

УДК 541.64:547(128'1+244)

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕНИЛБОРОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОМ И ГИДРОКСИ(ФЕНИЛ)СИЛОКСАНОВЫМ ОЛИГОМЕРОМ

© 2023 г. В. В. Либанов^{а,*}, А. А. Капустина^а, Н. П. Шапкин^а

^аДальневосточный федеральный университет Институт наукоемких технологий и передовых материалов
690950 Владивосток, о-в Русский, пос. Аякс, 10, кампус ДВФУ, Россия

*e-mail: libanov.vv@dvfu.ru

Поступила в редакцию 13.03.2023 г.

После доработки 05.07.2023 г.

Принята к публикации 19.07.2023 г.

Исследовано взаимодействие фенилбороновой кислоты с полифенилсилоксаном и гидрокси(фенил)силоксановым олигомером. Впервые фенилбороновая кислота использована в качестве исходного материала для получения полиборфенилсилоксанов в условиях механохимической активации. Установлено, что в результате активации основными побочными процессами являются отрыв фенильного заместителя от атома бора, образование дифенила и тримеризация фенилборной кислоты. Поскольку соединения бора (в том числе фенилбороновая кислота) обладают биологической активностью, их введение в полимерную цепь позволит получать материалы с полезными свойствами. Например, борсодержащие полимеры можно использовать в качестве покрытий для защиты от насекомых-переносчиков различных заболеваний. Работа носит фундаментальный характер и способствует пониманию и осмыслению механизмов механохимической модификации кремнийорганических полимеров.

DOI: 10.31857/S2308114723700383, EDN: GCBWRO

ВВЕДЕНИЕ

Кремнийорганические высокомолекулярные соединения, а также органосилоксаны, содержащие в своем составе гетероатомы, обладают рядом важнейших свойств. Большинство из них являются инертными по отношению к различным материалам и сохраняют работоспособность в широком диапазоне температуры.

Интерес и практическую значимость представляют борорганические силиоксаны, повышающие огнестойкость и улучшающие механические и гидрофобные качества материалов, которые используют в виде теплопроводного композита [1–3]. Включение же органических производных бора в полимерную цепь придает им антибактериальные свойства. Модификация материалов фенилбороновой кислотой и ее производными находит применение при разработке препаратов против раковых опухолей, иммуносенсоров, синтезе материалов, обладающих бактерицидными свойствами [4–6]. На основе арилбороновых кислот создаются эффективные иммуногели, сенсоры глюкозы и самовосстанавливающиеся гидрогели с антибактериальными свойствами [7–10].

Фенилбороновую кислоту используют не только в медицине и микробиологии, но и при

получении высокоэффективных нанокомпозитов с улучшенными пожаробезопасными и механическими свойствами, высокоэффективных термореактивных полимеров, устройств тканевых суперконденсаторов [11–13].

Основные методы “растворных” синтезов элементоорганосилоксанов широко изучены с середины XX века и описаны в работах К.А. Андрианова, А.А. Жданова, М.Г. Воронкова, М.М. Левицкого, В.В. Коршака. Твердофазные же методы синтеза элементоорганосилоксанов появились значительно позже.

Так как энергии механических воздействий на полимерные материалы достаточно для разрыва химических связей в макромолекулах, то возможно образование различных процессов: разрыва внутри- и межмолекулярных связей, разупорядочения структуры, конформационных переходов, свободных радикалов и их рекомбинация, реакции окисления и гидролиза и других (см., например, работы 14–17). Механохимическая активация применяется, в том числе, для направленного изменения свойств полимеров, получения новых полимерных материалов, для восстановления пространственных структур и т.д. Ранее в условиях механохимической активации нами были по-

лучены различные полиэлементоорганосилоксаны, содержащие в цепи атомы магния, алюминия, бора, олова, молибдена и вольфрама.

В настоящей работе впервые изучено взаимодействие фенилбороновой кислоты с полифенилсилсесквиоксаном (ПФССО) и гидрокси(фенил)силоксановым олигомером (ГФС) в условиях механохимической активации.

Цель данной работы – введение фрагментов фенилбороновой кислоты в полимерную силсесквиоксановую цепь.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Фенилтрихлорсилан перегоняли при температуре 201–202°C. Коммерческие реактивы и растворители (диэтиловый эфир, толуол, бромбензол, эфират трехфтористого бора) очищали по стандартной методике, физические константы совпадали с литературными данными [18].

Синтез фенилбороновой кислоты

К эфирному раствору свежеприготовленного фенилмагнийбромида (0.5 моля из 79 г бромбензола и 12 г магния в 200 мл диэтилового эфира) прибавляли при перемешивании по каплям 50.74 мл свежеперегнанного эфирата трехфтористого бора. Эфир упаривали, осадок кипятили с 20 мл воды в течение 1 ч на водяной бане при 100°C, затем охлаждали до комнатной температуры и снова добавляли эфир, после чего реакционную смесь гидролизovali 30%-ным раствором соляной кислоты. Органический слой отделяли и сушили над хлоридом кальция. Через 24 ч отделяли осушитель и отгоняли эфир. Сухой остаток перекристаллизовывали из воды. Выход фенилбороновой кислоты составил 42%; $T_{пл} = 214–216^\circ\text{C}$ (216°C по лит. данным [19]):

Для соединения $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$	C	B	[OH ⁻]
найдено, %:	58.3	8.7	28.1
вычислено, %:	59.1	8.9	27.9

Синтез полифенилсилсесквиоксана

ПФССО синтезировали по описанной ранее методике [20]. В результате получили смешанный продукт с преимущественно лестничной структурой с выходом 87.3%; $M_n = 10958$, $D = 1.8$:

Для соединения $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5} \cdot 0.12\text{H}_2\text{O}]_n$	Si	C	[OH ⁻]
найдено, %:	21.3	54.9	1.6
вычислено, %:	21.3	54.9	1.6

Синтез гидрокси(фенил)силоксанового олигомера

В колбу, снабженную водяной рубашкой, сливным клапаном, мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещали 60 мл воды и 10 мл толуола. Из капельной воронки при интенсивном перемешивании добавляли раствор 15 мл фенилтрихлорсилана в 40 мл толуола в течение 20–40 мин, поддерживая температуру реакционной смеси в пределах 15–30°C. Реакционную смесь дополнительно перемешивали в течение 20 мин и давали отстояться до ее расслоения. Нижний слой сливали, а верхний промывали водой (порциями по 50–70 мл) при интенсивном перемешивании. Из раствора отгоняли толуол и сушили в вакуумной печи при 75°C. Полученный олигомер гидрокси(фенил)силоксана представлял собой белое аморфное порошкообразное вещество, размягчающееся при температуре выше 200–250°C; $M = 690$:

Для соединения $\{(\text{PhSiO}_{1.5})[\text{PhSiO}(\text{OH})]_3[\text{PhSiO}_{0.5}(\text{OH})_2]\}$	Si	C	[OH ⁻]
найдено, %:	20.2	52.1	12.3
вычислено, %:	20.3	52.1	12.3

Взаимодействие ПФССО и ГФС с фенилбороновой кислотой в условиях механохимической активации (синтез 1 и 2)

Синтез 1 и 2 осуществляли в планетарной шаровой мельнице “Pulverisette 6” (“FRITTSCH”). В качестве активирующей насадки использовали шары из нержавеющей стали диаметром 0.8 см и массой 4.05 г каждый. Соотношение массы насадки к массе полезной загрузки составляло 1.8. Механохимическую активацию выполняли при частоте 600 оборотов в минуту (10 Гц) в течение 3 мин. Исходное соотношение Si : B = 1 : 1. Методы разделения на фракции и элементный состав фракций приведены в разделе “Результаты и их обсуждение”.

Кремний определяли весовым методом [21], а бор титриметрически в фильтрате, оставшемся после анализа на кремний [22]. Элементный анализ на углерод осуществляли на анализаторе углерода, водорода и азота “Flash EA 1112CHN/MAS200” (“ThermoFinnigan MAT GmbH”, США). Гидроксильные группы устанавливали титрованием по методу Фишера (использовали реактивы Фишера № 1 и 2 квалификации ч.д.а. производства ООО “Уральский завод промышленной химии”, Россия).

Гельпроникающую хроматографию проводили на колонке длиной 980 мм и диаметром 12 мм, заполненной сополимером полистирола и 4% дивинилбензола. Диаметр зерен 0.08–1.0 мм. Элюентом служил толуол, скорость потока составляла 1 мл/мин. Величина навески ~0.2 г. Детектирование вели весовым методом по содержанию сухого остатка во фракциях. Навеску вещества растворяли в 2 мл толуола и пропускали через колонку.

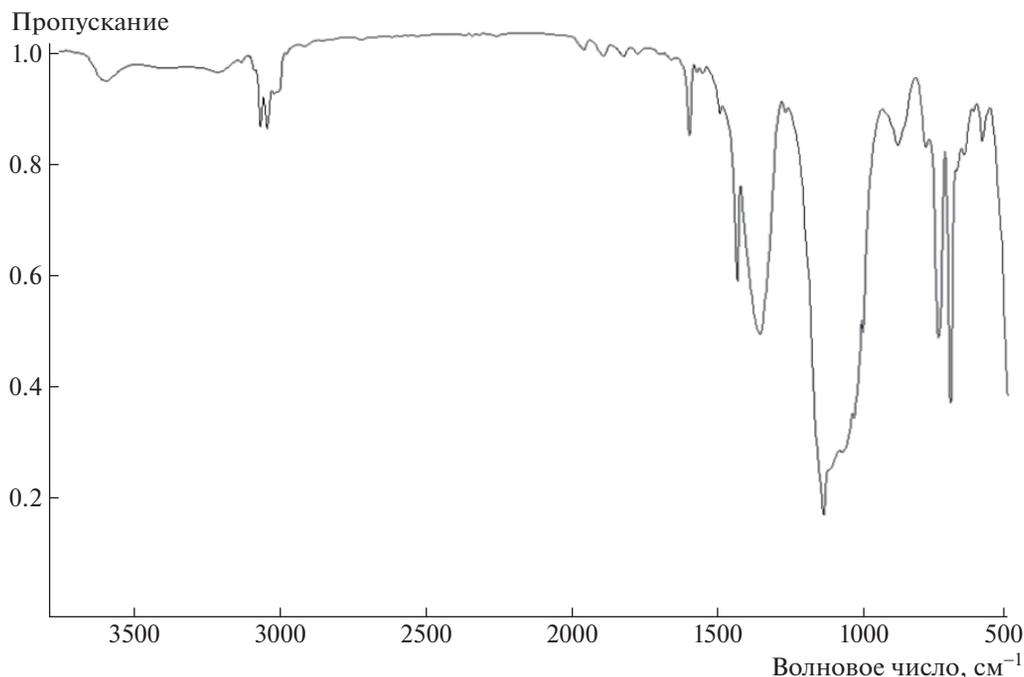


Рис. 1. ИК-спектр фракции 1 синтеза I.

вод, что фракция 1 – высокомолекулярное соединение, содержащее силоксановые (I, II), борсилоксановые (III, V) и бороксановые (IV) связи:

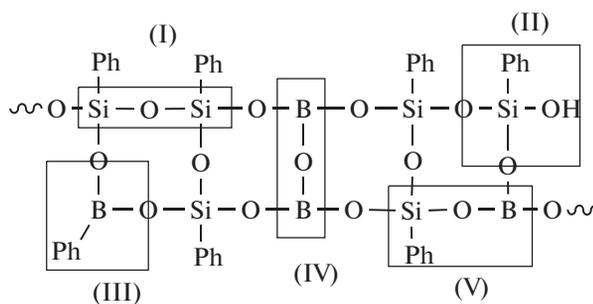


Схема 2.

Поскольку в структуре полученного соединения имелись активные силанольные группы, а относительная молекулярная масса составляла 2.3×10^3 (рис. 2а, кривая 2), то соединение I было нагрето до 140°C в атмосфере воздуха. По данным ГПХ (кривая 3) соединение имело относительную молекулярную массу более 7.0×10^3 (предел делимости колонки). Содержание терминальных силанольных групп уменьшилось с 1 до 0.15%, что также свидетельствует о протекании процессов конденсации при нагревании. Кроме того, молекулярно-массовое распределение образующегося полимера указывает на увеличение степени полидисперсности и образование неоднородных по молекулярной массе продуктов.

Таблица 1. Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии фракции 1 синтеза I

Найдено/вычислено*, %					ИК-спектроскопия, cm^{-1}
B	Si	C	OH ⁻	Si/B	
3.5/3.5	15.4/15.4	56.1/55.3	1.0/1.1	1.7/1.7	3600, 3200 и 879 (колебания связей связанных и свободных силанольных групп [23]); 1028–1070 (антисимметричные колебания силоксановой связи); 490 (деформационные колебания связи Si–O); 3074, 3051, 3010, 1597, 1490, 1431, 1134, 738, 696 (колебания связей во фрагментах B–Ph и Si–Ph (Si–C, B–C, C=C, C–H) [24, 25]); 1352 (колебания борсилоксановой связи [26]); 1380 (колебания бороксановой связи [26])

*Для соединения $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{1.5}(\text{PhSi}(\text{OH})\text{O})_{0.2}(\text{BO}_{1.5})_{0.8}(\text{PhBO})_{0.2} \cdot 0.4\text{PhMe}]_n$.

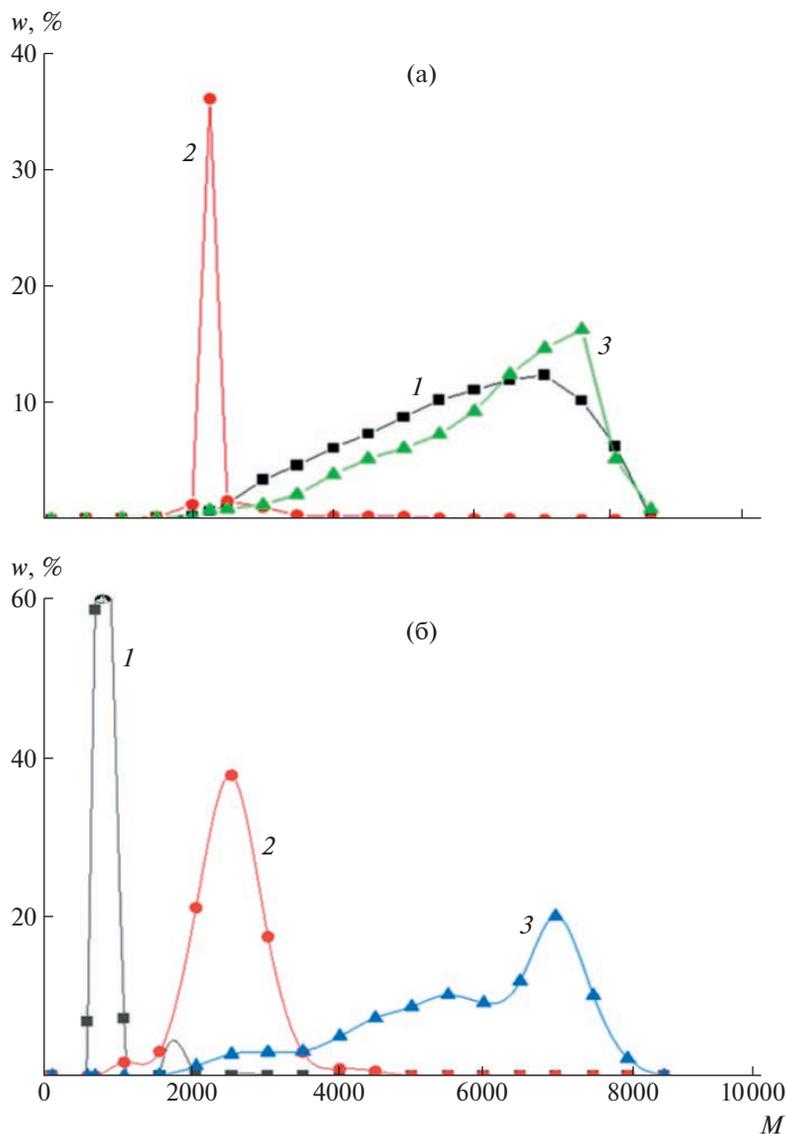


Рис. 2. Молекулярно-массовые распределения: а – ПФССО (1) и б – ГФС (1) фракции 1 до (2) и после нагревания (конденсации) (3).

В синтезе 2 в качестве исходного кремнийорганического соединения использован гидроксифенилсилоксановый олигомер. Ожидалось, что выбор фенилсилоксанового преполимера с высоким содержанием гидроксильных групп приведет только к реакции поликонденсации силанольных групп с гидроксо-группами фенолбороновой кислоты. Кроме того, предполагалось, что выделяющаяся в результате конденсации вода создаст “мягкие” условия для протекания механохимической реакции и предотвратит отрыв фенильного заместителя от атома бора.

Как и в предыдущем синтезе, полученная после активации реакционная смесь растворялась в толуоле без нагревания. Нерастворимая фракция

дополнительно обрабатывалась этиловым спиртом. Наличие борной кислоты в нерастворимой фракции установлено по результатам элементного и рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопии. Следует отметить, что полученная борная кислота имеет слоистую структуру в виде сассолина ($a = 7.03900$, $b = 7.05300$, $c = 6.57800$, $\alpha = 92.58$, $\beta = 101.17$, $\gamma = 119.83$, $z = 4$). Помимо борной кислоты хромато-масс-спектрометрическим анализом в нерастворимой фракции определено содержание дифенила.

По данным элементного анализа (табл. 2) соотношение Si : В в растворимой фракции отличается от заданного и составляет 2 : 1. Кроме того, полученный полимер содержит удвоенное коли-

Таблица 2. Данные элементного анализа, ИК-спектроскопии и продуктов синтеза 2 фракции 1

Масса, г	Найдено / вычислено*, %					ИК-спектроскопия, см ⁻¹
	B	Si	C	ОН ⁻	Si/B	
1.74	3.0/2.9	15.9/15.9	57.9/57.1	3.2/3.2	2.0/2.0	3600 и 877 (колебания связей связанных и свободных силанольных групп [23]); 3400 и 1602 (колебания связей в молекуле воды); 1026–1087 (антисимметричные колебания силоксановой связи); 491 (деформационные колебания связи Si–O); 3076, 3051, 3026, 1597, 1494, 1442, 1134, 738, 696 (колебания связей во фрагментах B–Ph и Si–Ph (Si–C, B–C, C=C, C–H) [24, 25]); 1348, 1309 (очень интенсивные колебания, относящиеся к колебаниям борсилоксановой связи [26])

Примечание. Выход продукта составил для B – 48.24%, для Si – 98.75%.

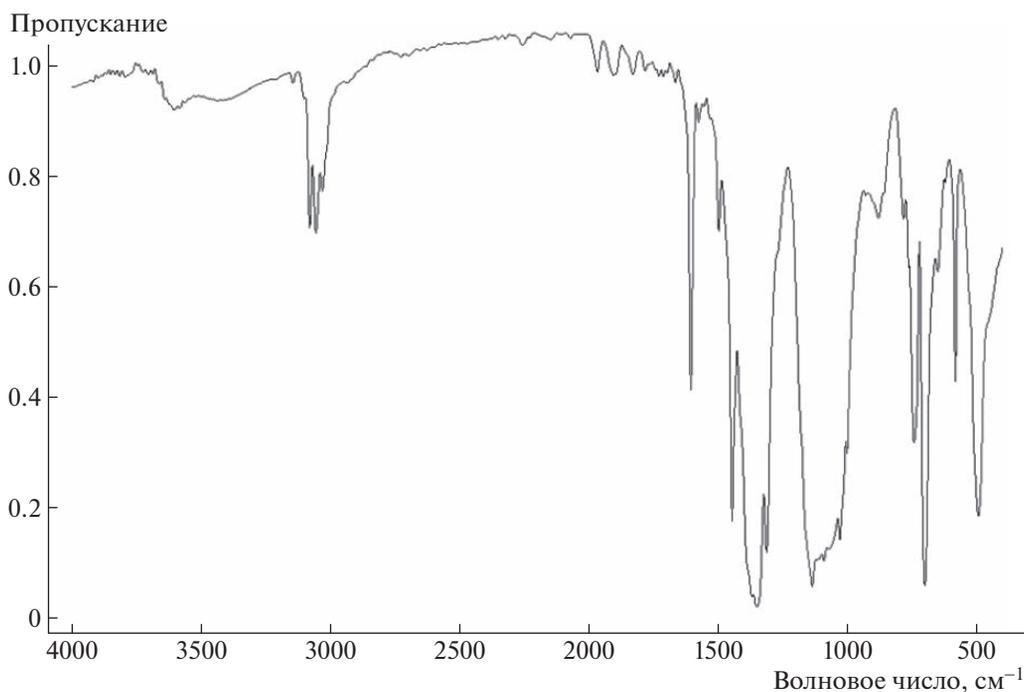
*Для соединения $(\text{PhSiO}_{1.5})_9(\text{PhSi}(\text{OH})\text{O})_6(\text{PhBO})_6(\text{BO}_{1.5})$.

чество гидроксильных групп по сравнению с исходным ГФС. По данным ГПХ (рис. 2б, кривая 2) относительная молекулярная масса составляет приблизительно 2.5×10^3 .

Спектр ЯМР ¹¹B содержит интенсивный сигнал при 29.63 м.д., что соответствует химическому сдвигу атома бора во фрагменте $\text{PhB}(\text{O}^-)_2$. Сигнал в области 19 м.д., характерный для химического сдвига атома бора во фрагменте $\text{B}(\text{O}^-)_3$, практически не проявляется. Близкие по величине

сигналы в спектроскопии ЯМР ²⁹Si при –70 (менее интенсивный сигнал) и –79 м.д. (более интенсивный сигнал) свидетельствуют о наличии как фрагментов $\text{PhSi}(\text{OH})(\text{O}^-)_2$, так и $\text{PhSi}(\text{O}^-)_3$.

Таким образом, в отличие от синтеза 1, взаимодействие ГФС с фенилбороновой кислотой привело к получению полимера с сохраненными фенильными группами при атоме бора. На ИК-спектре (рис. 3) отсутствуют полосы поглощения, характерные для колебаний бороксановых свя-

**Рис. 3.** ИК-спектр фракции 1 синтеза 2.

зей. На основании данных элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии можно сделать вывод, что высокомолекулярная фракция синтеза 2 содержит следующие структурные единицы:

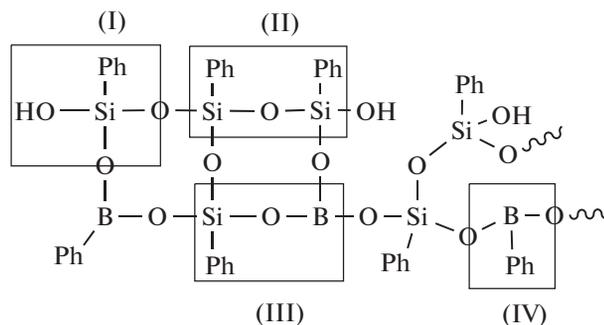


Схема 3.

Поскольку в соединении имеется достаточно большое количество конденсирующихся силанольных групп, то нагревалось оно до 140°C в течение 1 ч. В результате было получено желтоватое стеклообразное аморфное соединение со средней относительной молекулярной массой более 7.0×10^3 (предел делимости колонки) и широкой кривой молекулярно-массового распределения (рис. 26, кривая 3). Содержание концевых силанольных групп уменьшилось с 3.2 до 0.7%, что также свидетельствует о протекании процессов конденсации при нагревании.

В результате проведенной работы установлено, что взаимодействие фенолбороновой кислоты с фенилсилоксанами, имеющими силанольные группы разной активности, протекает как с сохранением фенильного заместителя у атома бора, так и с его отрывом. Увеличение содержания силанольных групп приводит к их конденсации с фенолбороновой кислотой, вследствие чего происходит выделение воды, обеспечивающей более мягкие условия активации. Наличие образующейся воды в синтезе 2 подтверждается также появлением полос поглощения в области 3400 и 1602 cm^{-1} . Данный вывод согласуется с работами Е.Г. Аввакумова, которые он проводил для неорганических систем (“мягкий механохимический синтез”) [27]. Кроме того, выделяющаяся в процессе нейтрализации вода может быть дополнительным источником ускорения реакции с возможным созданием условий для протекания гидротермальных процессов [28]. Мягкие условия синтеза приводят к тому, что в процессе активации гидроксифенил(фенил)силоксанового олигомера с фенолбороновой кислотой происходит образование высокомолекулярных соединений с практически сохраненными фенильными заместителями у атомов бора.

Установлено, что при механохимической активации исходных реагентов средняя молекулярная масса образующихся продуктов колеблется в

пределах $(2.0-2.5) \times 10^3$, что свидетельствует об описанных ранее деструктивных эффектах механоактивации полимеров. В результате образуются так называемые “преполимеры”, способные к дальнейшей термической поликонденсации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Santiago A., Gonzalez J., Irwin J., Fernandez-Berridi M.J., Munoz M.E., Irusta L. // *Macromol. Symp. (Conf. Paper)*. 2012. V. 321–322. P. 150.
2. Im H., Kim J. // *J. Mater. Sci.* 2011. V. 46. P. 6571.
3. Kujawa J., Kujawski W., Koter S., Rozicka A., Cerneaux S., Persin M., Larbot A. // *Coll. Surf. A*. 2013. V. 420. P. 64.
4. Hao Y., Gao Y., Fan Y., Zhang C., Zhan M., Cao X., Shi X., Guo R. // *J. Nanobiotechnol.* 2022. V. 20. P. 43.
5. Hu J., Ding L., Chen J., Fu J., Zhu K., Guo Q., Huang X., Xiong Y. // *J. Nanobiotechnol.* 2022. V. 20. P. 21.
6. Liu B., Li J., Zhang Z., Roland J.D., Lee B.P. // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 441. № 135808.
7. Kim S., Lee J., Im S., Kim W. // *J. Controll. Release*. 2022. V. 345. P. 138.
8. Liu N., Xiang X., Sun M., Li P., Qin H., Liu H., Zhou Y., Wang L., Wu L., Zhu J. // *Biosens. Bioelectron. X*. 2022. V. 10. № 100110.
9. Zhang P., Zhu J., Zhao B., Xu S., Wang L., Luo X. // *Chin. J. Anal. Chem.* 2022. V. 50. № 100054.
10. Zeng Y., Li Y., Liu G., Wei Y., Wu Y., Tao L. // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020. V. 2. P. 404.
11. Zhou Y., Chu F., Yang W., Qiu S., Hu Y. // *Composites. B*. 2022. V. 238. № 109886.
12. Hsu C., Hwang P. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2022. V. 139. № 52135.
13. Bugday N., Altin S., Bulut F., Altin E., Yaşar S. // *Int. J. Energy Res.* 2022. V. 46. P. 7732.
14. Стрелецкий А.Н., Дубинская А.М. // *Высокомолек. соед. А*. 1988. Т. 30. № 7. С. 1442.
15. Дубинская А.М., Стрелецкий А.Н. // *Высокомолек. соед. А*. 1982. Т. 24. № 9. С. 1924.
16. Варенцов Е.А., Хрусталева Ю.А. // *Успехи химии*. 1995. Т. 64. № 8. С. 834.
17. Дубинская А.М. // *Успехи химии*. 1999. Т. 68. № 8. С. 708.
18. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений / Под общ. ред. Н.А. Скворцова. СПб.: Мир и семья, 2002.
19. Lappert M.F. // *Chem. Rev.* 1956. V. 56. P. 959.
20. Libanov V.V., Kapustina A.A., Shapkin N.P. // *Polymer Science B*. 2022. V. 64. № 2. P. 117.
21. Крешков А.П. Руководство по анализу кремнийорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1962.
22. Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора (Сер. “Аналитическая химия элементов”). М.: Наука, 1964.
23. Chukin G.D., Ignat'eva L.A. // *J. Appl. Spectrosc.* 1968. V. 8. P. 527.
24. Smith A.L. // *Spectrochim. Acta*. 1960. V. 16. P. 87.
25. Smith A.L. *Analysis of Silicones*. New York: Wiley, 1974.
26. Вилюков В.В., Киреев В.В., Эрян М.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1995. Т. 37. № 4. С. 576.
27. Косова Н.В., Девяткина Е.Г., Аввакумов Е.Г. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1998. Т. 6. С. 125.
28. Boldyrev V.V. // *Powder Technol.* 2002. V. 122. P. 247.