением карбеновых центров.

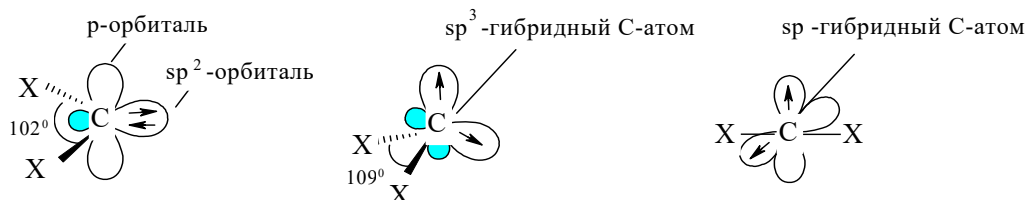


Рис. 1. Тип гибридизации углеродного атома

¹ Синельников Б.М., Тарала В.А., Кашарина Л.А., Митченко И.С. Влияние связанного водорода в пленках α -SiC:H на электрические и фотоэлектрические свойства материала// Тез. докл./ Всероссийск. шк.-конф. «Современные проблемы в микро- и нанотехнологии». Кисловодск, Россия. 2006. С. 85-87.

² Синельников Б.М., Тарала В.А., Митченко И.С., Кашарина Л.А., Исследование влияния температуры осаждения на состав и микроструктуру пленок α -SiC:H// Тез. докл./ Всероссийск. шк.-конф. «Современные проблемы в микро- и нанотехнологии». Кисловодск, Россия. 2006. С. 89-90.

**Конференция проводится при
поддержке:**



Лабконцепт