

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Нгуен Ван Туан

**Синтез и превращения amino- и метакрилатсодержащих
олигоорганосилсесквиоксанов**

02.00.06 Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н. Бредов Н.С.

Научный консультант:
д.х.н., профессор Киреев В.В.

Москва – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны	8
1.2 Методы синтеза органосилсесквиоксанов	10
1.2.1 Получение олигосилсесквиоксанов методом гидролитической поликонденсации.....	12
1.2.2 Расщепление силоксановых связей	20
1.2.3 Модификация заместителей у атомов кремния	20
1.2.4 Синтез олигомерных силсесквиоксанов модификацией структур $T_7(OH)_3$	21
1.3. Олигомерные силсесквиоксаны с 3-аминопропильными группами	21
1.4. Олиго и полимерные силсесквиоксаны с фрагментами малеиновой кислоты	31
1.5. Производные алкоксисиланов с аминофосфонатными фрагментами	41
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	46
2.1 Характеристика исходных соединений	46
2.2 Методики синтезов олигомерных силсесквиоксанов	48
2.3 Методы исследования полученных олигомеров	52
2.4. Методы исследования физико-механических свойств полимерных композиций.....	53
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	55
3.1 Ацидогидролитическая сополиконденсация 3-метакрилоксипропил- триметоксисилана (А-174) и диорганодиалкоксисиланов	55

3.2 Гидролитическая поликонденсация АГМ-9 в этаноле	62
3.3 Ацидогидролитическая поликонденсация АГМ-9.....	69
3.4 Гидролитическая поликонденсация К-2 в этаноле	72
3.5 Гидролитическая сополиконденсация АГМ-9 и ФТМС.....	77
3.6 Гидролитическая сополиконденсация АГМ-9 и А-174	91
3.7 Гидролитическая сополиконденсация АГМ-9 и К-2	105
3.8 Гидролитическая сополиконденсация АГМ-9, ФТМС и А-174	108
3.9 Синтез олиго- и полиорганосилсесквиоксанов, содержащих фрагменты малеиновой кислоты.....	115
3.10 Получение фосфорсодержащих полисилоксанов	129
3.11 Олигомерные силсесквиоксан-силоксановые модификаторы полимерных стоматологических композиций.....	132
ВЫВОДЫ	136
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	138
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	140

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Олигомерные органосилоксаны и силсесквиоксаны в зависимости от природы функциональных групп могут быть использованы для эффективной модификации соответствующих полимерных композиционных материалов и придания им улучшенных эксплуатационных характеристик. Так, наличие метакриловых групп в заместителях у атомов кремния силсесквиоксановых олигомеров позволяет применять их в составе акриловых композиций, повышая их гидрофобность и снижая полимеризационную усадку при отверждении. Также важной характеристикой являются высокие адгезионные свойства отвержденного композита к различным субстратам. Поэтому представляется перспективным получение силоксановых и силсесквиоксановых олигомеров, содержащих наряду с метакриловыми иными функциональными группами (аминными, карбоксильными), способными к ковалентному связыванию с эпоксидными, метакриловыми и другими связующими полимерных композиционных материалов.

В настоящее время в производстве модифицированных полимерных материалов выявилась необходимость дальнейшего совершенствования характеристик как самих кремнийорганических олигомеров, так и модифицированных ими композитов.

Цель настоящей диссертации заключалась в разработке методов синтеза смешанных амино-, карбоксил- и/или метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов с регулируемым соотношением функциональных групп, а также оценка физико-механических характеристик модифицированных ими отвержденных материалов стоматологического назначения.

Для достижения указанной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

– синтезировать смешанные олигосилсесквиоксаны, содержащие соединенные с атомами кремния аминпропильные и метакрилатсодержащие группы;

- изучить химическую стабильность и превращения олигосилсесквиоксанов с указанными функциональными группами;
- синтезировать карбоксилсодержащие олигосилсесквиоксаны реакцией аминопропильных радикалов у атомов кремния с малеиновым ангидридом;
- модифицировать смешанными метакрилатсодержащими олигосилсесквиоксанами полимерные композиции для стоматологических пломбировочных материалов.

Научная новизна.

1. Метакрилатсодержащие силсесквиоксан-силоксановые олигомеры с $M_w = (2-20) \times 10^3$ синтезированы совместной ацидогидролитической поликонденсацией 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана с метилфенилдиметоксисиланом, диметилдиметоксисиланом и диметилдиэтоксисиланом;
2. Найдены оптимальные условия синтеза растворимых в органических растворителях аминоксодержащих олигосилсесквиоксанов гидролитической (со)поликонденсацией алкоксисиланов в среде этанола;
3. В условиях гидролитической сополиконденсации 3-аминопропилтриэтоксисилана и 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана установлено протекание побочной реакции аминогрупп с метакриловыми (реакция Михаэля); это превращение подтверждено модельной реакцией аминопропилсилана с метилметакрилатом;
4. Гидролитической сополиконденсацией мономалеамидного производного 3-аминопропилтриэтоксисилана с 3-метакрилоксипропилтриметоксисиланом синтезированы новые олигосилсесквиоксаны с карбоксильными и метакриловыми группами;
5. Показана высокая эффективность метакрилатсодержащих силсесквиоксан-силоксановых олигомеров в качестве модификаторов стоматологических пломбировочных композиций.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Полученные результаты позволили расширить существующие представления о механизме реакции Михаэля, распространив их на взаимодействие аминопропильных и метакрилоксипропильных групп, связанных с атомами кремния.

Синтезированные метакрилатсодержащие силсесквиоксан-силоксановые олигомеры оказались эффективными модификаторами физико-механических свойств стоматологических полимерных композиций. Силсесквиоксановые олигомеры с аминопропильными и фенильными заместителями использованы в качестве отвердителей-модификаторов эпоксидных олигомеров.

Методология и методы исследования. В настоящей работе для определения состава и строения синтезируемых мономеров, олигомеров и полимеров использованы: ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, гель-проникающая хроматография.

Исследование физико-механических свойств отвержденных полимерных композиций стоматологического назначения проведено в соответствии с ГОСТ Р 31574-2012.

Исследования методами ^1H , ^{13}C и ^{31}P ЯМР-спектроскопии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Положения, выносимые на защиту:

– синтез метакрилатсодержащих силсесквиоксан-силоксановых олигомеров ацидогидролитической сополиконденсацией три- и дифункциональных алкоксисиланов;

– синтез смешанных (аминопропил)фенилсилсесквиоксановых олигомеров гидролитической сополиконденсацией 3-аминопропилтриэтоксисилана и фенилтриметоксисилана в среде этанола;

– установление строения продуктов совместной гидролитической поликонденсации 3-аминопропилтриэтоксисилана и 3-метакрилоксипропил-

триметоксисилана по данным ЯМР-спектроскопии;

– получение мономалеамидного производного 3-аминопропил-триметоксисилана;

– синтез химически стабильных смешанных олигосилсесквиоксанов, содержащих карбоксильные (мономалеамидные) и метакриловые группы;

– возможность улучшения физико-механических свойств полимерных стоматологических композиций модификацией их синтезированными смешанными метакрилатсодержащими олигомерными силсесквиоксан-силоксанами.

Степень достоверности и апробация результатов. Отдельные результаты работы доложены на XXXIII международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019» (Москва, Россия, 2019); международной научной конференции «Инженерные технологии: химия, биология, медицина и информационные технологии в промышленности» (Волгоград, Россия, 2020); XX Молодёжной международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Наука XXI века: новый подход», секция «Химические науки» (Санкт-Петербург, Россия, 2020); XLII международной научно-практической конференции «Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования» (Москва, Россия, 2020).

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны

Органо-неорганические гибридные материалы играют важную роль в разработке высокоэффективных функциональных материалов и находят применение в энергетике, оптике, электронных устройствах, медицине и каталитических системах [1, 2].

Химия функциональных органосилсесквиоксанов является одним из новых направлений развития современной нанотехнологии [3]. Наноструктурные полиэдральные олигомерные силсесквиоксанные (ПОССО) соединения были использованы для создания новых гибридных нанокомпозитов, используемых в настоящее время в различных областях применения [4-7]. ПОССО представляют собой наноструктурные каркасные трехмерные блоки, введение которых в полимерный материал, позволяет придать ему нехарактерные, часто уникальные свойства [8-12].

В ПОССО каждый атом кремния связан с тремя атомами кислорода; таким образом их общую формулу можно представить как $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, где n – четное число, больше или равное 6, $R = \text{H}$, алкил, арил, галоген и т.д. При получении ПОССО может происходить образование не полностью конденсированных звеньев и структур: случайного, клеткообразного и частично конденсированного строения (рисунок 1).

Органический заместитель и атомы кислорода расположены в пространстве вокруг атома кремния, образуя углы связей, характерные для тетраэдра. Природа органического заместителя в значительной степени определяет физические свойства ПОССО [3]. Эти заместители могут представлять собой углеводородные радикалы различного строения или включать полярные группы. Наличие в ПОССО органических заместителей способствует их совместимости с полимерными или биологическими системами. Органические заместители могут

быть химически инертными или наоборот содержать реакционноспособные функциональные группы.

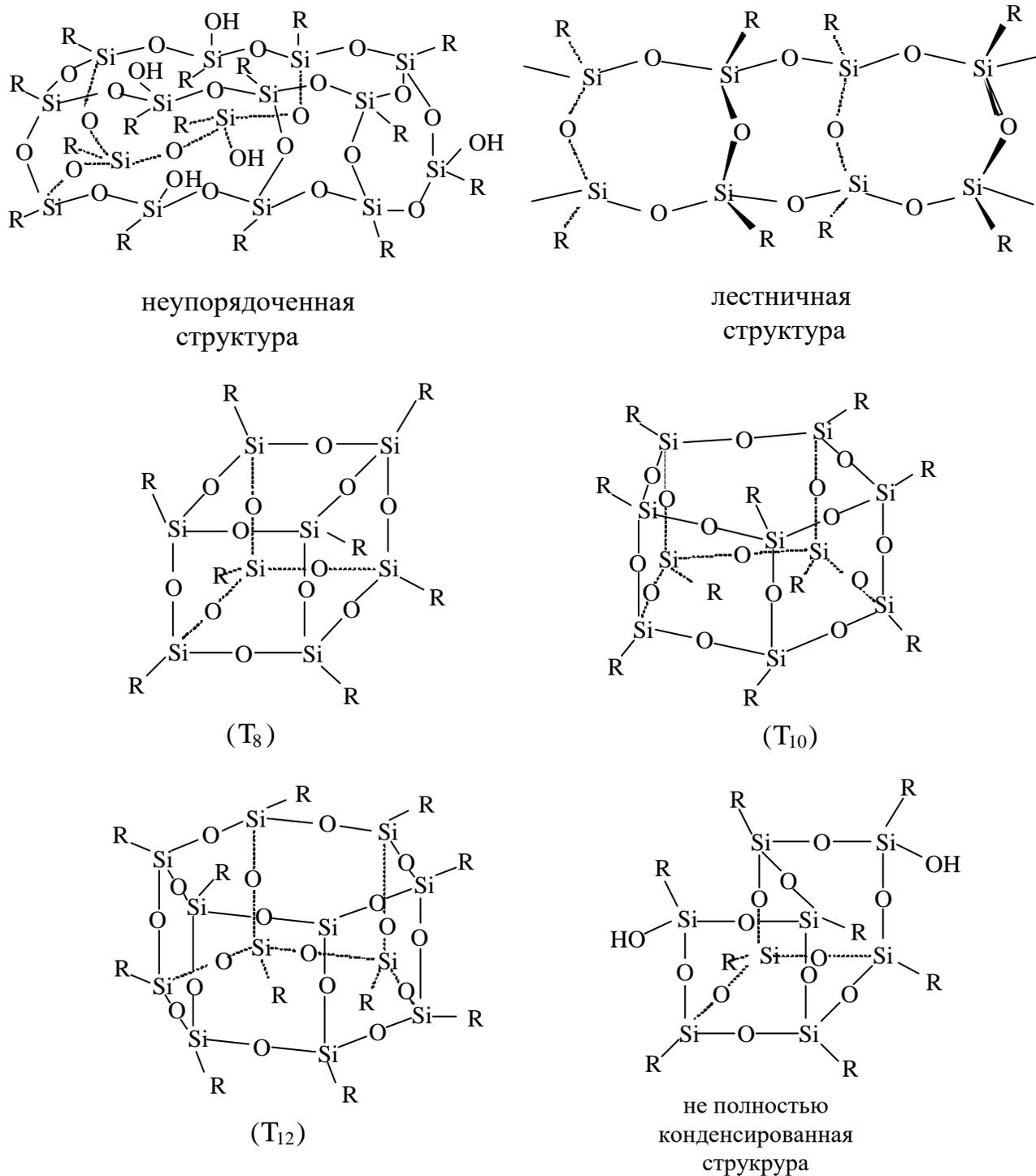


Рисунок 1 – Различные структуры силсесквиоксанов

Различные наноструктурные ПОССО, содержащие одну или несколько реакционноспособных функциональных групп, используют в реакциях

сополимеризации с мономерами различного строения, прививки, поверхностного связывания или других превращений [13, 14]. В отличие от традиционных органических соединений, ПОССО не выделяют летучих органических компонентов; поэтому они не имеют запаха и не наносят вреда окружающей среде. Включение фрагментов ПОССО в полимерный материал может значительно улучшить его механические (например, предел прочности, модуль упругости, твердость), огнестойкие свойства и реологические свойства. Модификация ПОССО может быть применима к широкому спектру коммерческих термопластичных полимеров, высокопрочных термопластичных полимеров, терморезистивных полимеров и других функциональных материалов [15-17].

1.2 Методы синтеза органосилесквиоксанов

В 1955 г. Sprung и Guenther, наблюдающие образование небольшого количества белого осадка в ходе реакций поликонденсации алкилтриэтоксисилана, впервые сообщили о получении олигомерных силесквиоксанов [18, 19]. Методы синтеза ПОССО и их производных представлены в работах [12, 18–23]. Среди подходов к синтезу ПОССО в основном можно выделить четыре способа, два из которых являются продолжениями первых (рисунок 2).

Гидролитическая поликонденсация триалкоксисиланов или трихлорсиланов (RSiX_3) приводит к образованию полиэдральных олигомерных силесквиоксанов $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ (уравнение 1, рисунок 2), где $n = 4, 6, 8, 10, 12, 16$ [24]; $X = \text{Cl}, \text{Br}$, алкокси и др.; $R = \text{H}$, метил, этил, винил, *n*-пропил, *n*- и *трет*-бутил, *n*-пентил, *n*-гексил, циклогексил, бензил и некоторые другие замещенные фенильные группы [25-28]. На способность к образованию клеткоподобных ПОССО с различными функциональными группами в процессе гидролитической сополиконденсации алкоксисиланов влияет природа и объем органических заместителей, а также мольное соотношение и реакционная способность используемых мономеров [25].

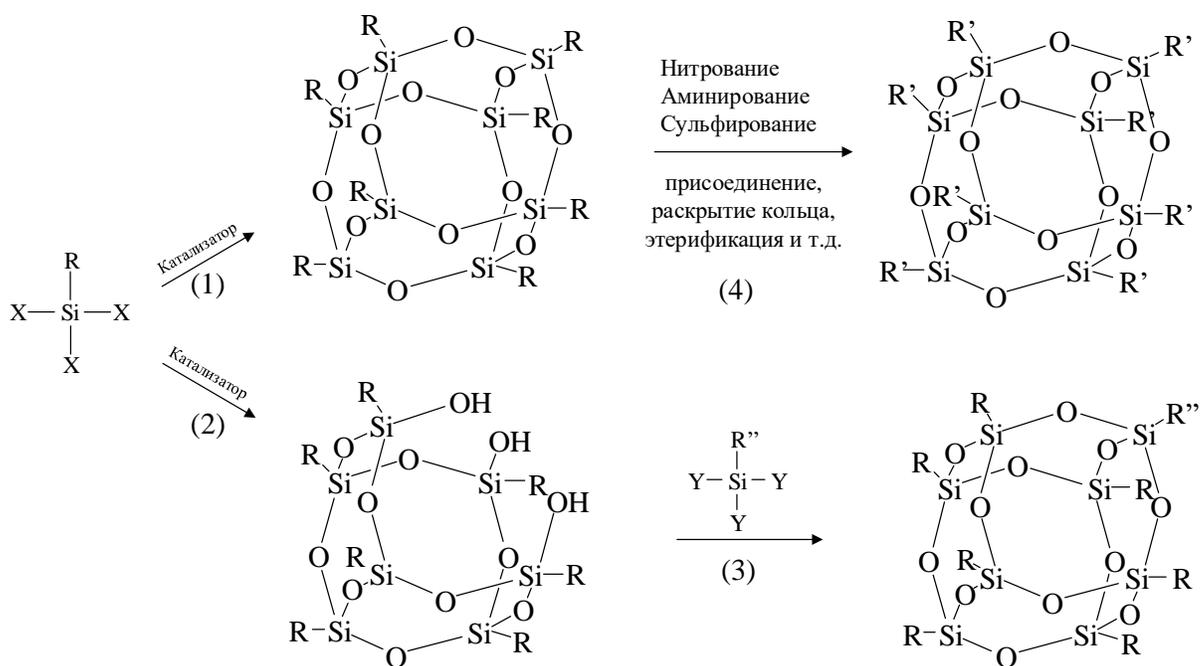


Рисунок 2 – Методы синтеза ПОССО

По реакции 2 получают не полностью конденсированные трисиланольные структуры ПОССО, часто образующиеся при использовании таких объемных заместителей как циклопентильные и циклогексильные [29–31].

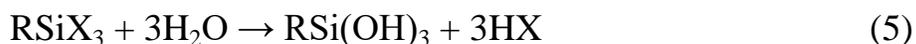
Полностью конденсированные структуры можно получить взаимодействием трисиланольных ПОССО с соединениями типа $\text{R}''\text{SiY}_3$ (уравнение 3); в синтезированных таким образом ПОССО R'' может представлять собой единственную функциональную группу. Указанные монофункциональные ПОССО в свою очередь используют для синтеза гетерофункциональных и металлосодержащих ПОССО [32–34].

Модификация полностью конденсированных функциональных ПОССО представлена в уравнении 4 (рисунок 2) [35]. В данном случае исходными продуктами могут быть октафенилсодержащие олигосилсесквиоксаны (ФОССО), которые обладают высокой термостойкостью и часто используются в качестве антипиренов и при получении термостойких полимеров. Однако, следует отметить, что ФОССО являются химически инертными и нерастворимыми по отношению к

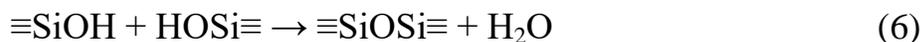
большинству мономеров, что, в конечном счете, влечет за собой плохую совместимость с полимерной матрицей. В то же время функционализированные нитратными, аминными, сульфоновыми и др. группами ФОССО представляют собой хорошо растворимые соединения, которые легко очищать и перерабатывать [36–38].

1.2.1 Получение олигосилсесквиоксанов методом гидролитической поликонденсации

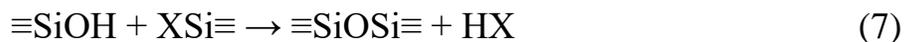
В настоящее время метод гидролитической поликонденсации (ГПК) активно используется в синтезе полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов. Мономерами в данном процессе являются трифункциональные соединения RSiX_3 , где R представляет собой химически стабильный органический заместитель, а X – реакционноспособную по отношению к нуклеофильным агентам группу, например, Cl, алкокси- или ацилоксигруппу [3, 12]. На начальном этапе происходит гидролиз X-групп с образованием гидроксисиланов различной функциональности вплоть до RSi(OH)_3 :



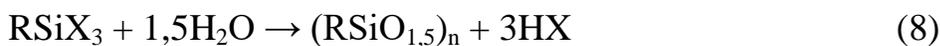
Реакционная способность функциональных групп к гидролизу уменьшается в следующем порядке: $\text{Cl} > \text{OCOR} > \text{OR}$ [12]. Далее на этапе конденсации гидроксисилановые группы у различных атомов кремния могут конденсироваться между собой с образованием силоксановой связи (гомофункциональная конденсация):



а также взаимодействовать с еще негидролизованной X-группами (гетерофункциональная конденсация):



Основной вклад в образование силесквиоксанных структур привносит именно гетерофункциональная конденсация. Общее уравнение, отражающее процесс гидролитической поликонденсации, можно записать в виде:



По сравнению со стадией гидролиза процесс конденсации протекает очень медленно [24]. Структура и выход продуктов сильно зависят от условий синтеза. На рисунках 3 и 4 представлены промежуточные и конечные индивидуальные соединения, образующиеся в результате гидролитической поликонденсации, описанные в литературе.

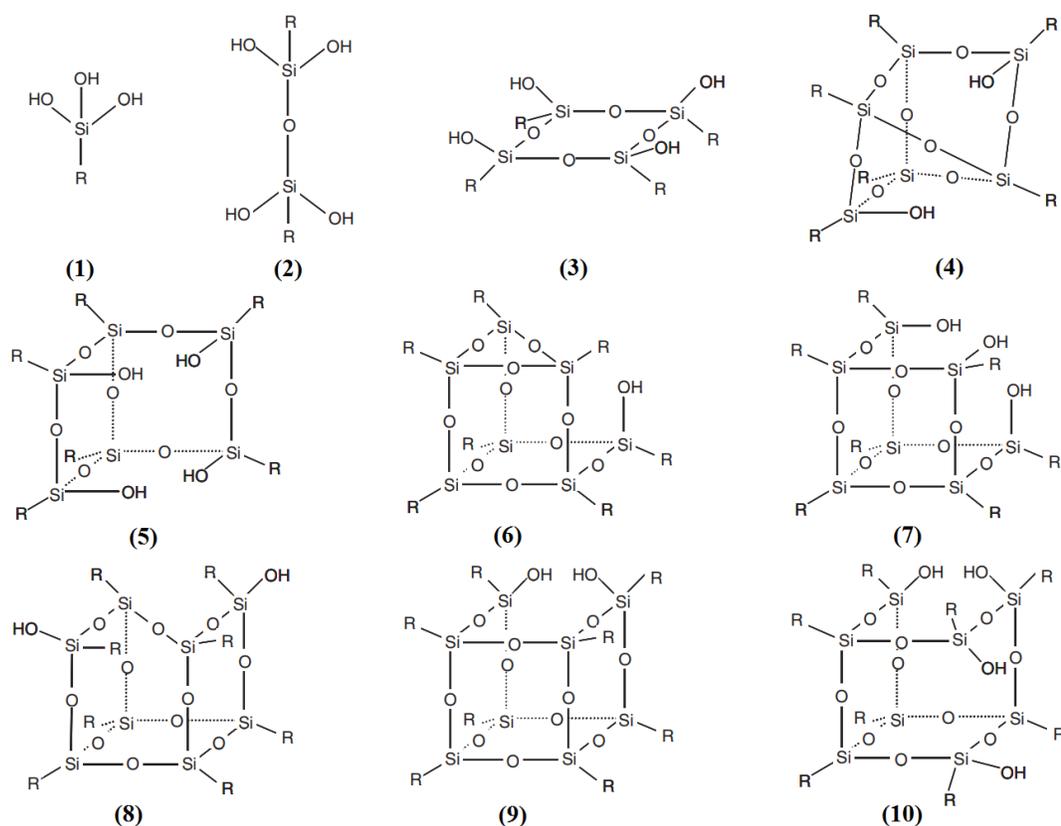


Рисунок 3 – Не полностью конденсированные силесквиоксаны (структуры являются идеализированными представлениями)

Наиболее активным соединением является органосилантриол, который в большинстве случаев не может быть выделен и обнаруживается только при исследовании спектральными методами на начальных этапах процесса с участием

мономеров с объемистыми органическими группами [39–42]. Поликонденсационный процесс является многостадийным и включает образование и превращения множества различных промежуточных структур. Sprung и Guenther [18, 19], а затем Brown и Vogt [23, 43] изучали гидролитическую конденсацию различных органо-моносиланов RSiX_3 (R = метил, этил, фенил и циклогексил). В их работах описаны различные механизмы образования силоксановых структур, включающих последовательную конденсацию мономерного силантриола с образованием линейных, циклических и, наконец, полициклических и полиэдральных силсесквиоксанов.

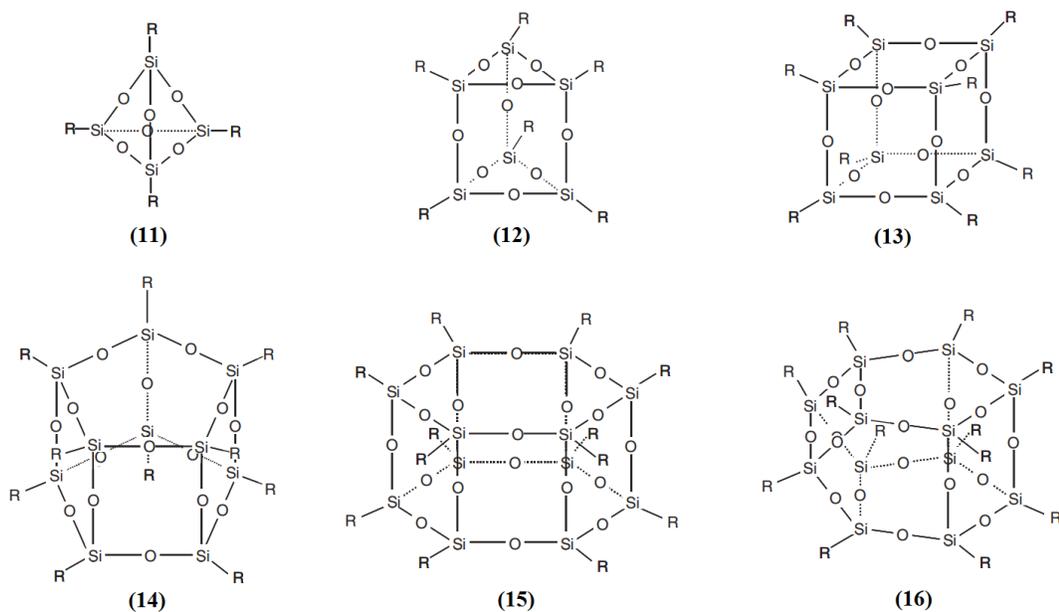


Рисунок 4 – Полностью конденсированные силсесквиоксаны (структуры являются идеализированными представлениями)

В синтезе полностью конденсированных фенилсилсесквиоксанов (13) ($\text{Ph}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ или T_8) было показано последовательное образование димера, циклического тетрамера и, наконец, кубического силсесквиоксана (рисунок 5) [23].

Lavrent'uev с сотр. изучали процесс гидролитической конденсации этилтрихлорсилана в водном бутаноле с помощью газохроматографической масс-

спектроскопии: идентификация промежуточных продуктов позволила им выявить сложный механизм этого процесса [12].

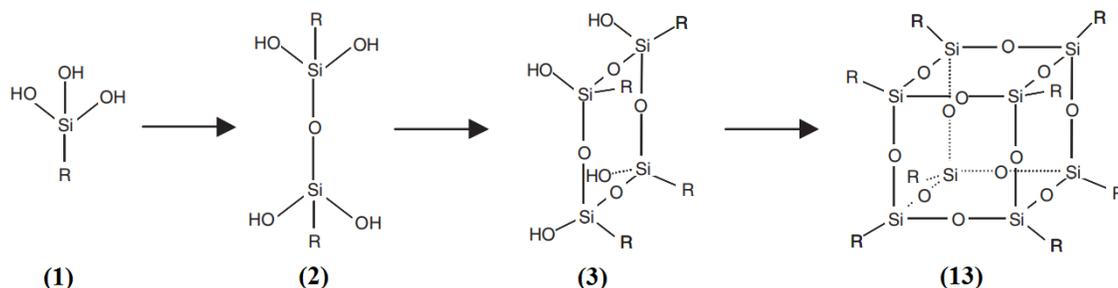
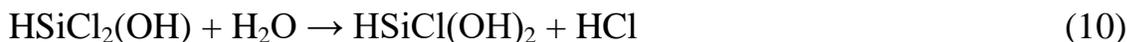


Рисунок 5 – Предполагаемый процесс образования полностью конденсированного силсесквиоксана (13)

Kudo и Gordon [44] провели теоретическое исследование механизма гидролиза трихлорсилана (HSiCl_3) с образованием тригидроксисилана ($\text{HSi}(\text{OH})_3$) (уравнение 9). Используя квантово-механические методы *ab initio*, они определили, что реакции протекают ступенчато (уравнения 9–12). Энергетический барьер для первой стадии (уравнение 9), как было предсказано, является самым высоким, а также оказывается выше, чем барьеры для последующих стадий конденсации [45], что указывает на лимитирующий характер этой стадии. В [46] для силана $\text{RSi}(\text{OMe})_3$ было показано отсутствие различий в энергетическом барьере на различных этапах процесса. Для RSiCl_3 было высказано предположение о стабилизации переходного состояния на втором и третьем этапах за счет водородных связей (уравнения 10, 12); однако этого не наблюдается при гидролизе $\text{RSi}(\text{OMe})_3$.



Для процесса гидролитической поликонденсации органосиланов RSiX_3

являются определяющими следующие факторы:

- природа органической группы R;
- природа функциональной группы X;
- природа растворителя;
- концентрация моносилана RSiX_3 ;
- скорость введения и количество H_2O ;
- температура процесса;
- характер используемого катализатора;
- продолжительность реакции.

Все эти факторы влияют на гидролитическую конденсацию взаимно и поэтому не могут быть изучены независимо. Тем не менее, можно сделать некоторые общие выводы об их влиянии.

Природа группы R влияет на термодинамику и кинетику образования силсесквиоксана посредством стерического и электронного эффектов. Кроме того, она определяет возможность образования полностью или частично сконденсированного продукта. Для объемистых R-групп, таких как циклогексильные [47] или циклопентильные [48], предпочтительнее образование не полностью конденсированных силсесквиоксана, а при гидролитической конденсации моносиланов с менее объемистыми группами, такими как метильные [18, 49] или атомы водорода [22], – образование полностью конденсированных структур. Эта тенденция указывает на значительное влияние стерического эффекта группы R на степень конденсации продуктов. Кроме того, природа группы R вместе с природой растворителя определяет растворимость силсесквиоксана, влияя тем самым на равновесие и скорость реакций конденсации. В этом контексте следует отметить, что растворимость не полностью конденсированного силсесквиоксана $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ (7) во многих органических растворителях существенно ниже при R соответствующих циклопентильному или циклогептильному радикалам в сравнении с

циклогексильным [48]. Это различие может объяснить более высокую скорость синтеза циклопентил- и циклогептил-силсесквиоксана $R_7Si_7O_9(OH)_3$ (7).

Природа группы X не оказывает существенного влияния на синтез силсесквиоксанов, поскольку эта группа реагирует на начальном этапе процесса с большой скоростью. Если X представляет собой галогенид, гидролиз происходит быстрее; в случае алкоксигрупп скорость гидролиза ниже. Кроме того, гидролиз галогенированных силанов, например, трихлорсиланов, приводит к образованию HCl, катализирующему последовательные реакции конденсации. Трихлорсиланы обычно выбирают в качестве исходных материалов для синтеза силсесквиоксанов.

Растворитель играет важную роль в синтезе силсесквиоксанов, поскольку молекулы растворителя взаимодействуют с частицами силсесквиоксанов, присутствующими в растворе. Полярные молекулы образуют водородные связи с силанольными группами (Si–OH) и, следовательно, стабилизируют не полностью конденсированные частицы [50]. Как уже было упомянуто выше, растворитель также определяет растворимость силсесквиоксановых частиц и, соответственно, влияет на скорость и строение продуктов реакции. Влияние растворителя на кинетику процесса главным образом связано с его взаимодействием с промежуточными соединениями переходного состояния конденсационного процесса: теоретические расчеты [44, 45] показали, что взаимодействие переходной структуры с молекулой полярного растворителя может стабилизировать систему и, следовательно, снизить барьер активации для образования полностью конденсированных силсесквиоксановых структур. Органотрихлорсиланы и органотриалкоксисиланы чрезвычайно реакционноспособны, поэтому синтез их олигомеров осуществляется в органических растворителях. Кроме того, многие алкоксисиланы не смешиваются с водой, поэтому для гомогенизации реакционной смеси, как правило, используют спирты. Октафенилсилсесквиоксан с высоким выходом получают в бензоле, нитробензоле и пиридине [51].

Начальная концентрация моносилана RSiX_3 влияет на кинетику процесса ГПК. Поскольку в настоящее время отсутствуют удовлетворительные кинетические уравнения, описывающие ГПК с образованием силсесквиоксана, невозможно предварительно оценить влияние исходной концентрации на реакцию. Предполагается, что высокая концентрация способствует образованию полимерных силсесквиоксана [12].

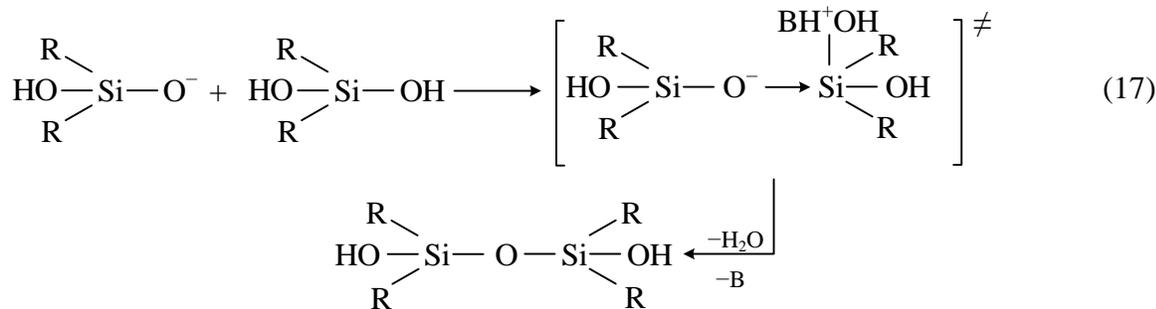
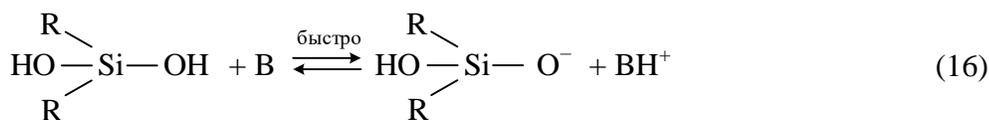
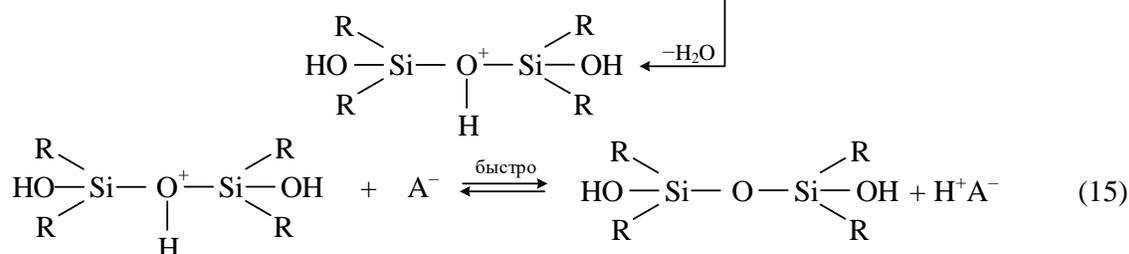
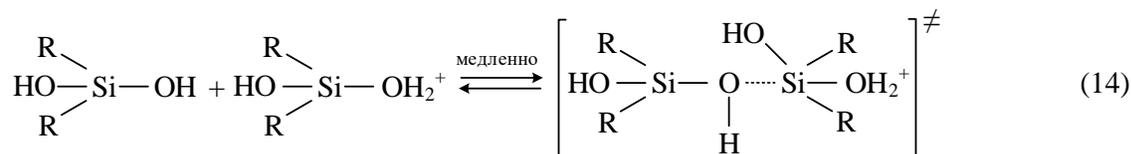
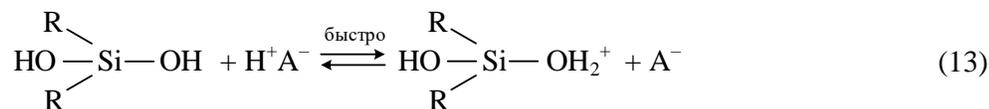
Количество и скорость введения H_2O влияют на кинетику гидролитической конденсации; однако однозначное влияние этого параметра не определено.

Температура реакции влияет на кинетику реакции и растворимость частиц силсесквиоксана, присутствующих в реакционном растворе. Высокая температура реакции способствует образованию высококонденсированных полимерных частиц [3].

Гидролиз и конденсация силсесквиоксана катализируются кислотной или щелочной средой. Катализируемая основанием гидролитическая конденсация объемных заместителей R дает более высокие выходы, чем реакции, катализируемые кислотой [51, 52]. Однако, октамеры с C_2H_5 - и $\text{CH}_2=\text{CH}$ -группами образуются в спиртовых средах без добавления катализатора [12]. Наиболее часто используемыми кислотными катализаторами являются HCl , FeCl_3 , FeCl_2 и AlCl_3 . Имеются сообщения о различных ПОССО-соединениях, синтезированных кислотным катализом, с простыми функциональными группами, такими как $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ [53–55] $\text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ [56] и $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ [57]. Кроме того, ПОССО, функционализированные более объемистыми группами, например, такие как $(n\text{-Bu})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ [58] и $(m\text{-MeC}_6\text{H}_4)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ [9], также могут быть синтезированы с использованием кислотных катализаторов. В уравнениях 13–15 отражен механизм конденсации силанольных групп в присутствии кислотных катализаторов [59].

ПОССО-соединения могут быть получены с участием основных катализаторов; однако, продукты реакции обычно также содержат смеси полимерных материалов. Механизм основного катализа представлен уравнениями

(16–17) [59]. При точном контроле условий реакции были получены ПОССО с метильными и фенильными и др. группами у атома кремния: $\text{Me}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ [49], $\text{Ph}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ [51] и $(o\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ [60].



Синтез полностью конденсированных силсекквиоксанов может протекать несколько месяцев или лет [47]. Если реакцию остановить до истечения установленного времени реакции, то в процессе удаления растворителя конденсация будет протекать с образованием иных структур. Обычно получаемые таким образом силсекквиоксаны имеют более низкую молекулярную массу.

Клеткоподобные структуры T_8 с выходом до 95% были успешно получены обработкой ряда триэтоксисиланов в растворе тетрабутиламмонийфторида в ТГФ [52]. Было показано, что на выход структур T_8 влияет природа углеводородного

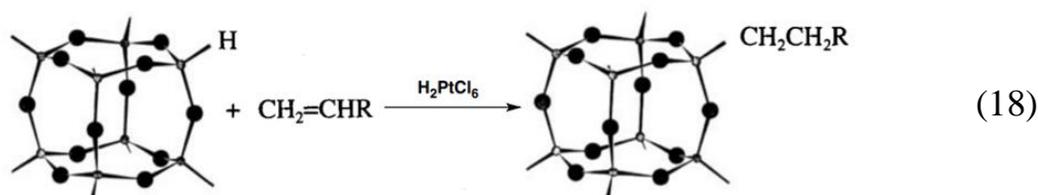
радикала у атома кремния: при R = циклопентил выход составил 95%, при R = циклогексил 84%, R = октил – 65%, 2-бициклогептил – 56%, фенил – 49%, гексил – 44%, аллил – 3%, винил – 1%, метил – 0%.

1.2.2 Расщепление силоксановых связей

Feher с сотр. разработали несколько новых методик синтеза не полностью конденсированных силсесквиоксанов путем расщепления связей Si–O–Si полностью конденсированных силсесквиоксанов [61]. Реакция легко доступных $R_6Si_6O_9$ и $R_8Si_8O_{12}$ (рисунок 4, соединения (12) и (13)) с сильной кислотой (HBF_4 / BF_3 , CF_3SO_3H или CH_3SO_3H) [62–64] или основанием (NEt_4OH) [65, 66] приводит к образованию различных не полностью конденсированных структур. Процесс протекает с высоким выходом целевых продуктов (например, соединения (4), (5), (7)–(10)).

1.2.3 Модификация заместителей у атомов кремния

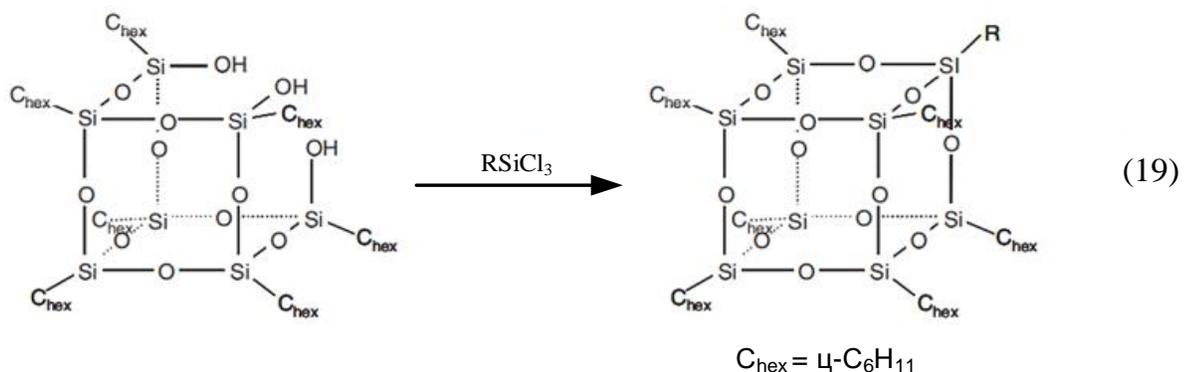
Известны различные типы реакций с участием органических групп силсесквиоксанов. Эти реакции могут быть использованы в случае сложности получения требуемых силсесквиоксанов путем гидролитической конденсации соответствующих органосиланов. Такие реакции были успешно применены для полностью конденсированных силсесквиоксанов, в частности кубической структуры $R_8Si_8O_{12}$ (рисунок 4, соединение (13)). Так, октагидросилсесквиоксан $H_8Si_8O_{12}$ в присутствии H_2PtCl_6 количественно взаимодействует с 1,2-ненасыщенными углеводородами с образованием новых органических групп у атомов кремния (уравнение 18) [67].



Реакцией гидросилилирования может быть получены различные октасилсесквиоксаны $R_8Si_8O_{12}$ с содержанием от одной до восьми модифицированных групп [68]. Возможны и другие подходы к модификации. Так, циклогексилсилсесквиоксан $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ может быть синтезирован путем каталитического гидрирования соответствующего фенилсилсесквиоксана $(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ [69]. При бромировании $(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ в присутствии HBr получают $(2\text{-C}_4\text{Br}_3\text{S})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ [70]. Также подвергают модификации фенильные [71] и $p\text{-ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -группы [9].

1.2.4 Синтез олигомерных силсесквиоксанов модификацией структур $T_7(\text{OH})_3$

Этот метод был использован Feher с сотр. для получения кубического силсесквиоксана T_8 из не полностью конденсированного тригидроксисодержащего силсесквиоксана $T_7(\text{OH})_3$ (уравнение (19)) [47]. Реакция циклогексилсилсесквиоксана $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ с органотрихлорсиланом RSiCl_3 в присутствии амина обеспечивает прямой путь к различным монозамещенным октасилсесквиоксанам.



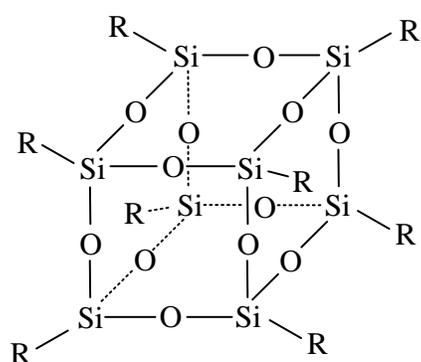
1.3. Олигомерные силсесквиоксаны с 3-аминопропильными группами

Водорастворимые олигоаминопропилсилсесквиоксаны являются одними из наиболее интересных функциональных олигоорганосилсесквиоксанов. Они могут использоваться в качестве наноразмерных отвердителей для термореактивных смол [72], демонстрируя большой потенциал при получении нанокомпозитов с

улучшенными свойствами [73], а также для получения широкого спектра других функциональных производных олигоорганосилоксанов модификацией реакционноспособных аминогрупп [74].

Кубические октамерные силсесквиоксаны T_8 (олигомер **17**), где $T = RSiO_{1,5}$, являются типичными в ряду широкого разнообразия других соединений полиэдрального строения.

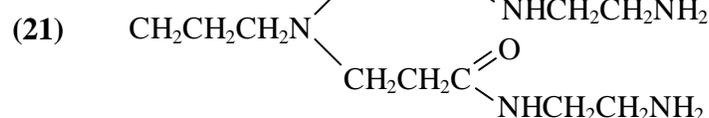
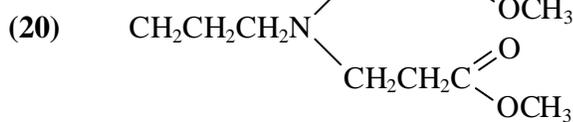
Впервые кубический октаминопропилсилсесквиоксан (ОАПССО) со структурой T_8 (олигомер **18**) был получен гидролитической поликонденсацией 3-аминопропилтриэтоксисилана $(EtO)_3SiCH_2CH_2CH_2NH_2$ (АГМ-9) в MeOH – конц. HCl при проведении процесса в течении 6 недель при 25 °C с выходом до 30% [72].



(17) R = алкил, винил или арил

(18) $CH_2CH_2CH_2NH_2$

(19) $[CH_2CH_2CH_2NH_3]Cl$



Однако необходимо отметить, что получение олигомера **18** было запатентовано в 1991 г. компанией Wacker-Chemie с описанием синтеза других производных на его основе, однако экспериментальных данных и характеристик соединения представлено не было [75]. В работе [76] был описан способ получения олигомера **18** по методике, представленной в патенте Wacker-Chemie, и подтверждено химическое строение полученного продукта, коим оказался олигомер **19** (гидрохлорид ОАПССО), а не **18**.

Гидрохлорид ОАПССО гигроскопичен, отлично растворяется в воде и в то же время практически не растворим в большинстве органических растворителей. Нейтрализация гидрохлорида ОАПССО и выделение индивидуального олигомера **18** является достаточно сложной задачей, которую решили с пропуском разбавленных растворов олигомера **19** в метаноле или растворе этанол–вода 14:1 (об. %) через колонку ионообменной смолы Amberlite IRA-400 [72]. Раствор олигомера **18** стабилен в течение 1–2 дней при 25°C, но претерпевает изменения до так называемого Т-геля при более длительном хранении или удалении растворителя [72].

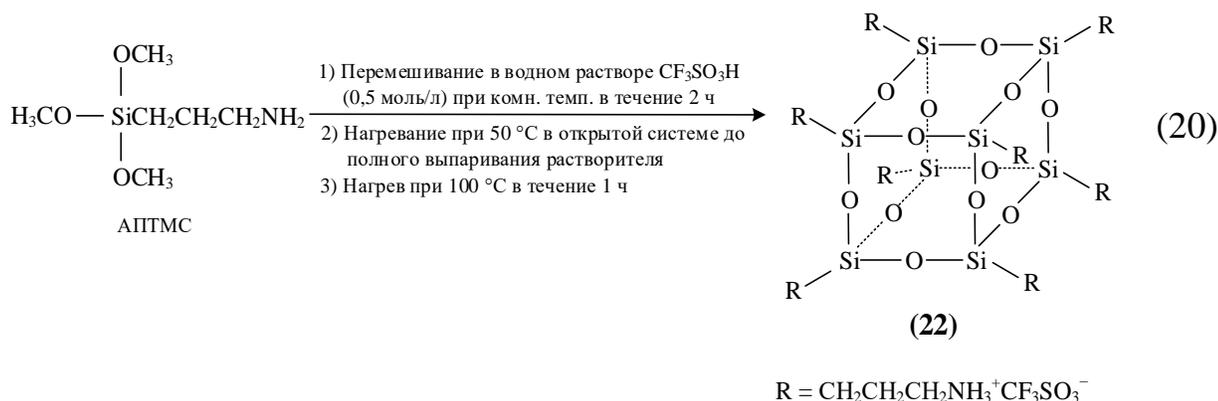
Интересно отметить, что ^{29}Si ЯМР спектр Т-геля практически идентичен спектру продукта гидролиза АГМ-9 в среде растворителей этанол–вода 14:1 (об. %) без использования катализаторов [77]. Оба спектра представляют собой несколько резонансных сигналов в области от –60 до –72 м.д., включая менее интенсивный характеристический сигнал –68,5 м.д. для чистого соединения **18** [77]. Анализ MALDI-TOF масс-спектра Т-геля показал образование множества соединений, характеризующихся сигналами с $m/z < 3000$. При этом сигналы, которые можно было бы отнести к соединениям строения $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, где $n = 6, 8, 10, 12$, отсутствуют, что вероятно указывает на стабильность соединений с неполностью конденсированными структурами, содержащими свободные аминогруппы.

Реакцией ОАПССО с метилакрилатом в условиях, представленных в [78] с высоким выходом можно получить соединение **20**; последующая обработка которого избытком этилендиамина приводит к **21** [72]. Оба соединения **20** и **21** были идентифицированы с помощью ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

В работе [74] представлен менее затратный способ синтеза **18** в смеси растворителей ацетонитрила и пропанола-1 в присутствии катализатора тетраметиламмоний гидроксида Et_4NOH . При этом показано, что наилучший выход (72 %) наблюдается при мольном соотношении $n\text{H}_2\text{O}/n\text{XSiY}_3 = 8\text{--}9/1$,

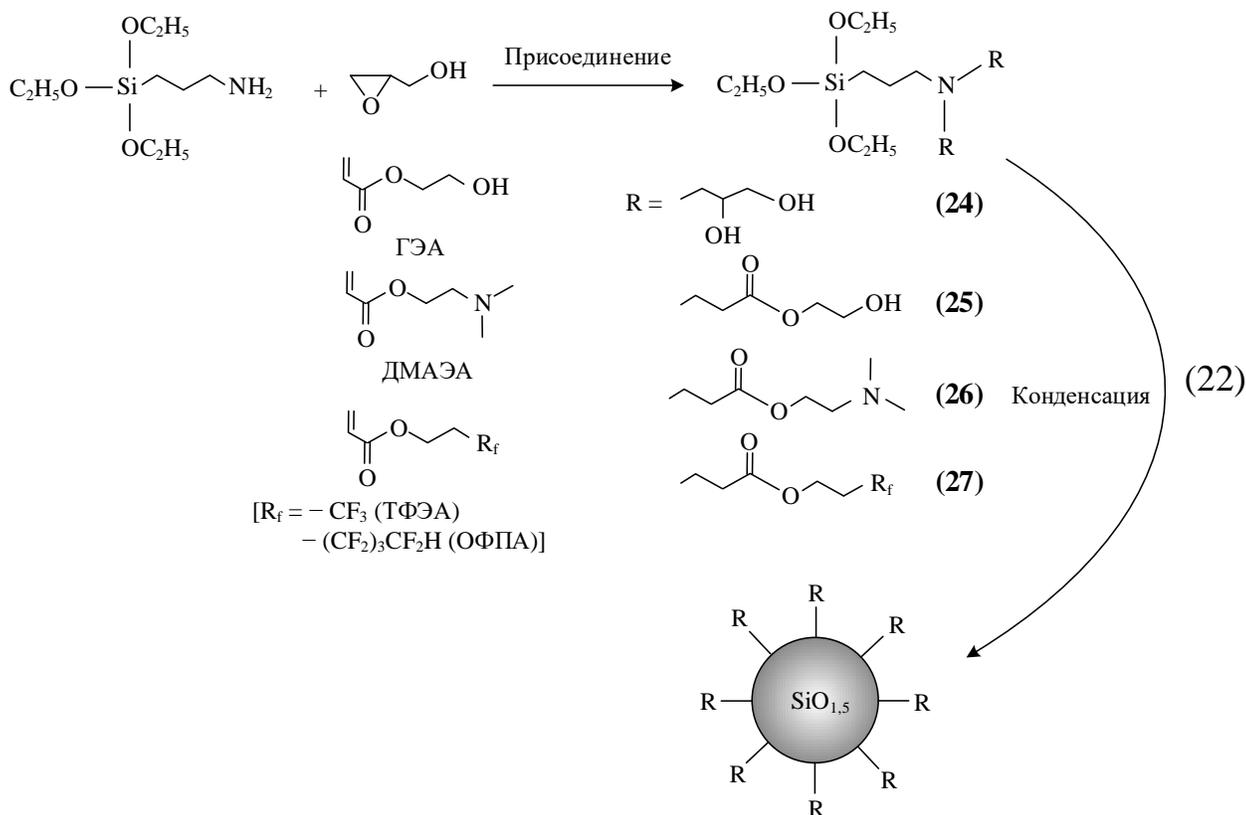
$nEt_4NOH/nXSiY_3 = 0,0045$. Выбор растворителей для реакции имеет важнейшее значение. При сравнении с растворителями из ряда: спирты, бензол, толуол, циклогексан, эфиры, использование ацетонитрила благоприятствует выпадению в осадок целевого продукта из реакционной смеси, в то время как пропанол-1 способствует более высокой скорости процесса. Однако в методике получения олигомера **18** несколько настораживает тот факт, что после выпадения кристаллического продукта из реакционной смеси после 24 ч протекания процесса продукт трижды промывали водой и дважды циклогексаном. С учетом того, что целевой продукт водорастворим, промывка водой должна была бы привести к образованию раствора олигомера **18**, поэтому авторы вероятно либо не указали условия промывки, либо проводили отличные от указанных манипуляции.

В работе [79] описана гидролитическая поликонденсация 3-аминопропилтриметоксисилана (АПТМС) в присутствии трифторметансульфокислоты с образованием индивидуального соединения трифторметансульфонатната окта(3-аминопропил)силсесквиоксана с выходом около 93% при продолжительности процесса 5–6 ч (схема 20). Было показано, что для получения T_8 -структуры (подтверждена ^{29}Si ЯМР, ИК-спектроскопией, ESI- (electrospray ionization mass spectrometry) и MALDI-TOF-масс-спектрометрией) необходима значительная ионизация аминогрупп в АПТМС, что достигается при мольном соотношении $CF_3SO_3H/APTMS = 1,5$.



АГМ-9 широко используется в синтезе как водорастворимых, амфифильных и катионизированных, так и гидрофобных и олеофобных фторированных силсесквиоксановых наночастиц [82].

Для получения водорастворимых силсесквиоксановых наночастиц модификацией АГМ-9 глицидолом или 2-гидроксиэтилакрилатом по реакции аза-присоединения по Михаэлю синтезировали соответствующие аддукты **24–27** (уравнение 22), гидролитическая поликонденсация которых или соконденсация с тетраэтоксисиланом $\text{Si}(\text{OEt})_4$ или тетраизопропоксититаном $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ приводит к образованию водорастворимых наночастиц [83].



В работе [84] показано, что аза-присоединение по Михаэлю между первичными аминами и системой диакрилат-диметакрилат происходит селективно по акрилатным группам.

Широкое разнообразие кремнийорганических мономеров, олигомеров и полимеров, синтезированных с использованием аза-присоединения по Михаэлю, представлено в обзорной статье [85].

Реакцию аза-присоединения по Михаэлю часто используют в синтезе с участием аминифункциональных силанов или силоксанов. Синтез самовосстанавливающегося эластомера на основе полидиметилсилоксана с концевыми аминопропильными группами и триметилпропана триакрилата в присутствии $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ описан в работе [86]. Самовосстановление материала обеспечивалось протеканием равновесных реакций между силоксановыми фрагментами под действием основного катализатора.

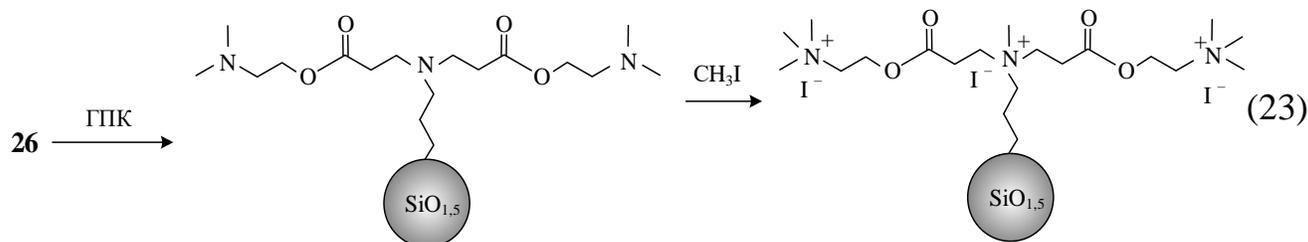
Совместной конденсацией тетраэтоксисилана с аддуктом **25** в метаноле при комнатной температуре получали водорастворимые наночастицы с размером около 2 нм и варьируемой термостойкостью в зависимости от содержания $\text{Si}(\text{OEt})_4$ [83].

При совместной сополиконденсации **25** с $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ водорастворимые наночастицы были получены только при мольном содержании $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ менее 30% [82]. Напротив, совместная конденсация аддукта с $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (мольное содержание до 70%) в присутствии ацетилацетона приводила к образованию гомогенной системы с водорастворимыми гибридными органических-неорганическими наночастицами с диаметром до 2 нм, образование которых было подтверждено ЯМР-, ИК-спектроскопией, элементным анализом и масс-спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой [82].

Катионизированные материалы на основе силсесквиоксана находят применение в качестве носителей лекарственных средств [87], обнаружения конформационной трансформации двухцепочечной ДНК [88], зондов для детектирования ДНК [89], светособирающих мономолекулярных наночастиц для усиления флуоресценции в клеточной визуализации [90] и др.

Для получения катионизированных силсесквиоксановых частиц аминопропилтриэтоксисилан обрабатывали 2-(диметиламино)этилакрилатом и проводили гидролитическую поликонденсацию образующегося аддукта **26** [91]. Водорастворимые наночастицы с катионизированными четвертичными

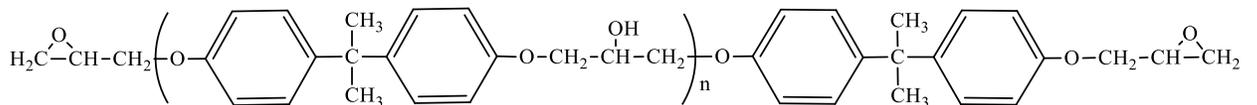
основными группами ($M_w/M_n = 1,33$, $M_n = 2700$) получали взаимодействием функциональных диметиламиногрупп силсесквиоксанов с метилиодидом в среде ацетона при 25°C в течение 24 ч по схеме 23 [91]:



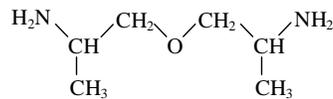
Синтез фторированных силсесквиоксановых наночастиц во многом схож с представленными выше подходами и основан на предварительном взаимодействии АГМ-9 с фторированными акрилатами (трифторэтоксикакрилатом, ТФЭА и октафторпентоксикакрилатом, ОФПА).

Гидролитическую поликонденсацию фторированных аддуктов **26** и **27** проводили в ацетоне при 30°C в присутствии водного раствора HF. Фторированные олигосилсесквиоксаны растворимы в различных органических растворителях, включая CHCl_3 , ТГФ, ацетон, но нерастворимы в гексане и воде. Молекулярно-массовые характеристики продуктов с ОФПА- и ТФЭА-функциональными группами следующие: $M_n = 4800$, $M_w/M_n = 1.01$ (ОФПА) и $M_n = 4300$, $M_w/M_n = 1.07$ (ТФПА) [92].

Для модификации свойств полимеров используемые в качестве добавок ОАПССО (олигомеры **18** и **19**), как правило, получают по указанным выше методикам. Так в [93] получали гидрохлорид октааминопропилсилсесквиоксана **19** гидролитической поликонденсацией АГМ-9 в среде метанола в присутствии концентрированной HCl по методике схожей с [72], который в дальнейшем вводили в эпоксидную композицию (до 3 масс. %) на основе эпоксидной смолы (E51) и бис-2-аминопропилового эфира полипропиленгликоля (отвердитель D230) для улучшения ее диэлектрических, механических свойств, термостойкости и водопоглощения.

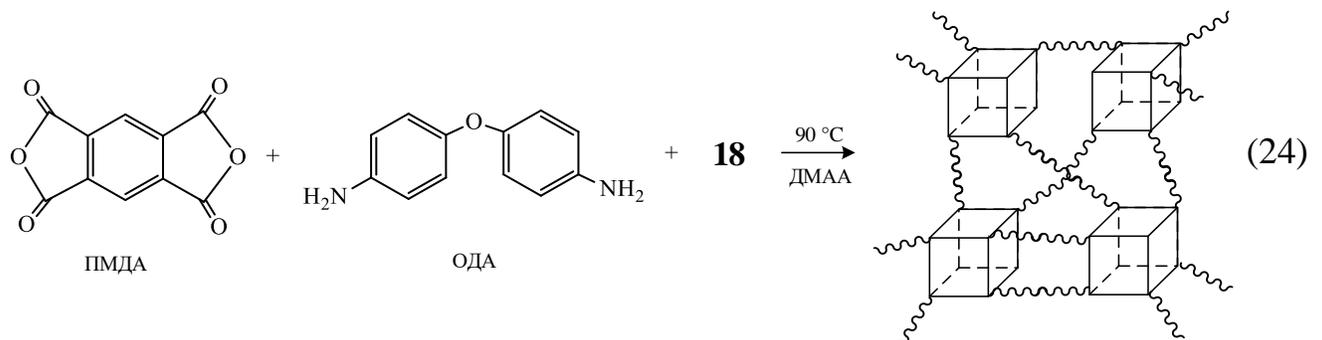


эпоксидный олигомер E51



D230

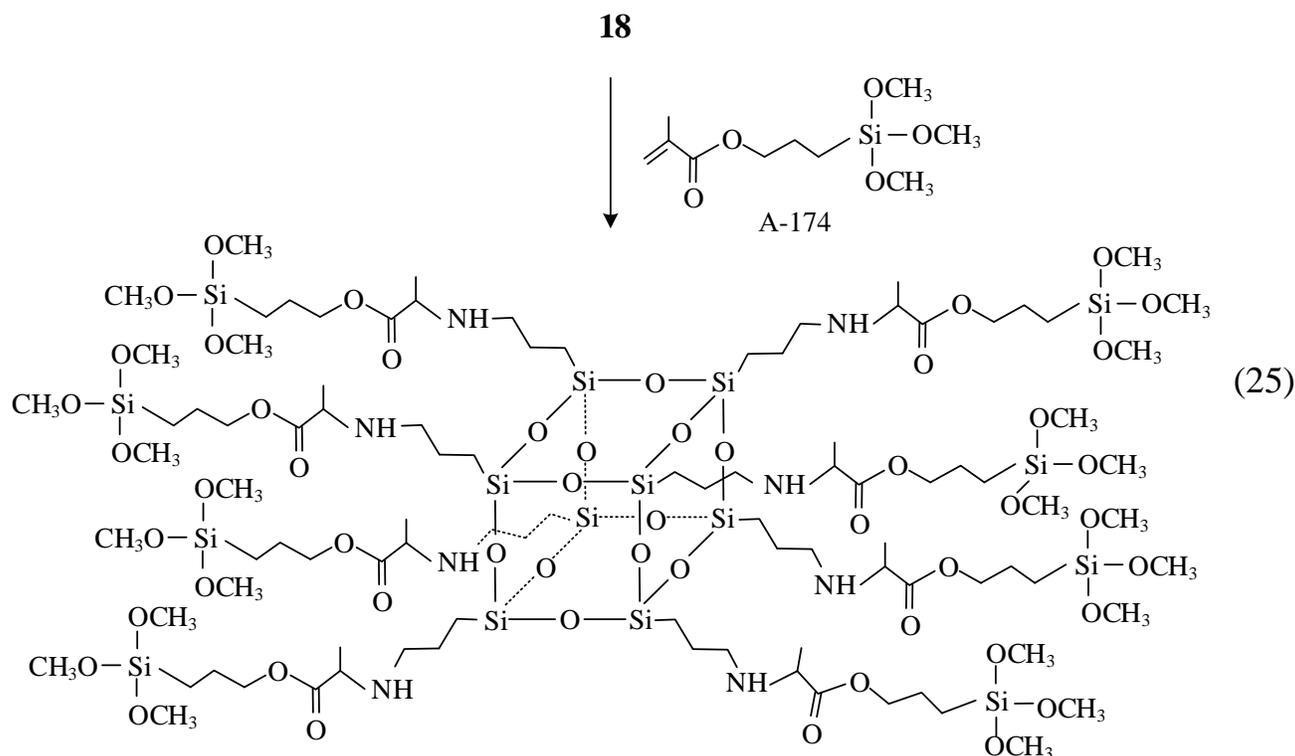
В [94] гидролитической поликонденсацией АГМ-9 был получен олигомер **18** в присутствии ацетонитрила и пропанола при 50°C в течение 24 ч. После высаживания продукта из реакционной смеси в тетрагидрофуран в виде белого порошка, который затем трехкратно промыли холодным тетрагидрофураном, был выделен в чистом виде целевой олигомер **18**. Далее было изучено влияние силсесквиоксановой структуры на свойства полиимида на основе 4,4'-оксидианилина (ОДА) и пиромеллитового диангирида (ПМДА). Олигомер **18** вводили в реакционную смесь ОДА и ПМДА предварительным растворением его в N,N-диметилацетамиде при 90°C (уравнение 24). Реакционную смесь на первом этапе перемешивали в течение 24 ч при 25°C, наносили на стеклянные поверхности и ступенчато имидизовали от 90 до 180°C и выдерживали в муфельной печи при 210–300°C. Полученные таким образом полиимидные пленки с силсесквиоксановыми фрагментами (до 10 мас. % соединения **18** от ОДА) более термостабильны, имеют более высокие показатели относительного удлинения при разрыве и в то же время более низкие диэлектрические константы.



Несмотря на большое число публикаций, описывающих синтез и применение функциональных олигосилсесквиоксанов, синтезированных гидролитической поликонденсацией АГМ-9, в научной литературе представлено на удивление малое число работ по совместной поликонденсации АГМ-9 с другими функциональными алкоксисиланами.

Гидролитической сополиконденсацией 3-аминопропилтриэтоксисилана и метилтриметоксисилана в присутствии водного раствора гидроксида аммония были получены поли(аминопропил/метил)силсесквиоксановые частицы, обладающие сильной адсорбционной способностью по отношению к Cu (II) и Pb (II) ионам [95].

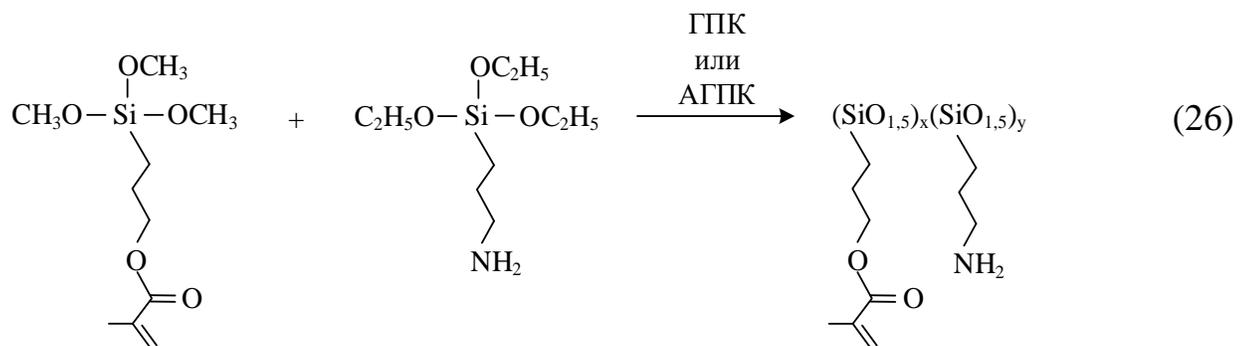
Некоторые особенности совместной ГПК АГМ-9 и фенилтриметоксисилана представлены в работах [96, 97].



Вызывает также интерес совместная гидролитическая поликонденсация АГМ-9 с 3-метакрилоксипропилтриметоксисиланом (А-174). Аминогруппы в полученном продукте согидролиза можно было бы модифицировать или

использовать полученный продукт для модификации полимерных композиций или терморезистивных смол. Синтез и характеристики метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов на основе А-174 методами гидролитической (ГПК) и ацидогидролитической (АГПК) поликонденсации представлены в работах [98–103]. Некоторые аспекты совместной гидролитической поликонденсации АГМ-9 и А-174 представлены в работах [103, 104], где авторы указывают на протекание реакции аза-присоединения по Михаэлю между амино- и метакриловой группами (схема 25), в то время как в работе [84] авторы указывают на отсутствие этой реакции.

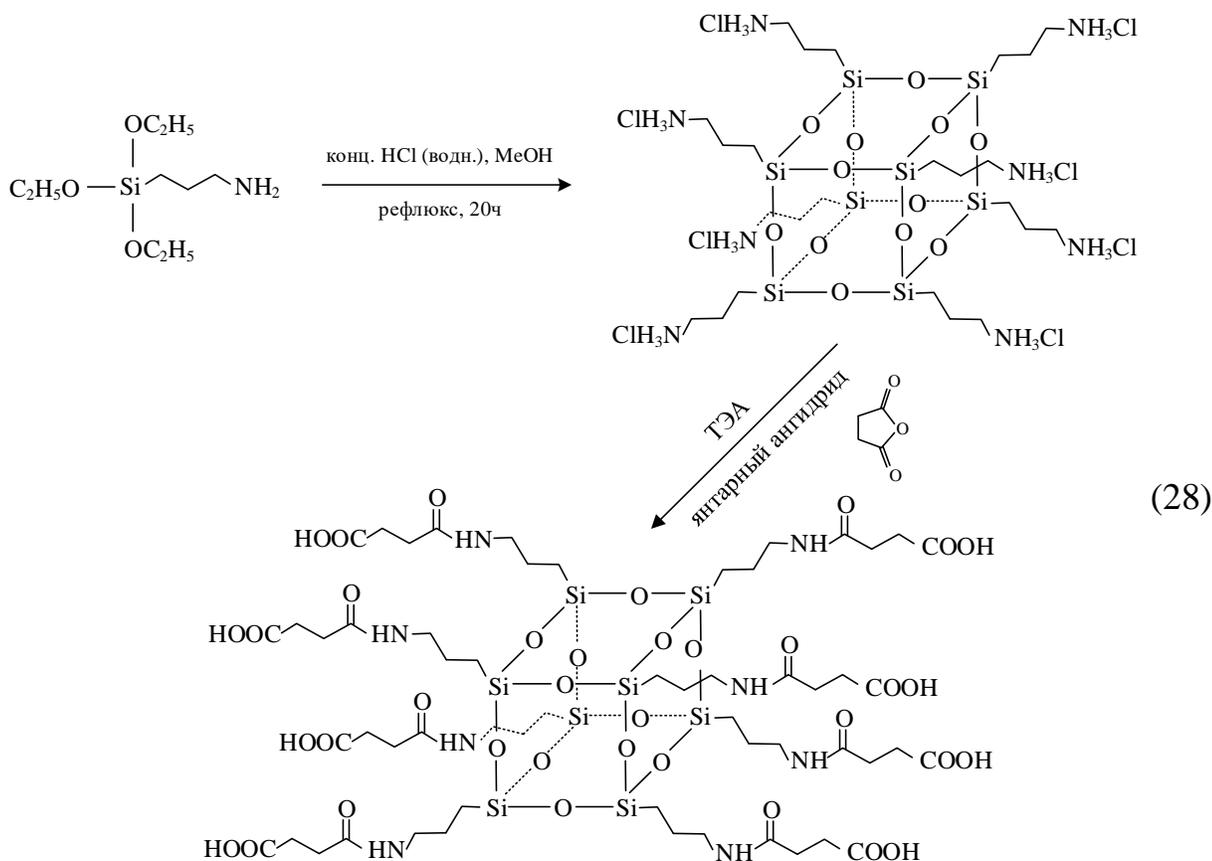
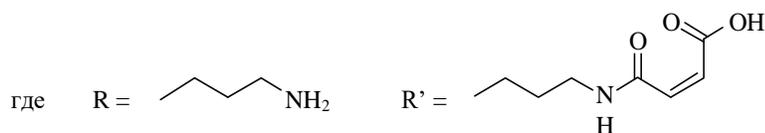
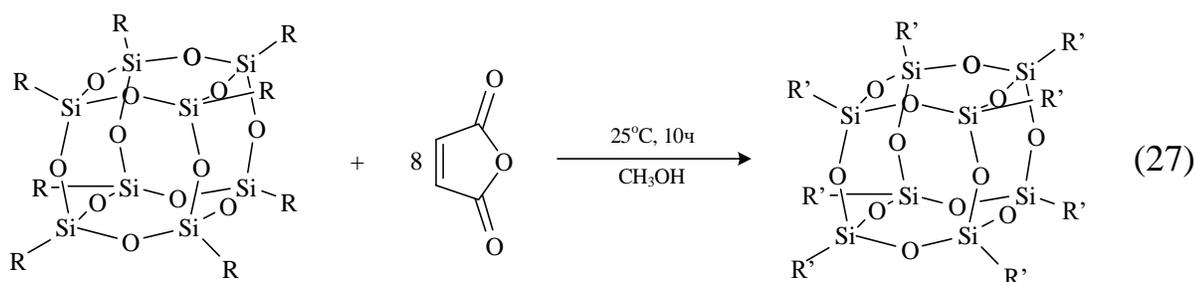
Таким образом остается открытым вопрос о возможности проведении совместной гидролитической поликонденсации АГМ-9 и А-174 с образованием растворимых продуктов по схеме:



1.4. Олиго и полимерные силсесквиоксаны с фрагментами малеиновой кислоты

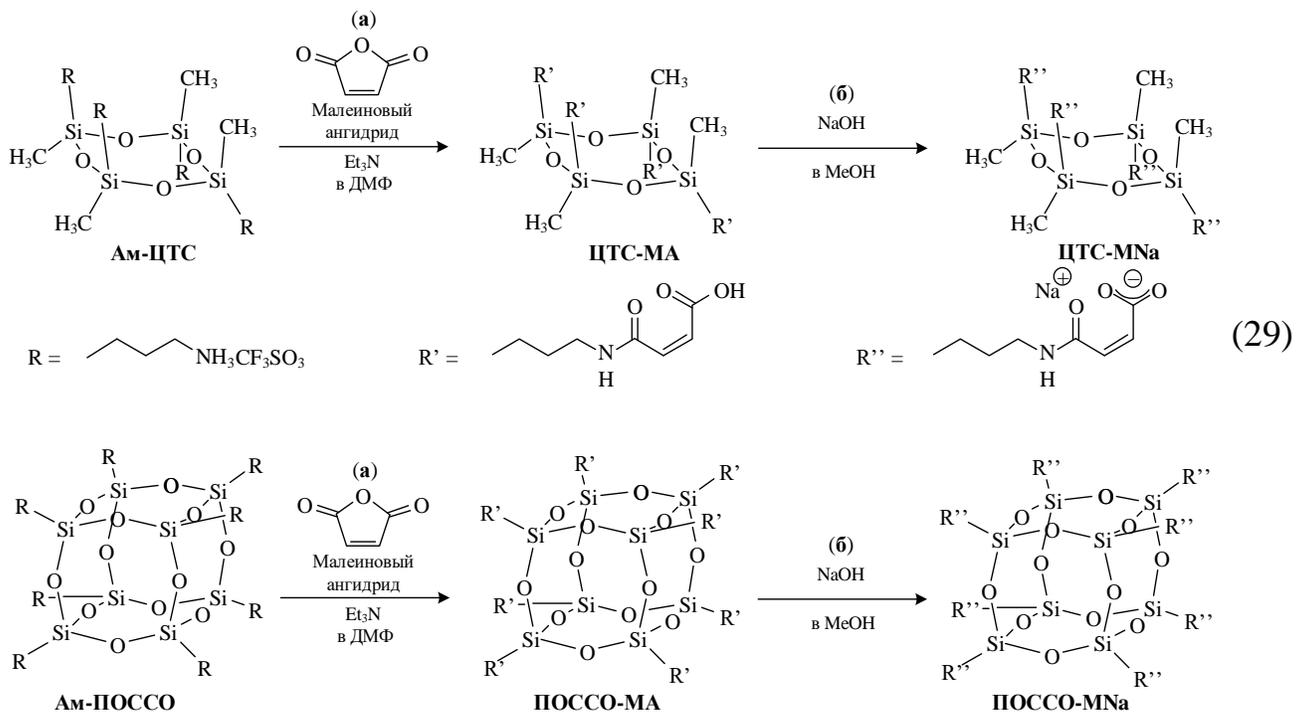
Аминосодержащие олигосилсесквиоксаны являются перспективными соединениями для синтеза силсесквиоксанов с другими функциональными группами. В частности, реакции кремнийорганических аминов позволяют получать широкий спектр соединений из коммерчески доступных химических веществ, например карбаматов, тиокарбаматов, сульфонов, сульфоксидов и т. д. Взаимодействием $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ с малеиновым ангидридом в метаноле при 25 °С в течение 10 часов были получены карбоксилсодержащие

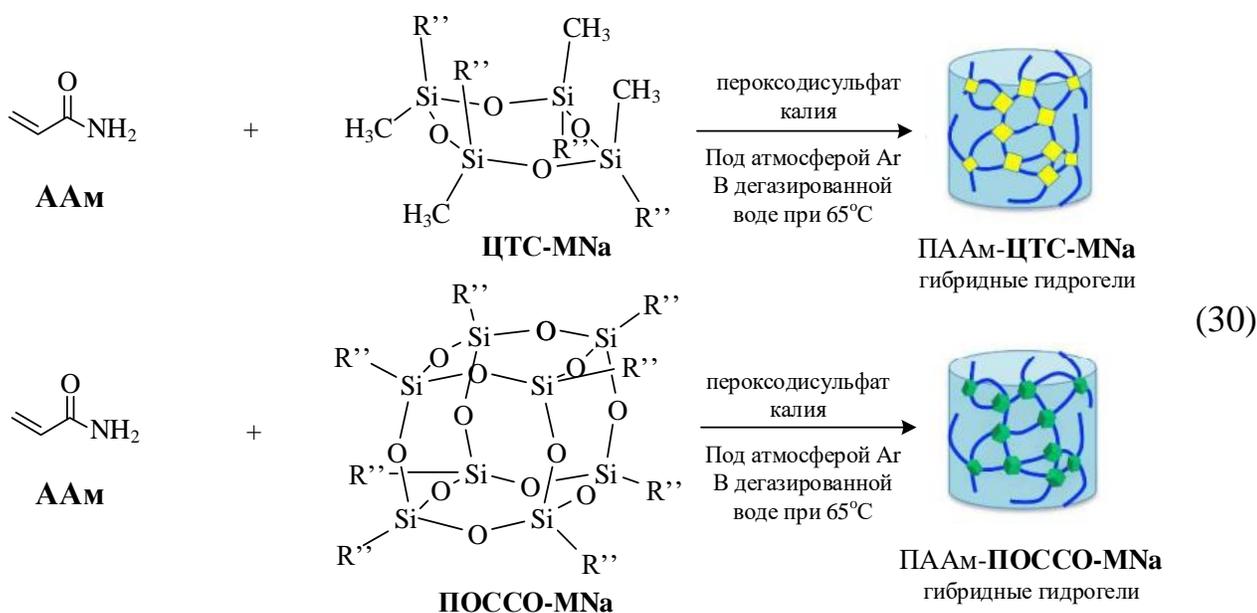
олигосилсесквиоксаны (схема 27). Выход полученного продукта составил 64%. ^1H ЯМР (500.2 MHz, DMSO- d_6 , 25°C), δ_{H} : 9,04 (с, NH, 8 H), 6,37 (д, $J = 12,5$, CH, 8H), 6,22 (д, $J = 12,5$ Гц, CH, 8 H), 3.15 (t, CH_2N 16 H), 1.54 (м, SiCH_2CH_2 , 16 H) и 0,65 (t, SiCH_2 , 16 H) [105]. В аналогичных условиях аминоксодержащий ПОССО взаимодействовал с янтарным ангидридом с образованием карбоксильного производного ПОССО с фрагментом янтарной кислоты. Выход реакции составил 58% [105].



Получение, характеристики и свойства ПОССО, содержащих фрагменты янтарной кислоты, были подробно изучены в [106, 107] (схема 28). Полученное в [107] производное имеет пластинчатую наноразмерную морфологию и демонстрирует улучшенную термическую стабильность.

В [108] получали полиакриламидные (ПААм) гибридные гидрогели с использованием вододиспергируемого циклотетрасилоксана (ЦТС-MNa) или полиэдрического олигомерного силсесквиоксана (ПОССО-MNa), содержащего полимеризуемые группы. ЦТС-MNa и ПОССО-MNa синтезировали взаимодействием трифторметансульфоната пропиламмония с малеиновым ангидридом и последующей нейтрализацией раствором NaOH в метаноле (схема 29). Водные дисперсии (1,0 мас.%) ЦТС-MNa и ПОССО-MNa показали эффекты Тиндаля. Кроме того, анализ динамического светорассеяния, выполненный на ЦТС-MNa и ПОССО-MNa, показал наличие агрегатов субмикронного размера в воде.

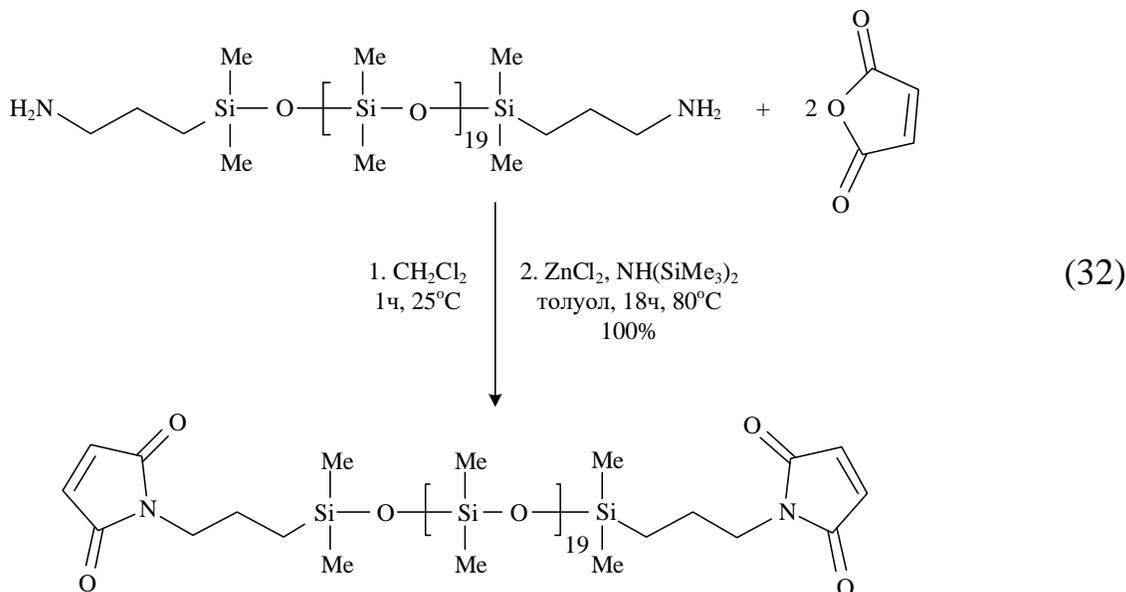
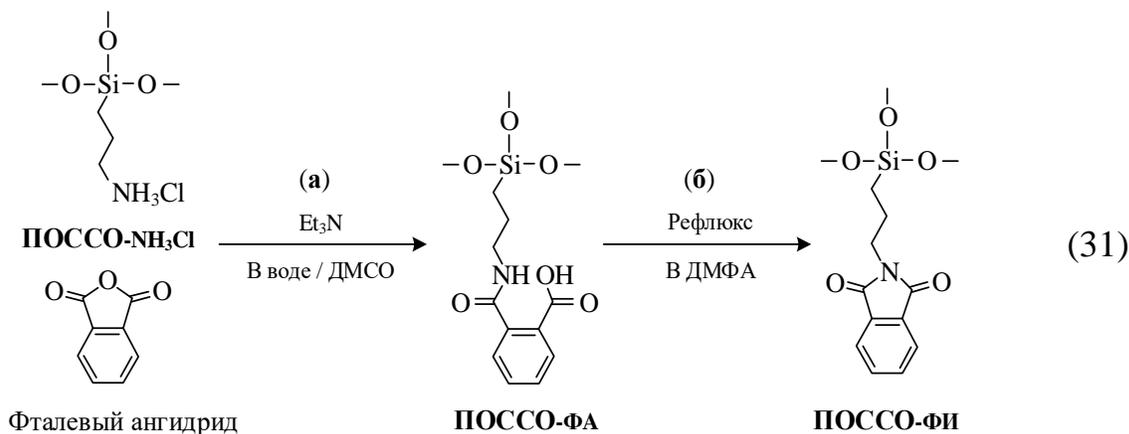




Гибридные гидрогели ПААм-ЦТС-MNa и ПААм-ПОССО-MNa получали свободнорадикальной полимеризацией мономера акриламида (ААм) в присутствии образующихся сшивающих агентов (ЦТС-MNa и ПОССО-MNa под действием персульфата калия в водном растворе при 65°C. Гибридные гидрогели, полученные с использованием ЦТС-MNa (1,25 мол. % от массы ААм) и ПОССО-MNa (0,625 мол. % и 1,25 мол. % от массы ААм) имели относительную деформацию при разрыве до 97% (схема 30).

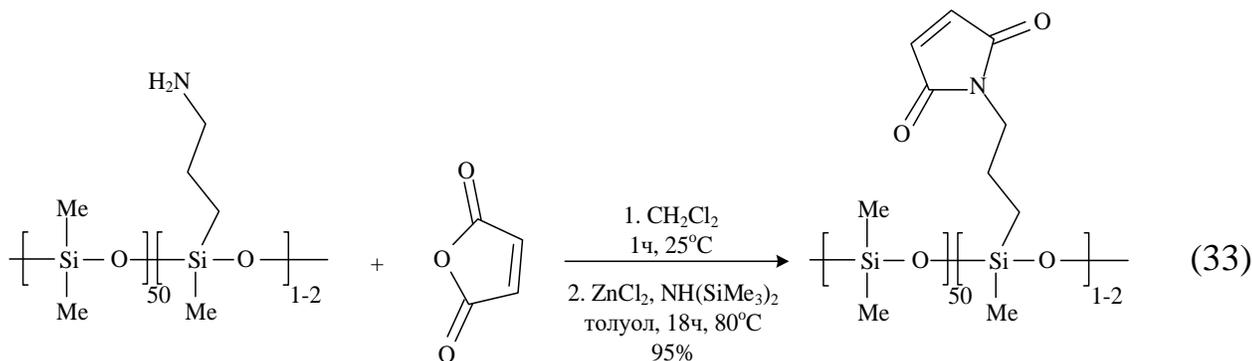
Олиго- и полисилсесквиоксаны с группами малеиновой кислоты являются важными промежуточными соединениями при переходе от силсесквиоксана, содержащего аминогруппы, к соединениям, содержащим имидные группы. Синтез ПОССО, содержащего фталимидные фрагменты в боковых цепях проводили реакцией взаимодействия аммонийных солей ПОССО (ПОССО-NH₃Cl) с фталевым ангидридом [109]. Сначала реакцию ПОССО-NH₃Cl с фталевым ангидридом проводили в присутствии триэтиламина в смеси растворителей ДМСО/вода с образованием фталамидных фрагментов в боковых цепях силсесквиоксана (ПОССО-ФА). Затем при кипячении в ДМФА получали ПОССО-ФИ (схема 31). ПОССО-ФИ был растворим в органических растворителях, таких

как хлороформ, ДМФА и ДМСО. Методом полива из раствора ДМФА были получены пленки ПОССО-ФИ. УФ-вид-анализ пленки ПОССО-ФИ показал высокий коэффициент пропускания в видимой области длин волн. Температуры пиролиза ПОССО-ФИ в потоке азота были относительно высокими ($T_{d5} = 394^\circ\text{C}$ и $T_{d10} = 438^\circ\text{C}$), поскольку ПОССО-ФИ имеет как термически стабильную главную цепь Si-O-Si, так и боковые цепи фталимидные фрагменты.



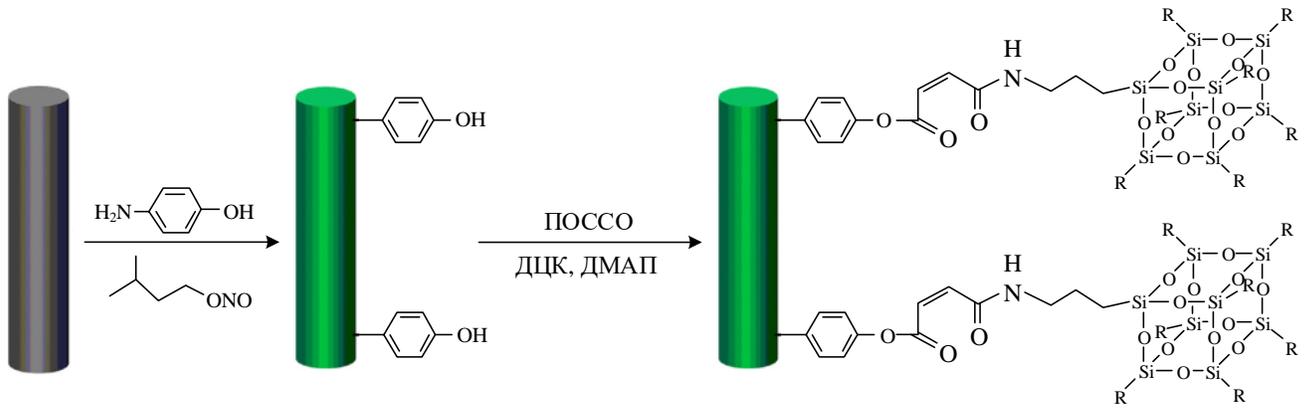
Используя тот же подход, проводили модификацию α , ω -диаминопропил-ПДМС и сополимера аминопропилметилсилоксана и диметилсилоксана взаимодействием с малеиновым ангидридом с образованием малеимидопропил-ПДМС (схемы 32, 33). На первой стадии аминопропил-ПДМС обрабатывали

малеиновым ангидридом в дихлометане при комнатной температуре в течение 1 ч, в результате чего получали промежуточное карбоксилсодержащее производное. Затем в присутствии хлорида цинка и гексаметилдисилазана получали малеимидопропил-ПДМС (уравнение 33) [110].



ПОССО с мономалеамидными функциональными группами (ОМА-ПОССО) были использованы для химической модификации поверхности углеродных волокон (УВ). УВ были обработаны п-аминофенолом и затем ковалентно функционализированы с помощью ОМА-ПОССО (схема 34). Фрагменты привитых ОМА-ПОССО были равномерно распределены по поверхности УВ; полярность, шероховатость волокна, прочность на межфазный и межслойный сдвиги пропорционально возрастали с увеличением плотности привитых фрагментов ОМА-ПОССО. Кроме того, устойчивость композитов к гидротермальному старению сильно зависит от количества введенного ОМА-ПОССО. По данным динамического механического анализа модуль упругости и температура стеклования могут возрасть на 8 ГПа и 14 °С в зависимости от степени модификации волокна [111].

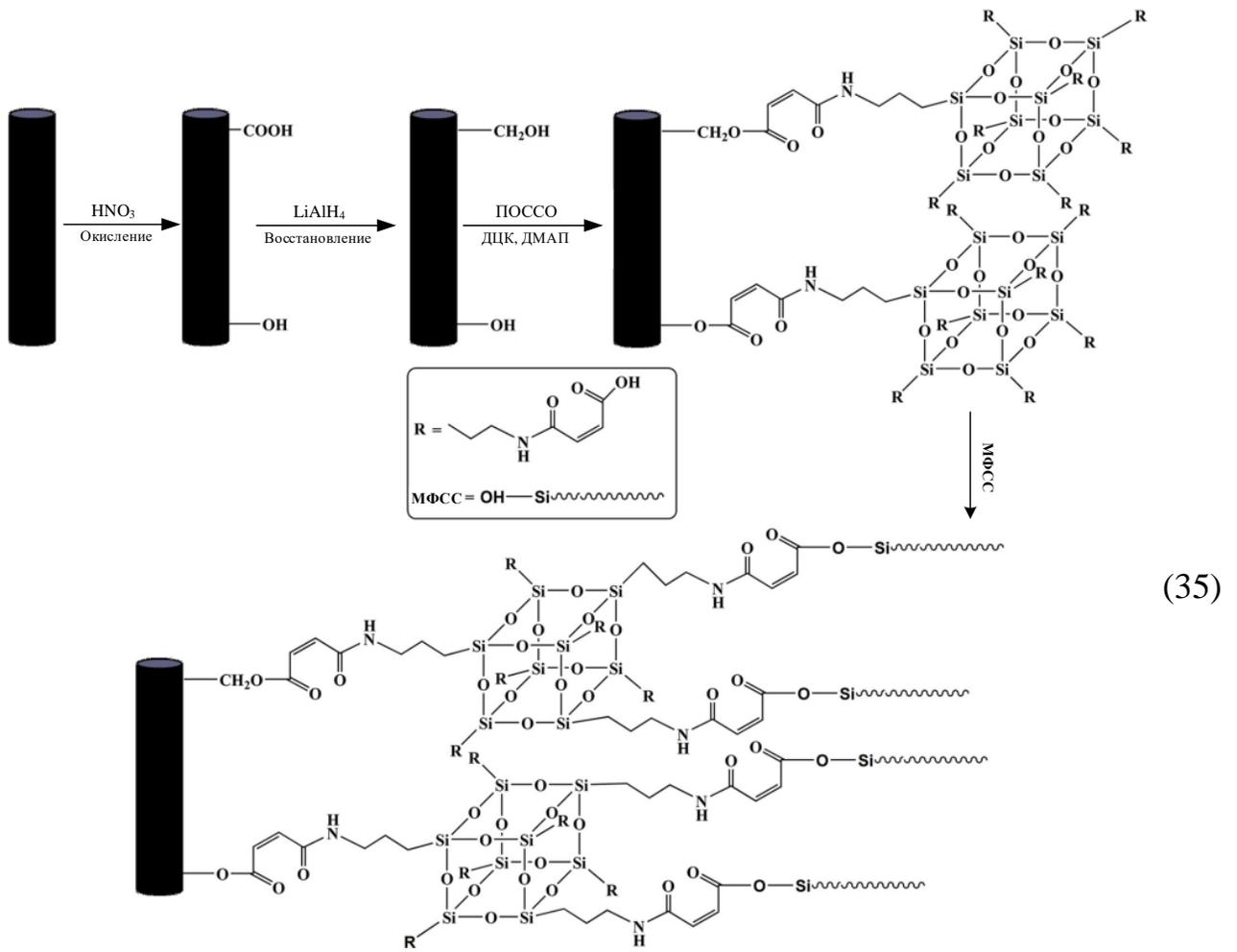
Прямая прививка полиэдрических олигомерных силсесквиоксанов октамалеамовой кислоты на поверхность углеродных волокон и влияние на межфазные свойства и антигидротермальное старение композитов на основе силиконовых смол также изучалась этой группой авторов ранее в 2017 году [112] (схема 35).



ДЦК = N, N'-Дициклогексилкарбодимид

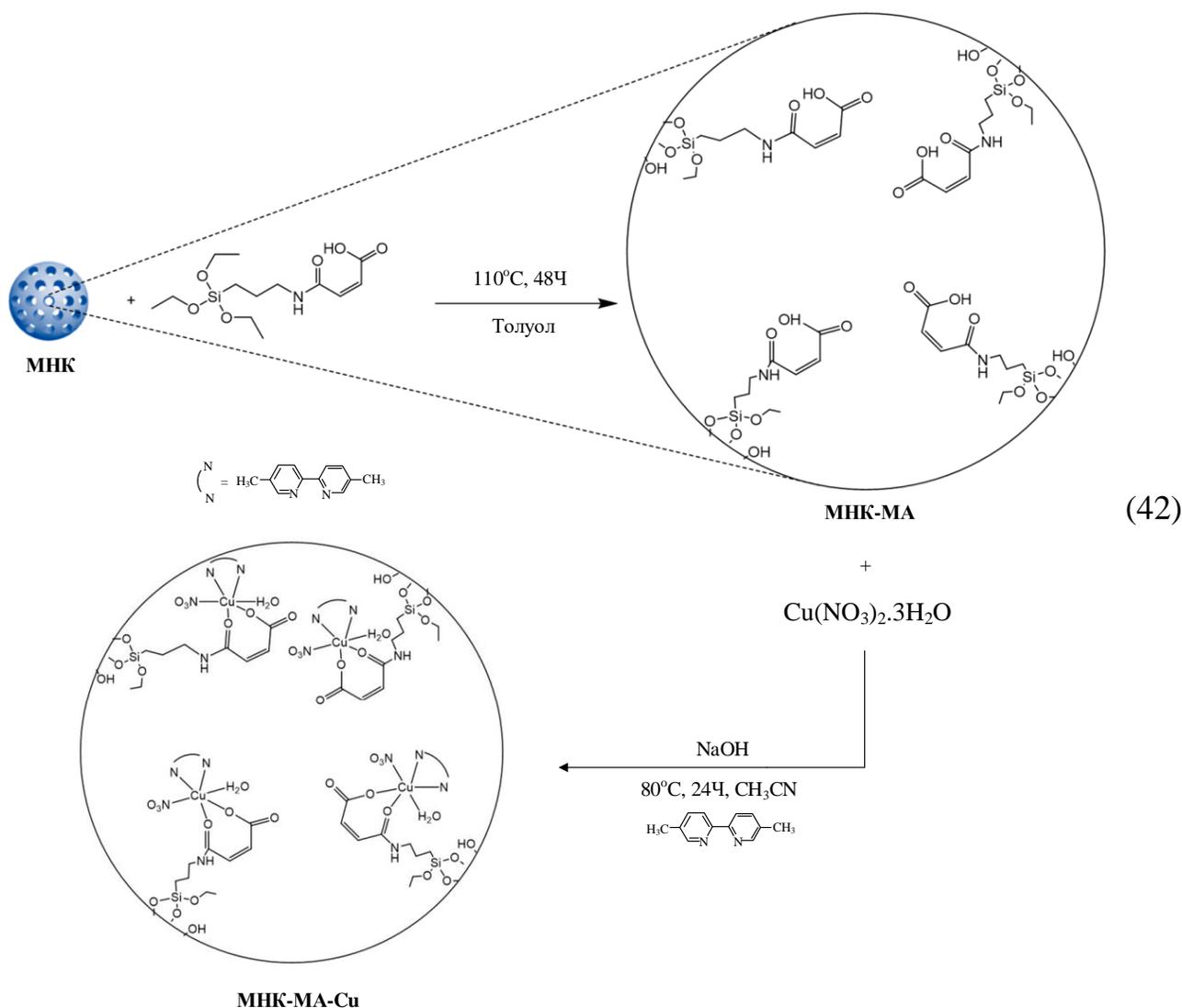
ДМАП = 4-диметиламинопиридин

(34)



(35)

МФСС = Метилфенилсиликоновая смола

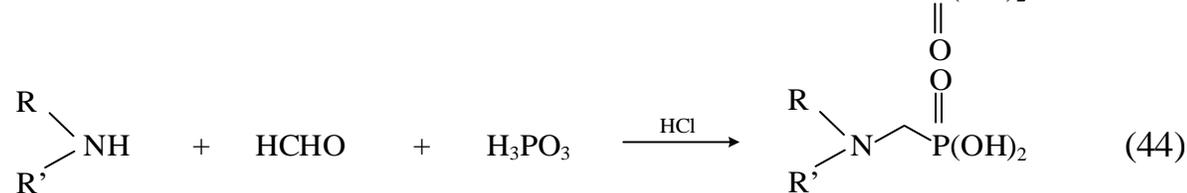
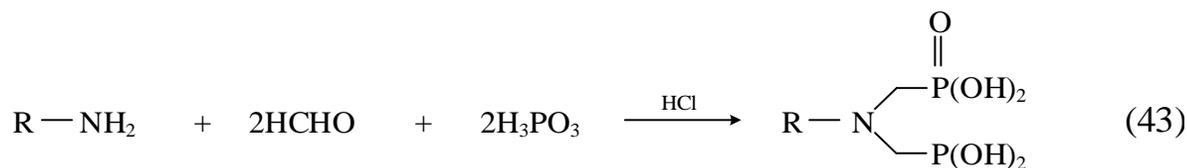


1.5. Производные алкоксисиланов с аминофосфонатными фрагментами

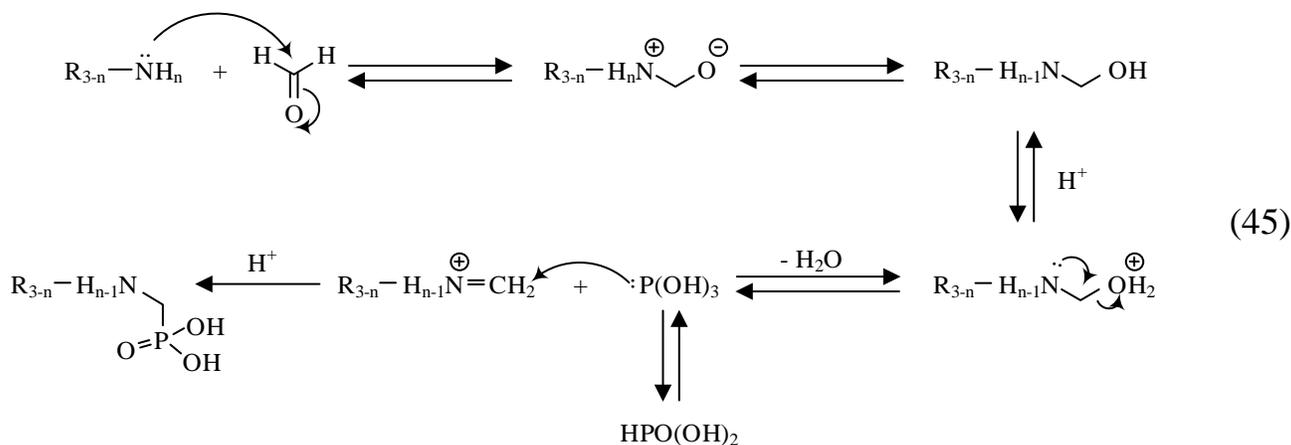
Фосфорсодержащие силоксаны привлекают повышенное внимание с практической и научной точек зрения вследствие потенциальной возможности их использования при производстве биомедицинских материалов, мембран топливных элементов, антипиренов, антикоррозионных покрытий и др. Такие соединения могут быть получены различными методами [118], одним из которых является прямое введение в органосилоксаны фосфорсодержащих фрагментов реакцией с фосфористой кислотой H_3PO_3 с образованием P-C связи. Основная трудность такого типа реакции заключается в очистке продукта от исходных и

побочных продуктов трудоемкой очисткой перекристаллизацией, переосаждением либо диализом [119].

Didier Villemin с сотр. описали основные методы синтеза аминофосфоновых кислот [120]. Аминофосфоновые кислоты обычно получают гидролизом сложных эфиров, полученных по реакции Кабачника–Филдса [121, 122]. Эта реакция может быть активирована микроволновым облучением [123], однако во время гидролиза часто протекают побочные процессы. Синтез Moedritzer–Irani [124] является частным случаем реакции Кабачника–Филдса и позволяет получить аминофосфоновую кислотную группировку без дополнительной стадии гидролиза (уравнения 43, 44).



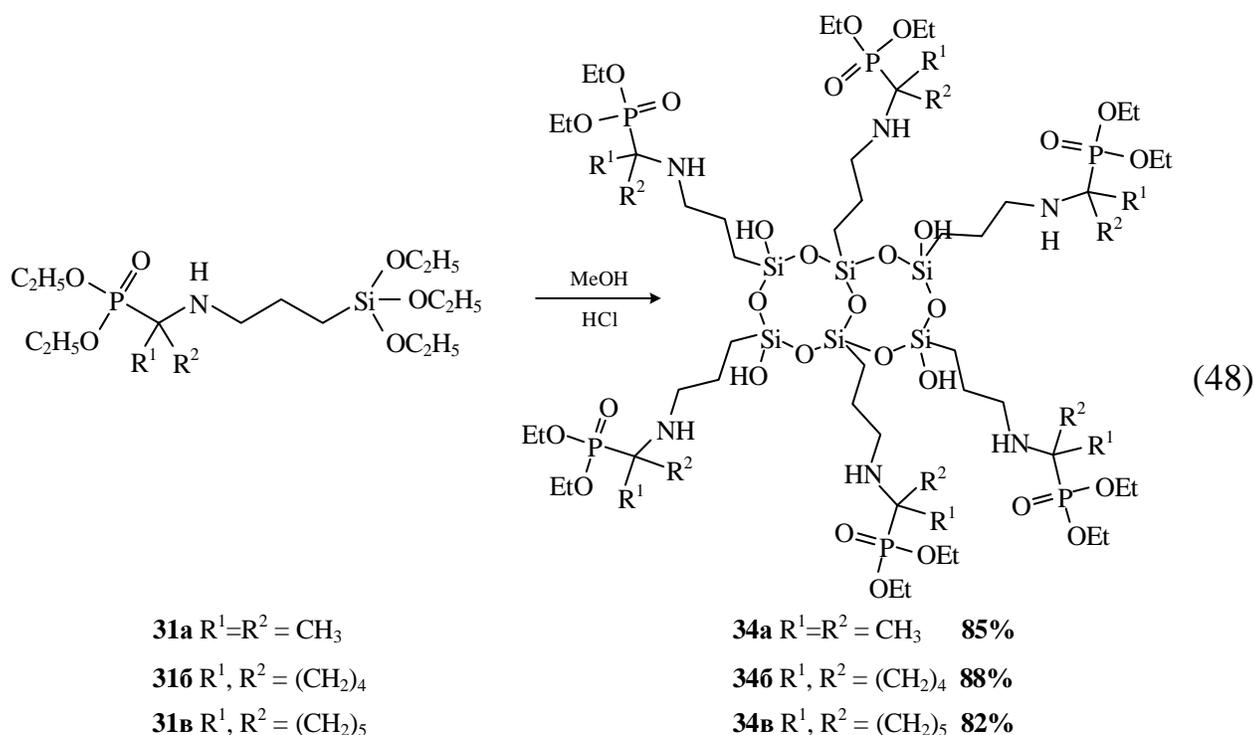
При использовании первичного амина могут быть получены соединения с бис-фосфоновыми кислотными фрагментами; при этом, образующийся вторичный амин более реакционноспособен, чем исходный первичный амин [125]. Это нужно учитывать при выборе стехиометрического соотношения реагентов: нужно использовать как минимум 2 эквивалента как формальдегида, так и фосфористой кислоты. Данная реакция также применима к вторичному амину, в реакции с которым происходит образование моноаминометиленфосфоновой кислоты (44). По реакции Moedritzer–Irani могут быть получены различные соединения, содержащие amino-бис(метиленфосфоновокислые фрагменты. Механизм реакции Moedritzer–Irani представлен на схеме 45:



Продолжительность реакции Moedritzer–Iraní можно значительно уменьшить, используя микроволновое излучение [126, 127].

В последнее десятилетие применение реакций Кабачника–Филдса и Moedritzer–Iraní для получения силоксановых производных с аминофосфонатными фрагментами привлекло внимание многих авторов. Аминофосфонаты нашли свое применение в промышленности, сельском хозяйстве и медицине. Наличие в силоксанах функциональных аминофосфонатных групп в органических заместителях у атомов кремния повышает их биосовместимость.

Реакцией Кабачника–Филдса были синтезированы ди- и триэтоксисилилсодержащие аминофосфонатные эфиры [128, 129]. Процесс получения аминофосфонатных групп может протекать с образованием имина или гидроксифосфоната [130]. Выделяющаяся при этом вода может участвовать в побочном процессе гидролиза алкоксисилановых групп. Поэтому для получения аминофосфонатных производных на основе алкоксисиланов **29a** или **29b** их взаимодействие с эфиром фосфористой кислоты и кетонами различного строения проводили в толуоле в присутствии *p*-толуолсульфокислоты, а также молекулярных сит либо MgSO_4 (схема 46). Продукты реакции **31a–31b** и **32a–32b** представляли собой маслообразные продукты.



Таким образом, в настоящее время имеется ограниченное число публикаций, посвященных синтезу кремнийорганических мономеров и олигомеров, содержащих в органических радикалах одновременно амино- и другие функциональные группы, в частности метакриловые. Некоторый дефицит информации наблюдается и для силсесквиоксанов с аминофосфонатными фрагментами, получаемыми реакциями Кабачника–Филдса или Moedritzer–Irani. В значительной части научных работ описана лишь модификация поверхности диоксида кремния функциональными органосилоксанами или силсесквиоксанами. Таким образом разработка новых и оптимизация имеющихся синтетических подходов к синтезу амино- и метакрилатсодержащих олигосилоксанов и силсесквиоксанов позволят расширить подходы к созданию новых материалов с улучшенными свойствами.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика исходных соединений

3-аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9) – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 98%, $T_{\text{плав}} = -70^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 217^{\circ}\text{C}$, $\rho = 0,946$ г/мл) использовали без дополнительной очистки. ЯМР ^1H (CDCl_3), м.д.: 0,49 (т, $-\text{CH}_2-\text{Si}$); 1,40 (м, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 1,75 (с, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 3,65 (с, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$), 1,08 (т, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$).

Фенилтриметоксисилан (ФТМС) – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 98%, $T_{\text{кип}} = 211^{\circ}\text{C}$, $n_D^{25} = 1,468$) использовали без дополнительной очистки. ЯМР ^{29}Si (CDCl_3), м.д.: $-43,5$ (с). ЯМР ^1H (CDCl_3), м.д.: 3,5 (с, $\text{CH}_3\text{O}-$), 7,5 (с, H), 7,7 (д, H^1).

3-Метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174) – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 98%, $T_{\text{кип}} = 190^{\circ}\text{C}$, $n_D^{25} = 1,432$) использовали без дополнительной очистки. ЯМР ^{29}Si (CDCl_3), м.д.: $-43,5$ (с). ЯМР ^1H (CDCl_3), м.д.: 0,49 (т, $-\text{CH}_2-\text{Si}$), 1,55 (м, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1,75 (с, CH_3C), 3,35 (с, $\text{CH}_3\text{O}-$), 3,88 (т, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 5,30 и 5,85 (два синглета, $\text{C}=\text{CH}_2$).

Диметилдиэтоксисилан (ДМДЭС) – содержание основного вещества 97%, $T_{\text{кип}} = 114^{\circ}\text{C}$, $n_D^{25} = 1,381$. Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3), м.д.: $-6,2$ (с). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), м.д.: 0,13 (с, CH_3-Si), 1,22 (т, CH_3CH_2-), 3,76 (два дублета, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$).

Метилфенилдиметоксисилан (МФДМС) – содержание основного вещества 95%, $T_{\text{кип}} = 199^{\circ}\text{C}$, $n_D^{25} = 1,479$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), м.д.: 0,35 (с, CH_3-Si), 3,56 (с, $\text{CH}_3\text{O}-$), 7,62, 7,37 и 7,41 (два дублета и синглет, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}$).

Диметилдиметоксисилан (ДМДМС) – содержание основного вещества 98%, $T_{\text{кип}} = 81,4^{\circ}\text{C}$, $n_D^{25} = 1,369$. Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3), м.д.: $-2,5$ (с). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), м.д.: 0,35 (с, CH_3-Si), 3,56 (с, $\text{CH}_3\text{O}-$).

(Метакрилоксиметил)диэтоксиметилсилан (К-2) – продукт фирмы “Acros”

(содержание основного вещества 98%, $T_{\text{кип}} = 258,0 \pm 23,0$ °C, $n_D^{25} = 1,429$) использовали без дополнительной очистки. ЯМР ^1H (CDCl_3), м.д.: 0,13 ($\text{CH}_3\text{-Si}$), 1,13 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-}$), 1,85 (CH_3C), 3,71 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-}$ и $\text{Si-CH}_2\text{O-}$), 5,50 и 6,03 (два синглета, $\text{C}=\text{CH}_2$).

2,2-Бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоилоксипропил)фенил]пропан (бис-ГМА) – продукт фирмы “Sigma Aldrich”. Содержание основного вещества 98%, $d_4^{20} = 1,161$, $n_D^{20} = 1,552$.

Диметакриловый эфир триэтиленгликоля (ТГМ-3) – продукт фирмы «Sigma Aldrich». Содержание основного вещества 95%, $d_4^{20} = 1,092$, $n_D^{20} = 1,461$.

Соляная кислота (HCl) – продукт марки Ч (36 % раствор в воде).

Триэтиламин ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, ТЭА) – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 98%, $T_{\text{кип}} = 89,5^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 0,728$) использовали без дополнительной очистки.

Этанол 96% ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 96%, $T_{\text{кип}} = 78,4^\circ\text{C}$, $\rho = 0,805 \div 0,812$ г/см³ (20°C)), высушен по стандартной методике, очищали перегонкой при атмосферном давлении.

1,4-Диоксан ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 98%, $T_{\text{кип}} = 100,1^\circ\text{C}$, $\rho = 1,033$ г/см³, $n_D^{25} = 0,728$), высушен по стандартной методике, очищали перегонкой при атмосферном давлении.

Хлороформ – продукт фирмы «Химмед» категории ХЧ, $\rho = 1,4832$ г/см³, $T_{\text{пл}} = -63,5^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 61,1^\circ\text{C}$.

Тетрагидрофуран (ТГФ) – продукт фирмы «Химмед» категории ХЧ, $\rho = 0,889$ г/см³, $T_{\text{пл}} = -108,5^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 65,6^\circ\text{C}$, высушен по стандартной методике, очищали перегонкой при атмосферном давлении.

Ацетон (диметилкетон) – продукт фирмы «Компонент-реактив» категории ХЧ, $\rho = 0,8045$ г/см³, $T_{\text{пл}} = -95,35^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 56,24^\circ\text{C}$.

Диметилсульфоксид (ДМСО) – продукт фирмы «Компонент-реактив» категории ХЧ, $T_{\text{пл}} = 18,5^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 189^{\circ}\text{C}$ (с разложением).

Муравьиная кислота – продукт фирмы «Компонент-реактив» категории ХЧ, $M = 46,03$ г/моль, $T_{\text{пл}} = 8,4^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 100,7^{\circ}\text{C}$, $\rho = 1,220$ г/см³.

Ледяную уксусную кислоту с содержанием основного вещества 99,8% (“Русхим”) применяли без дополнительной очистки.

Малеиновый ангидрид (C₂H₂(CO)₂O) – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 99%, $T_{\text{плав}} = 52,8^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 202^{\circ}\text{C}$, $\rho = 1,48$ г/см³), малеиновый ангидрид перед использованием очищают хлороформом.

Фосфорная кислота (H₃PO₃) – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 99%, $T_{\text{плав}} = 70,1^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 200^{\circ}\text{C}$, $\rho = 1,64$ г/см³), использовали без дополнительной очистки.

Формалин 37% (НСНО) – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 37% в воде, $T_{\text{кип}} = 93\div 96^{\circ}\text{C}$, $\rho = 1,09$ г/см³), использовали без дополнительной очистки.

2.2 Методики синтезов олигомерных силсесквиоксанов

2.2.1 Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и диорганодиалкоксисиланов

В трехгорлую колбу с мешалкой, приемником-ловушкой Дина–Старка, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой последовательно вводили 0,242 моля А-174, 0,242 моля диорганодиалкоксисилана, 0,704 моля ледяной уксусной кислоты, 0,344 г соляной кислоты 36% и перемешивали реакционную смесь при 95°C в течение 10 ч. Степень завершенности реакции контролировали по количеству сконденсировавшейся в приемнике-ловушке Дина–Старка жидкости (метил- и/или этилацетат, метанол и/или этанол, вода), а также методом отбора проб реакционной смеси и анализа их спектров ЯМР ¹Н. После окончания процесса продукт растворяли в хлороформе и многократно промывали водным

раствором 1% NaHCO_3 до нейтральной среды. Раствор олигомера в хлороформе осушали Na_2SO_4 , фильтровали, отгоняли растворитель в вакууме и сушили остаток при 100°C и 0,1 мм рт.ст., имея с выходом >80–85% бесцветную или слабоокрашенную вязкую жидкость.

2.2.2 Гидролитическая поликонденсация АГМ-9 в этаноле

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой последовательно приливали 2,21 г (0,01 моль) АГМ-9, 44,5 мл этанола 96% (содержит 1,44 г H_2O (0,08 моль), 0,0103 г ТЭА 99% (0,1 ммоль) и перемешивали реакционную смесь при $80 \div 83^\circ\text{C}$ в течение $10 \div 50$ ч.

По окончании процесса растворитель отгоняли на роторно-вакуумном испарителе и окончательно сушили продукт в вакуумно-сушильном шкафу, получая белого порошка. Выход продукта составил 83 %.

2.2.3 Гидролитическая поликонденсация К-2 в этаноле

В одnogорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой последовательно приливали 2,32 г (0,01 моль) К-2, 30 мл этанола 95% (содержит 1,2 г H_2O (0,067 моль), 0,0103 г ТЭА 99% (0,1 ммоль (1% моль по сравнению с Si)) и перемешивали реакционную смесь при $80 \div 85^\circ\text{C}$ в течение $5 \div 30$ ч.

По окончании процесса растворитель отгоняли на роторно-вакуумном испарителе и окончательно сушили продукт в вакуумно-сушильном шкафу, получая прозрачного жидкого масла. Выход продукта составил 94 %.

2.2.4 Гидролитическая сополиконденсация АГМ-9 и ФТМС

Гидролитическую сополиконденсацию АГМ-9 и ФТМС проводили при их мольных соотношениях $1:0 \div 1:10$ по следующей методике. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и перемешивающим устройством, приливали расчетное количество АГМ-9 и ФТМС

в виде раствора в этаноле, объем которого обеспечивал выбранное мольное соотношение вода : силан = 6:1. Мольное соотношение ТЭА : силан = 0,01. Реакционную смесь перемешивали при 80–85°C в течение 10–50 ч, затем отгоняли в вакуумном испарителе растворитель и легколетучие продукты; остаток сушили в вакууме без нагревания, получая стеклообразные олигомеры с выходом более 90 %.

Содержание аминогрупп в олигомере определяли методом обратного титрования по методике [158]. В колбу загружали 0,5 г образца, 20 мл 0,1N раствора HCl и перемешивали полученную суспензию в течение 3 ч на магнитной мешалке при комнатной температуре. Затем осадок фильтровали, а фильтрат титровали водным раствором 0,1N NaOH, используя фенолфталеин в качестве индикатора.

2.2.5 Гидролитическая сополиконденсация АГМ-9 и А-174

Гидролитическую сополиконденсацию АГМ-9 и А-174 при их мольных соотношениях 5:1÷1:5 проводили по следующей методике. В круглодонную одногорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и перемешивающим устройством, последовательно приливали расчетное количество АГМ-9 и А-174 в 96 %-ном этаноле, количество которого обеспечивало мольное соотношение вода : силан = 6:1, ТЭА (1 мол. % от массы силанов) и перемешивали реакционную смесь при 80–85°C в течение 10–20 ч.

По окончании процесса отгоняли в вакууме растворитель и низколетучие продукты, остаток сушили в вакууме при температуре < 50°C. С выходом более 90 % получали прозрачные высоковязкие масла или стеклообразные продукты.

2.2.6 Гидролитическая сополиконденсация АГМ-9 и К-2

Гидролитическую сополиконденсацию АГМ-9 и К-2 при мольном соотношении равном 5:1÷1:7 проводили по следующей методике. В круглодонной одногорлой колбе, снабженной обратным холодильником, перемешивающим устройством с хлоркальциевой трубкой последовательно приливали АГМ-9 и К-2

(по разным молярным соотношениям), этанол 96% (мольное соотношение вода/силан = 6÷8), ТЭА 99 % (мольное соотношение ТЭА/силан = 0,01) и перемешивали реакционную смесь при 80 ÷ 85°C в течение 10÷20 ч.

По окончании процесса отгоняли растворитель на роторно-вакуумном испарителе. Окончательно продукт сушили в вакуумно-сушильном шкафу, получая прозрачного жидкого масла. Выход продукта составил более 90 %.

2.2.7 Получение органосилана с мономалеамидными группами

В круглодонную одногорлую колбу объемом 100 мл, снабженную перемешивающим устройством последовательно вводили АГМ-9 и малеиновый ангидрид (МА) (мольное соотношение 1 : 1) и перемешивали реакционную смесь при комнатной температуре до образования белого твердого вещества в течение 1 ч. Выход реакции составил 99%.

2.2.8 Синтез полиорганосилсесквиоксана с мономалеамиными группами

Вариант 1

Продукт гидролитической сополиконденсации (АГМ-9 и ФТМС, АГМ-9 и А-174 или АГМ-9 и К-2) (содержит 0,01 моль группа $\sim\text{NH}_2$) растворяли в 50 мл хлороформа. Затем в небольших количествах добавляли малеиновый ангидрид (0,01 моль, 0,98 г). Реакционную смесь перемешивали в течение 1÷2 ч.

После удаления растворителя в вакууме и последующей сушки получали прозрачное масло или белый смолообразный продукт. По данным ЯМР ^1H спектров выход целевого полиорганосилсесквиоксана не превышал 5%.

Вариант 2

В круглодонную двухгорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и перемешивающим устройством, вводили 3,19 г (0,01 моль) органосилана АГМ-9-МА, содержащего фрагменты малеиновой кислоты, 25 мл ацетона и 1,44 г дистиллированной воды, после чего перемешивали

реакционную смесь при комнатной температуре в течение 7 суток.

По окончании процесса низкокипящие продукты отгоняли в вакууме и окончательно сушили продукт, получая прозрачного жидкого масла. Выход продукта составил не менее 90 %.

2.2.9 Получение фосфорсодержащих силоксанов

В двухгорлой колбе, снабженной обратным холодильником последовательно смешивали продукт гидролитической поликонденсации АГМ-9 (0,01 моль группа $\sim\text{NH}_2$), кристаллическую фосфористую кислоту (0,02 моль, 1,64 г), концентрированную соляную кислоту (0,025 моль, 2,542 г (HCl 36%)) и 20 мл дистиллированной воды. Затем полученную смесь выдерживали при 100°C при постоянном перемешивании в течение 2 ч, после чего прикапывали 3,243 г (37 мас.% водного раствора формальдегида) в течение 1 часа с последующей выдержкой при указанной температуре в течение 12 ч. По завершении процесса все легколетучие продукты, включая воду, удаляли в вакууме. Полученную реакционную смесь высаждали в этаноле, отделяли образующийся осадок фильтрованием и дополнительно промывали его 2 раза этанолом. После сушки в вакуумно-сушильном шкафу при 70°C в течение 24 часов получали порошкообразный продукт с выходом не менее 92%.

2.3 Методы исследования полученных олигомеров

2.3.1 Спектральные методы

Для идентификации синтезированных веществ использовали ЯМР ^1H , ^{31}P и ^{29}Si спектроскопию.

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P снимали на спектрометре «Bruker СХР-200» на частотах 200 и 81 МГц соответственно. На спектрометре «Bruker АМХ-360» спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{29}Si снимали на частотах 360, 91 и 71,5 МГц. В качестве внутренних стандартов использовали сигналы растворителей CDCl_3 , D_2O и

ДМСО-d₆. Химические сдвиги сигналов рассчитывали относительно эталонов – тетраметилсилана (ЯМР ¹H, ¹³C) и гексаметилдисилоксана (ЯМР ²⁹Si).

Инфракрасные спектры полученных соединений снимали на ИК-Фурье-спектрометре фирмы «Nicolet» (США) «IR-380» с разрешением 2 см⁻¹ в области от 400 до 4000 см⁻¹ при комнатной температуре в режиме просвечивания из таблеток в KBr.

2.3.2 Матричная лазерная десорбционная ионизационная масс-спектрометрия MALDI – TOF*

Спектры матричной лазерной десорбционной ионизационной массспектрометрии получены на приборе «Bruker Auto Flex II» в ИНХС РАН вед. н. сотр. Борисовым Р.С.

2.3.3 Гель-проникающая хроматография

Хроматографические исследования молекулярно-массовых характеристик образцов были выполнены на хроматографе «Waters 1500», снабжённом колонкой «Ultrastaygel» с размером пор 10³, 10⁴ и 10⁵ Å и длиной 30 см, а также УФ (λ = 264 нм) и рефрактометрическими детекторами.

Суммарная погрешность выполнения измерений составляет не более 10 %. Параметры проведённых измерений: скорость потока 1 мл/мин, концентрация пробы 0,05 вес. %, объём вводимой пробы 100 мкл, температура – 40 °С, элюент – ТГФ.

Универсальную калибровку осуществляли по полистирольным стандартам.

2.4. Методы исследования физико-механических свойств полимерных композиций

Разрушающее напряжение при сжатии, изгибе, модуль упругости определяли с помощью разрывной машины ИР-5040-5 в соответствии с методиками ГОСТ 31574-2012. Определение водопоглощения и водорастворимости проводили в соответствии с методиками ГОСТ 31574-2012.

Микротвердость исследуемых фотоотверждаемых композиций определяли на микротвердомере HVS-100B. Принцип действия прибора основан на надавливании алмазного наконечника на исследуемый материал под нагрузкой 50 Н и измерении линейной величины диагонали полученного отпечатка.

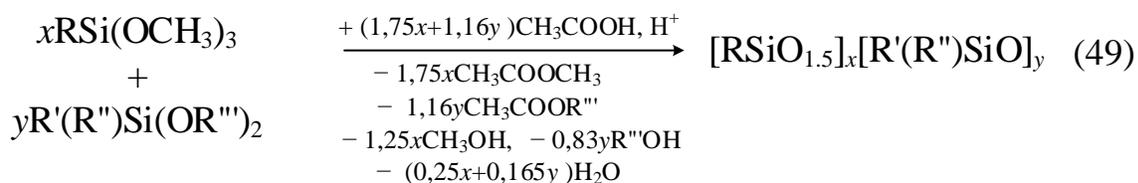
Коэффициент термического расширения фотоотверждаемых композиций находили с помощью высокотемпературного горизонтального дилатометра «L75 Platinum Series» в интервале температур 4–60°C.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Ацидогидролитическая сополиконденсация 3-метакрилоксипропил-триметоксисилана (А-174) и диорганодиалкоксисиланов

Научный интерес к синтезу олигоорганосилсесквиоксанов (ОССО) с функциональными группами различного строения имеет стабильно высокий уровень [131]. Функциональные ОССО применяют в качестве модифицирующих добавок в термопластичные или термореактивные полимеры, повышая их физико-механические и другие характеристики [132–137].

Одним из эффективных методов синтеза кремнийорганических смол со средней молекулярной массой 1000÷15000 является ацидогидролитическая (со)поликонденсация трифункциональных алкоксисиланов. Ранее на кафедре химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева были синтезированы и охарактеризованы метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны, получаемые гидролитической или ацидогидролитической поликонденсацией алкоксисиланов. Метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны оказались эффективными модификаторами промышленных пломбирочных стоматологических композиций на основе триэтиленгликольдиметакрилата и бисфенолдиглицидилметакрилата. Для регулирования ударной прочности полимерных композиционных материалов на основе олигосилсесквиоксанов представлялось целесообразным ввести в состав молекул последних гибкие диорганосилоксановые фрагменты. Ацидогидролитическую сополиконденсацию 3-метакрилоксипропил-триметоксисилана с диметилдиэтоксисиланом, метилфенилдиметоксисиланом и диметилдиметоксисиланом проводили при различных мольных соотношениях три- и дифункциональных силанов (таблица 1) в соответствии со схемой:



здесь и далее: R = $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$; R' = R'' = CH₃, R''' = CH₃ (диметилдиметоксисилан, ДМДМС) или R''' = C₂H₅ (диметилдиэтоксисилан, ДМДЭС); R' = CH₃, R'' = C₆H₅, R''' = CH₃ (метилфенилдиметоксисилан, МФДМС).

Эта схема включает две основные реакции:

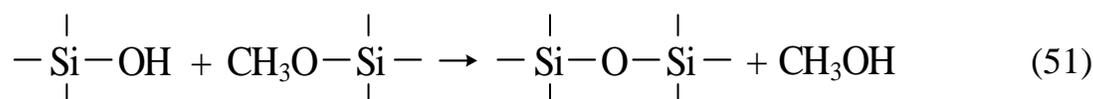


Таблица 1 – Метакрилатсодержащие силсесквиоксан-силоксановые олигомеры

№ опыта	Сономер	Мольное соотношение А-174:сономер: уксусная кислота	$M_w \times 10^{-3}$	M_w / M_n	n_D^{20} , при 18°C	Содержание звеньев (мол. %), отнесенных к структурным фрагментам:						
						D в цикло-силоксанах и M ^{OH}	D в триадах			D ^{OH}	T ₃	T _n
							TDT	DDT	DDD			
1	нет	1:0:1,75	9,7	2,3	1,4803	-	-	-	-	3	43	52
2	ДМДЭС	1:1:2,91	4,4	2,6	1,4634	2	2	22	21	3	13	36
3	ДМДЭС	1:2:4,07	-	-	1,4662	3	1	21	39	-	4	31
4	ДМДЭС	1:3:5,23	-	-	1,4691	3	1	21	48	-	3	24
5	МФДМС	1:1:2,91	6,8	3,8	1,5023	4	1	27	16	-	26	24
6	МФДМС	1:3:5,23	-	-	1,5085	6	1	36	30	-	11	12
7	ДМДМС	1:1:2,91	8,8	3,4	1,4600	2	1	20	23	2	15	33
8	ДМДМС	1:3:5,23	-	-	1,4684	3	1	22	41	-	3	26
9	ДМДМС	3:1:5,23	20,5	4,5	1,4732	2	3	8	9	4	25	48

При указанных в таблице 1 мольных соотношениях алкоксисиланы : уксусная кислота возможная доля силанольной конденсации незначительна и ее можно исключить. Побочные летучие продукты преимущественно состояли из метилацетата и метанола; по их количеству оценивали степень завершенности процесса. Выход продуктов соацидолиза составлял 80–85%. Содержание полностью конденсированных силсекквиоксановых Т-звеньев в полученных олигомерах снижалось в случае эквимольного соотношения исходных три- и диалкоксисиланов (табл. 1, опыты 1, 4, 6, 8 и 9).

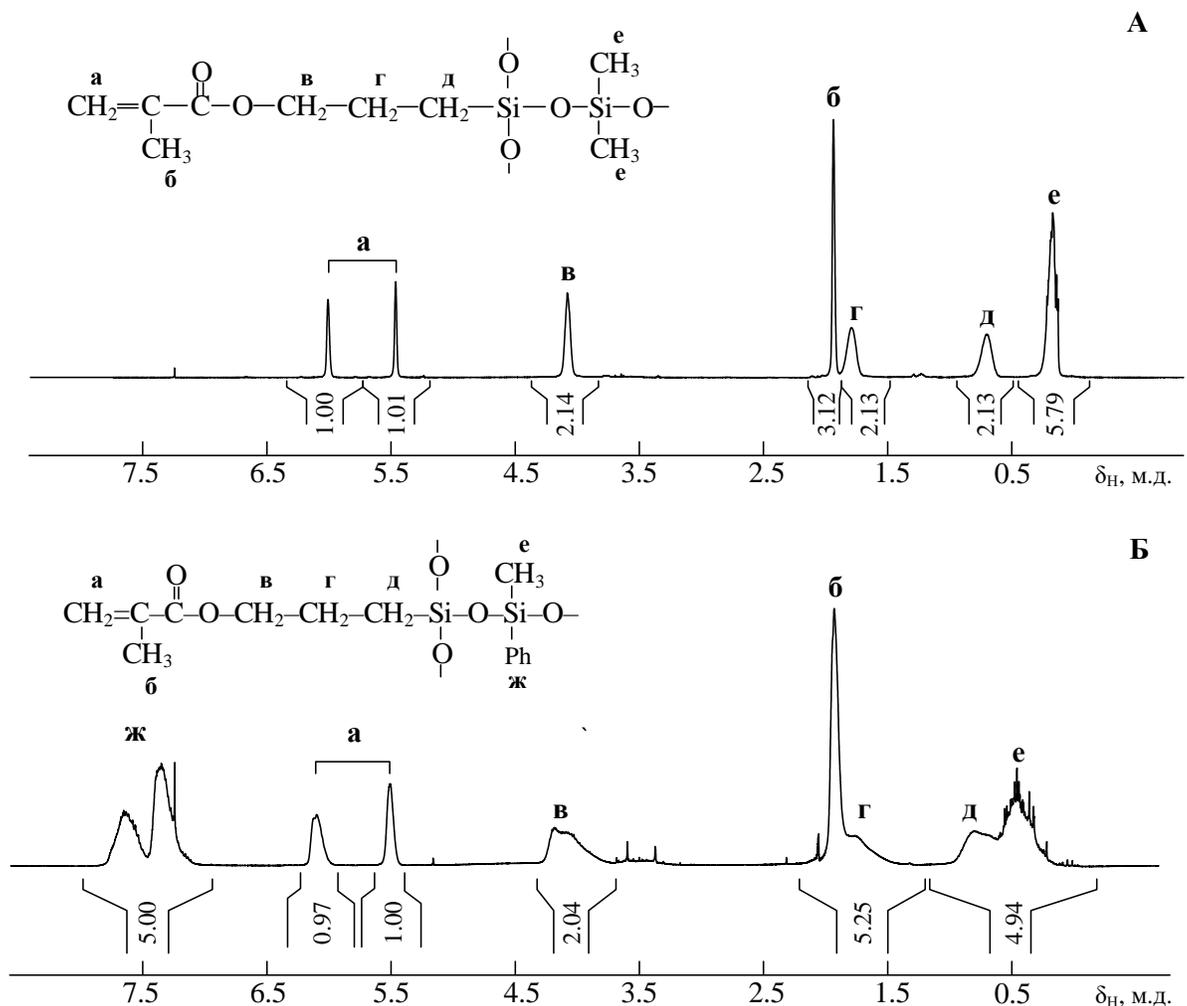
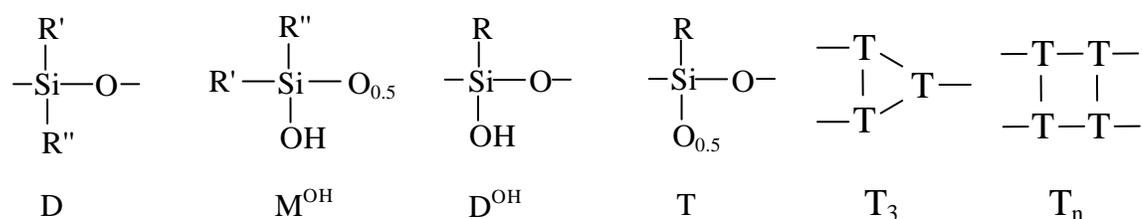


Рисунок 6 – Спектры ЯМР ^1H продуктов гидролитической поликонденсации равномольного количества А-174 с ДМДЭС (А) и МФДМС (Б).

Отсутствие в ^1H ЯМР спектрах полученных метакрилатсодержащих силсесквиоксан-силоксанов (МСССО) сигналов протонов метоксигрупп с $\delta_{\text{H}} = 3,56$ м.д., а также этоксигрупп с $\delta_{\text{H}} = 1,22$ и $3,76$ м.д., подтверждает полноту их гидролиза (рисунок 6). Мольное соотношение метакрилоксипропильных и алкильных радикалов в МСССО, определенное по интегральным интенсивностям сигналов протонов в характеристических группах, соответствует соотношению исходных три- и диалкоксисиланов.

Для оценки состава и строения образующихся МСССО с использованием ЯМР ^{29}Si спектров были приняты следующие условные обозначения звеньев силоксановых и силсесквиоксановых звеньев:



В спектрах ЯМР ^{29}Si продуктов взаимодействия эквимольного количества А-174 и дифункциональных алкоксисиланов (рисунок 7) наблюдаются две ярко выраженные группы сигналов: первая с $\delta_{\text{Si}} =$ от -5 до -22 м.д. для диметил- (рисунки 7А, 7В) и от -20 до -35 м.д. для метилфенилсилоксановых звеньев (рисунок 7Б); вторая с $\delta_{\text{Si}} =$ от -55 до -68 м.д. соответствует силсесквиоксановым фрагментам Т. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов атомов кремния в силоксановых и силсесквиоксановых фрагментах МСССО в большинстве случаев близко к исходному соотношению триалкокси- и диалкоксисиланов.

В реакции А-174 с ДМДМС при мольном соотношении 3 : 1 содержание силсесквиоксановых звеньев по отношению к диметилсилоксановым несколько выше расчетного – 3.5 : 1 против 3 : 1 (рисунок 7В).

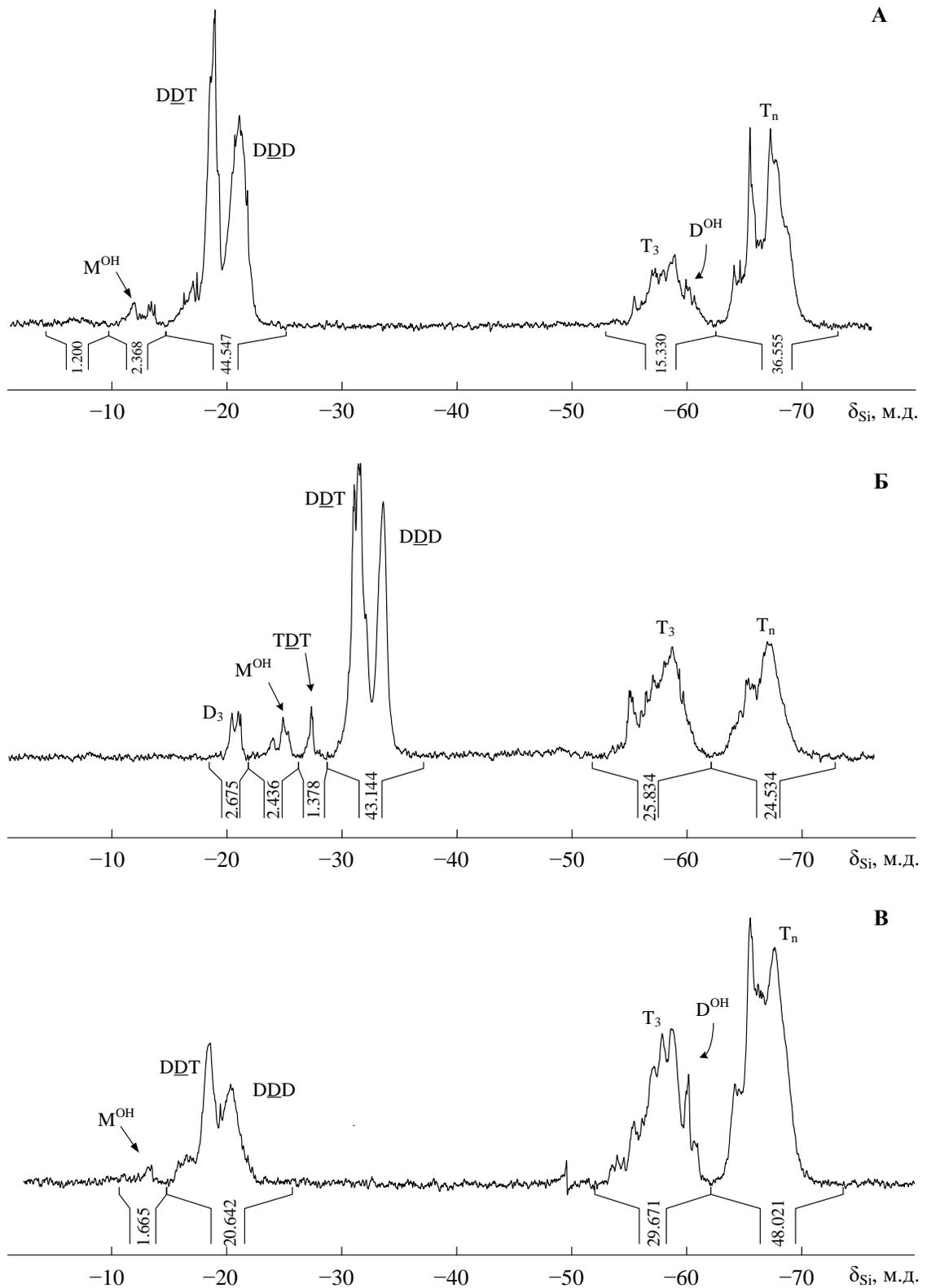
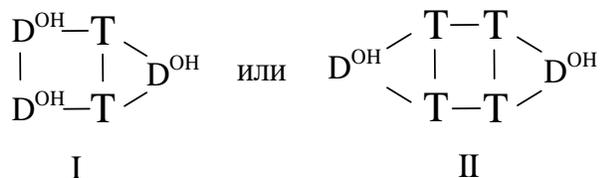


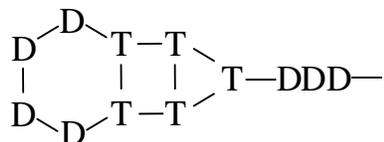
Рисунок 7 – Спектры ЯМР ^{29}Si продуктов совместной ацидогидролитической поликонденсации А-174 с ДМДЭС (А), МФДМС (Б) и ДМДМС (В) при мольном соотношении А-174 : диалкоксисилан = 1 : 1 (А, Б) и 3 : 1 (В).

Различие в значениях химических сдвигов сигналов атомов кремния в силоксановых триадах позволяет оценить относительное содержание различных звеньев и возможность соединения силсесквиоксановых структур линейными силоксановыми фрагментами. Исходя из анализа общей схемы образования олигомеров по реакции (49), МСССО могут содержать в своем составе линейные, циклические силоксаны, звенья клеткоподобной структуры с включенными в их состав диорганосилоксановыми звеньями T_nD_m , а также связанные дифункциональными фрагментами силсесквиоксановые или циклосилоксановые звенья.

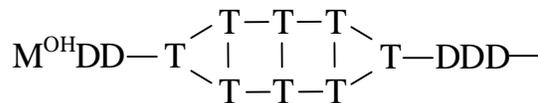
Ранее с использованием метода MALDI-TOF масс-спектропии с дериватизацией было показано [10], что продукты гидролитической поликонденсации А-174 содержат в своем составе полициклические олигомеры с 1–4 силанольными группами, например



Также установлено [98], что строение и состав олигосилсесквиоксанов, образующихся при гидролизе и ацидолизе алкоксисиланов, близки. Поэтому можно предположить, что в случае совместного ацидолиза А-174 и диорганодиметоксисиланов силанольные группы промежуточных силсесквиоксанов будут участвовать в поликонденсационных процессах с диорганодиалкоксисиланами и их олигомерами $R'''O(\overset{|}{Si}-O)_n\overset{|}{Si}-OR'''$, где $R''' = CH_3$ или C_2H_5 , по реакции (51). В результате могут образоваться как смешанные циклические структуры III, так и соединения типа IV с межциклическими линейными диорганосилоксановыми фрагментами:

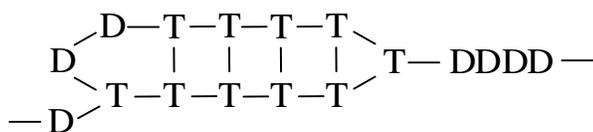


III

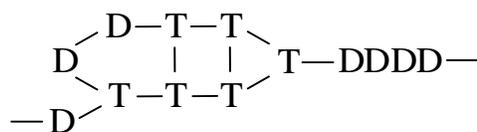


IV

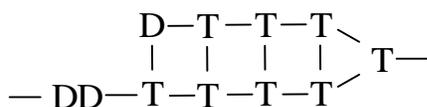
Таким образом, учитывая состав МСССО, рассчитанный по значениям интегральных интенсивностей сигналов атомов кремния в спектрах ЯМР ^{29}Si (рисунок 7), можно заключить, что олигомеры, полученные в опытах 2, 5 и 9 (таблица 1), наиболее вероятно содержат в составе молекул структурные фрагменты V–VII:



V

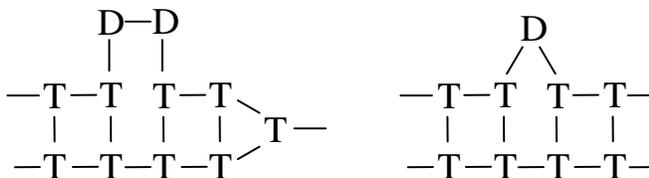


VI



VII

Тетрады ---TDDT--- и триады ---TDT--- , сигналы атомов кремния в которых можно наблюдать в представленных ^{29}Si ЯМР спектрах, могут с равной долей вероятности присутствовать и в лестничных силсесквиоксановых группировках:



Протекание совместной поликонденсации также было оценено методом ГПХ. Кривые ГПХ силсесквиоксан-силоксановых олигомеров имеют унимодальный характер, подтверждающий отсутствие отдельной конденсации силанольных групп продуктов ацидолиза А-174 и дифункциональных силанов. Коэффициент полидисперсности смешанных олигосилсесквиоксан-силоксанов

имеет значения выше наиболее вероятного, при этом M_n олигосилсесквиоксан-силоксанов лежат в пределах $(1,7-4,6) \times 10^3$, $M_w = (4,4-20,5) \times 10^3$ (таблица 1).

3.2 Гидролитическая поликонденсация АГМ-9 в этаноле

На свойства ОССО значительное влияние оказывает природа заместителей у атомов кремния. В частности, ОССО с 3-аминопропильными функциональными группами представляют собой водорастворимые продукты. Функциональные аминосодержащие ОССО являются наиболее важными представителями класса олигосилсесквиоксанов, поскольку могут использоваться в качестве исходных соединений для синтеза других функциональных производных ОССО [138, 139].

В большинстве современных исследований для синтеза функциональных аминосодержащих ОССО используют методику Feher и Wyndham [72] или его модификации [140]. Kaneko с сотр. получали различные гибридные структуры гидролитической поликонденсацией γ -аминопропилтриметоксисилана в присутствии кислотных катализаторов. Ими было обнаружено, что клеткоподобные олигосилсесквиоксаны и стержнеподобные (лестничные) полисилсесквиоксаны могут быть селективно и количественно получены, изменяя тип используемого катализатора [141-143]. Степень конверсии и структура ОССО зависят от pK_a кислоты и времени реакции [144]. При получении ОССО с использованием HCl при температурах $60-70^\circ\text{C}$ и проведении процесса в течение 2ч происходило образование ламелярных структур. Однако, при проведении реакции используя такие суперкислоты как $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, происходит образование кубических структур [145]. Образование кубических структур также зависит от относительной скорости гидролиза и конденсации, а при проведении конденсационных процессов в присутствии HCl при повышенных температурах ($\sim 100^\circ\text{C}$) тенденция к образованию кубических структур T_8 отсутствует. Данное исследование посвящено изучению процесса гидролитической поликонденсации в присутствии основного катализатора триэтиламина [142-144] и определению

химического строения образующихся продуктов.

ГПК АГМ-9 проводили при мольном соотношении вода/силан 6÷8 в среде этанола и различной продолжительности процесса по следующей схеме (таблица 2):

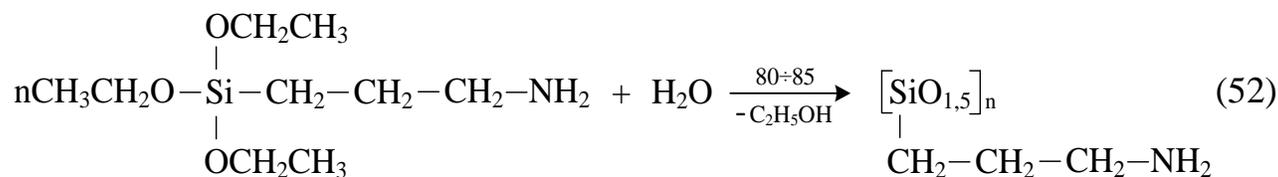


Таблица 2 – Условия проведения гидролитической поликонденсации АГМ-9 в этаноле и в присутствии каталитических количеств ТЭА

№ опыта	Время проведения реакции, ч	Конверсия этоксигрупп*	Выход олигомера, %	Растворимость в воде
1	5	73	60	Да
2	10	89	71	Да
3	20	96	75	Да
4	30	97	78	Да
5	40	99	80	Да
6	50	100	83	Да

* – По спектрам ^1H -ЯМР, снятых в D_2O .

При использовании 0,01 молей ТЭА и избытка воды (6÷8 моль) на 1 моль АГМ-9 в процессе гидролитической поликонденсации происходит выпадение белого порошка, растворимого в воде, но нерастворимого в органических растворителях (хлороформ, диоксан и др.).

Как видно из таблицы 2, выход аминосодержащих олигосилсесквиоксанов и конверсия этоксигрупп возрастают с увеличением продолжительности процесса и через 50 часов реакции составляют 83 % и 100 % соответственно. Степень конверсии этоксигрупп оценивали по отношениям значений интегральных интенсивностей сигналов протонов в $-\text{OCH}_2-$ и NH_2CH_2- группах в ЯМР ^1H -спектрах мономера АГМ-9 и продуктов его гидролиза (рисунок 8).

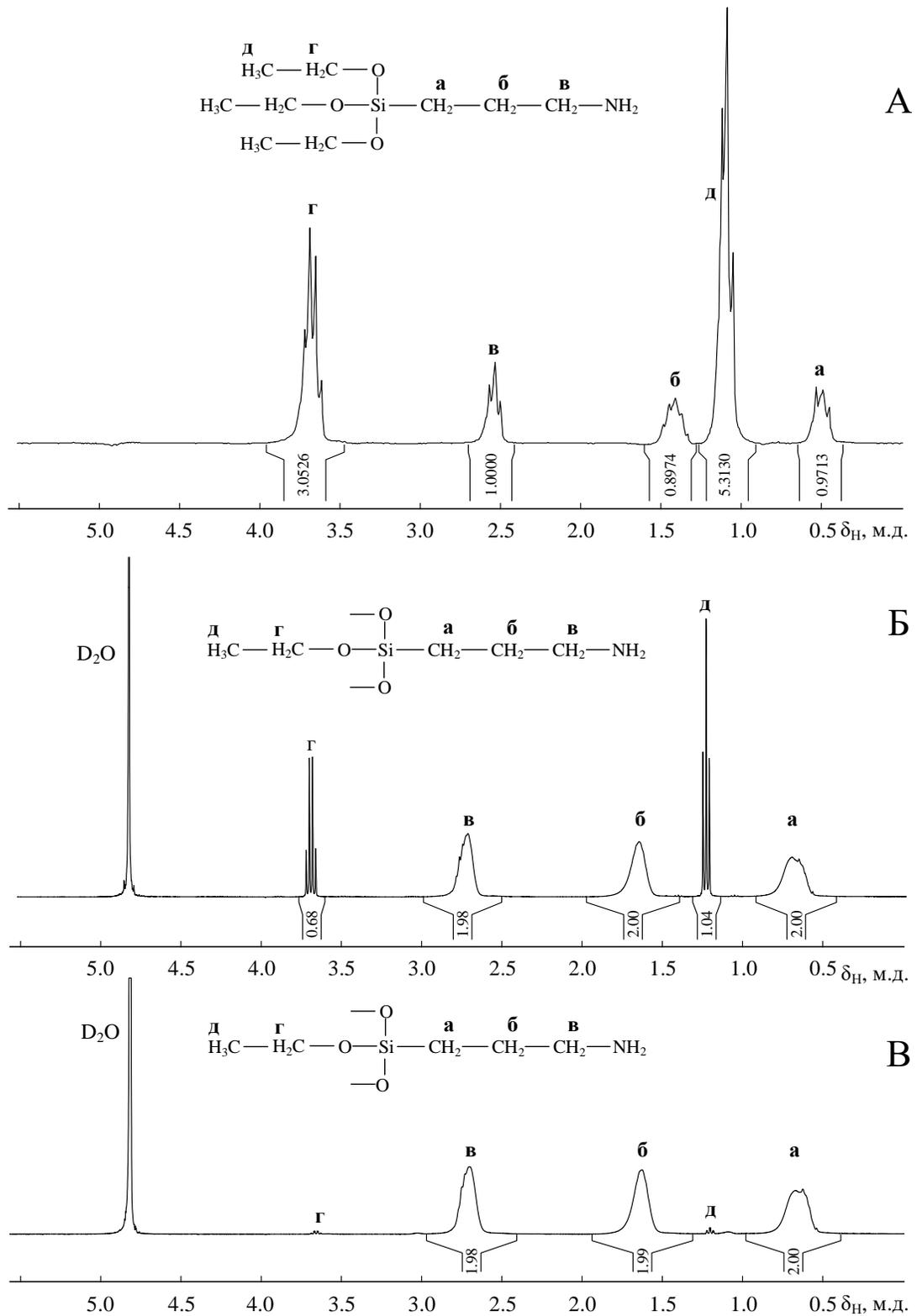


Рисунок 8 – ЯМР ^1H -спектры АГМ-9 (А, спектр снят в CDCl_3) и продуктов его гидролитической поликонденсации в среде этанола (Б, В, спектры сняты в D_2O) в присутствии каталитических количеств триэтиламина.

Температура – 80°C , продолжительность – 10 (Б) и 50 ч (В).

Как видно из ^1H ЯМР спектра продукта (рисунок 8В), сигналы, соответствующие этоксигруппе $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ в исходном АГМ-9 (рисунок 8А), в области 1,23 м.д. ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) и 3,68 м.д. ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), отсутствуют (рисунок 8В), в то время как наблюдаются целевые сигналы протонов триметиленовой цепочки с δ_{H} : 0,67 м.д. ($-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1,63 м.д. ($-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) и 2,70 м.д. ($-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) (рисунок 8).

С данными ^1H ЯМР спектров согласуются ^{13}C ЯМР-спектры продуктов ГПК АГМ-9. В ^{13}C ЯМР спектре продукта ГПК АГМ-9 наблюдаются целевые сигналы в области 10,04 м.д. ($-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, а), 24,55 м.д. ($-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, б), 42,32 м.д. ($-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, в) (рисунок 9), а также слабоинтенсивные сигналы **протонов** в остаточных этоксигруппах (д и г).

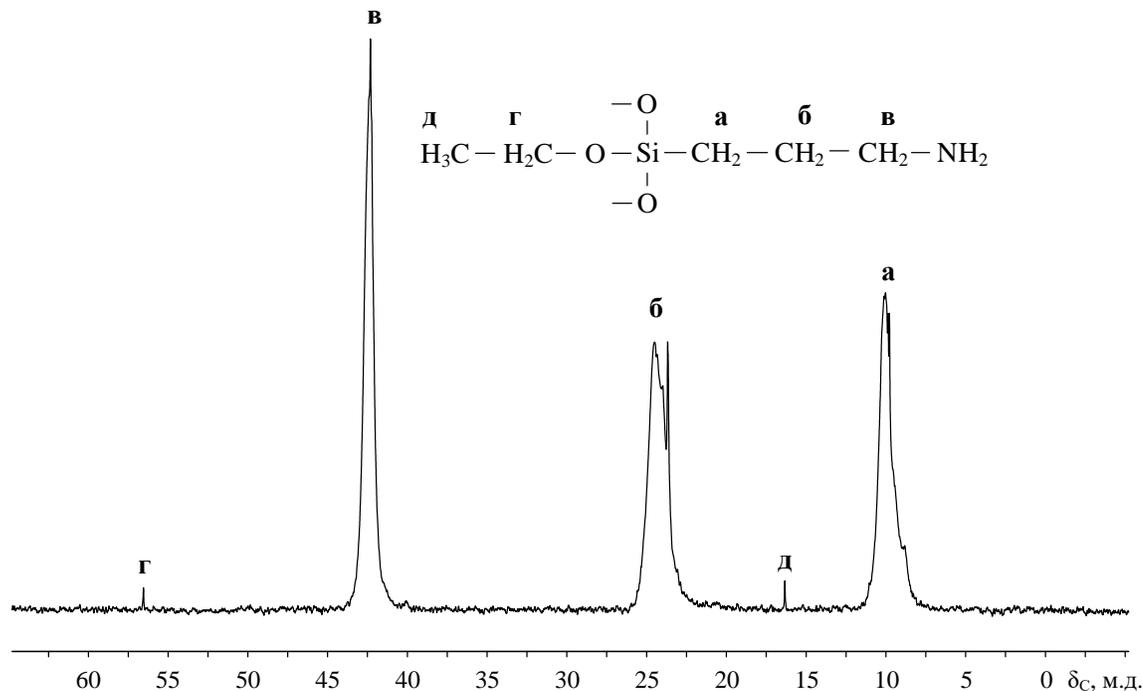
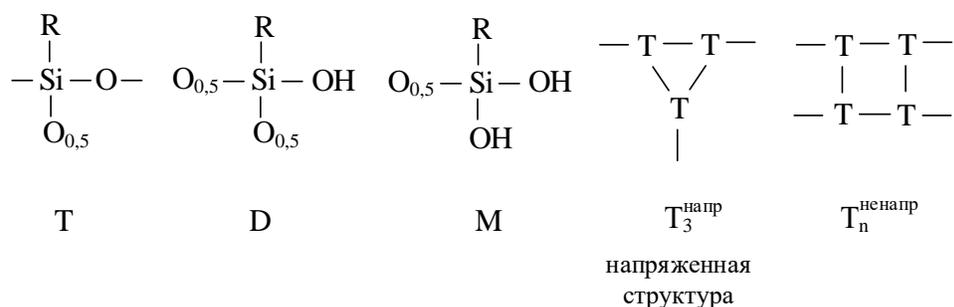


Рисунок 9 – ЯМР ^{13}C спектры продуктов гидролитической поликонденсации АГМ-9 в этаноле в течение 50 часов

В ^{29}Si ЯМР спектрах продуктов АГМ-9 в течение 50 часов (рисунок 10) наблюдаются значительные по интенсивности сигналы атомов кремния,

отнесенные предположительно к силсесквиоксановым структурам 3-аминопропильных ($\delta_{Si} \sim -68$ м.д.) фрагментов.

Анализ ЯМР ^{29}Si -спектров (рисунок 10) позволил рассчитать содержание различных структурных фрагментов в составе продукта ГПК мономера АГМ-9 (таблица 3). При анализе ЯМР ^{29}Si -спектров и описании строения полученных олигомеров использованы следующие условные формулы фрагментов молекул олигосилсесквиоксанов (где радикалы $R = -CH_2CH_2CH_2NH_2$ на нижеприведенных формулах не показаны):



а также наиболее вероятные структуры соединений типа

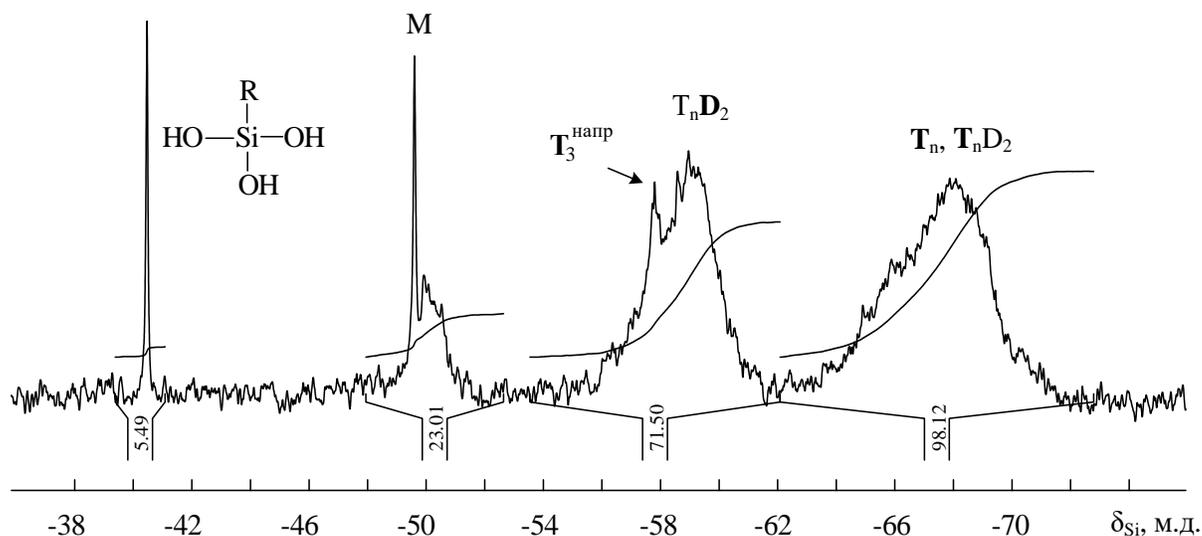
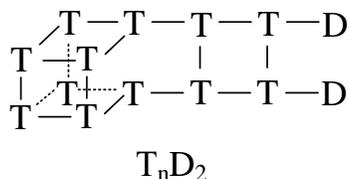
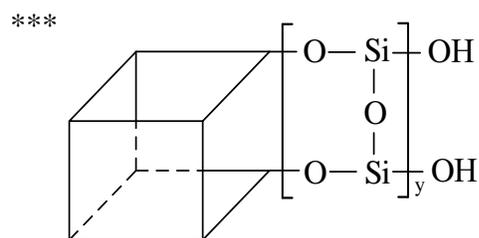
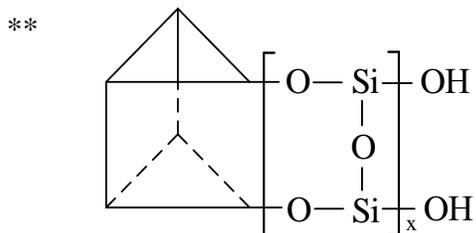


Рисунок 10 – ЯМР ^{29}Si -спектр продукта гидролитической поликонденсации АГМ-9, проводимой в течение 50 ч. Спектр снят в D_2O

Таблица 3 – Содержание силанольных групп в продукте гидролитической поликонденсации АГМ-9 по данным ЯМР ^{29}Si -спектра

Формула соединения или фрагмента	Усл. обозн.	Область химических сдвигов сигналов атомов Si, δ_{Si} , м.д.	Содержание фрагмента в олигомере, масс. %	Содержание SiOH-групп, масс. %	
				во фрагменте	в олигомере*
RSi(OH)_3	–	–40,5	3,4	37,2	1,3
$\text{RSi(OH)}_2\text{O}_{0,5}$	M	–49÷–51	12,9	26,6	3,4
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	D	–59÷–61	21,7	14,3	3,1
$\text{RSiO}_{1,5}$	T	–65÷–71	62	–	–
T_{6+x}^{**}	–	–	14,5 (T) + 5,1 (D)	1,9–5,0	0,4–1,0
T_{8+y}^{**}	–	–	47,5 (T) + 16,6 (D)	1,1–3,8	0,7–2,4
					$\Sigma 7,8$

* Вклад соединения или фрагмента в общее содержание силанольных групп в олигомере с учетом его доли



Расчет по интегральной интенсивности сигналов атомов кремния в различных структурах с учетом их относительной доли в продукте поликонденсации показал содержание силанольных групп в пределах 7–8%. Это свидетельствует о значительной незавершенности второй стадии ГПК, а именно силанольной конденсации.

Интенсивные полосы поглощения в ИК-спектре γ -аминопропил-

силсесквиоксанов (рисунок 11) при $1029 \text{ см}^{-1} \div 1130 \text{ см}^{-1}$ являются характерными для $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ связей в клеткоподобных силсесквиоксановых структурах. Полосы поглощения при $1198 \text{ см}^{-1} \div 1388 \text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям связи C-N. Полосы поглощения при 1600 см^{-1} отвечают деформационным колебаниям N-H связей, а широкая полоса с волновыми числами $3361 \div 3500 \text{ см}^{-1}$ характеризует симметричные валентные колебания N-H связей и групп OH (SiOH).

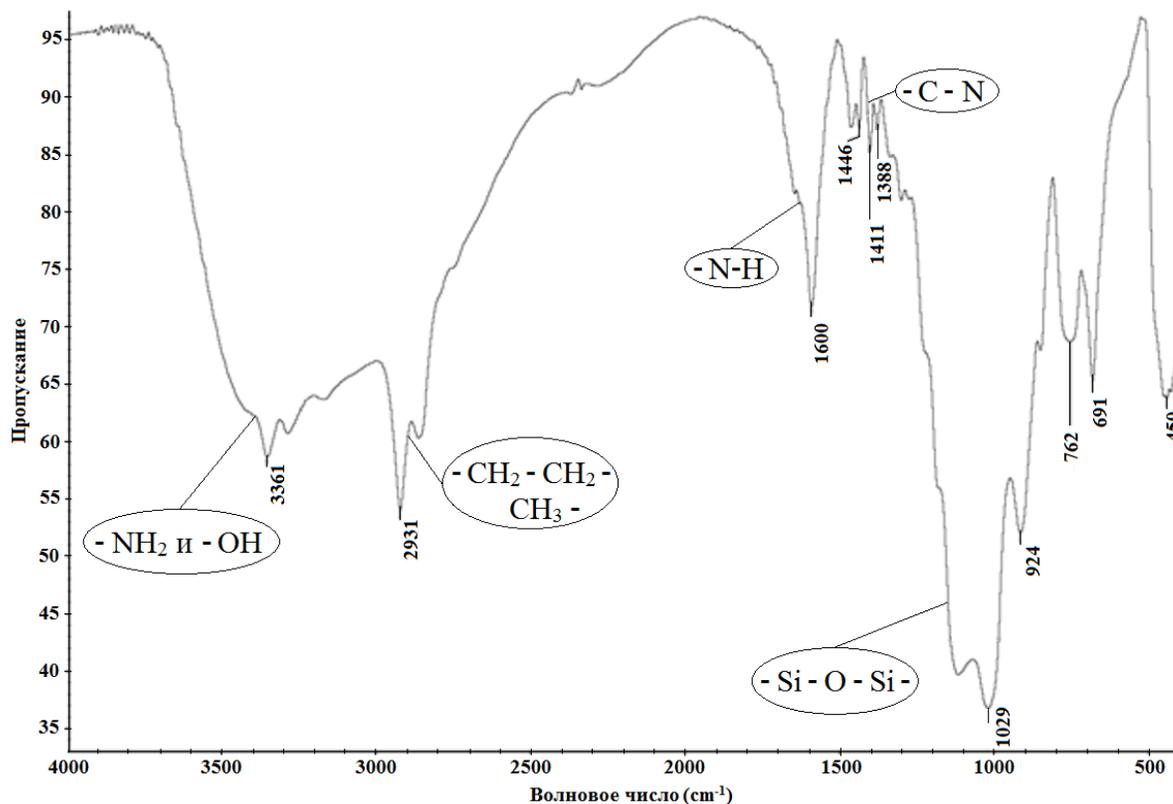


Рисунок 11 – ИК-спектр продукта гидролитической поликонденсации АГМ-9 в течение 50 часов

Таким образом, полученные в среде этанола и избытка воды олигомеры преимущественно представляют собой соединения смешанной структуры, в которых наряду со звеньями полиэдрального строения содержатся линейные фрагменты, содержащие $\text{Si}-\text{OH}$ - и незначительное количество $\text{Si}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ -групп.

В случае синтеза аминосодержащих олигосилсесквиоксанов гидролитической поликонденсацией 5%-ного раствора АГМ-9 в диоксане в присутствии триэтиламина гидролиз этокси групп протекает в меньшей степени,

чем в среде этанола.

В ^1H ЯМР спектре продукта ГПК АГМ-9 в среде диоксана наблюдаются остаточные сигналы этоксигрупп (сигналы протонов д и г); их конверсия составила 88%). Кроме того, выход аминоксодержащих олигосилсесквиоксанов не превышает 75% и продолжает оставаться таковым при увеличении продолжительности синтеза (рисунок 12).

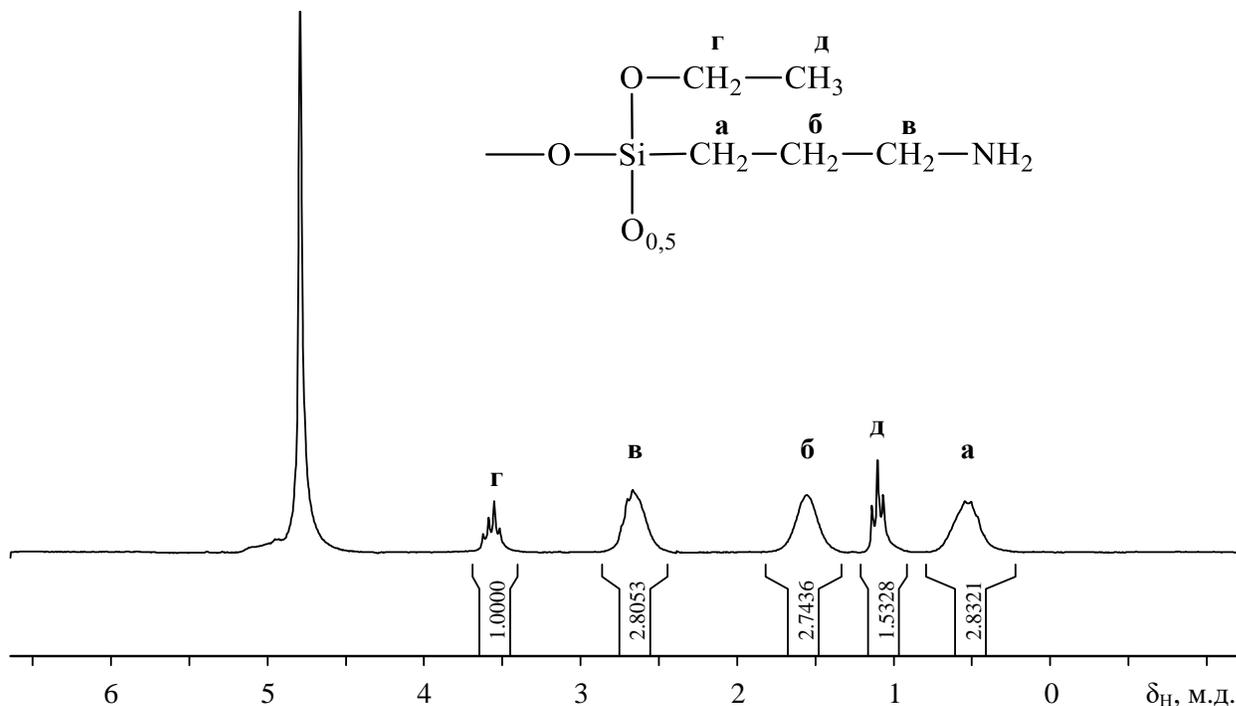
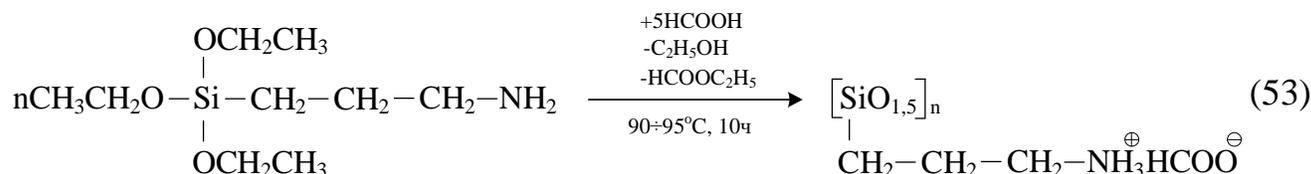


Рисунок 12 – ^1H ЯМР спектр продукта гидролитической конденсации 3-аминопропилтриэтоксисилана в среде диоксана в течение 48 часов

3.3 Ацидогидролитическая поликонденсация АГМ-9

Метод ацидогидролитической поликонденсации по сравнению с процессом гидролитической поликонденсации имеет следующие преимущества: возможность проведения реакции без растворителя, высокая скорость процесса, простота очистки целевых продуктов, регулирование структуры образующихся продуктов. В ходе работы проводили ацидогидролитическую поликонденсацию 3-аминопропилэтоксисилана в присутствии муравьиной кислоты при мольном соотношении АГМ-9:НСООН 1:5 по схеме:



В качестве катализатора использовали соляную кислоту в расчёте 0,007 моль на 1 моль силана. По данным ^1H ЯМР спектра продукта ацидогидролитической поликонденсации АГМ-9 (рисунок 13) конверсия этоксигрупп составила 98%. Расчет конверсии этоксигрупп проводили по отношению значений интегральных интенсивностей сигналов протонов метиленовых групп в аминопропильной и этоксигруппах.

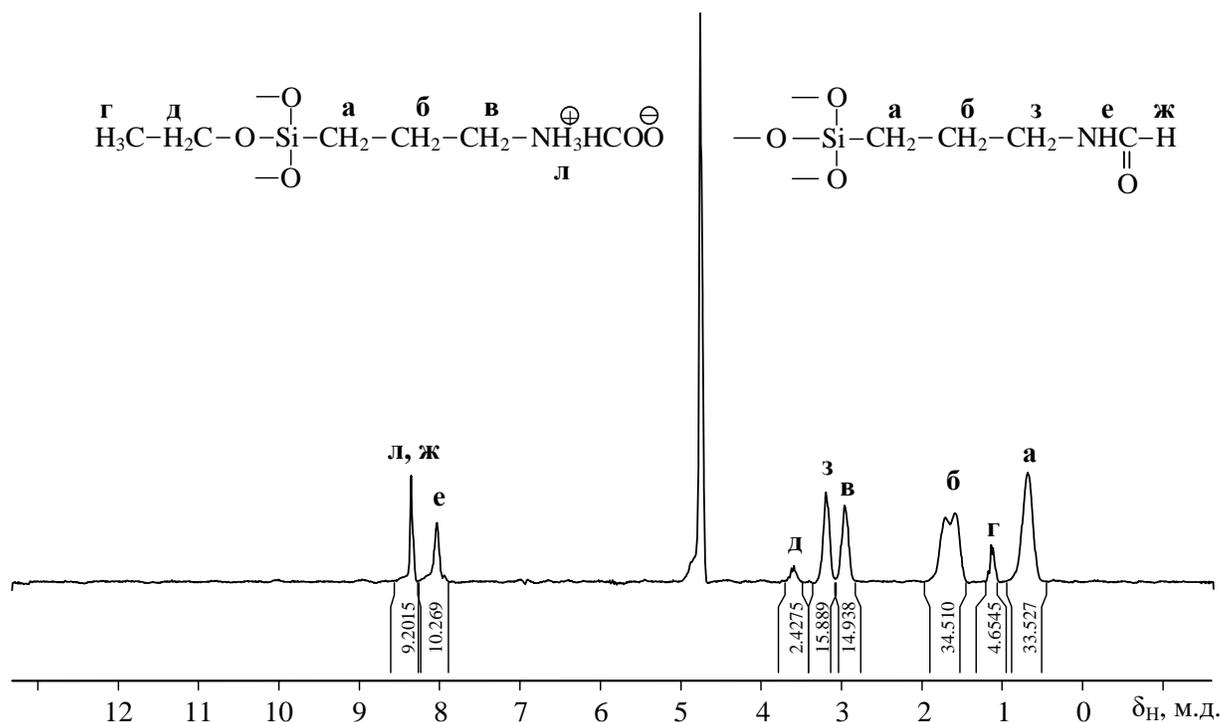
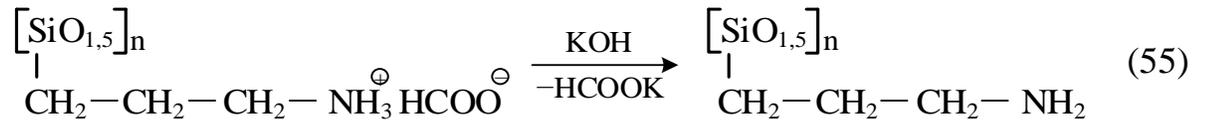


Рисунок 13 – ЯМР ^1H спектр продукта ацидогидролитической конденсации 3-аминопропилтриэтоксисилана

Однако остается открытым вопрос по отнесению сигналов в области 8 м.д., которые могут отвечать протонам солевой формиатной группы либо продукту побочной реакции с образованием формамидного фрагмента по схеме:

олигосилсесквиоксана с аммонийформатными группами после обработки щелочным раствором происходило бы исчезновение сигнала метиленовых протонов с δ_{H} 3,2 м.д. (предполагаемого в), а интегральная интенсивность сигнала δ_{H} 3,2 м.д. (з) становилась бы равной сигналам протонов в Si-CH₂ (а) и Si-CH₂CH₂ (б) группах в соответствии с уравнением:



Таким образом, ацидогидролитическая поликонденсация АГМ-9 в присутствии муравьиной кислоты приводит к образованию производного аминопропилсилсесквиоксана, содержащего формамидные фрагменты.

Сигнал в ¹H ЯМР спектре продукта ацидолиза АГМ-9 (рисунки 13 и 14) в области 8,3 м.д. отвечает протонам формильной группы, а сигнал в области 7,9 м.д. – протонам амидогруппы.

3.4 Гидролитическая поликонденсация К-2 в этаноле

Функциональные алкоксисиланы, R'_xSi(OR)_{3-x}, являются традиционными связующими агентами, используемыми во многих отраслях промышленности для повышения адгезии между полимерной матрицей и неорганическим наполнителем. Интерес к соединениям подобного строения заключается в наличии в них двух типов реакционноспособных фрагментов. Фактически, алкоксигруппы, OR, позволяют химически взаимодействовать с поверхностью наполнителя, несущей гидроксильные группы, тогда как органическая функциональная группа R' (амин, метакрил, винил, циано, фенил и другие группы) может реагировать с компонентами неотвержденной композиции (например, сополимеризация в случае наличия непредельных групп), а также способствует совместимости с полимерной матрицей, тем самым увеличивая межфазную адгезию между органическим и неорганическим компонентами композита [146].

Как видно из таблицы 4, гидролиз алкоксигрупп мономера К-2 происходит с более высокой скоростью, чем наблюдаемая скорость гидролиза в случае АГМ-9 (таблица 2), и уже после 5 ч конверсия этоксигрупп достигает 97%. Как видно из ^1H ЯМР спектров продуктов опытов 1 и 2 (рисунок 15), сигналы, отнесенные в ^1H ЯМР спектре исходного К-2 (рисунок 15А) к группам $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ с δ_{H} 1,17 (а, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ и 3,71 м.д. (б, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), отсутствуют. В ^1H ЯМР-спектрах продуктов (рисунок 15 Б, В) наблюдаются целевые сигналы протонов в области 0,20 (в, Si-CH_3), 1,89 (г, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$) и 3,71 (д, Si-CH_2-) м.д. Сигналы в области 5,50, 6,03 (е) м.д. отвечают протонам метакрилатных групп ($-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$).

С данными ^1H ЯМР спектров согласуются ^{13}C ЯМР-спектры продуктов ГПК К-2. В ^{13}C ЯМР спектре продукта ГПК К-2 наблюдаются целевые сигналы в области 57,76 м.д. ($-\text{SiCH}_2-$, а), 0,091 м.д. ($\text{CH}_3-\text{Si}-$, д), а также сигналы углерода метакрилатной группы: 19,92 м.д. ($-\text{C}(\text{CH}_3)-$, г), 137,84 м.д. ($-\text{C}(\text{CH}_3)-$, б), 169,32 м.д. ($-\text{C}(\text{O})-$, в) и 126,80 м.д. ($-\text{C}=\text{CH}_2$, е) (рисунок 16).

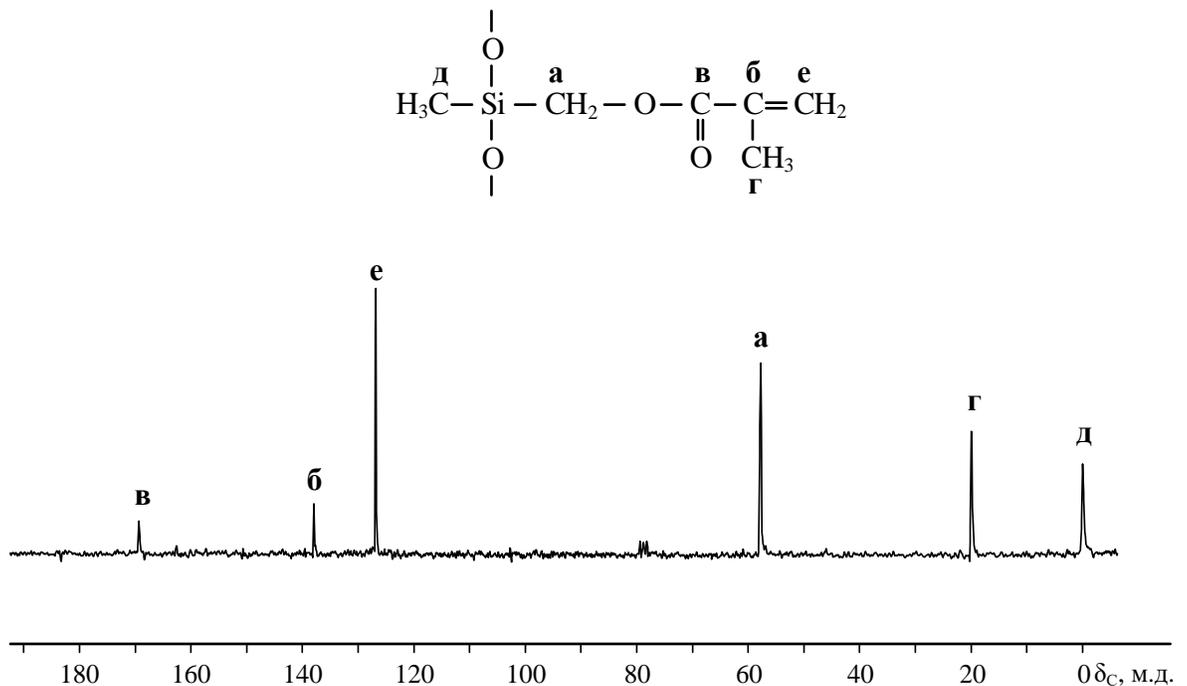


Рисунок 16 – ЯМР ^{13}C спектры продуктов гидролитической поликонденсации К-2 в течение 20 часов

Данные, ИК-спектров, подтверждают образование связей Si–O–Si и сохранение связей Si–C в реакциях гидролитической поликонденсации К-2 (рисунок 17). Из рисунка 17 видно, что полосы поглощения отвечают следующим валентным и деформационным колебаниям: 3963 см^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$) CH_3 -; 2928 см^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$) – CH_2 -; 1720 см^{-1} C=O, 1638 см^{-1} C=C (в метакриловой группе); 1454 см^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$); 701 , 654 см^{-1} ($\gamma_{\text{C-H}}$); 1167 - 1095 см^{-1} ($\nu_{\text{O-Si-O}}$). Полоса поглощения группы Si–OH, наблюдаемая в области $3400 \div 3500\text{ см}^{-1}$, имеет низкую интенсивность, что в свою очередь указывает на высокое (более 96 мол. %) содержание целевых Si-O-Si-звеньев в продукте конденсации после 20 часов реакции.

Таким образом, методом гидролитической поликонденсации К-2 в этаноле в присутствии основного катализатора триэтиламина с выходом $94 \div 98\%$ могут быть получены метакрилатсодержащие олиго- и полисилоксаны.

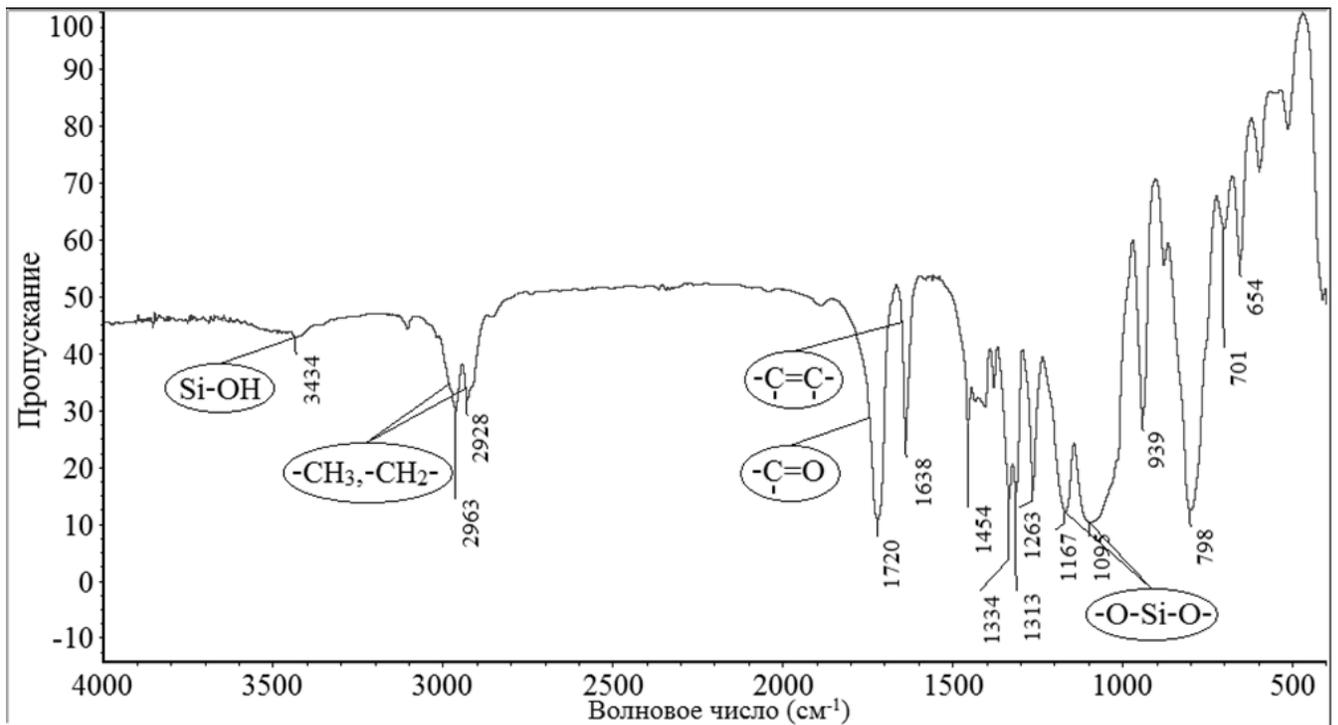


Рисунок 17 – ИК-спектр продукта гидролитической поликонденсации К-2 в течение 20 часов

3.5 Гидролитическая сополиконденсация АГМ-9 и ФТМС

Полиэдральные олигосилсесквиоксаны (ПОССО), имеющие общую формулу $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, где R – органический радикал различной природы, $n = 6, 8, 10$ и т.д. (рисунки 3, 4) могут быть введены в термопластичные или термореактивные полимеры для улучшения их термостойкости и стойкости к окислению, а также придания огнестойкости [12, 147-150]. Кроме того, добавки ПОССО используют при получении материалов, применяемых в медицине [151], электронике [152], аэрокосмической отрасли [153].

В реальных условиях ПОССО наряду с силсесквиоксановыми звеньями

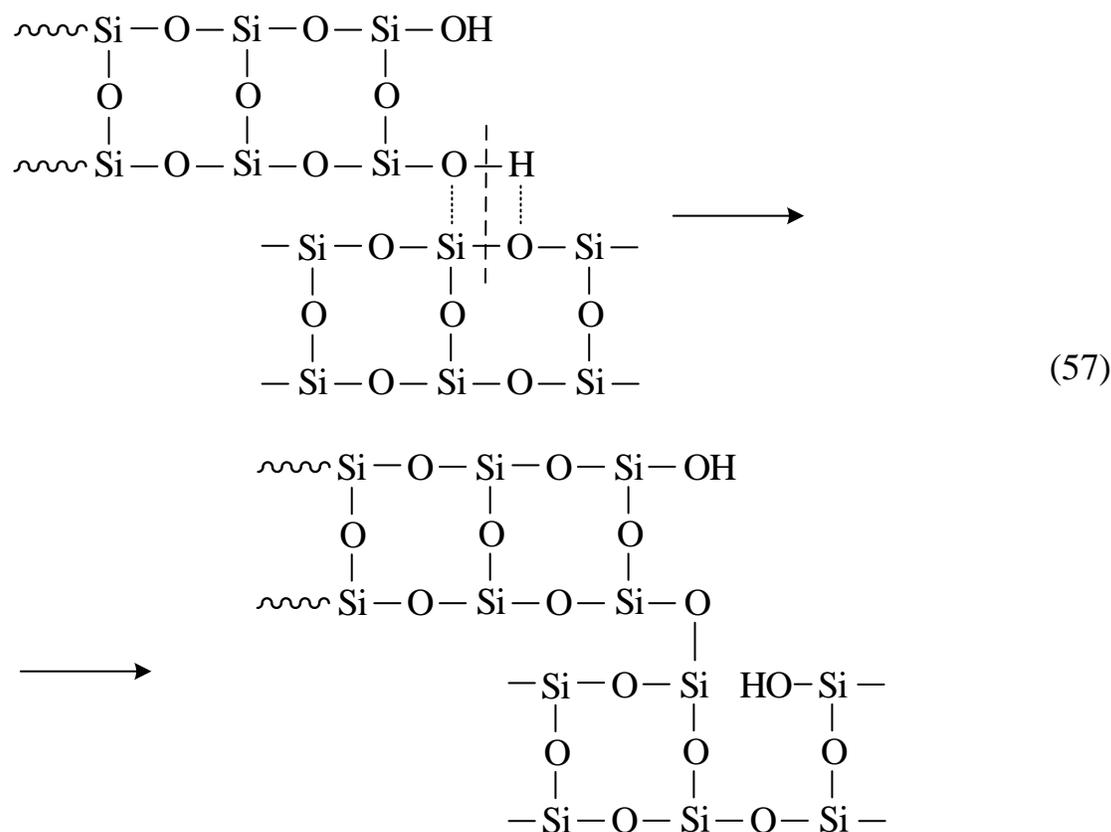
$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{—Si—O—} \\ | \\ \text{O}_{0,5}\text{—} \end{array}$$
 также могут содержать некоторое количество не полностью

конденсированных силанольных групп $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{—Si—O—} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$.

ПОССО с фенильными заместителями у атома кремния (ПФССО) характеризуются высокой термостойкостью, растворимостью в широком спектре органических растворителей и хорошие электроизоляционные свойства. ПФССО находят применение при изготовлении покрытий для электронных и оптических устройств, газоразделительных мембран, магнитных носителей записи и др. [154–156].

ПОССО с 3-аминопропильными группами у атома кремния (ПАПССО) имеют характерные для органических аминов химические свойства и активно используется для модификации стеклянных поверхностей и улучшения эксплуатационных свойств модифицируемых полимеров [143, 157]. Растворимость полиэдральных олиго(3-аминопропил)фенилсилсесквиоксанов (ПАПФССО), имеющих одновременно аминопропильные и фенильные группы и

сочетающих в себе преимущества ПФССО с ПАПССО, в органических средах варьируют в зависимости от состава модифицирующего олигомера. Это облегчает введение неорганических структур в полимерные композиции, содержащие эпоксидные смолы, сложные полиэфиры или полиимиды. Однако, в научной литературе найдено лишь ограниченное число публикаций, посвященных синтезу ПАПФССО, а химическое строение соединений и их физико-химические свойства сильно зависят от методики получения и не определены в полной мере.



Как и в рассмотренных выше случаях продукты ГПК мономера АГМ-9 при длительном хранении в растворах образуют гели, а при выделении из раствора – нерастворимые полимерные продукты. Причина гелеобразования пока не ясна, но можно предположить, что это скорее всего не только реакция силанольной конденсации. Невысокое по данным ЯМР-спектроскопии содержание в олигомере силанольных групп (таблица 3), тем более локализованных на концах жестких двутяжевых молекул типа T_n , позволяет предположить еще один возможный путь

Продукты реакций, полученные после удаления растворителя, представляют собой смолообразные продукты с различной вязкостью в зависимости от содержания фенилсилсесквиоксановых фрагментов. Условия реакции приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Выход и аминное число продуктов гидролитической (со)поликонденсации АГМ-9 и ФТМС

Опыт №	Мольное соотношение АГМ-9:ФТМС	Время проведения реакции, ч	Выход олигомеров, %	Аминное число*, ммоль/г
1	1:0	50	83	–/9,09
2	1:1	10	94	–/4,18
3	1:1	30	96	–/4,18
4	1:1	50	98	–/4,18
5	1:3	50	96	1,88/2,01
6	1:5	50	96	1,29/1,32
7	1:7	50	96	0,96/0,99
8	1:10	50	96	0,70/0,71
9	0:1	50	92	–/–

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

Процесс совместной гидролитической поликонденсации АГМ-9 и ФТМС в этаноле в присутствии 1 мол. % ТЭА от моли силанов протекает с большими степенями конверсии по этокси-, метокси- и силанольным группам.

При проведении ГПК только ФТМС из реакционной смеси выпадал белый осадок, в то время как для ГПК АГМ-9 реакционная смесь представляла собой прозрачный раствор. Это может быть связано с сильным взаимодействием аминных групп с полярными этанолом и водой. При совместной ГПК АГМ-9 и ФТМС наличие или отсутствие гетерофазы зависит от мольного соотношения

АГМ-9 и ФТМС. При проведении ГПК АГМ-9 и ФТМС из расчета 3 и более молей ФТМС на 1 моль АГМ-9 в реакционной смеси наблюдается появление осадка, растворимого в менее полярных (хлористый метилен, хлороформ) или апротонных растворителях (ДМСО, ДМФА). При мольном соотношении на 1 моль АГМ-9 менее 3 молей ФТМС реакционная смесь остается гомогенной, что, вероятно, связано с высоким содержанием аминогрупп в смешанном ПАПФССО, способствующих растворению в полярных средах.

По данным ^1H ЯМР спектров продуктов совместного гидролиза АГМ-9 и ФТМС найденное содержание аминогрупп в олигомерах несколько ниже по сравнению с вычисленными значениями. Эти результаты согласуются с данными работы [158] по модификации частиц кремнезема равномольными количествами АГМ-9 и тетраэтоксисилана: содержание аминопропильных звеньев в продуктах модификации не превысило 18.5 мол. % при расчетном 50 мол. %.

Таблица 6 – Растворимость продуктов гидролитической (со)поликонденсации АГМ-9, ФТМС и АГМ-9/ФТМС в различных растворителях

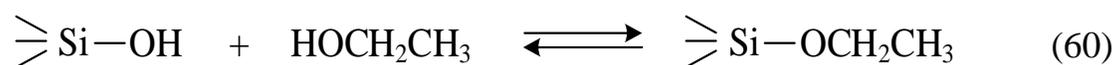
Опыт №	Мольное соотношение АГМ-9:ФТМС	Растворимость				
		H ₂ O	CHCl ₃	CH ₃ COCH ₃	ТГФ	ДМСО
1	1:0	+	–	–	–	–
2	5:1	±	–	–	–	–
3	3:1	±	–	–	–	–
4	1:1	–	+	±	+	+
5	1:3	–	+	+	+	+
6	1:5	–	+	+	+	+
7	1:7	–	+	+	+	+
8	1:10	–	+	+	+	+
9	0:1	–	+	+	+	+

* "+" – растворим, "±" – частично растворим, "–" – не растворим

Важным моментом для практического использования синтезированных олигосилсесквиоксанов является их растворимость в воде и в органических растворителях (таблица 6).

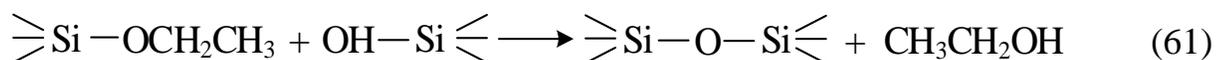
Олигомеры с преобладающим содержанием аминопропильных радикалов растворимы в воде, а олигомеры с большим количеством фенильных групп – в полярных органических растворителях.

Интересным является факт образования нерастворимых или ограниченно растворимых в органических растворителях олигомеров при проведении согидролиза в ТГФ, диоксане, ацетоне и других подобных средах. В то же время в среде этанола, даже несмотря на частичное выпадение продуктов из раствора, они, как правило, растворяются в полярных органических растворителях. Это, вероятно, связано с сольватацией групп и их возможной эфиризацией по схеме



хотя это равновесие и сильно сдвинуто влево.

Вышеизложенное позволяет заключить, что совместная гидролитическая поликонденсация АГМ-9 и ФТМС в среде этанола по сравнению с другими растворителями протекает со значительной долей реакции гетерофункциональной конденсации



ЯМР ^1H -спектр продукта гидролитической сополиконденсации АГМ-9 и ФТМС при мольном соотношении 1:3 (рисунок 18) показал, что гидролиз метокси- и этокси групп протекает полностью после 50 ч реакции: сигналы протонов групп $-\text{OCH}_3$ и $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ в ЯМР ^1H -спектре олигомера почти отсутствует.

В кремниевых ЯМР спектрах продуктов сополиконденсации АГМ-9 и

ФТМС при их мольном соотношении 1:3 (рисунок 19) наблюдаются значительные по интенсивности сигналы атомов кремния, отнесенные предположительно к силсесквиоксановым структурам с фенильными (в области $\delta_{Si} = -78 \div -84$ м.д.) и аминопропильными фрагментами ($\delta_{Si} = -65 \div -68$ м.д.). Звеньям D с заместителями R и Ph соответствуют малоинтенсивные сигналы в областях, соответственно $-58 \div -60$ м.д. и $-72 \div -74$ м.д. с относительной интенсивностью не более 1–5% (где R = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$).

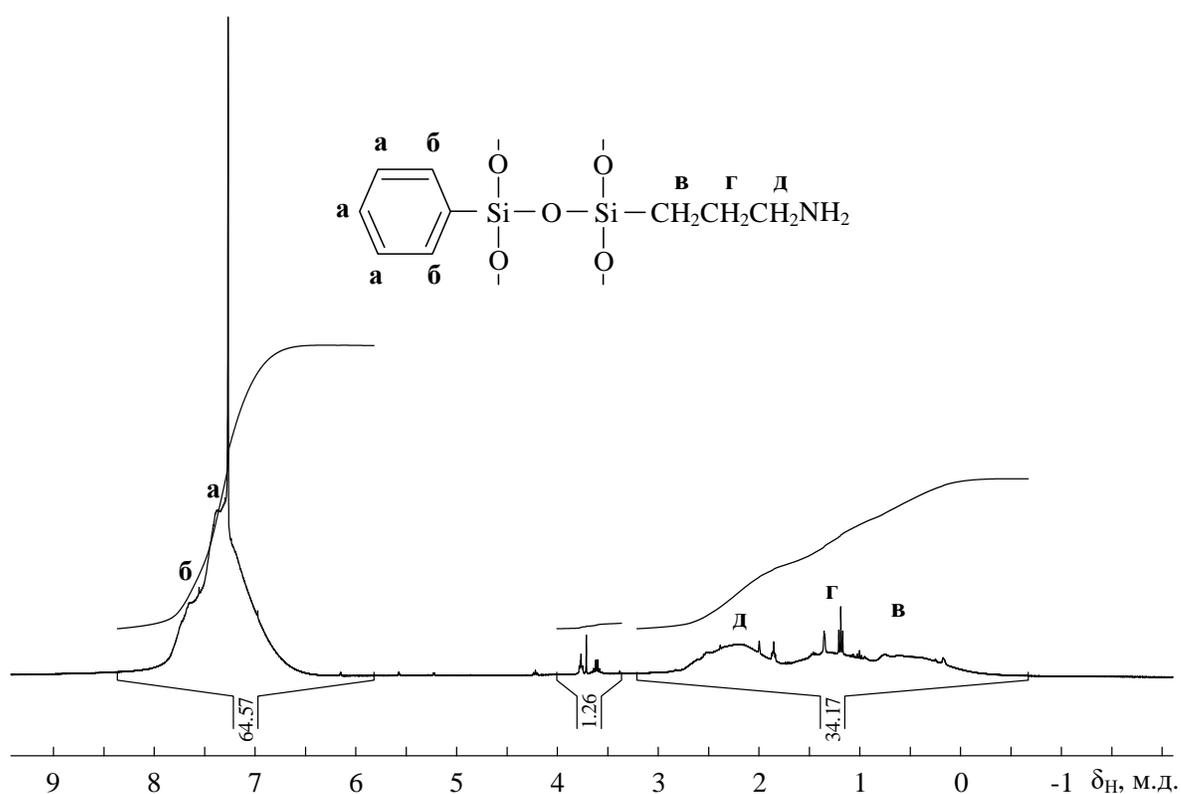


Рисунок 18 – ЯМР ^1H спектр продукта гидролитической сополиконденсации при мольном соотношении АГМ-9:ФТМС = 1:3 в течение 50 ч

В отличие от олигосилсесквиоксанов только с аминопропильными радикалами у атомов кремния, смешанные олигомеры являются более стабильными. Так олигомеры, синтезированные при соотношении АГМ-9:ФТМС = 1:1÷1:10, не изменяются при хранении их растворов в хлороформе более 30

суток. Эти олигомеры представляют интерес в качестве модификаторов органических терморезистивных олигомеров, например, эпоксидных.

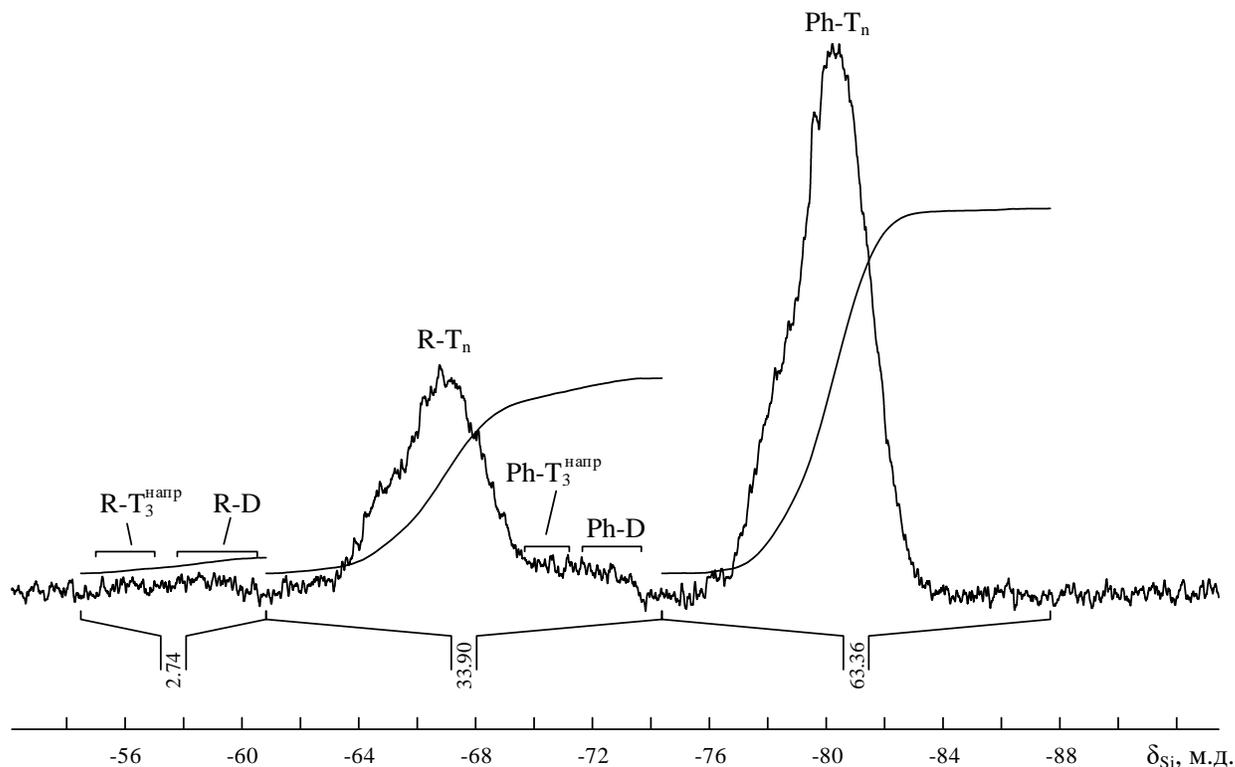


Рисунок 19 – ЯМР ^{29}Si спектр продукта гидролитической поликонденсации АГМ-9 и ФТМС при мольном соотношении = 1:3 в течение 50 ч

Данные, ИК-спектров продуктов гидролитической сопликонденсации АГМ-9 и ФТМС, подтверждают образование лестничных олигосилсесквиоксанов с характеристическими полосами поглощения для связей Si–O–Si в области 1131 см^{-1} (рисунок 20). Прочие наиболее интенсивные полосы поглощения отвечают следующим валентным и деформационным колебаниям связей: 3060 см^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$) CH_3 –; 2929 см^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$) $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; 1432 см^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$); $697, 734\text{ см}^{-1}$ ($\gamma_{\text{C-H}}$); $1432, 1595\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{бензольное кольцо}}$); $3500\div 3300\text{ см}^{-1}$ ($\gamma_{\text{N-H}}$, $-\text{NH}_2$, два пика), $1600\div 1500\text{ см}^{-1}$ ($\delta_{\text{N-H}}$, с перекрыванием полос поглощения, характеризующих бензольное кольцо). Хотя полосы поглощения, связанные с водородными связями, также появляются при $3500\div 3350\text{ см}^{-1}$, один двойной пик в этой области характерен именно для аминогрупп.

Анализ ИК-спектров продуктов, полученных при разных мольных соотношениях АГМ-9:ФТМС, показал, что все они имеют типичные пики поглощения Si-O-Si, фенильной и аминной групп. С увеличением содержания фенильных групп в продуктах поглощение для группы NH₂ закономерно уменьшалось.

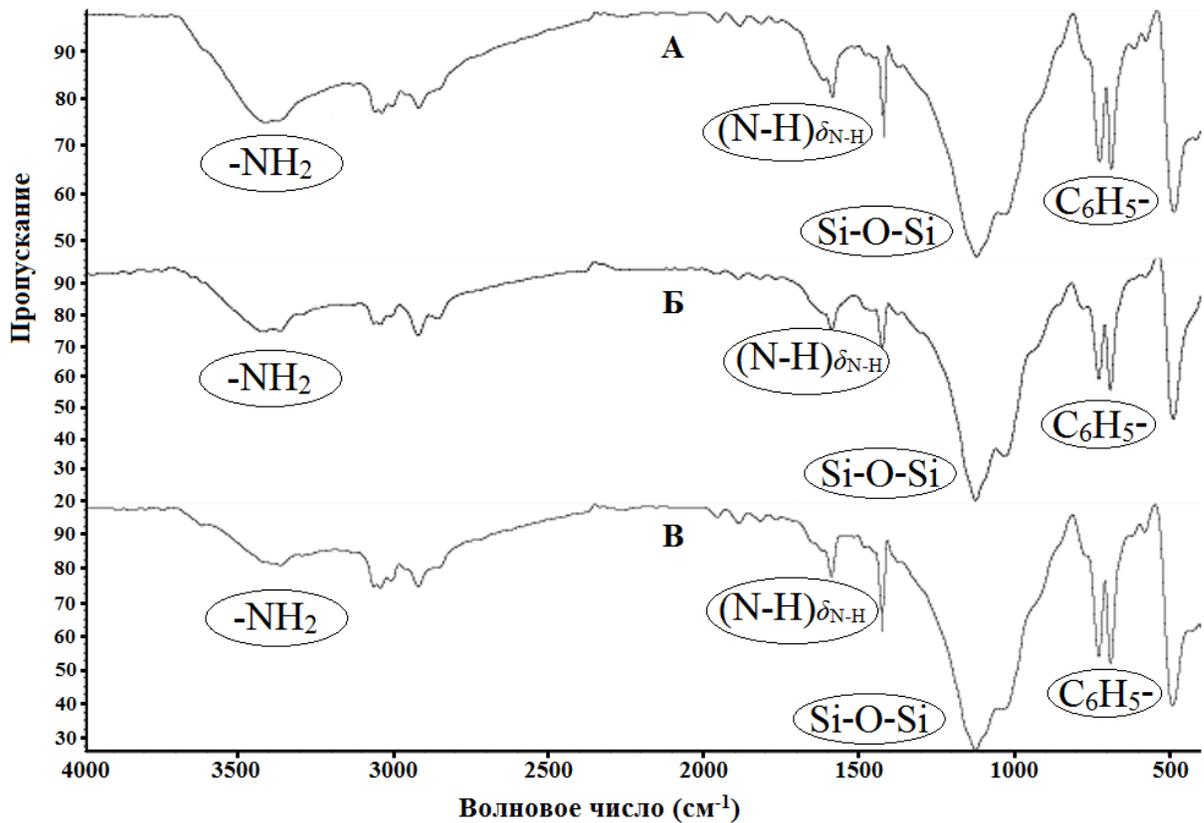
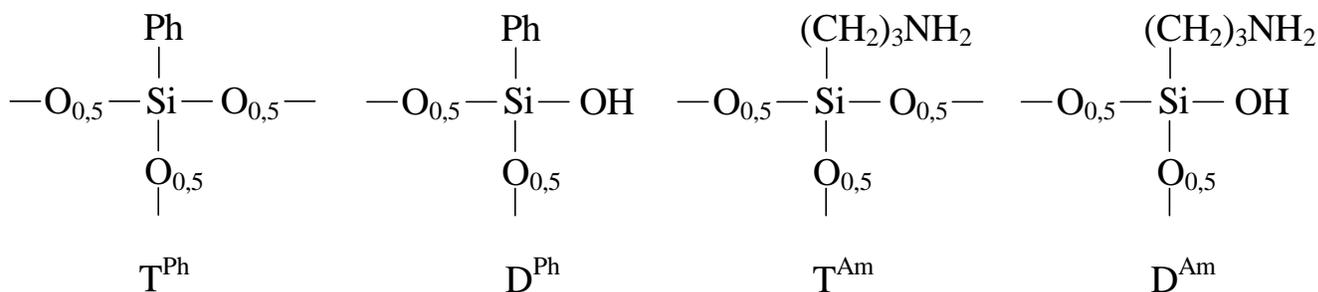


Рисунок 20 – ИК-спектр спектры продуктов, полученных гидролитической поликонденсацией АГМ-9 при мольном соотношении АГМ-9:ФТМС:

А 1:3, Б 1:5, В 1:7

Для анализа MALDI-TOF масс-спектров (рисунки 21, 22) и описания предполагаемых брутто-формул полученных олигомеров использованы следующие условные обозначения фрагментов молекул олигосилсесквиоксанов:



Анализ MALDI-TOF масс-спектров продуктов (рисунки 21, 22) гидролитической сополиконденсации АГМ-9 и ФТМС при мольных соотношениях 1:1÷1:5 в этаноле в присутствии триэтиламина указывает на преимущественное образование олигомеров с молекулярными массами 900–1800, строение которых приведено в таблице 7.

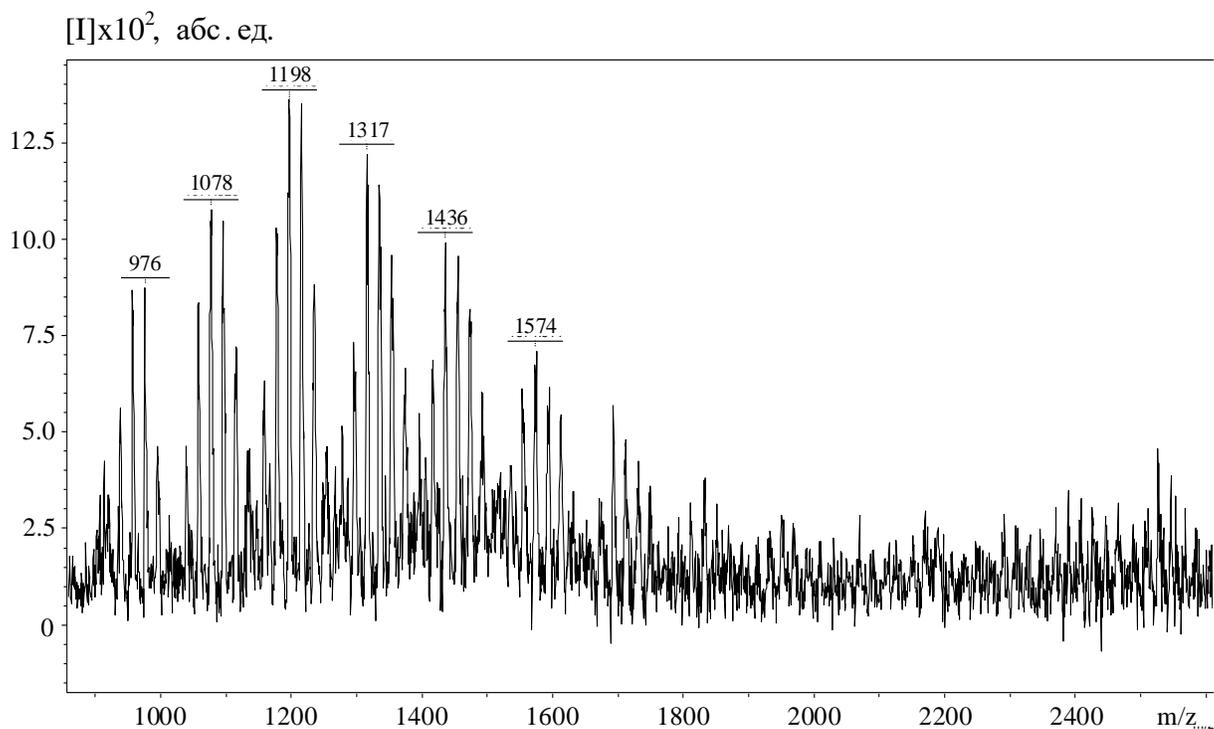


Рисунок 21 – Масс-спектр MALDI-TOF продукта гидролитической сополиконденсации АГМ-9 и ФТМС (при мольном соотношении 1:1)

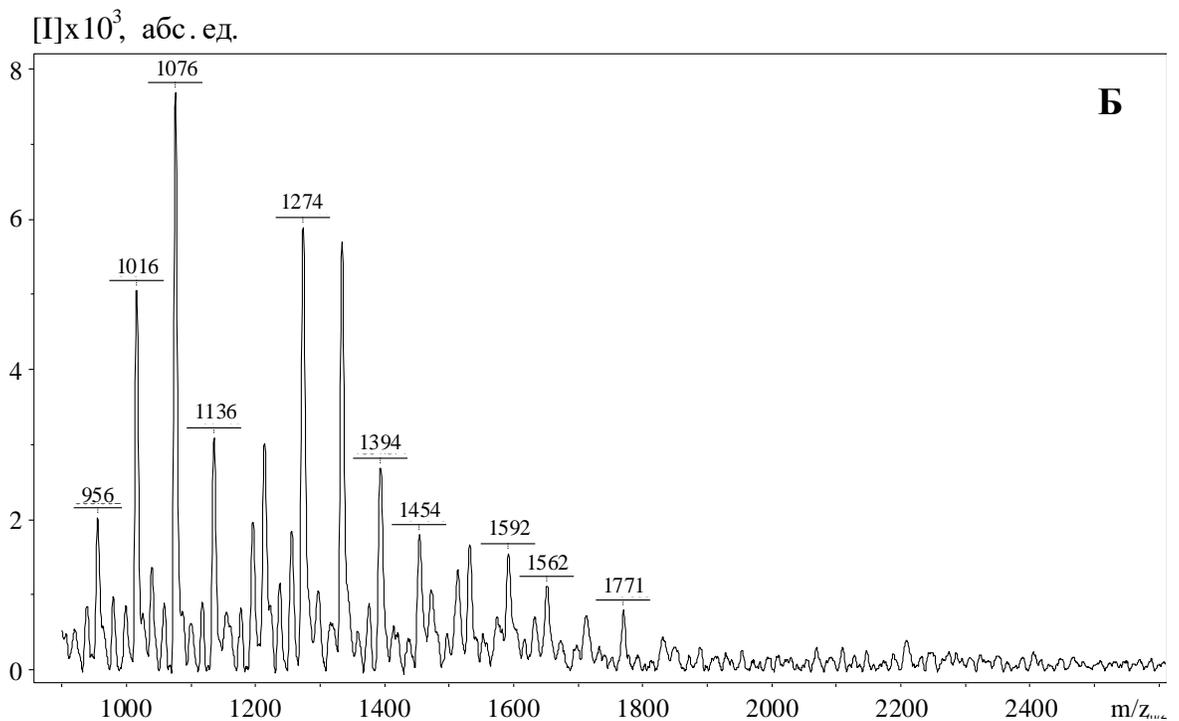
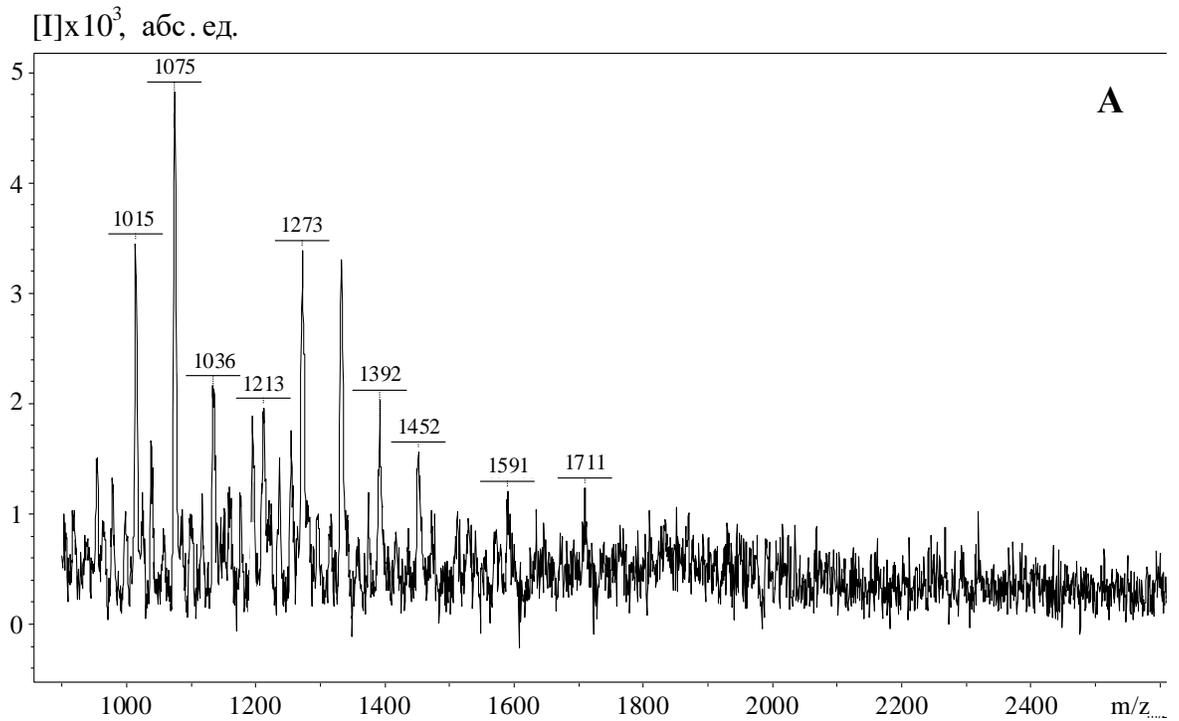
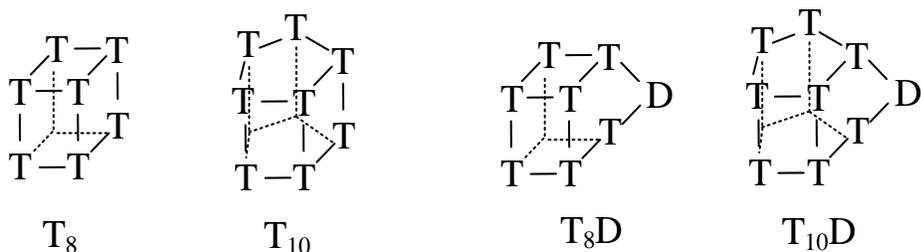


Рисунок 22 –MALDI-TOF масс-спектры продуктов гидролитической сополиконденсации АГМ-9 и ФТМС при мольных соотношениях 1:3 (А) и 1:5 (Б)

Таблица 7 – Возможные структуры олигосилоксанов, синтезируемых совместной ГПК эквимольной смеси 3-аминопропилтриэтоксисилана и фенилтриметоксисилана при их мольном соотношении 1:1

Количество звеньев Si–O	Брутто-формула	m/z _{расч}	m/z _{практ.}	Абсолютн. интенсивность сигнала
8	$[T^{Ph}_4T^{Am}_4]H^+$	958	958	2570
	$[T^{Ph}_5T^{Am}_3]H^+$	977	977	2195
9	$[T^{Ph}_4T^{Am}_4D^{Am}]H^+$	1078	1078	3887
	$[T^{Ph}_3T^{Am}_5D^{Ph}]H^+$			
	$[T^{Ph}_5T^{Am}_3D^{Am}]H^+$	1097	1097	3647
	$[T^{Ph}_6T^{Am}_2D^{Am}]H^+$	1116	1116	3039
10	$[T^{Ph}_4T^{Am}_6]H^+$	1179	1179	4957
	$[T^{Ph}_5T^{Am}_5]H^+$	1198	1198	5132
	$[T^{Ph}_6T^{Am}_4]H^+$	1217	1217	5162
	$[T^{Ph}_7T^{Am}_3]H^+$	1236	1236	3569
11	$[T^{Ph}_4T^{Am}_6D^{Am}]H^+$	1298	1298	3744
	$[T^{Ph}_5T^{Am}_5D^{Am}]H^+$	1317	1317	5140
	$[T^{Ph}_6T^{Am}_4D^{Am}]H^+$	1336	1336	5733
	$[T^{Ph}_7T^{Am}_3D^{Am}]H^+$	1355	1355	4504
12	$[T^{Ph}_5T^{Am}_5D^{Am}_2]H^+$	1436	1436	5175
	$[T^{Ph}_5T^{Am}_5D^{Ph}D^{Am}]H^+$	1455	1455	5139
	$[T^{Ph}_5T^{Am}_5D^{Ph}_2]H^+$	1474	1474	4534
13	$[T^{Ph}_6T^{Am}_6D^{Ph}]H^+$	1575	1574	3310
	$[T^{Ph}_7T^{Am}_5D^{Am}]H^+$			

В MALDI-TOF масс-спектрах можно выделить группы пиков, соответствующих разнице молекулярных масс соединения с разным числом аминопропильных и фенильных радикалов. Брутто-формулы соединений хорошо согласуются с данными ЯМР ^1H -, ^{29}Si - и ИК-спектроскопии. Таким образом продукты гидролитической сополиконденсации АГМ-9 и ФТМС представляют собой полностью конденсированные олигосилсесквиоксаны (T_8 – T_{10}), а также соединения с незначительным содержанием D звеньев (T_8D , T_{10}D и др.).



Для оценки возможности отверждения эпоксидных смол полученные олиго(3-аминопропил)фенилсилсесквиоксаны (ПАПФССО) смешивали с эпоксидной смолой ЭД-20 и определяли содержание гель-фракции в зависимости от времени отверждения, типа и количества ПАПФССО в композиции (рисунок 23).

Так как смешение ПАПФССО в ЭД-20 затруднено высокой вязкостью обоих компонентов, предварительно готовили их растворы в хлороформе, проводили смешение и после образования гомогенного раствора удаляли растворитель при комнатной температуре на роторно-вакуумном испарителе. Экстракцию с использованием аппарата Сокслета осуществляли непосредственно после отгонки растворителя и получения гомогенной смеси ЭД-20 и ПАПФССО за исключением опытов, определяющих зависимость от продолжительности отверждения. Как видно из рисунка 23, на содержание гель-фракции в смеси с ЭД-20 в большей степени оказывает влияние количество и тип введенного ПАПФССО.

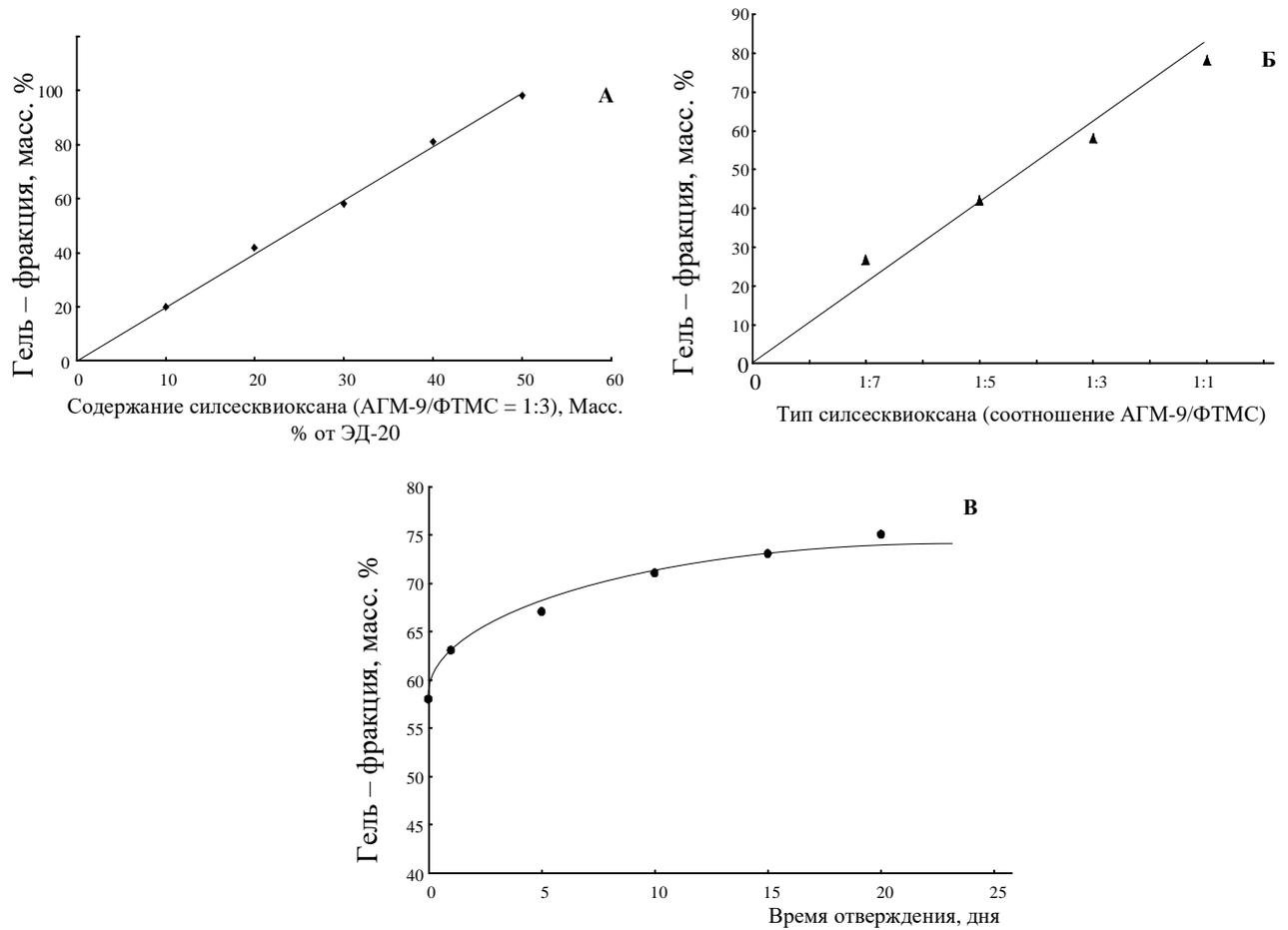


Рисунок 23 – Изменение содержания гель-фракции при отверждении ЭД-20 в зависимости от количества ПАПФССО (А), типа ПАПФССО (Б) и от продолжительности отверждения (В):

А – ПАПФССО на основе смеси АГМ-9/ФТМС = 1:3;

Б – 30 мас. % ПАПФССО от ЭД-20;

В – 30 мас. % ПАПФССО на основе смеси АГМ-9/ФТМС = 1:3 от ЭД-20

При 30 мас. %-ном содержании ПАПФССО (АГМ-9/ФТМС = 1:3) от ЭД-20 содержание гель-фракции достигает 60%. При 50 мас. %-ном содержании указанного ПАПФССО содержание гель-фракции близко к 100% (рисунок 23А). При этом, выдержка смеси ЭД-20 с 30 мас. %-ным содержанием ПАПФССО в течение 20 дней при комнатной температуре способствовала увеличению гель-фракции с 58 до 73 мас. % (рисунок 23В).

3.6 Гидролитическая сополиконденсация АГМ-9 и А-174

Несмотря на большое число публикаций по синтезу и применению функциональных олигосилсесквиоксанов на основе продуктов гидролитической поликонденсации 3-аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9) имеется мало работ по совместной поликонденсации АГМ-9 с другими функциональными алкоксисиланами [72–76].

Гидролитической сополиконденсацией АГМ-9 и метилтриметоксисилана в присутствии водного раствора гидроксида аммония получены поли(аминопропил/метил)силсесквиоксановые частицы, обладающие сильной адсорбционной способностью по отношению к ионам Cu (II) и Pb (II) [96]. Некоторые особенности совместной ГПК силана АГМ-9 и фенилтриметоксисилана представлены в работах [96, 97].

Для синтеза олигосилсесквиоксанов с различными функциональными группами представляет интерес совместная гидролитическая поликонденсация АГМ-9 с 3-метакрилоксипропилтриметоксисиланом (А-174). Аминогруппы в полученном продукте согидролиза можно было бы модифицировать или использовать его для модификации полимерных композиций на основе акрилатов.

Строение и состав метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов на основе А-174 синтезированных гидролитической и ацидогидролитической поликонденсацией представлены в работах [95, 97–99, 159–161].

Гидролитическую поликонденсацию А-174 осуществляли, как правило, в среде полярных растворителей в присутствии основных (KOH) или кислотных катализаторов (CH₃COOH, HCl, HF), а также добавок некоторых солей (ZnCl₂, KF, NH₄F) [100, 159, 160]. Метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны содержат, по данным масс-спектрометрии MALDI-TOF с дериватизацией, широкий набор соединений циклолинейного и двутяжевого строения с $M_w = 900 - 5000$ [100].

Аналогичного строения олигосилсесквиоксаны с $M_w = 1 - 4$ тыс.

синтезированы ацидогидролитической поликонденсацией А-174 под действием уксусной кислоты [98]. Метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны с полностью и частично конденсированной структурой синтезированы ацидогидролитической поликонденсацией А-174 и в среде метакриловых мономеров [101, 102, 161].

При согидролизе А-174 с тетраэтоксисиланом или тетраметоксисиланом в растворе низших спиртов в присутствии кислотных катализаторов (HCl, HNO₃) и последующей полимеризацией метакриловых групп образуются органично-неорганические покрытия с низкой пористостью и высокими механическими характеристиками [162, 163].

Ацидогидролитической сополиконденсацией А-174 с фенилтриметоксисиланом, метилфенилдиметоксисиланом или диметилдиэтоксисиланом можно получить соответствующие смешанные олигомерные силсесквиоксаны или силсесквиоксан-силоксаны с $M_w = 2 - 20$ тыс. [98, 99].

Некоторые аспекты совместной гидролитической поликонденсации АГМ-9 и А-174 представлены в работах [103, 104], в которых отмечено протекание реакции аза-присоединения по Михаэлю между амино- и метакриловой группами.

В то время как в работе [84] отмечено, что в амино-акрилатметакрилатных смесях указанное взаимодействие идет селективно только по акриловым группам. Водорастворимые силсесквиоксаны, функционализированные метакриловыми и аминогруппами, синтезированы взаимодействием аминоэтиленаминопропилтриметоксисилана с глицидилметакрилатом (мольное соотношение 1:2) и последующей гидролитической конденсацией [164]; в этой работе протекание реакции двойных связей метакриловых групп с вторичными аминами не отмечено.

В то же время взаимодействием акрилоксиалкилметакрилатов с АГМ-9 по Михаэлю получены соответствующие диметакрилатсодержащие триэтоксисиланы с третичным аминным фрагментом [165, 166]. Гидролитическая поликонденсация таких мономеров приводит к образованию метакрилатсодержащих

продолжительности процесса с 10 до 20 ч (опыты 4, 5 и 8, 9 таблица 8) указывает на то, что основные стадии ГПК (гидролиз алкоксигрупп и силанольная конденсация) заканчиваются при 80–85°C за 10 ч.

Таблица 8 – Степень завершенности гидролитической сополиконденсации А-174 и АГМ-9 в этаноле при их различных мольных соотношениях и продолжительности процесса в течение 10 ч

Опыт №	Мольное соотношение А-174 : АГМ-9	Степень завершенности реакции, % *	Растворимость**	
			в СНCl ₃	в воде
0	0:1	72	–	+
1	1:5	74	–	+
2	1:3	77	–	+
3	1:1	84	–	–
4	3:1	95	+	–
5***	3:1	96	+	–
6***	4:1	93	+	–
7	5:1	91	+	–
8	7:1	92	+	–
9***	7:1	93	+	–

* – по содержанию остаточных алкоксигрупп и силанольных групп, определяемых методом ЯМР ¹H и ²⁹Si.

** "–" – нерастворим, "+" – растворим

*** – продолжительность процесса 20 ч

В ¹H ЯМР-спектре продукта опыта 4 таблицы 8 (рисунок 24) сохраняются сигналы связанного с метакриловой группой триметиленового фрагмента: $\delta_H = 0,6$ (а), 1,7 (б) и 4,1 м.д. (в). Сигналы с $\delta_H = 5,5$ (г), 6,0 (д) и 1,88 (е) м.д. соответствует

протонам двойной связи, при этом интенсивность последних в 1,4 раза ниже рассчитанной по отношению площадей пиков в/(г + д).

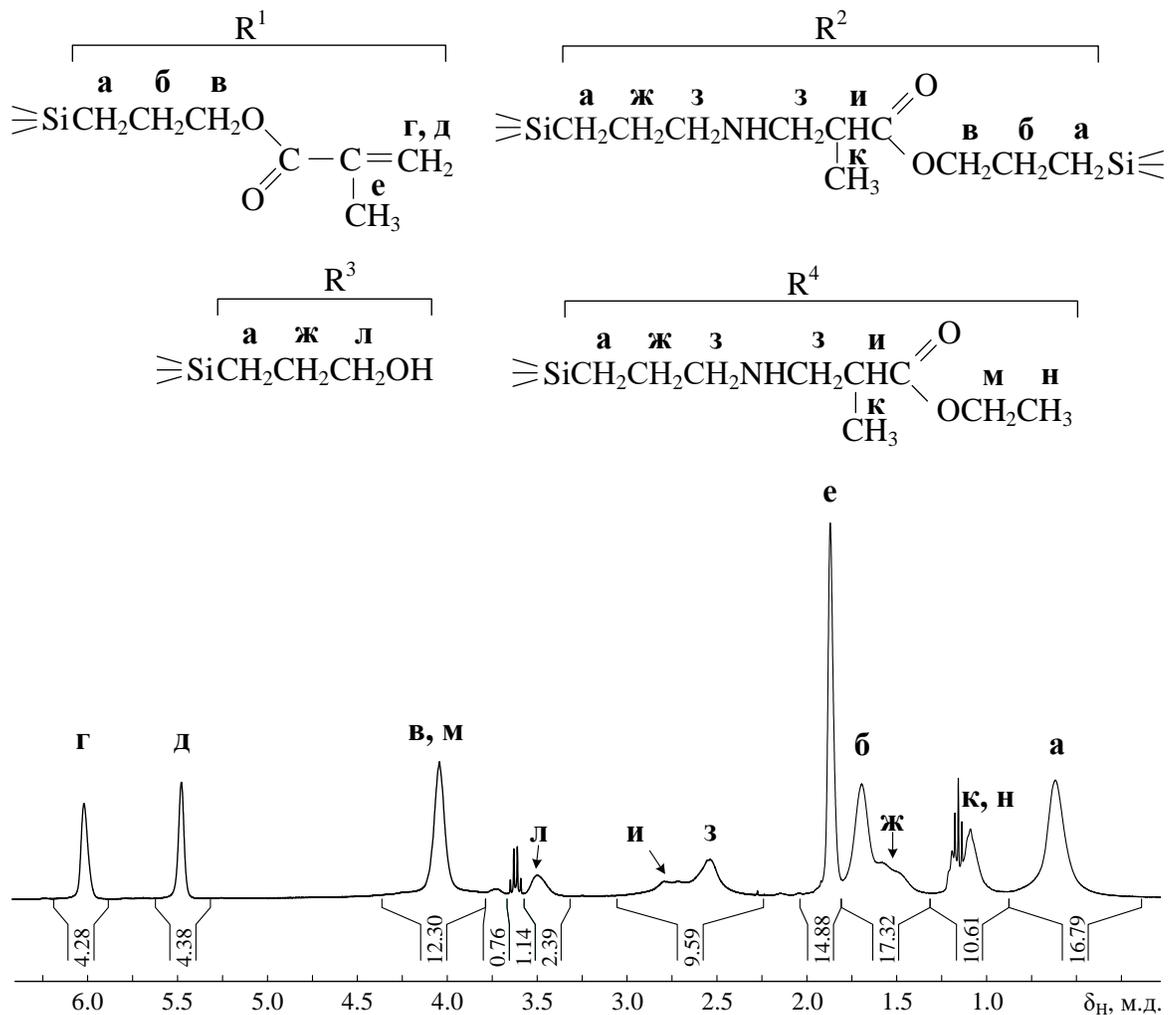
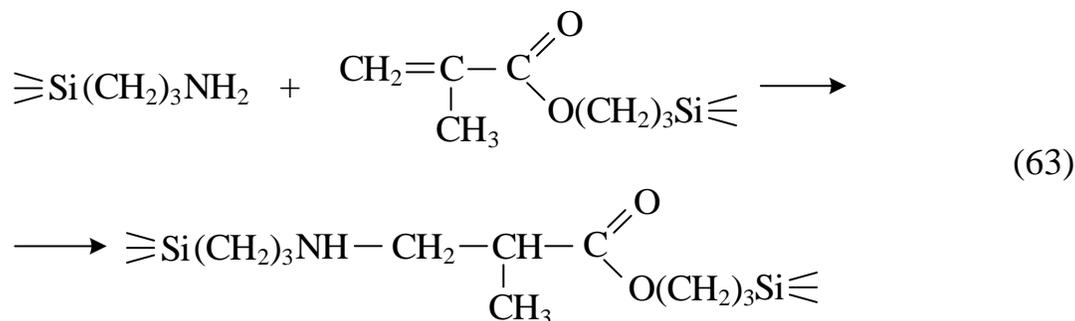


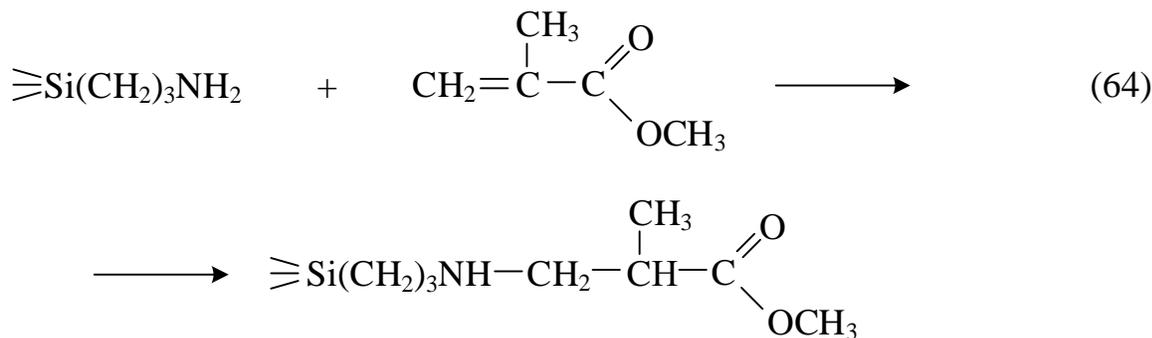
Рисунок 24 – ЯМР ¹Н спектр продукта, полученного гидролитической сополиконденсацией АГМ-9 и А-174 при мольном соотношении 1:3 в течение 10 ч

Вместе с тем на спектре появляется ряд дополнительных сигналов ($\delta_{\text{H}} = 1,15, 2,50, 2,60$ и др.), которых не должно быть для продукта реакции по уравнения (62). Вышеприведенное указывает на протекание при согидролизе исходных силанов побочных превращений; одним из таковых может быть реакция Михаэля – присоединение аминопропильной группы к двойной связи метакриловой группы по уравнения (63).

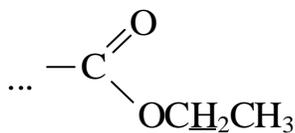


Для подтверждения этого превращения была осуществлена гидролитическая поликонденсация АГМ-9 в этаноле в присутствии 3-кратного мольного избытка метилметакрилата. И в этом случае гидролиз этоксисилановых групп протекает полностью: в ЯМР ^1H -спектре продукта ГПК (рисунок 25Б) отсутствуют сигналы протонов метиленовых протонов связи $\equiv\text{Si}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ при $\delta_{\text{H}} = 3,7$ м.д.

Сигнал $\delta_{\text{H}} = 3,6$ м.д. (рисунок 25Б) отвечает метоксигруппам в карбоксилатном фрагменте, в то время как сигналы протонов при двойной связи метакриловой группы отсутствуют. Это указывает на протекание в условиях ГПК реакции Михаэля:



Появление на ^1H ЯМР спектре (рисунок 25) сигналов протонов при $\delta_{\text{H}} = 2,7$ м.д. ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-$) и 1,1 м.д. ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-$), а также возрастание интенсивности сигналов протонов метиленовых групп, связанных с атомом азота указывает на то, что кроме реакции Михаэля при ГПК силана АГМ-9 в присутствии ММА происходят и другие превращения. Так сигнал в области 4,1 м.д. отвечает метиленовым протонам этокси-радикала в сложноэфирном фрагменте:



который может появиться в условиях ГПК вследствие катализируемой атомами азота переэтерификации метоксигрупп метилметакрилата или продукта его присоединения этанолом.

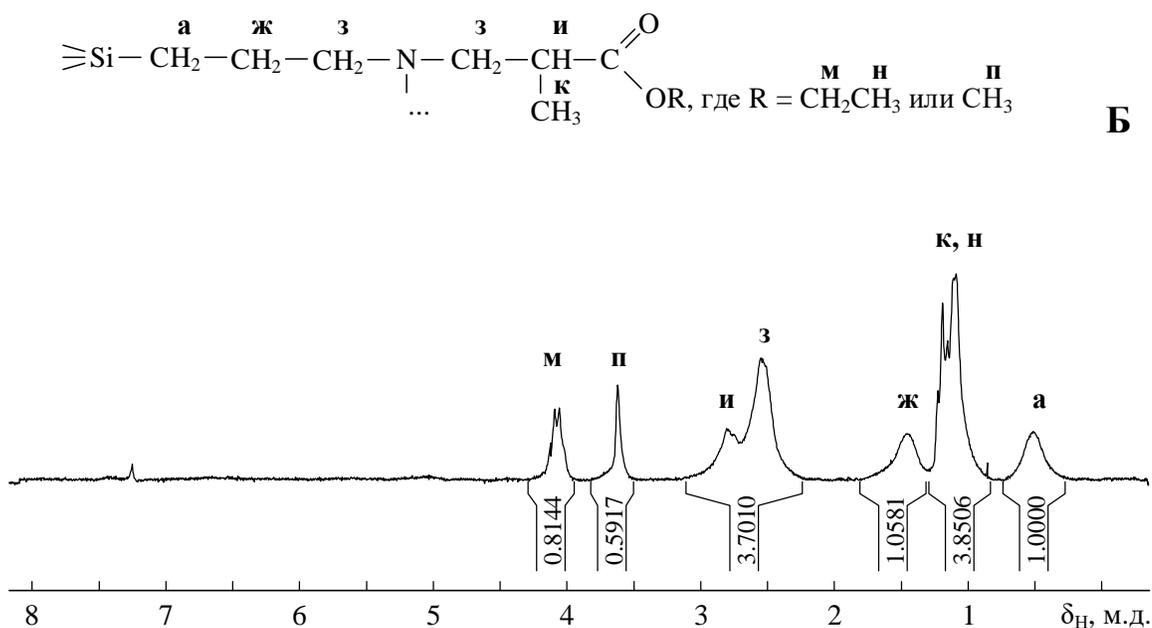
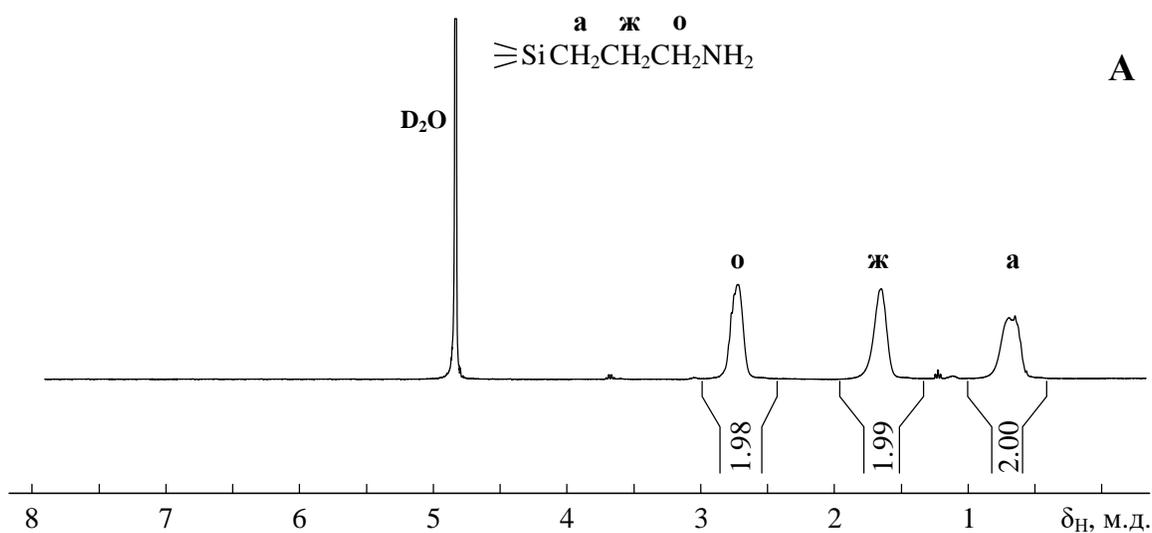
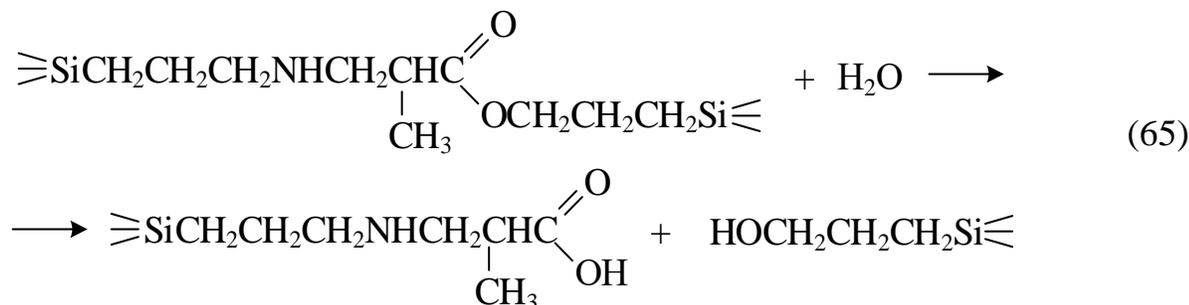
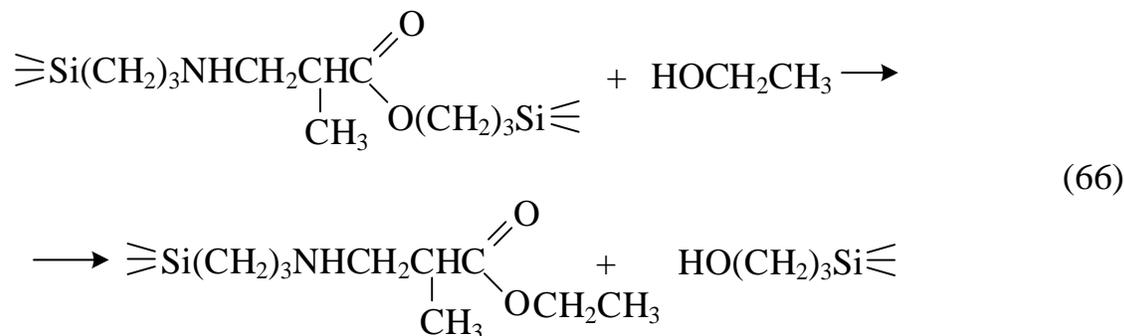


Рисунок 25 – ^1H ЯМР спектры продуктов ГПК силана АГМ-9 в среде этанола без добавки (А) и с добавкой метилметакрилата (Б)

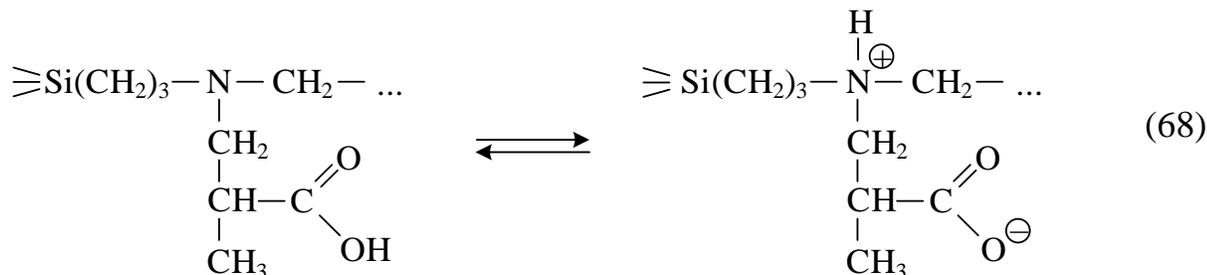
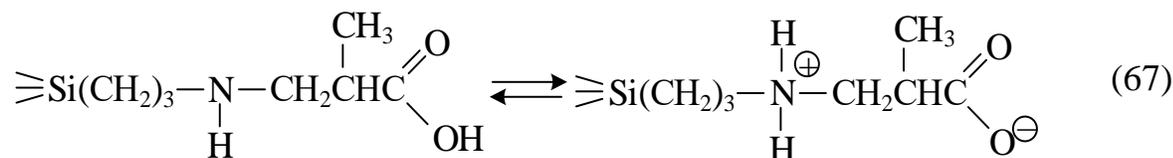
Возможно также наличие в составе олигомеров молекул с карбоксильными и гидроксильными группами, образующихся при гидролизе сложноэфирной связи в продуктах реакции Михаэля:



Второй причиной появления в составе продуктов ГПК гидроксильных групп может быть гидролиз исходного А-174, но более вероятно, частичный алкоголиз сложноэфирной связи этанолом, приводящий к ее разрыву:

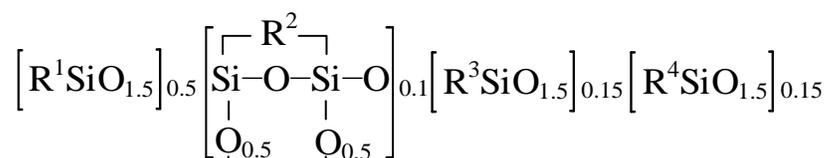


Карбоксильные группы взаимодействуют с основным вторичным или третичным аминосодержащими фрагментами с образованием цвиттер-ионных солевых аммонийных форм:



Вышеизложенное позволяет прийти к заключению об участии двойной связи метакриловой группы с аминопропильной группой по уравнения 63.

Исходя из значений интегральных интенсивностей сигналов протонов в ^1H ЯМР спектре (рисунок 24), отнесенных к различным группам, образующиеся олигосилсесквиоксаны можно представить следующей брутто-формулой



где $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ – органические радикалы, приведенные на рисунке. В этой формуле не представлены частично конденсированные звенья ---RSi(OH)O--- (D-звенья), так как в соответствии с данными ^{29}Si ЯМР спектра их содержание не превышает 5 мол. % (рисунок 26А).

ЯМР ^{13}C -спектр продукта опыта 4 таблицы 8, снятый в режиме связанных протонов (The attached proton test, АРТ), в целом соответствует представленной выше брутто-формуле.

Ядра углерода в CH_2 -группировках (рисунок 27, а–в, е, з–к), а также не связанные с протонами группы ---C(O)O--- и =C--- имеют отрицательные сигналы (д, г, о), в то время как ядра углерода, связанные с нечетным числом протонов (CH--- и CH_3 -группы) характеризуются положительными сигналами (ж, л, м, н). Помимо представленных выше органических фрагментов, образующихся в результате взаимодействия метакриловых и аминопропильных групп по реакции Михаэля в ^{13}C ЯМР-спектре продукта опыта 4 таблицы 8, выполненном в АРТ-режиме (рисунок 27), также наблюдаются сигналы ядер углерода в COOH -группах ($\delta_{\text{C}} = 178$ м.д.) и $\text{Si(CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($\delta_{\text{C}} = 64$ м.д.), подтверждающие частичный гидролиз сложноэфирной связи в 3-метакрилоксипропильном радикале у атома кремния или в продукте присоединения АГМ-9 к двойной связи метакриловой группы.

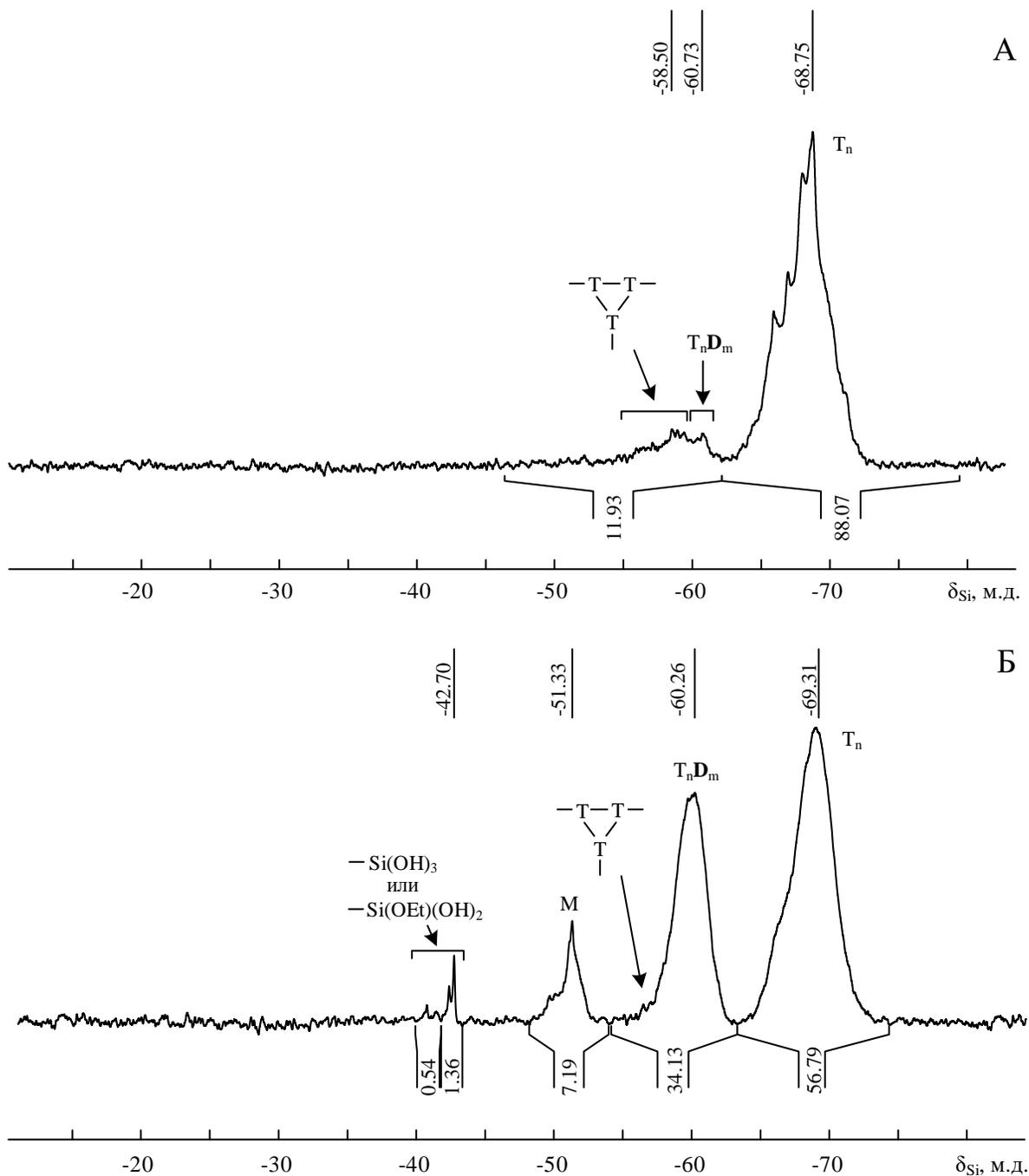


Рисунок 26 – ^{29}Si ЯМР-спектры продуктов гидролитической поликонденсации АГМ-9 и А-174, взятых в мольных соотношениях 1:3 (А) и 3:1 (Б)

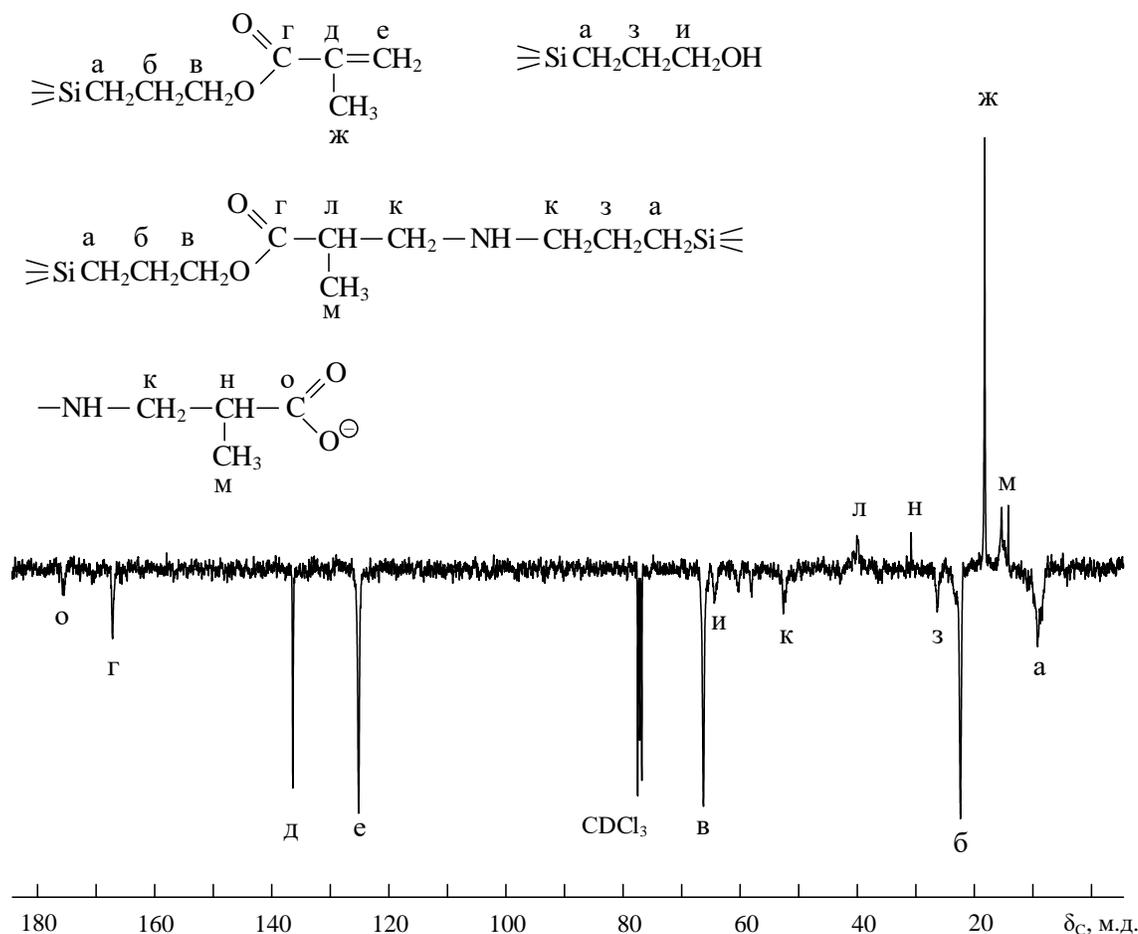


Рисунок 27 – ЯМР ^{13}C ЯМР спектр продукта опыта 4 таблицы 8, снятый в АРТ-режиме

При проведении совместной гидролитической поликонденсации АГМ-9 и А-174 в среде этанола при их мольном соотношении 3:1 (опыт 2 таблицы 8) образуется олигомер в ЯМР ^1H -спектре которого отсутствуют протоны $\text{H}_2\text{C}=\overset{|}{\text{C}}-$ (5,5 и 6,0 м.д., рисунок 28), что свидетельствует о полном их исчерпании в реакции присоединения по Михаэлю. Отметим также отсутствие сигналов протонов в метиленовой группе близ сложноэфирной связи в области 4,1 м.д., что подтверждает гидролиз сложноэфирных групп с образованием 3-гидроксипропильной группы у атома кремния с характеристическими сигналами протонов метиленовых групп в области 0,6, 1,7 и 3,5 м.д. При этом образование этилкарбоксилатных групп как в опыте 4 таблицы 8 не происходит.

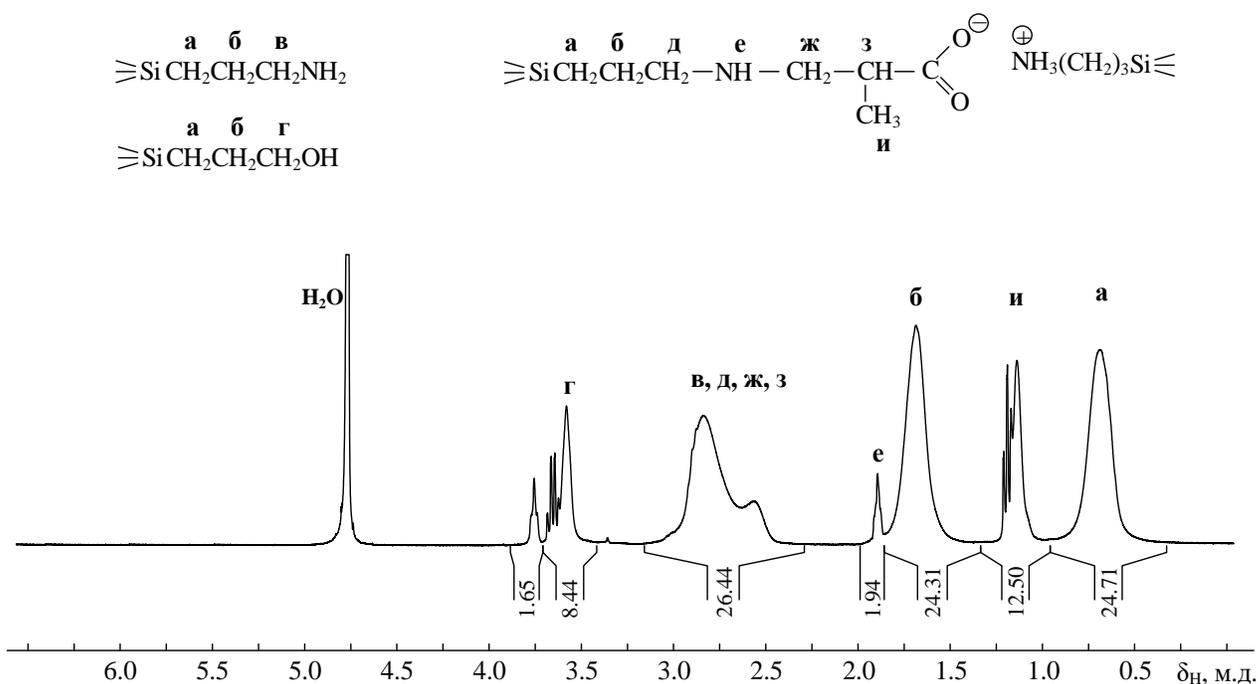
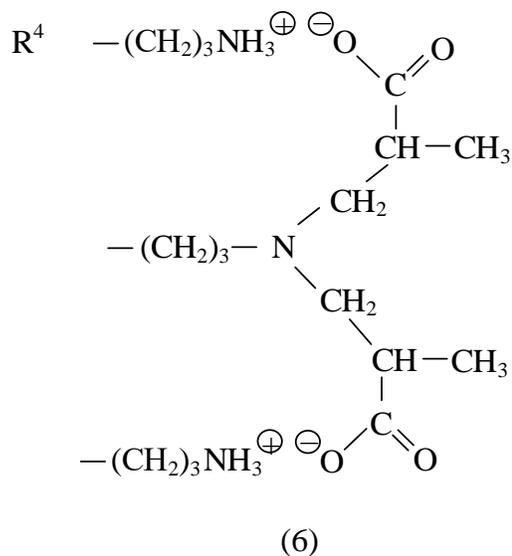
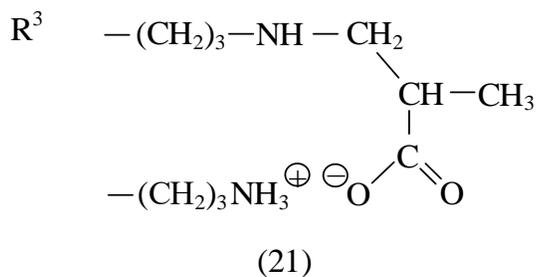
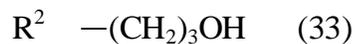
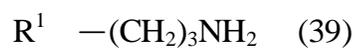
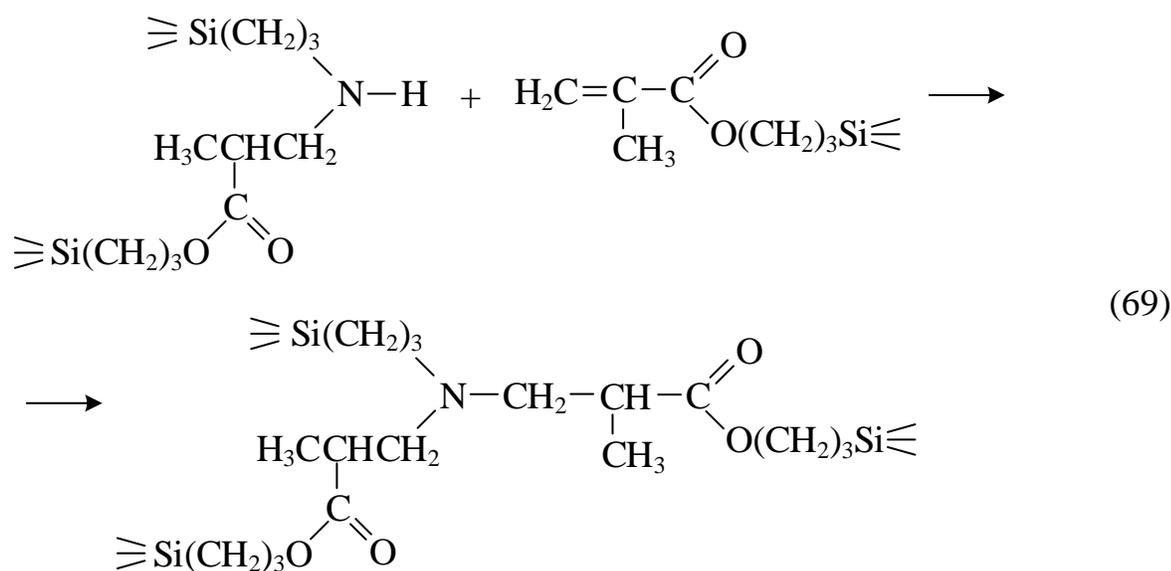


Рисунок 28 – ЯМР ^1H ЯМР спектр продукта гидролитической поликонденсации АГМ-9 и А-174 в мольном соотношении 3:1

Образующийся в опыте 2 таблицы 8 продукт по данным ЯМР ^{29}Si -спектра (рисунок 26Б) представляет собой смесь ~2 мол. % органосилантриола $\text{RSi}(\text{OH})_3$ и силоксанового олигомера с брутто-формулой $[\text{RSi}(\text{OH})_2\text{O}_{0.5}]_{0.07}[\text{RSi}(\text{OH})\text{O}]_{0.25}[\text{RSiO}_{1.5}]_{0.66}$, где $\text{R} = \text{R}^1 + \text{R}^2 + \text{R}^3 + \text{R}^4$ (цифры в скобках ниже – мольные проценты):



Стабильность аминосодержащих олигосилсесквиоксанов зависит от мольного соотношения исходных для их синтеза органоалкоксисиланов. Аминосодержащие олигосилсесквиоксаны (опыты 1 и 2 таблицы 8) представляют собой твердые стабильные продукты, не склонные к гелеобразованию в массе, в водных растворах и в растворах ДМФА, ДМСО. Для олигомера, полученного совместной ГПК эквимольной смеси АГМ-9 и А-174 (опыт 3 таблицы 8), содержание геля составляет 70% и увеличивается до 98% в течение 20 суток (рисунок 29). В случае избытка звеньев А-174 стабильность продуктов ГПК возрастает пропорционально содержанию метакриловых групп. Однако даже в продукте ГПК, полученного при мольном соотношении АГМ-9 : А-174 = 1:7, через 11 суток появляется гель-фракция и достигает 50% к 20-м суткам. Это с большой вероятностью свидетельствует о взаимодействии метакриловых групп со вторичными аминогруппами с образованием сшитых полимеров при хранении:



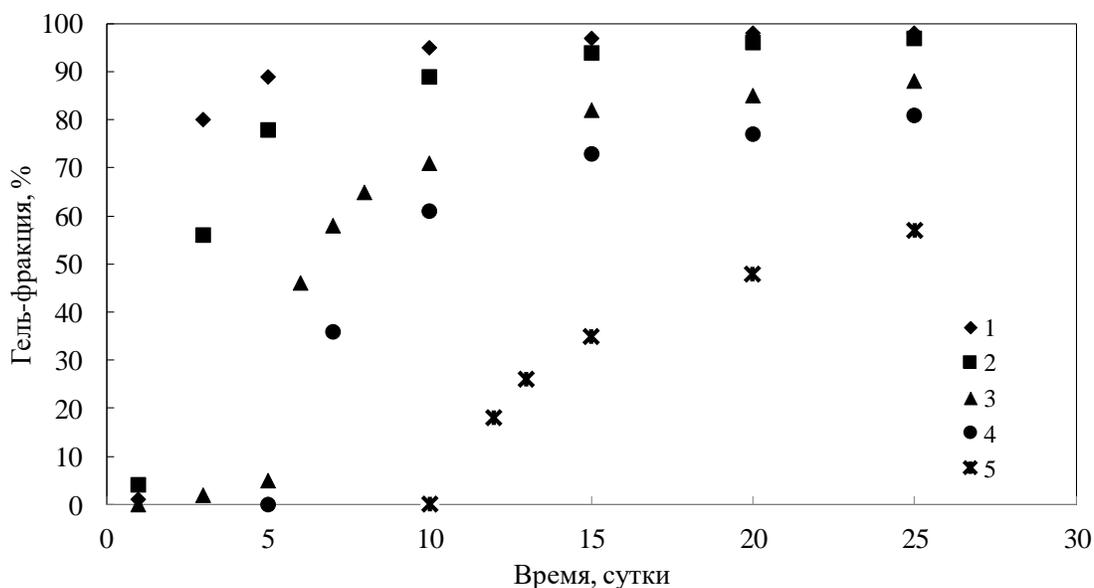


Рисунок 29 – Изменение содержания гель-фракции в аминоксодержащих олигосилсесквиоксанах от времени хранения при 22°C. Мольное соотношение АГМ-9 : А-174 при синтезе 1 – 1:1, 2 – 1:2, 3 – 1:3, 4 – 1:5, 5 – 1:7

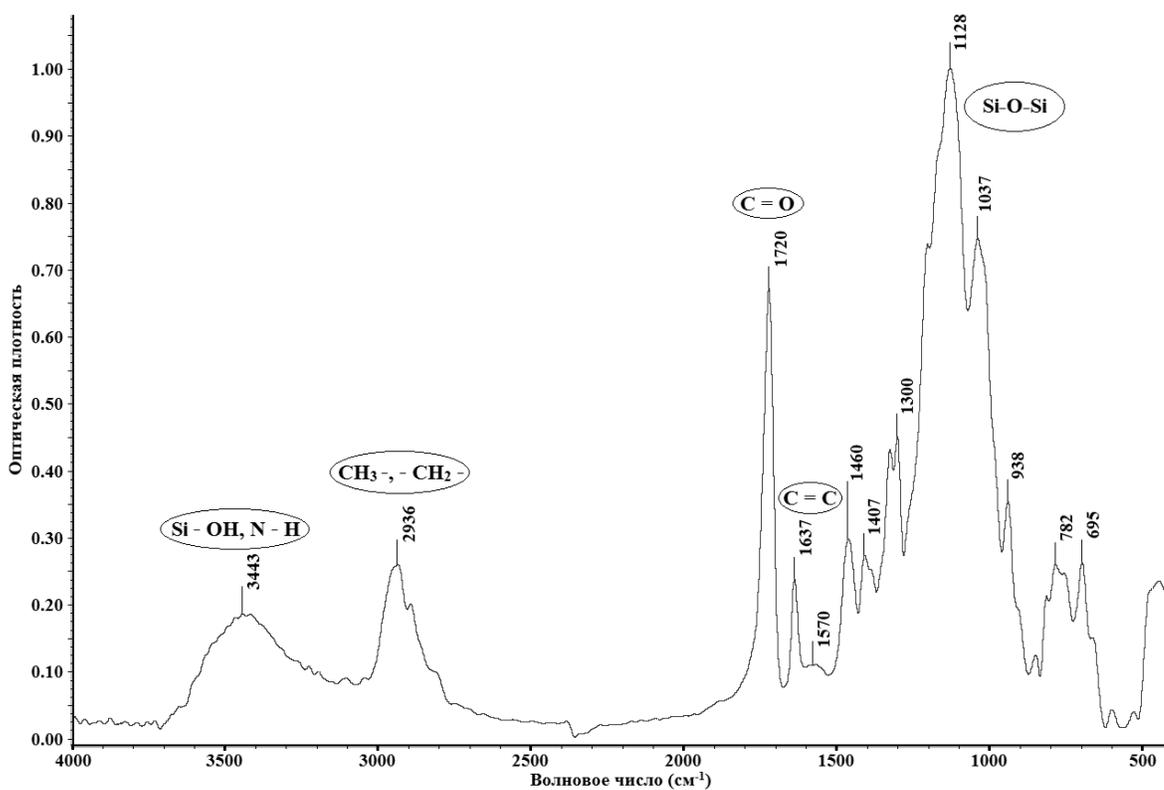


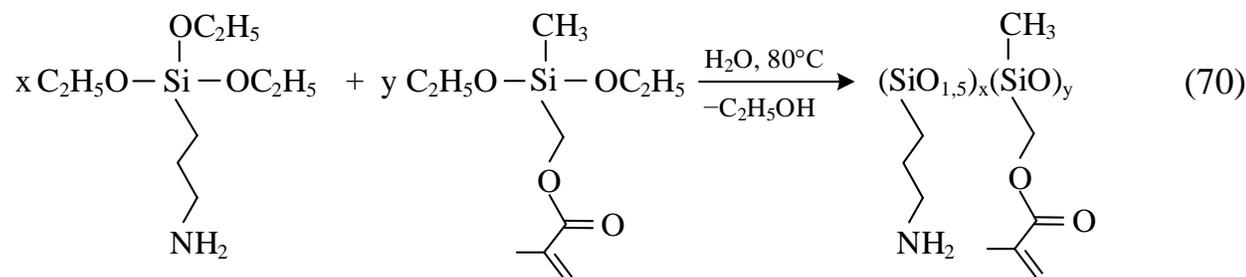
Рисунок 30 – ИК-спектр продукта гидролитической сополиконденсации АГМ-9 и 3А-174 в течение 10 ч

Интенсивные полосы поглощения в ИК-спектре силсесквиоксанов (рисунок 30) при 1128 см^{-1} являются характерными для Si–O–Si связей в клеткоподобных силсесквиоксанных фрагментах. Полосы поглощения при 2936 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связи $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$. Полосы поглощения при 1570 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям N–H связей, а широкая полоса с вершиной при 3416 см^{-1} отвечает симметричным валентным колебаниям N–H связей. Полосы 1720 и 1637 см^{-1} относятся к валентным колебаниям групп C = O и C = C.

Таким образом, методом совместной гидролитической поликонденсации А-174 и АГМ-9 при их мольных соотношениях 3 и более к 1 в среде $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ могут быть получены растворимые в органических растворителях смешанные амино- и метакрилатсодержащие силсесквиоксанные олигомеры, а соотношение звеньев в них будет коррелировать с исходным мольным соотношением органоалкоксисиланов.

3.7 Гидролитическая сополиконденсация АГМ-9 и К-2

Гидролитическая поликонденсация АГМ-9 и К-2 также была проведена в среде этанола в присутствии триэтиламина по схеме:



Как видно из таблицы 9, при содержании АГМ-9 в исходной реакционной смеси более 1 моля на 1 моль К-2, полученные продукты представляют собой нерастворимые в органических растворителях белые твердые вещества и наоборот при мольном соотношении К-2:АГМ-9 ≥ 3 продукты являются растворимыми в

хлороформе, ДМСО, ДМФА. Процесс гидролиза алкоксисиланов контролировали по исчезновению сигналов этоксигрупп в спектрах ЯМР ^1H .

Таблица 9 – Степень завершенности гидролитической сополиконденсации при различных соотношениях АГМ-9 и К-2

Опыт №	Мольное соотношение АГМ-9:К-2	Время реакции, ч	Выход, %	Растворимость в хлороформе	Растворимость в воде
1	5:1	10	90	Нет	Да
2	3:1	10	93	Нет	Да
3	1:1	10	90	Нет	Нет
4	1:3	10	91	Да	Нет
5	1:3	20	93	Да	Нет
6	1:5	10	92	Да	Нет
7	1:7	10	92	Да	Нет
8	1:9	20	93	Да	Нет

На рисунке 31 представлен ^1H ЯМР спектр продукта гидролитической поликонденсации АГМ-9 и К-2 в молярном соотношении 1:3 в этаноле в присутствии катализатора ТЭА, в котором присутствуют сигналы: 0,57 (е), 1,55 (г) и 2,56 (д) м.д. пропильной группы, 3,69 (а) м.д. Si-CH₂-группы, 0,20 (л) м.д. метильной группы, а также 5,50, 6,01 (в) и 1,89 (б) м.д. метакриловой группы. Кроме того, как и в случае гидролитической поликонденсации АГМ-9 и А-174 при согидролизе АГМ-9 с К-2 в этаноле также протекают побочные реакции присоединения по Михаэлю между амино- и метакриловой группами и переэтерификации сложноэфирной группы этанолом по следующей схеме:

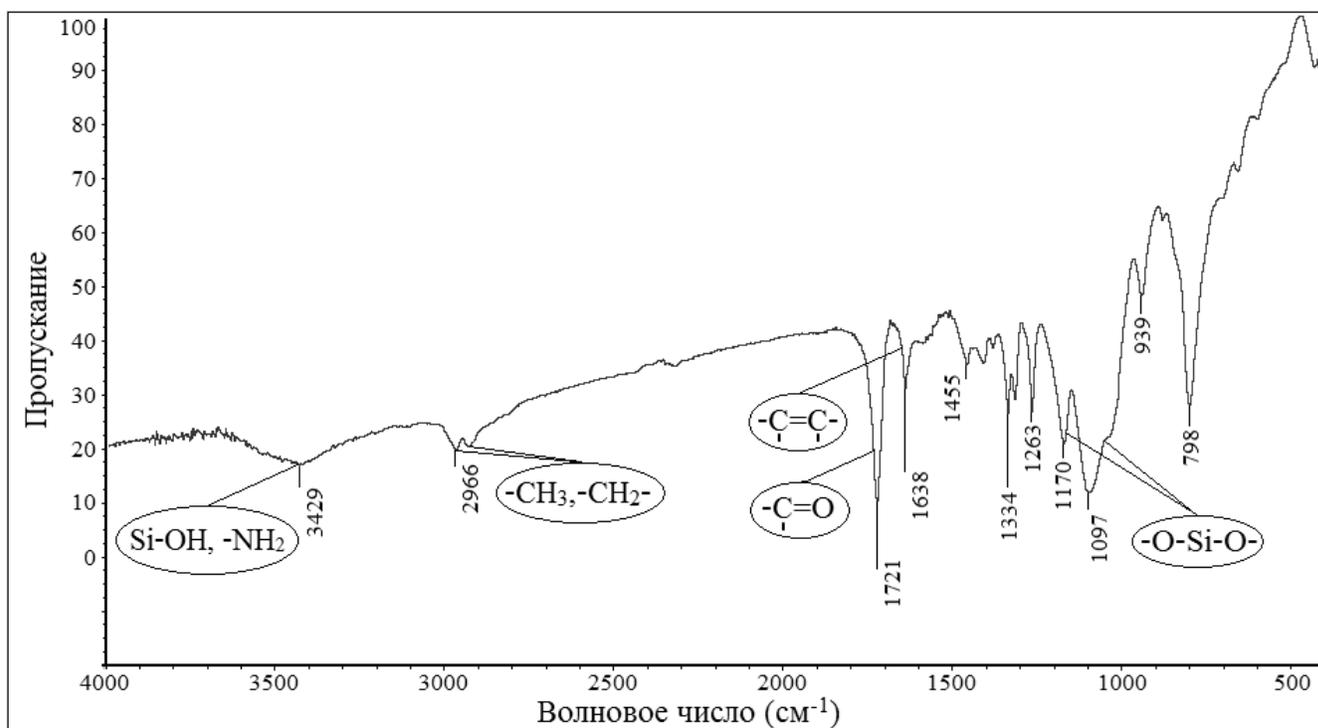


Рисунок 32 – ИК-спектр продукта гидролитической сополиконденсации АГМ-9 и 3К-2 в течение 20ч

Данные ИК-спектров подтверждают протекание побочных реакций. Полосы поглощения при 1510 см^{-1} относящиеся к деформационным колебаниям N–H связей, очень слабые вследствие взаимодействия амино- и метакриловой групп (рисунок 32). Широкая полоса при 3429 см^{-1} отвечает симметричным валентным колебаниям N–H связей. Интенсивные полосы поглощения в ИК-спектре силесквioxанов при $1097\div 1170\text{ см}^{-1}$ являются характерными для Si–O–Si связей в клеткоподобных силесквioxановых структурах. Полосы поглощения при 2966 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связи $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$, а 1721 и 1638 см^{-1} – групп C=O и C=C.

3.8 Гидролитическая сополиконденсация АГМ-9, ФТМС и А-174

Одним из эффективных способов разработки новых материалов со специальными химическими, механическими и физическими свойствами является их модификация добавками органо-неорганических гибридных соединений, а

именно олигосилсеквиоксанов (ОССО) с общей формулой $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ [167–170]. При этом повышение механических свойств полимерных композиционных материалов наблюдается как при механическом введении в полимерную матрицу, так и при введении в состав композиции для образования ПКМ до отверждения [171–173].

Введение ОССО в полимерные системы приводит к улучшению термической стабильности, механической прочности [174, 175], каталитической активности и фотоокислительной стабильности [176].

ПКМ на основе ОССО находят применение в стоматологии [171], в частности в качестве пломбировочных композитов для реставрации зубов [177]. В настоящее время исследования направлены на снижение усадки при полимеризации [178], а также на улучшение износостойкости [179], механических свойств [180], биосовместимости [181] и технологических свойств [182]. В работе [98] описано получение олигосилсеквиоксанов на основе 3-метакрилоксипропил-триметоксисилана (А-174), использование которых для модификации метакрилатной стоматологической пломбировочной композиции позволило существенно повысить физико-механические характеристики последней.

В литературе описывается несколько подходов к синтезу олигосилсеквиоксанов, наиболее распространенным из которых является процесс гидролитической поликонденсации в этаноле (как описано выше), позволяющий легко выполнять реакции, а также продукты реакции, полученные после удаления растворителя, не нуждаются в дальнейшей очистке.

В настоящей работе исследована гидролитическая сополиконденсация мономера А-174 с функциональными силоксанами (АГМ-9, ФТМС) и строение полученных продуктов, охарактеризованных с помощью ^1H ЯМР, ^{29}Si ЯМР и ИК спектроскопии.

Гидролитическая сополиконденсация ФТМС, АГМ-9 и А-174 была проведена по схеме:

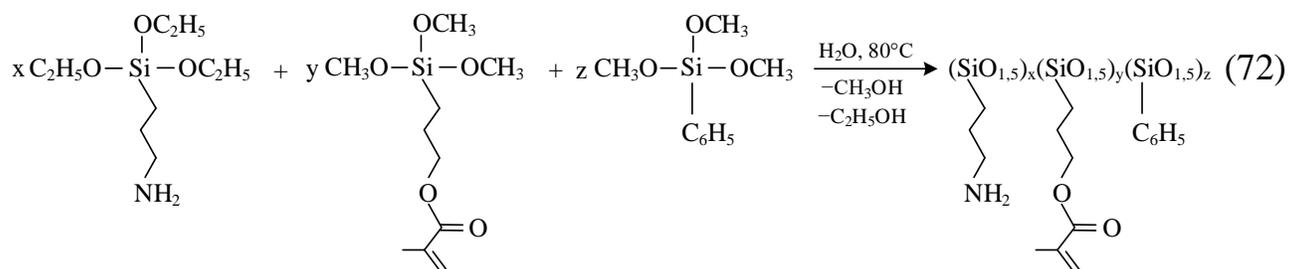


Таблица 10 – Степень завершенности гидролитической сополиконденсации при различных соотношениях ФТМС, АГМ-9 и А-174

Опыт №	Мольное соотношение ФТМС:АГМ-9:А-174	Время реакции, ч	Выход, %	Растворимость в хлороформе
1	5:1:0	20	90	Да
2	4:1:1	20	93	Да
3	3:1:1	20	90	Не полностью
4	2:1:1	20	91	Нет
5	1:1:1	20	92	Нет
6	1:1:3	20	92	Нет
7	1:1:5	20	93	Да

При мольном соотношении 4:1:1, Мы наблюдаем очень сильный сигнал фенильной группы в положении 7,25 м.д.. Сигналы пропильной группы в исходном материале АГМ-9 и А-174 соответственно: 0,58 м.д ($-\text{CH}_2-$, в), 1,70 м.д ($-\text{CH}_2-$, г), 2,46 м.д ($-\text{CH}_2-$, з), 4,05 м.д ($-\text{CH}_2-$, д). Сигналы метакрилатной группы: 1,86 м.д (CH_3- , ж) и 5,49, 5,97 м.д ($-\text{CH}=\text{CH}-$, е) (рисунок 33). Кроме того, мы также будем наблюдать спектральную передачу сигналов побочных продуктов из-за взаимодействий между аминогруппой и метакрилатной группой (реакция Михаэля), как описано выше (разделы 3.6 и 3.7).

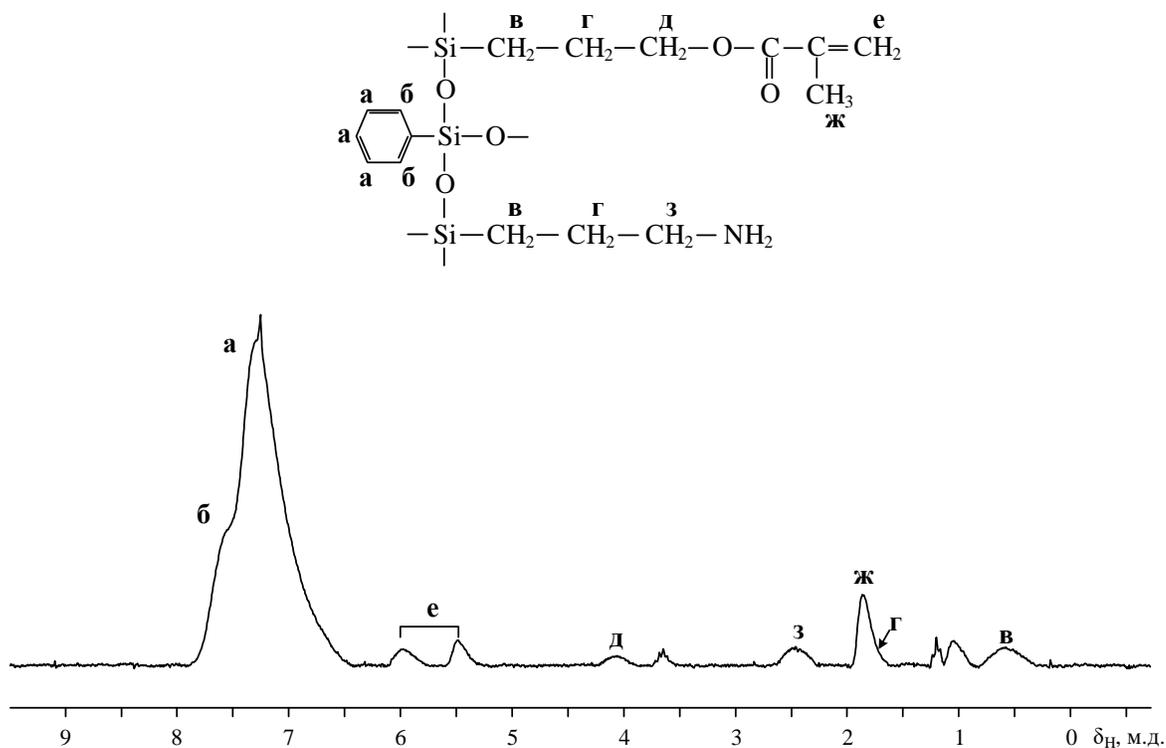


Рисунок 33 – ЯМР ^1H - спектр продуктов, полученных гидролитической сополиконденсацией ФТМС, АГМ-9 и А-174 при мольном соотношении 4:1:1

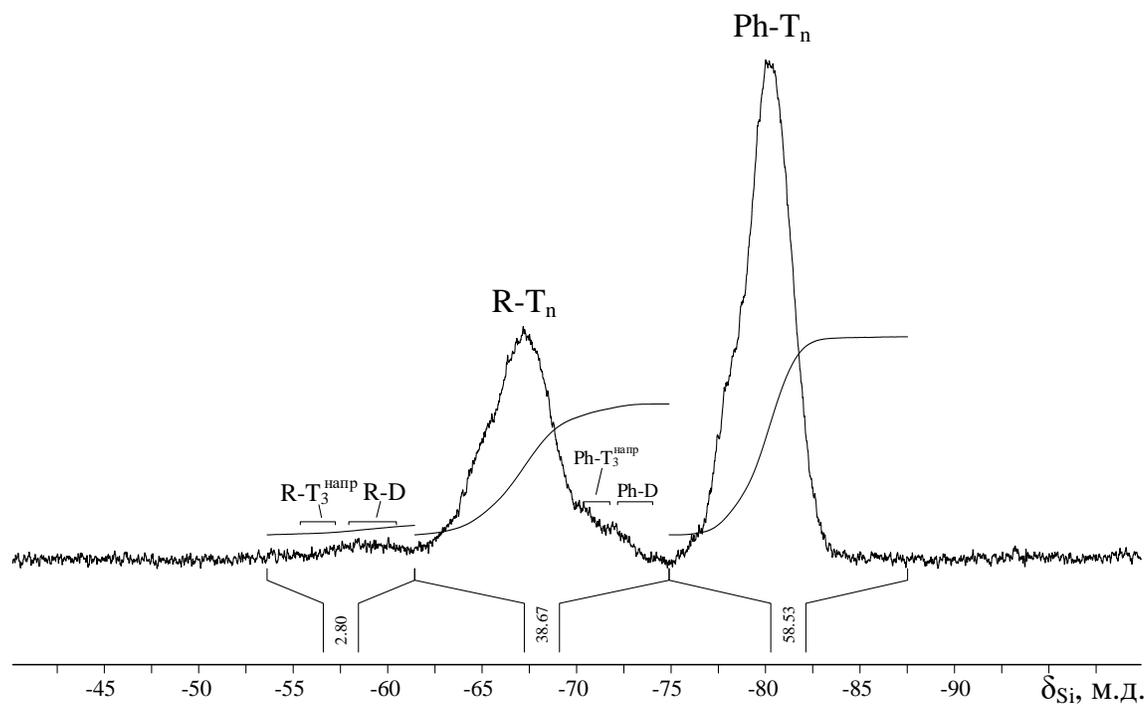


Рисунок 34 – ЯМР ^{29}Si спектры продуктов, полученных гидролитической поликонденсацией ФТМС, АГМ-9 и А-174 при мольном соотношении 4:1:1

В кремниевом ЯМР спектре продукта гидролитической сополиконденсации ФТМС, АГМ-9 и А-174 при мольном соотношении 4:1:1 (рисунок 34) наблюдаются сигналы атомов кремния, отнесенные нами с учетом литературных данных к следующим структурам (где $R = -CH_2CH_2CH_2NH_2$, $-CH_2CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$):

- $\delta_{Si} = -54 \div -61$ м.д. – атомы кремния в фрагментах $R-T_3^{напр}$ или R-D;
- $\delta_{Si} = -62 \div -69$ м.д. – атомы кремния с γ -метакрилоксипропильными и γ -аминопропильными группами в структуре T_n ($n = 6, 8, 10\dots$);
- $\delta_{Si} = -69 \div -74$ м.д. – атомы кремния в фрагментах $Ph-T_3^{напр}$ или Ph-D;
- $\delta_{Si} = -75 \div -85$ м.д. – атомы кремния с фенильными группами в структуре T_n ($n = 6, 8, 10\dots$).

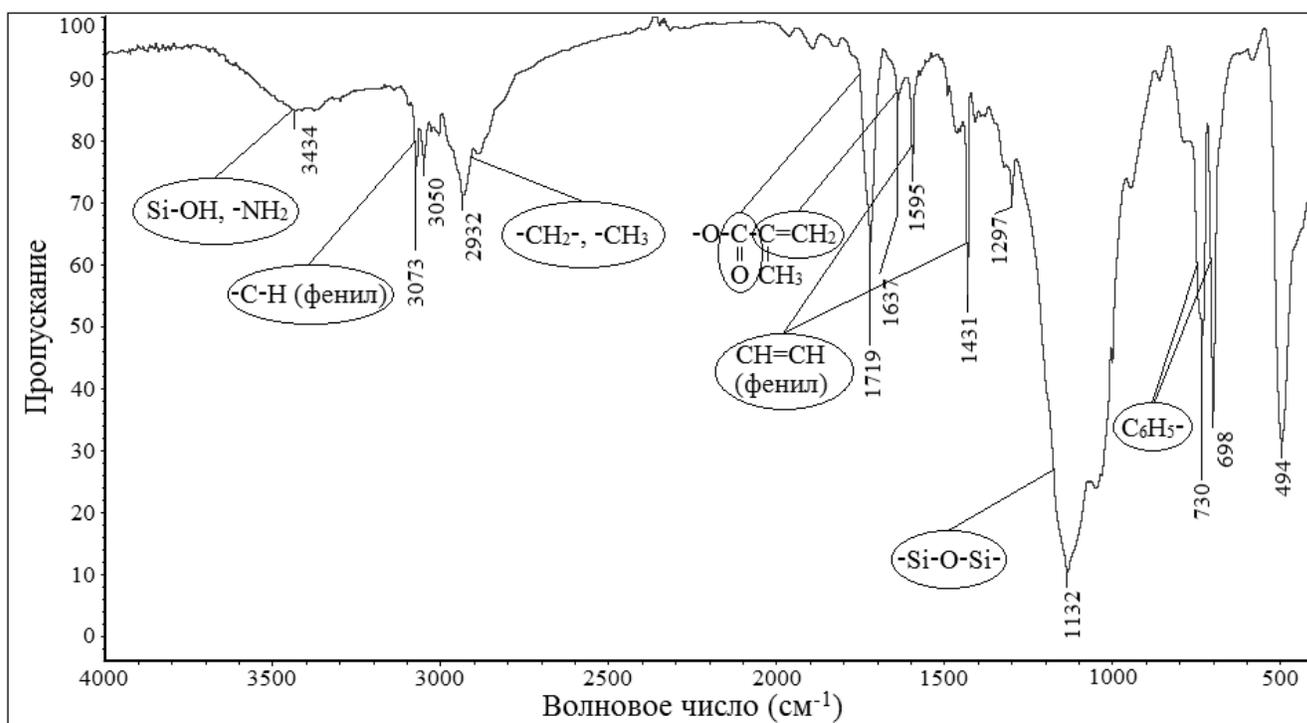


Рисунок 35 – ИК-спектр продукта гидролитической сополиконденсации ФТМС, АГМ-9 и А-174 при мольном соотношении 4:1:1

В таблице 11 и на рисунке 35 показаны в основном пики абсорбции продукта гидролитической сополиконденсации ФТМС, АГМ-9 и А-174 при мольном введении 4: 1: 1. Пики поглощения осесимметричного (ν_s) и

асимметричного (ν_{as}) растяжения связей N-H выглядят как широкая полоса. Эта широкая полоса возникает из-за перекрытия, вызванного пиком поглощения связей O-H ($\nu_{\text{межмолекулярный}}$ 3550–3200 см^{-1}), присутствующих в этаноле, и силанольных групп (ν_s 3700–3200 см^{-1}), присутствующих в не полностью сополиконденсированных ФТМС, АГМ-9 и А-174. Кроме того, мы видим характерную полосу поглощения метакрилатной группы при 1600-1720 см^{-1} и фенила при 1400-1600 см^{-1} . Интенсивное и резкое поглощение при 1132 см^{-1} можно отнести к растяжению Si-O-Si клеточно-структурированного ОССО, в то время как присутствие слабого пика при 1000 см^{-1} указывает на то, что все еще существуют следовые количества не полностью конденсированных разветвленных/сетевые или линейные полисилсесквиоксаны в целевых продуктах.

Таблица 11 – Характеристические полосы поглощения (ИК-спектр) продукта гидролитической сополиконденсации ФТМС, АГМ-9 и А-174 при мольном соотношении 4: 1: 1

Функциональная группа	Волновое число (см^{-1})	Колебания
SiO–H	3700-3200	ν_s
O–H	3550-3200	$\nu_{\text{межмолекулярный}}$
N–H	3400-3300	ν_{as}
N–H	3330-3250	ν_s
C–H, ароматный	3100-3000	ν_s
C–H, алифатический	3000-2840	ν_s
–CH ₃	2972	ν_{as}
–CH ₂	2932	ν_{as}
–CH ₃	2872	ν_s
–CH ₂	2853	ν_s
C=O	1719	ν_s
N–H	1650-1580	δ_s
C=CH ₂	1637	ν_s
C=C, ароматный	1595-1431	ν_s
Si–O–Si	1170-1050	ν_{as}
C ₆ H ₅ –	730-698	ν_s

ν – валентные; δ – деформационные; as – асимметричный; s – симметричный.

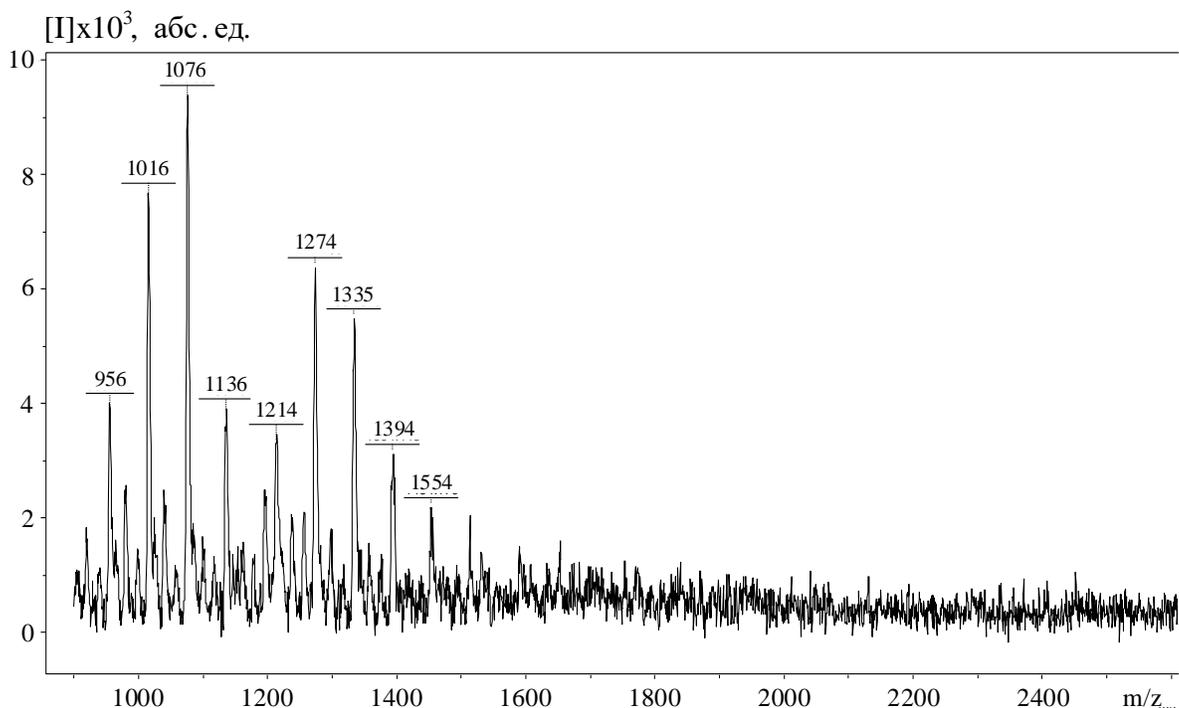
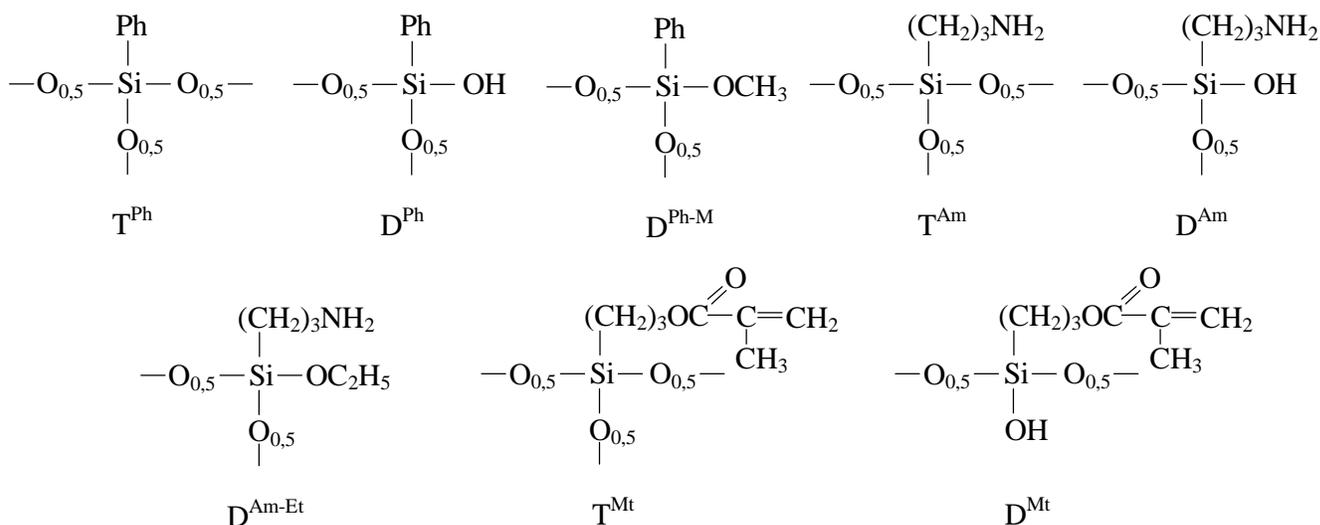


Рисунок 36 – Масс-спектр MALDI-TOF продукта гидролитической сополиконденсации ФТМС, АГМ-9 и А-174 при мольном соотношении 4:1:1

Для анализа MALDI-TOF масс-спектров и описания предполагаемых брутто-формул полученных олигомеров использованы следующие условные формулы фрагментов молекул олигосилсесквиоксанов:



Предполагаемые структуры полученных олигомеров на основе анализа масс-спектров MALDI-TOF (рисунок 36, таблица 12) хорошо согласуются с соответствующим ^1H и ^{29}Si спектрами (рисунки 33, 34).

Таблица 12 – Возможные структуры олигосилоксанов, синтезируемых совместной ГПК ФТМС, АГМ-9 и А-174 при мольном соотношении 4:1:1

Количество звеньев Si–O	Структура	$m/z_{\text{расч}}$	$m/z_{\text{практ.}}$	Абсолютн. интенсивность сигнала
6	$[\text{T}^{\text{Mt}}_6]\text{H}^+$	1076	1076	50234
7	$[\text{T}^{\text{Ph}}_4\text{D}^{\text{Ph}}\text{D}^{\text{Ph-M}}\text{D}^{\text{Am-Et}}]\text{H}^+$	956	956	20957
8	$[\text{T}^{\text{Ph}}\text{T}^{\text{Am}}_5\text{D}^{\text{Ph-M}}\text{D}^{\text{Am-Et}}]\text{H}^+$	980	980	12848
	$[\text{T}^{\text{Ph}}_7\text{T}^{\text{Am}}]\text{H}^+$	1016	1016	36092
9	$[\text{T}^{\text{Ph}}_2\text{T}^{\text{Am}}_5\text{T}^{\text{Mt}}\text{D}^{\text{Am-Et}}]\text{H}^+$	1136	1136	21114
	$[\text{T}^{\text{Ph}}_3\text{T}^{\text{Am}}_4\text{T}^{\text{Mt}}\text{D}^{\text{Mt}}]\text{H}^+$	1197	1197	14760
	$[\text{T}^{\text{Ph}}_5\text{T}^{\text{Am}}\text{D}^{\text{Ph-M}}_3]\text{H}^+$	1214	1214	31740
10	$[\text{T}^{\text{Ph}}_9\text{T}^{\text{Am}}]\text{H}^+$	1274	1274	39889
	$[\text{T}^{\text{Ph}}_4\text{T}^{\text{Am}}_4\text{D}^{\text{Mt}}_2]\text{H}^+$	1335	1335	37654
11	$[\text{T}^{\text{Ph}}_9\text{T}^{\text{Am}}\text{D}^{\text{Am}}]\text{H}^+$	1394	1394	18671
	$[\text{T}^{\text{Ph}}_4\text{T}^{\text{Am}}_2\text{T}^{\text{Mt}}_2\text{D}^{\text{Am}}_3]\text{H}^+$	1454	1454	14878
12	$[\text{T}^{\text{Ph}}_{10}\text{T}^{\text{Am}}_2]\text{H}^+$	1514	1514	9758

3.9 Синтез олиго- и полиорганосилсесквиоксанов, содержащих фрагменты малеиновой кислоты

Органо-неорганические нанокompозитные материалы представляют большой исследовательский интерес в связи с их широким и потенциальным применением в электронике, оптике, химии и биомедицине [116]. Для получения нанокompозитных кремнийорганических материалов используют органосиланы

Продукты реакций представляют собой прозрачные вязкие масла либо твердые смолы белого цвета в зависимости от содержания фенилсилсесквиоксанных фрагментов в исходном силсесквиоксани. Условия реакции проведены в таблице 13.

Таблица 13 – Выход реакции синтеза олиго- и полиорганосилсесквиоксанов, содержащих фрагменты малеиновой кислоты

Опыт №	Соотношение x/y ([R ₁ SiO _{1,5}] _x [R ₂ SiO _{1,5}] _y)	Группа, R ₂	Выход, %	Растворимость в хлороформе
1	1:0	-	27	Нет
2	1:1		–	Нет
3	1:3		–	Нет
4	1:5		–	Нет
5	1:7		–	Нет
6	1:3	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	–	Да
7	1:5	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	–	Да
8	1:7	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	–	Да

В опыте 1 таблицы 13 был использован силсесквиоксан, полученный по методике 3.2.4 Однако по окончании процесса ГПК растворитель (этанол) из реакционной смеси не отгоняли, а малеиновый ангидрид добавляли непосредственно к раствору силсесквиоксана в этаноле. Нерастворимый в этаноле продукт был отделен фильтрацией и после удаления растворителя проанализован с использованием ЯМР-спектроскопии. Результаты анализа ¹H ЯМР-спектра показали, что помимо целевого продукта, полученного по уравнению 73, в реакционной смеси протекают побочные процессы с образованием продуктов с эфирными и малеатно-аммонийными фрагментами (рисунок 37).

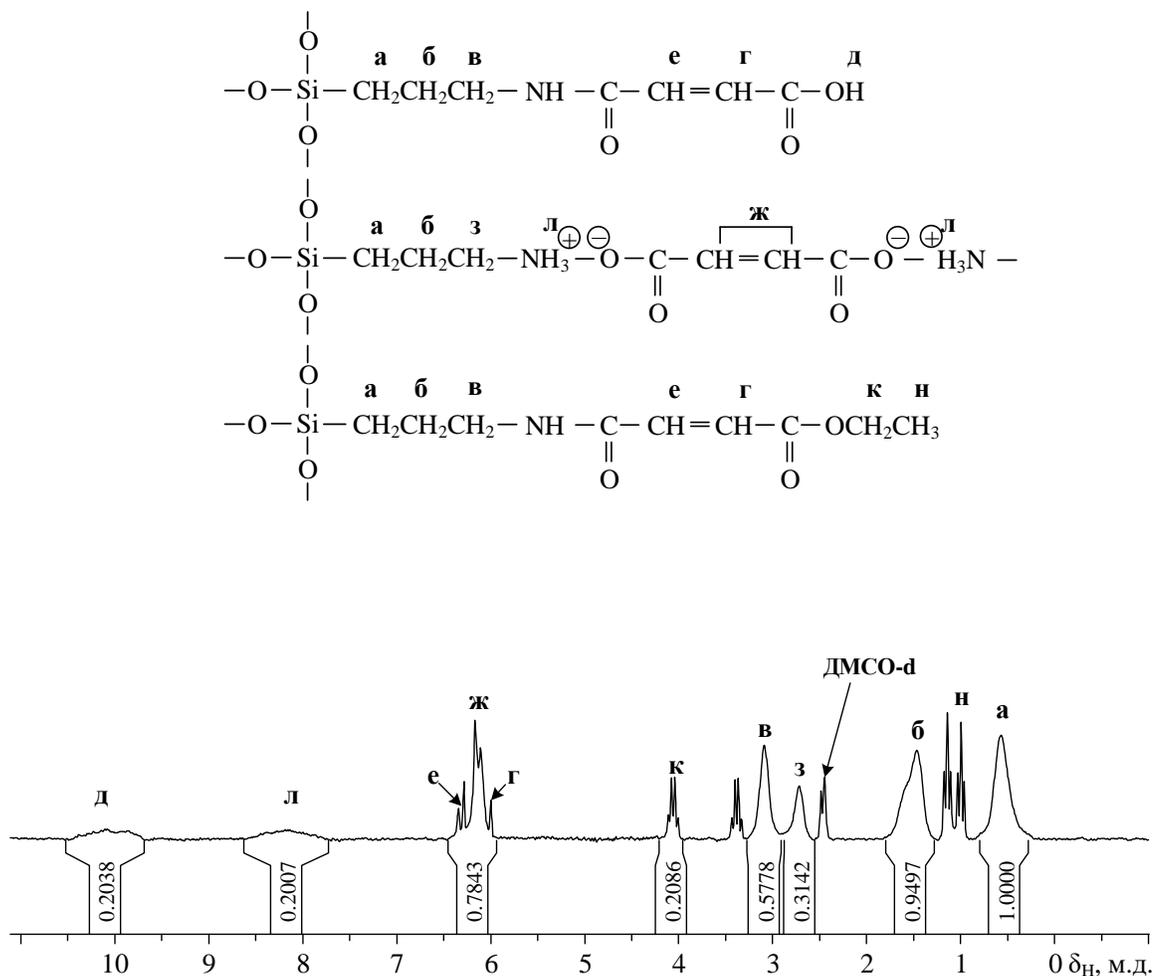


Рисунок 37 – ЯМР ^1H - спектр продукта, полученного в опыте 1 таблицы 13

В опытах 2÷5 таблицы 13, смешанные (аминопропил)-фенилсилсесквиоксаны растворяли в хлороформе и в полученный раствор вводили малеиновый ангидрид (соотношение силсесквиоксан / малеиновый ангидрид = 1). Продукт реакции выпадал из раствора в виде осадка, который фильтровали и сушили. В ^1H ЯМР спектре образующегося продукта (рисунок 38) присутствует характеристический сигнал протонов неперделённой группы $-\text{CH}=\text{CH}-$ предположительно отнесенных к имидной и солевой малеато-аммонийной формам.

В опытах 6÷8 таблица 13, в структуре исходных силсесквиоксанов присутствуют только вторичные NH-протоны, так как аминогруппы взаимодействуют с метакриловыми группами по реакции Михаэля. В ^1H ЯМР

спектрах полученных продуктов практически отсутствуют целевые сигналы карбоксильной и малеамидной групп. Таким образом, вторичные протоны аминогруппы в фрагменте $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ не взаимодействуют с малеиновым ангидридом.

Резюмируя результаты экспериментов синтеза карбоксилсодержащих олигосилсесквиоксанов модификацией аминогрупп олигосилсесквиоксана, можно заключить следующее: возможность получения целевых соединений данным способом с удовлетворительным выходом отсутствует.

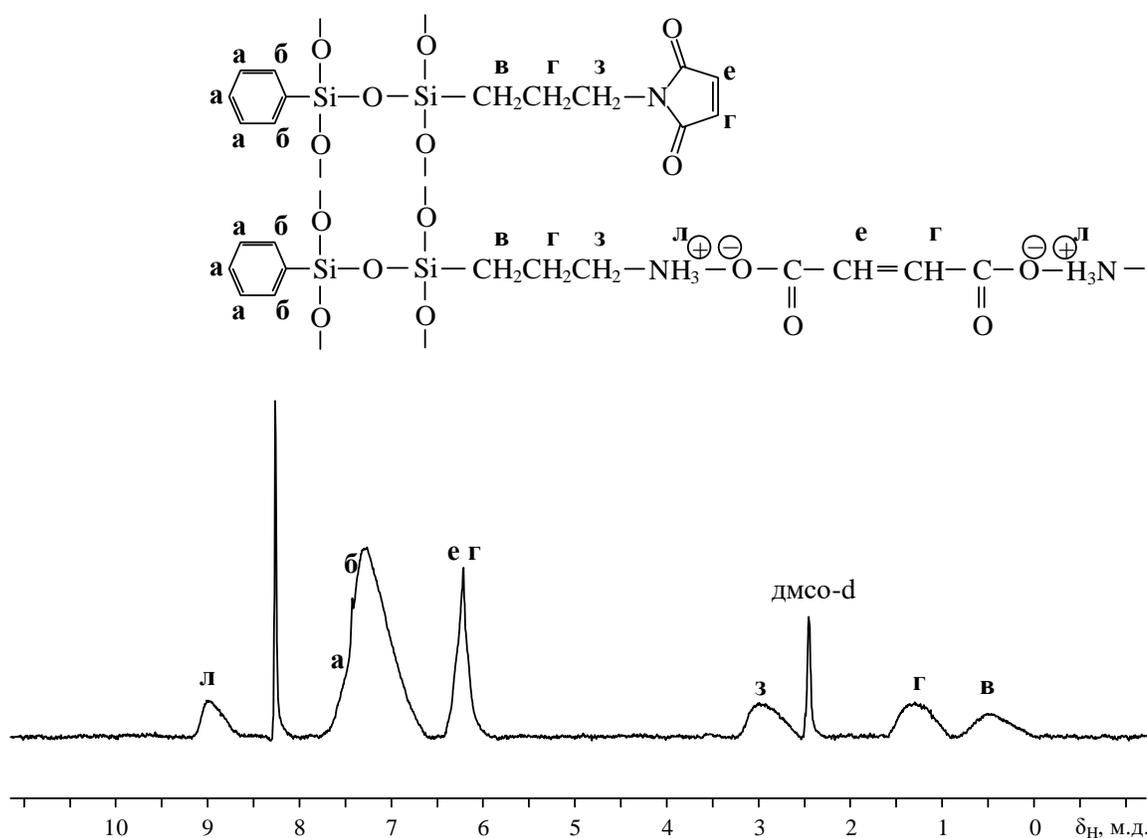


Рисунок 38 – ЯМР ^1H - спектр продукта, полученного в опыте 3 таблицы 13

Во втором подходе на первом этапе синтеза 3-аминопропилтриэтоксисилан реагировал с малеиновым ангидридом с образованием целевого карбоксилсодержащего фрагмента, а затем полученный продукт подвергали совместной гидролитической сополиконденсации с ФТМС, А-174 или К-2 при различных

Продукты совместной ГПК представляют собой вязкие масла, смолообразные вещества или порошки в зависимости от химической природы сореагентов и мольного соотношения с ними, растворимые исключительно в диметилсульфоксиде. Конверсия алкоксигрупп при согидролизе составила $90 \div 98\%$ (таблица 14).

В опыте 1 таблицы 14 мономер АГМ-9-МА конденсировали в воде в течение 50 ч при 100°C без использования катализатора. Полученный продукт представлял собой вязкое растворимое в диметилсульфоксиде масло. Однако, по данным ^1H ЯМР спектра мономалеамидный фрагмент, для которого характерно расщепление протонов $-\text{CH}=\text{CH}-$ группы (рисунок 39), не остается без изменений: в спектре присутствует синглетный сигнал в области 6,1 м.д. (рисунок 41).

Таблица 14 – Синтеза олиго- и полиорганосилсесквиоксанов, содержащих фрагменты малеиновой кислоты

Опыт №	Соотношение АГМ-9-МА:Силан	Растворитель	Конверсия алкоксигрупп, %
1	1:0	Вода	98
2	1:0	Этанол	96
3	1:0	Ацетон	95
4	1:1 (ФТМС)	Ацетон	90
5	1:3 (ФТМС)	Ацетон	92
6	1:1 (А-174)	Ацетон	93
7	1:3 (А-174)	Ацетон	91
8	1:1 (К-2)	Ацетон	91
9	1:3 (К-2)	Ацетон	92

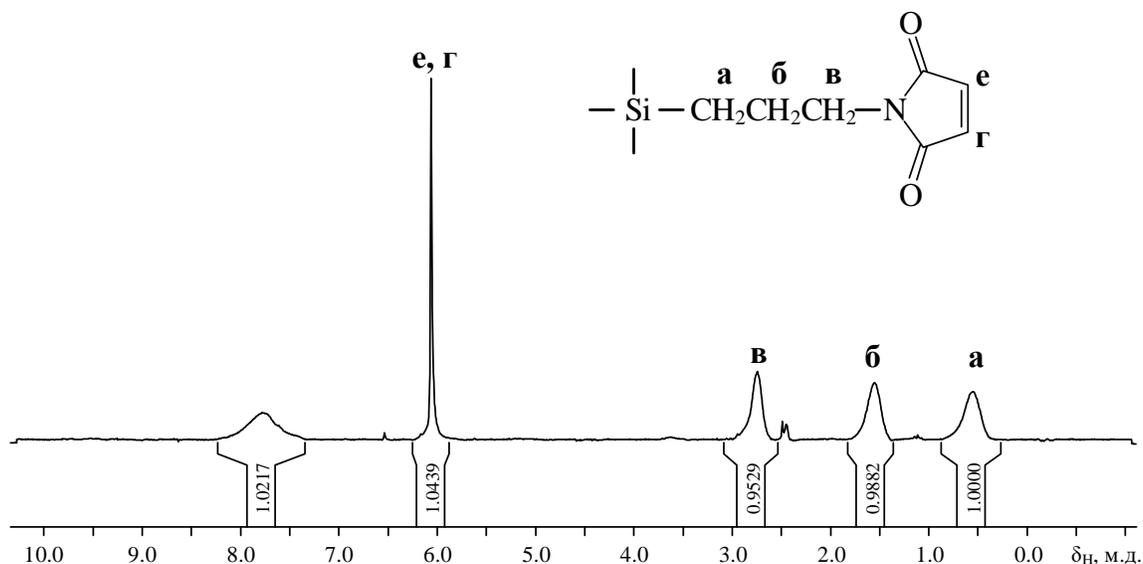


Рисунок 41 – ЯМР ^1H - спектр продукта гидролитической поликонденсаций АГМ-9-МА в течение 50 ч при 100°C (опыт 1 таблицы 14)

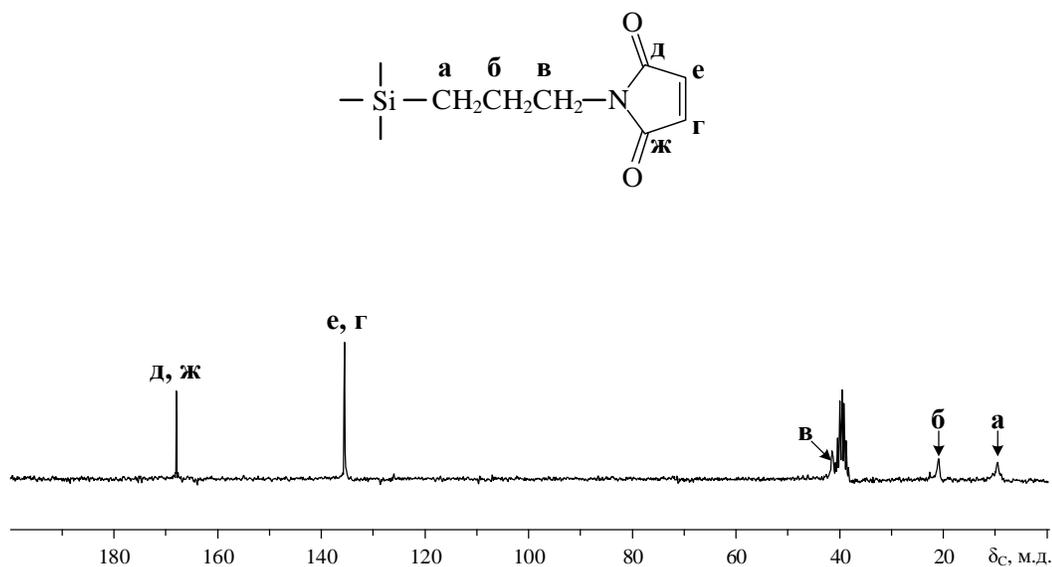


Рисунок 42 – ЯМР ^{13}C - спектр продукта гидролитической поликонденсаций АГМ-9-МА в течение 50 ч, при 100°C , опыт 1 таблица 14 (снят в ДМСО- d_6)

Предположительно в условиях гидролиза происходит образование имидного фрагмента. В ^{13}C ЯМР спектре продукта ГПК АГМ-9-МА, снятом в стандартном режиме широкополосной развязки от протонов, в области слабого поля присутствуют два сигнала с δ_{C} 135,5 и 167,9 м.д., характеризующих

соответственно ядра углерода в $-\text{CH}=\text{}$ и $\text{C}=\text{O}$ группах (рисунок 42). Наличие только двух сигналов для четырех ядер углерода фрагмента $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ указывает на магнитную эквивалентность ядер в этих парах, что приводит к заключению о имидном строении.

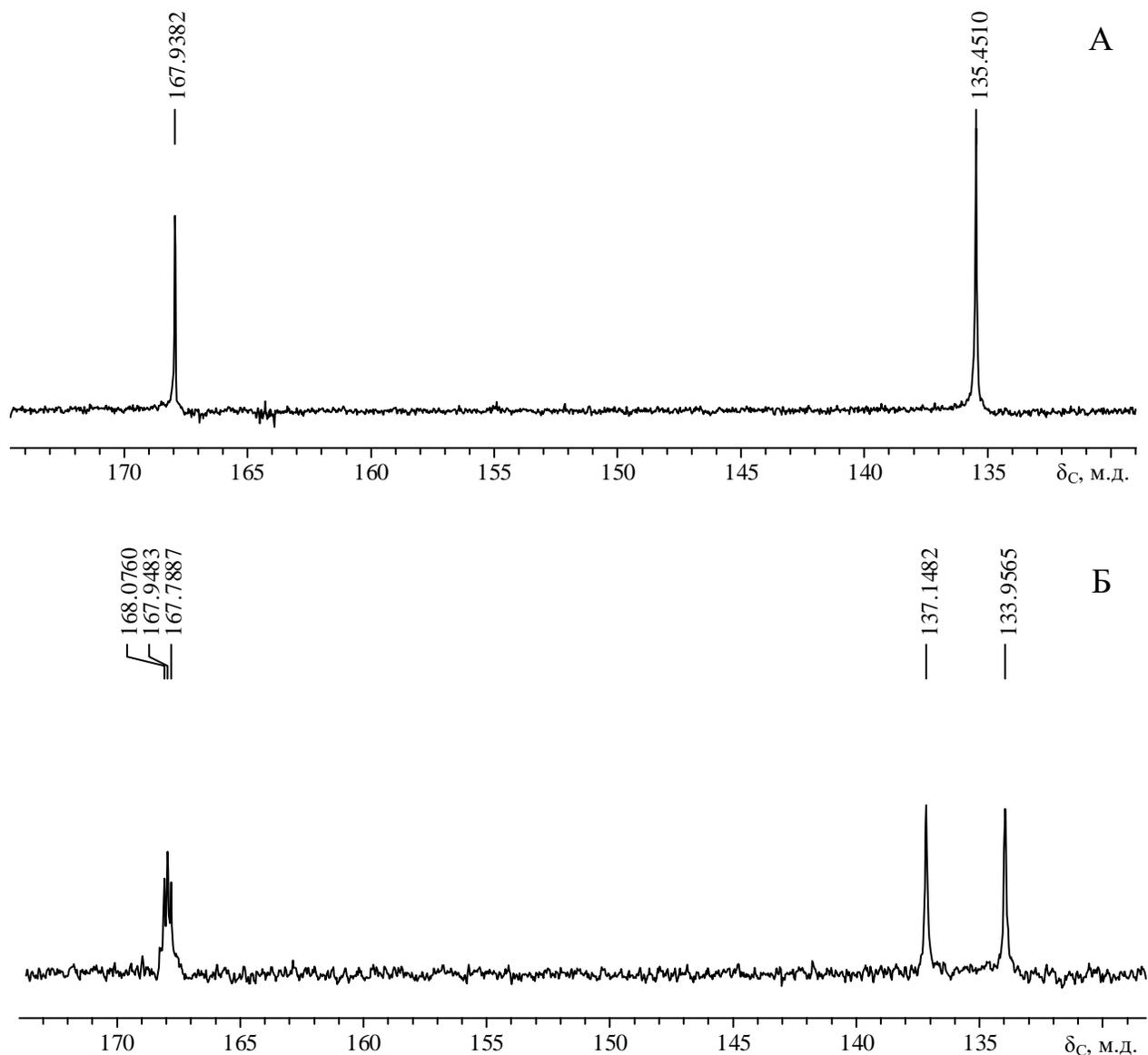


Рисунок 43 – Фрагменты ЯМР ^{13}C -спектров продукта ГПК АГМ-9-МА в области δ_{C} 130–170 м.д., снятых в режиме широкополосной развязки от протонов (А) и без нее (Б).

Снятие ^{13}C ЯМР спектра продукта ГПК АГМ-9-МА в режиме без развязки от протонов подтверждает высказанное предположение.

Как видно из рисунка 43 синглетные сигналы с δ_C 135,5 и 167,9 м.д. в ЯМР ^{13}C спектре, снятом в режиме широкополосной развязки, в режиме без таковой расщепляются соответственно в дублет (что характерно для протонов $-\text{CH}=\text{}$) и искаженный триплет. Расщепление в искаженный триплет отвечает имидной форме: карбонильные ядра углерода взаимодействуют с ядром азота, имеющим спиновое квантовое число $I = 1$.

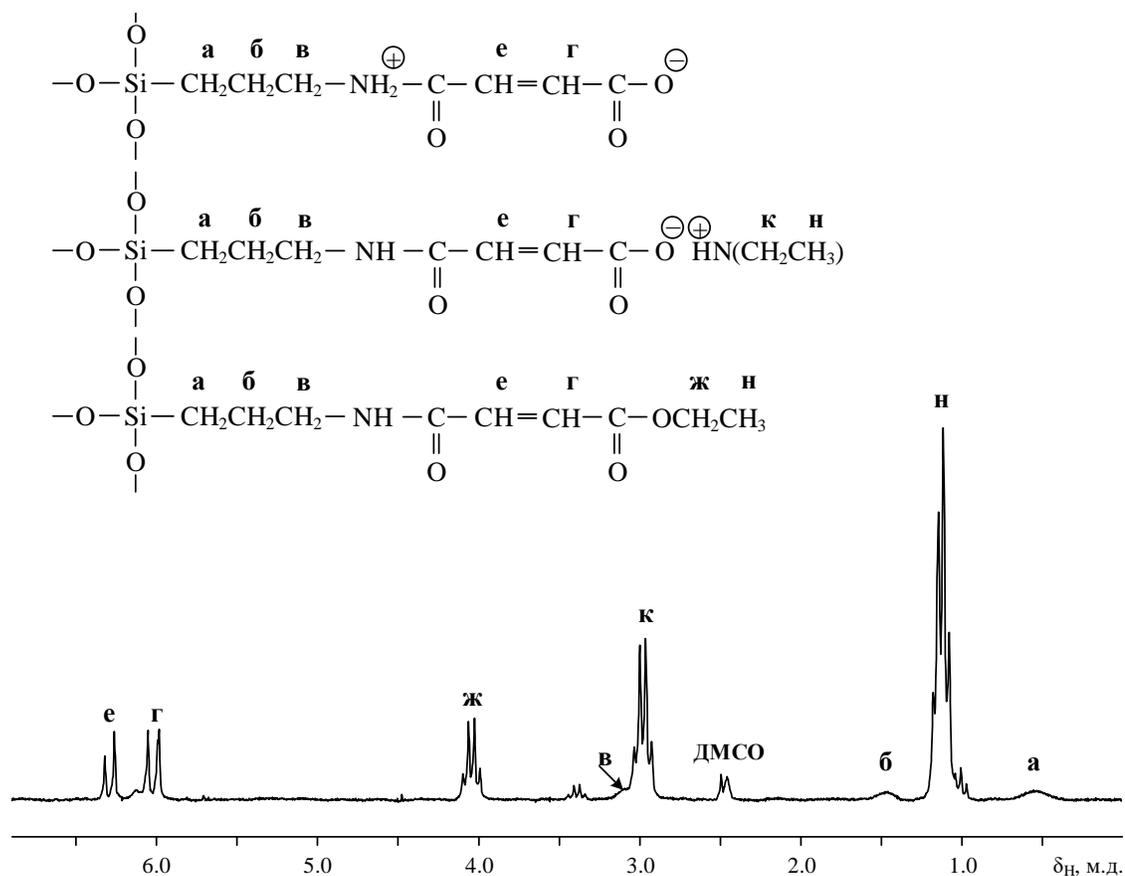


Рисунок 44 – ЯМР ^1H - спектр продукта гидролитической поликонденсации АГМ-9-МА в этаноле в течение 25 ч, при 80°C

При проведении гидролитической поликонденсаций АГМ-9-МА в этаноле в присутствии ТЭА при 80°C наряду с гидролизом этоксисилановых групп протекают побочные реакции этерификации карбоксильных групп этанолом. Из реакционной среды по мере протекания процесса выпадает нерастворимый в растворителях осадок (по окончании процесса – 68 мас. % от массы продукта). Из

этанола после отгонки получали желтое вязкое масло (32 мас. %). ЯМР ^1H -спектр растворимой фракции полученного продукта, снятый в DMCO-d_6 показал, что это вещество представляет собой смесь олигосилсесквиоксана на основе АГМ-9-МА, его солевой триэтиламино-карбоксилатной формы и продукта этерификации с этилкарбоксилатной группой (рисунок 44). Аналогичные результаты получены при гидролитической поликонденсации АГМ-9-МА в ацетоне при 56°C .

В ^1H ЯМР спектрах продуктов совместной гидролитической поликонденсации АГМ-9-МА с ФТМС или К-2 также присутствуют сигналы протонов сложноэфирных групп, образующихся в результате побочного взаимодействия карбоксильной группы с этанолом (δ_{H} 1,2 и 4,1 м.д., отнесенных к фрагменту $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, рисунок 45).

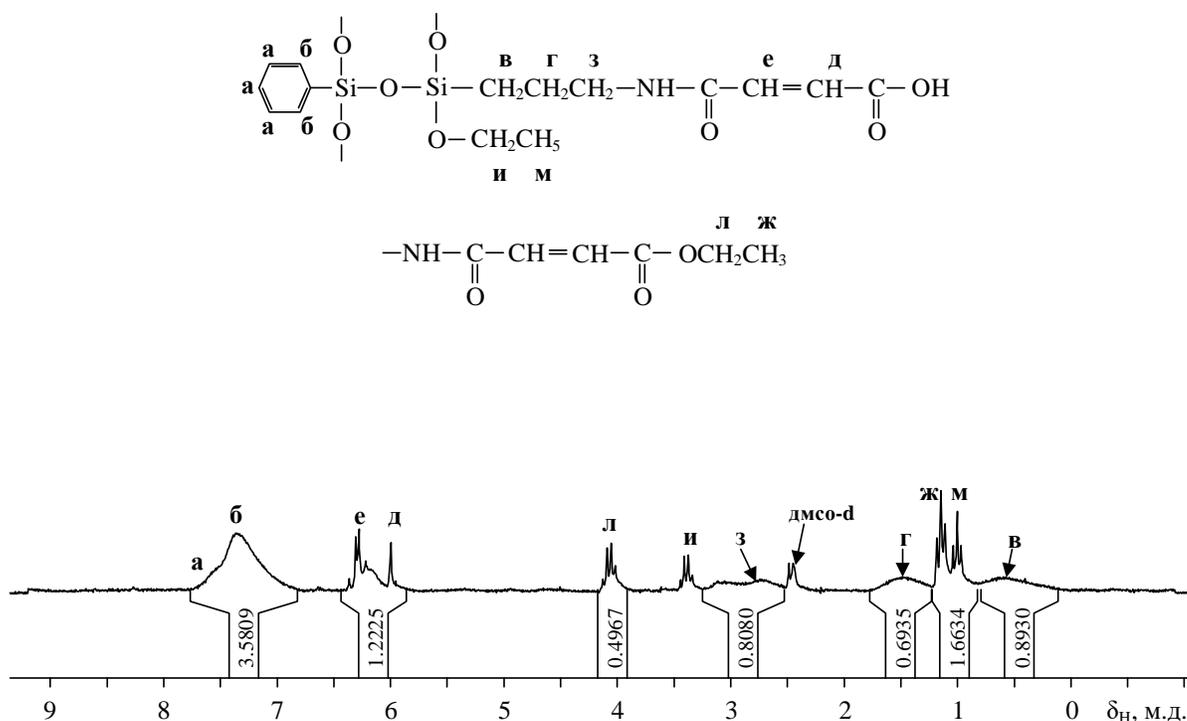


Рисунок 45 – ЯМР ^1H - спектр продукта гидролитической сополиконденсации АГМ-9-МА и ФТМС (1:1) в этаноле в течение 25 ч, при 80°C

С другой стороны, при гидролитической поликонденсации АГМ-9-МА в этаноле при комнатной температуре без катализатора ТЭА строение

образующихся продуктов аналогично таковым в опыте 1 таблицы 14. ЯМР ^1H -спектр продукта гидролиза показан на рисунке 46. Таким образом, гидролитическую поликонденсацию АГМ-9-МА нецелесообразно проводить при повышенных температурах и в среде этанола.

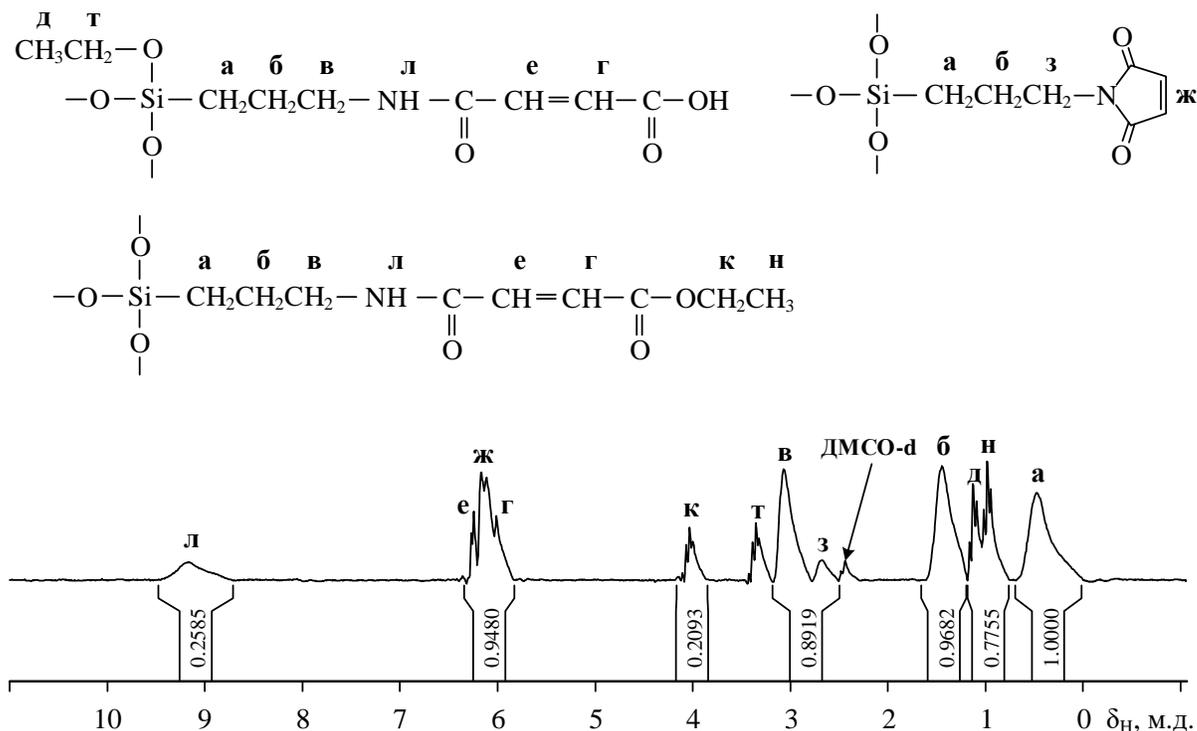


Рисунок 46 – ЯМР ^1H - спектр продукта гидролитической поликонденсации АГМ-9-МА в течение 7 суток при комнатной температуре (опыт 2 таблицы 14)

При гидролитической поликонденсаций АГМ9-МА в ацетоне при комнатной температуре без катализатора ТЭА, полученный продукт представляет собой белое твердое вещество, растворимое в ДМСО. Спектр ^1H -ЯМР подтверждает строение целевого продукта (рисунок 47), в котором присутствуют сигналы пропильной группы $\text{Si}-\text{CH}_2-$ (0,51 м.д, а), $-\text{CH}_2-$ (1,51 м.д, б), $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ (3,11 м.д, в). Расщепленный сигнал малеинового фрагмента $-\text{CH}=\text{CH}-$ (6,24 м.д и 6,50 м.д, е, г соответственно) остается без изменений. Конверсия этокси групп силана АГМ-9-МА при гидролизе в ацетоне в течение 7 суток при комнатной температуре и мольным отношением $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 6\div 8$ достигает 100%. Об этом

свидетельствует отсутствие сигналов этоксигрупп CH_3- (1,17 м.д), CH_3-CH_2- (3,65 м.д).

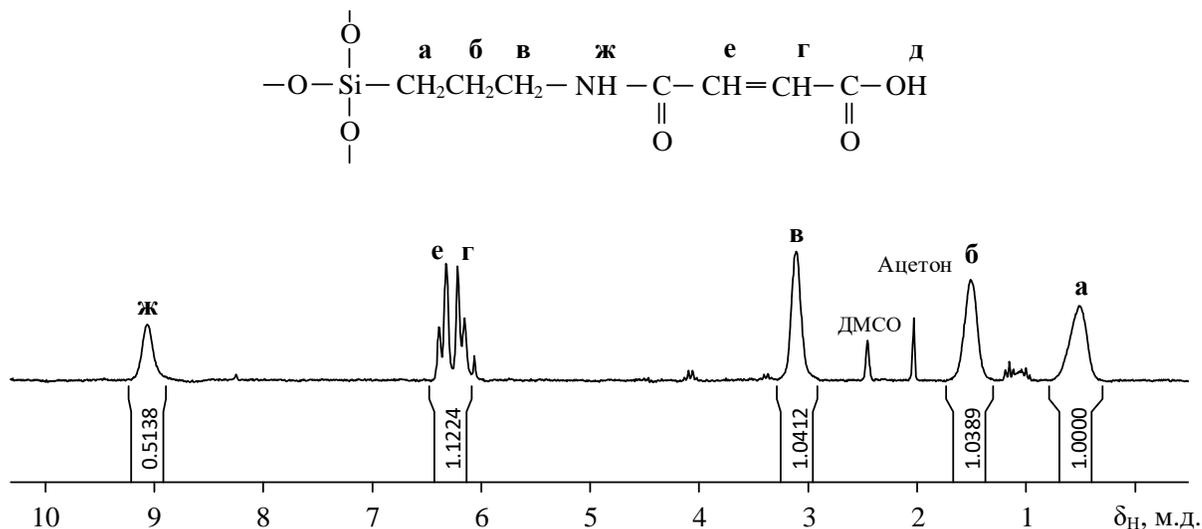


Рисунок 47 – ЯМР ^1H - спектр продукта гидролитической поликонденсации АГМ-9-МА в течение 7 суток (опыт 3 таблицы 14)

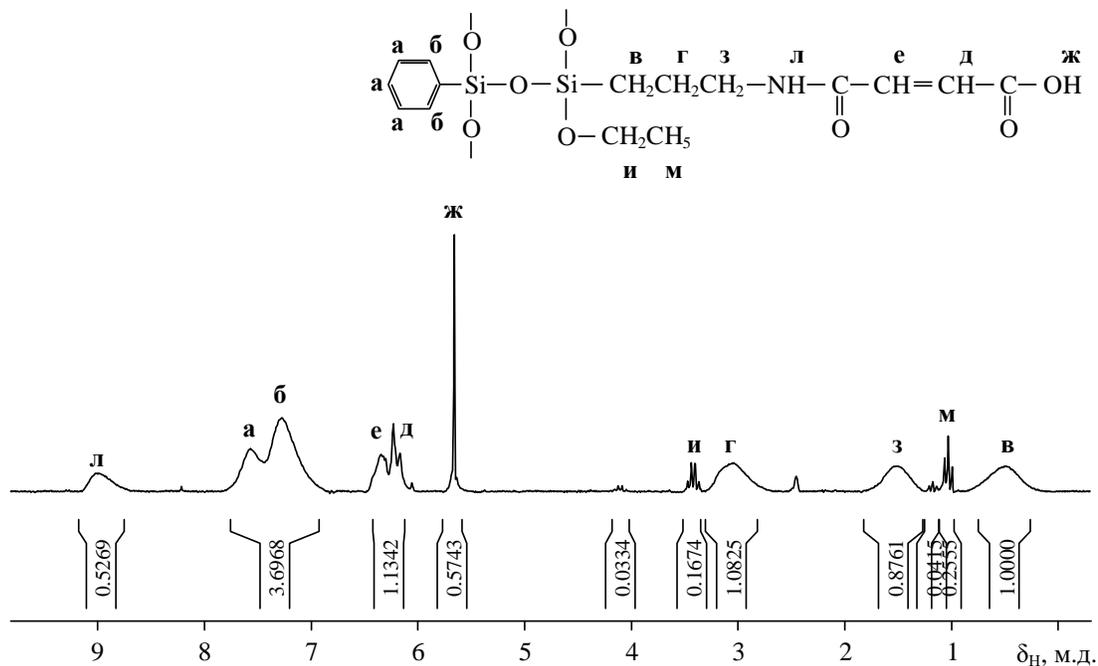


Рисунок 48 – ЯМР ^1H - спектр продукта гидролитической сополиконденсации АГМ-9-МА и ФТМС при мольном соотношении 1:1 в течение 7 суток (опыт 4 таблицы 14)

Совместная поликонденсация АГМ-9-МА с мономерами ФТМС, А-174 и (метакрилоксиметил)метилдиэтоксисиланом (К-2) в ацетоне при комнатной температуре в течение 7 суток протекает количественно. В ^1H ЯМР спектре продукта согидролиза АГМ-9-МА с ФТМС при мольном соотношении 1:1 наблюдаются целевые сигналы фенокси и мономалеимидных групп (рисунок 48). Реакции Михаэля при согидролизе А-174 или К-2 с АГМ-9-МА не происходит. В ^1H ЯМР спектре согидролиза А-174 и АГМ-9-МА при мольном соотношении 1:1 отсутствуют побочные сигналы продуктов реакции Михаэля (рисунок 49).

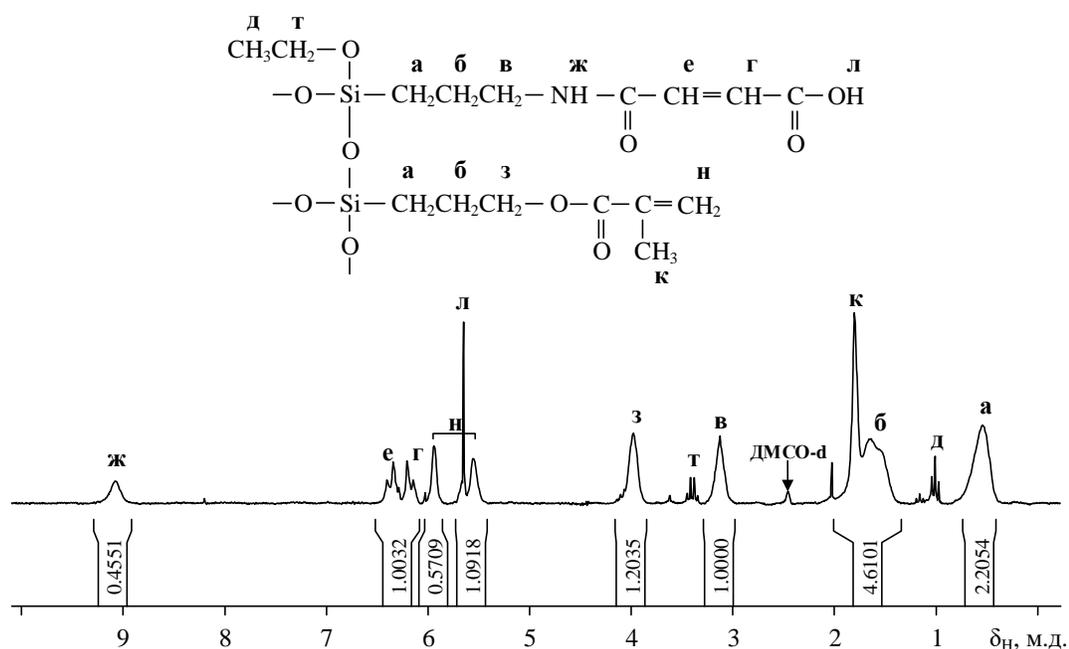


Рисунок 49 – ЯМР ^1H - спектр продукта гидролитической сополиконденсации АГМ-9-МА и А-174 при мольном соотношении 1:1 в течение 7 суток (опыт 6 таблицы 14)

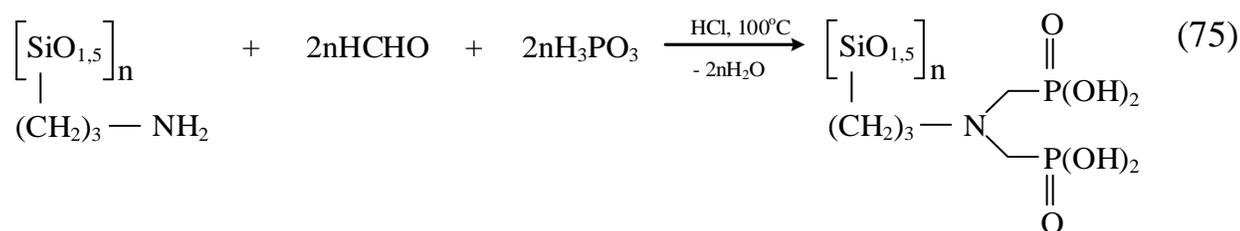
3.10 Получение фосфорсодержащих полисилоксанов

Синтез макромолекул и материалов, способных к молекулярному распознаванию различных субстратов, является одним из основных недавних исследовательские тенденции. Для реализации способности связывать и распознавать молекулы в структуру синтетического рецептора обычно вводят

полифункциональные фрагменты, содержащие как акцепторные, так и донорные группы. Таким образом, производные аминофосфоната представляют значительный интерес благодаря присутствию акцептора протонов (фосфорил и), доноров протонов (аминогруппы), из которых кислота является аналогом природных соединений, используемых в медицине. Было показано, что аминофосфонаты проявляют высокую противовирусную, антибактериальную, противогрибковую, противомикробную и противоопухолевую активность.

Аминофосфоновые кислоты обычно получают гидролизом сложных эфиров по реакции Кабачника-Филдса. Эта реакция может быть активирована микроволновым излучением; тем не менее во время гидролиза часто возникают вторичные реакции. Синтез Мёдритцера-Ирани (Moedritzer-Irani) является частным случаем реакции Кабачника-Филдса и позволяет получать аминофосфоновые кислоты без стадии гидролиза.

Силсесквиоксаны, содержащие аминофосфонатные фрагменты, были синтезированы реакцией аminosилсесквиоксана с фосфористой кислотой и формальдегидом в условиях кислотного катализа по реакции Мёдритцера-Ирани:



Полученный продукт представлял собой растворимый в воде порошок, нерастворимый в органических растворителях. В ^1H ЯМР-спектре продукта наблюдались сигналы, характерные для триметиленового фрагмента с δ_{H} , 0,68 (а), 1,80 (б), 3,50 (в) м.д. (рисунок 50). Сигнал в области 3,5 м.д. также соответствует протонам в N-CH₂-P-группе (д).

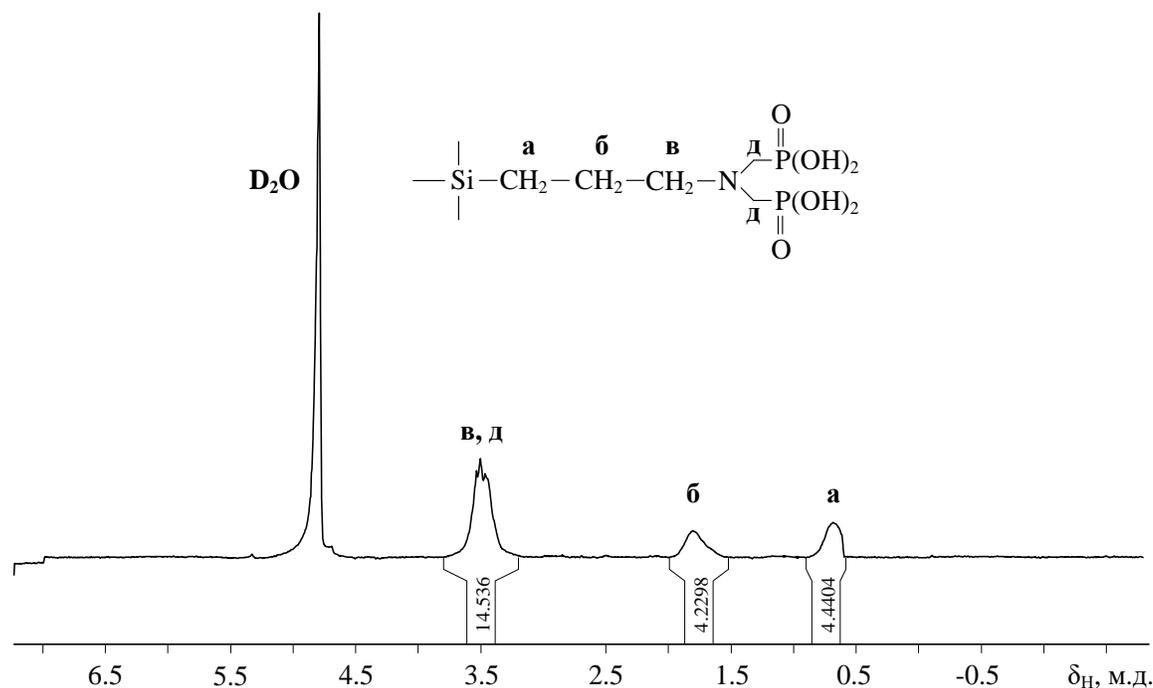


Рисунок 50 – ЯМР ^1H - спектр фосфорсодержащего олигосилсесквиоксана

В ЯМР ^{31}P -спектре присутствует синглетный сигнал в области 8,3 м.д., характеризующий атомы фосфора в $-\text{PO}(\text{OH})_2$ группах (рисунок 51).

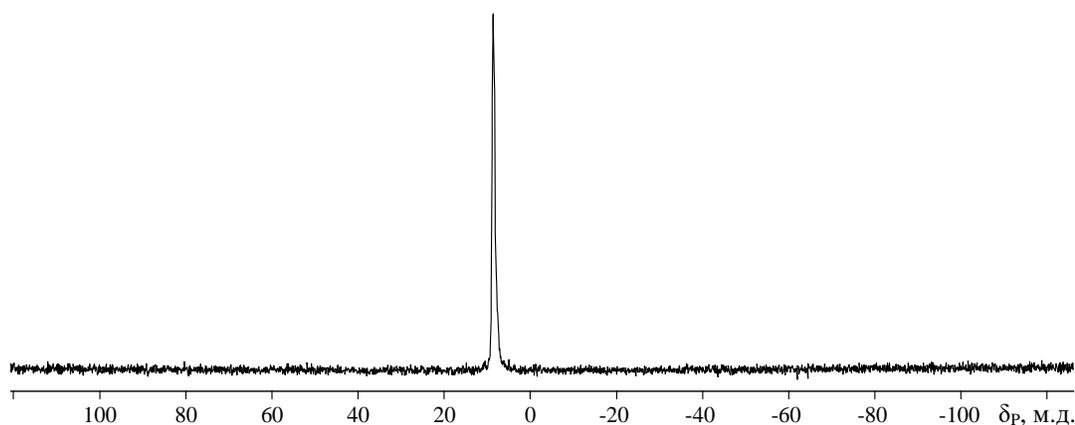


Рисунок 51 – ЯМР ^{31}P - спектр фосфорсодержащего олигосилсесквиоксана

Для дальнейшего исследования структуры фосфорсодержащего олигосилсесквиоксана был проанализирован его ИК-спектр (рисунок 52).

ИК-спектр продуктов имеет несколько характерных полос поглощения: полосы поглощения при $2925\div 2850\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным $\text{C}-\text{H}$

колебаниям $-\text{CH}_2-$ (аминопропильная группа); полоса 1467 см^{-1} соответствует деформационным $\text{C}-\text{H}$ колебаниям $-\text{CH}_2-$ (пропильная группа); полоса в 1131 см^{-1} относится к $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ растягивающая вибрация. Полосы поглощения групп связей $\text{P}=\text{O}$ и $\text{P}-\text{O}$ ($1010\div 1200\text{ см}^{-1}$) совпадают с полосами поглощения связи $\text{Si}-\text{O}$. Интенсивная полоса поглощения в области 3428 см^{-1} отвечает силанольным группам.

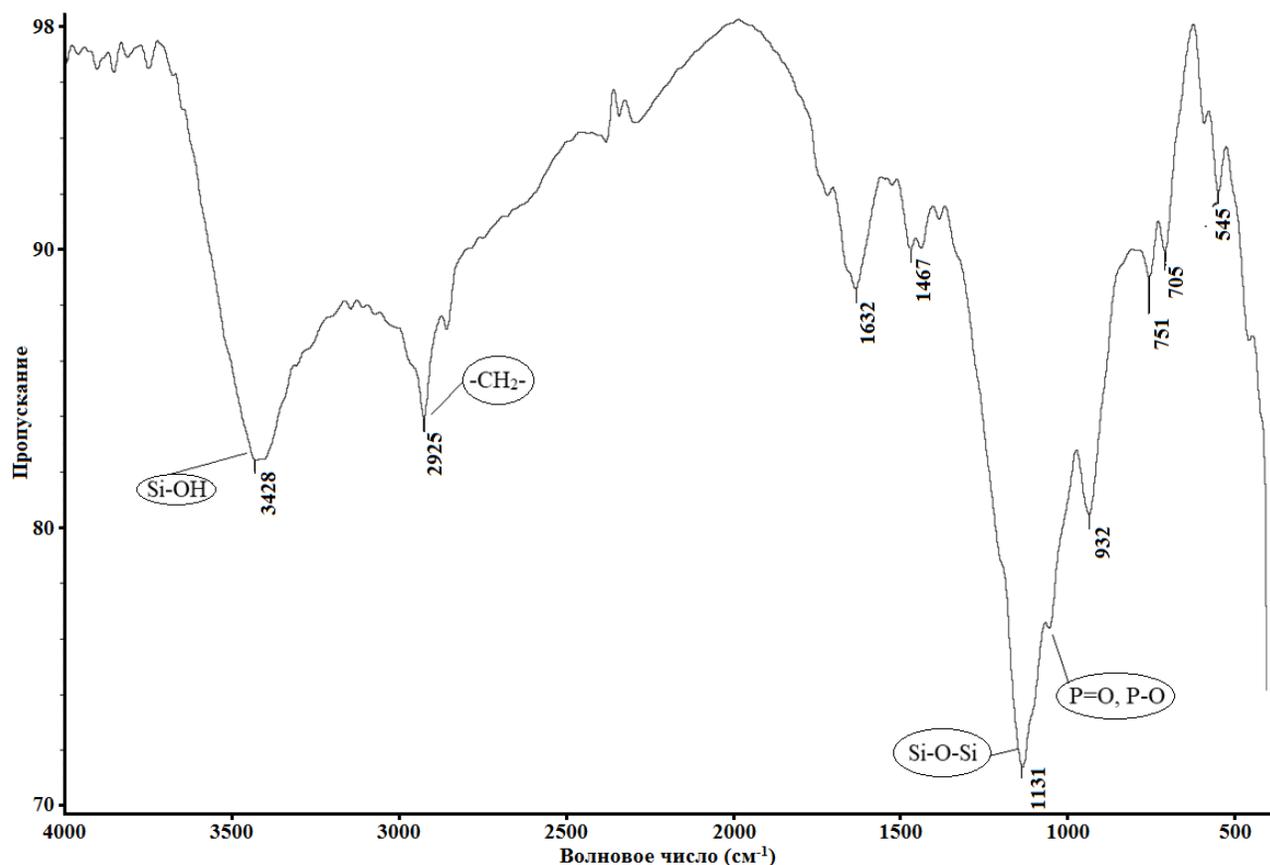


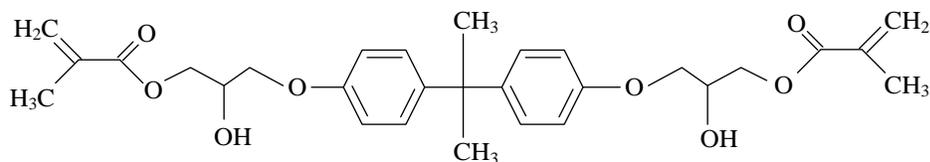
Рисунок 52 – ИК-спектр фосфорсодержащего олигосилсесквиоксана

3.11 Олигомерные силсесквиоксан-силоксановые модификаторы полимерных стоматологических композиций

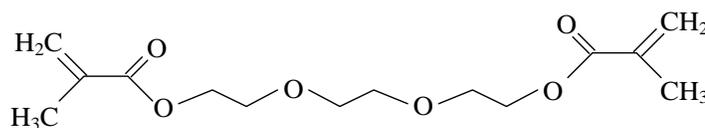
Последние годы характеризовались появлением новых материалов медицинского назначения с улучшенными свойствами, в частности стоматологических. Введение силсесквиоксановых структур в полимеры приводит

к значительному улучшению износостойкости [179], механических свойств [180], биосовместимости [181] и технологических свойств [182].

Наиболее часто используемой стоматологической пломбирочной композицией является смесь 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоксипропокси)-фенил]пропана (Бис-ГМА) с триэтиленгликольдиметакрилатом (ТГМ-3) в сочетании с добавками неорганических частиц.



Бис-ГМА



ТГМ-3

В качестве исходного метакрилатсодержащего силана наиболее часто используется 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174), образующий ковалентные связи между частицами неорганического наполнителя и органической полимерной матрицей в процессе отверждения. Использование метакрилатсодержащих силанов в качестве модификаторов наполненных полимерных стоматологических композитов позволяет значительно улучшить их физико-механические характеристики, такие как разрушающее напряжение при сжатии и изгибе, модуль упругости, микротвердость, а также понизить их водорастворимость, водопоглощение и др. [102].

В данной работе для модификации базовой стоматологической композиции на основе смеси бисметакрилатов были использованы образцы олигомеров, характеристики которых приведены в таблице 1. Влияние добавок модификаторов 2, 5 и 9 на механические свойства отвержденных ненаполненных композиций представлено на рисунке 53* (* Исследование проведено в АО «ОЭЗ «ВладМиВа» В.Ф. Посоховой и Б.В. Ключиным).

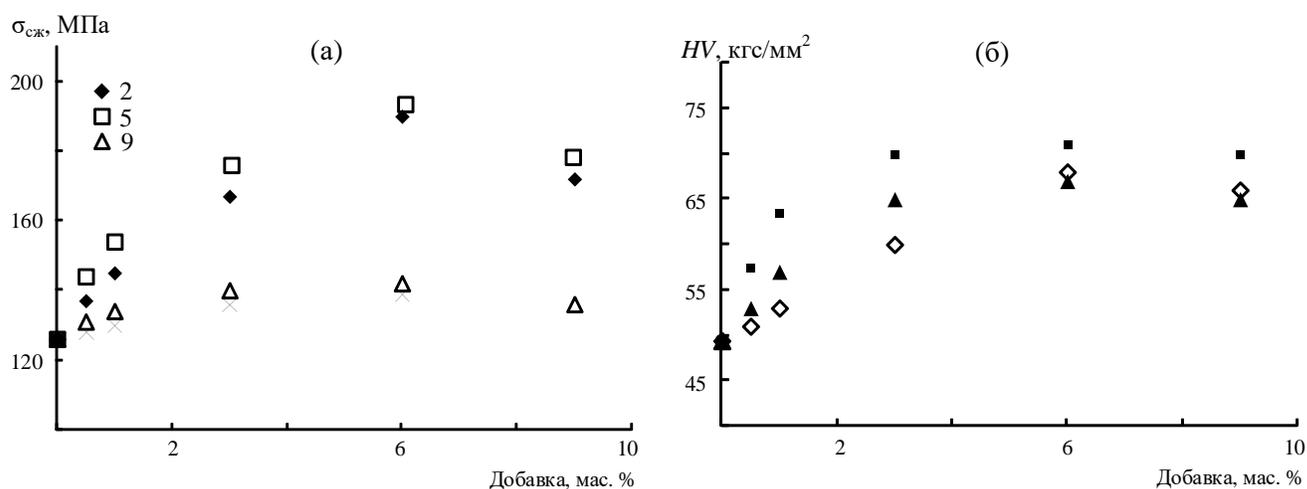


Рисунок 53 – Влияние добавок образцов, полученных ацидогидролитической соконденсацией А-174 с ДМДЭС (2), МФДМС (5) и ДМДМС (9), на разрушающее напряжение при сжатии (а) и микротвердость (б) отвержденных ненаполненных композитов. Номера точек соответствуют номерам образцов в таблице 1

Таблица 15 – Физико-механические характеристики отвержденных наполненных композиций (наполнитель – 70 мас. % мелкодисперсного порошка кремний-бариевого стекла), содержащих 6% СМССО от массы смеси бис-ГМА и ТГМ-3 (70 : 30 мас. %)

Образец, №*	Разрушающее напряжение, МПа		Микротвердость, кгс/мм ²	Водопоглощение, мкг/мм ³	Водорастворимость, мкг/мм ³	Линейная усадка, %	КЛТР** × 10 ⁻⁶ , К ⁻¹
	при сжатии	при изгибе					
Нет	315,9 ± 15,6	112,5 ± 2,8	96,2 ± 0,9	24,4 ± 0,5	1,3 ± 0,03	4,2 ± 0,1	42,3 ± 0,1
2	389,3 ± 14,1	184,5 ± 1,9	106,2 ± 0,9	4,5 ± 0,7	0,10 ± 0,02	1,6 ± 0,1	21,5 ± 0,1
5	401,0 ± 15,5	197,4 ± 2,1	115,2 ± 1,3	2,3 ± 0,5	0,08 ± 0,03	1,5 ± 0,1	17,0 ± 0,1
9	375 ± 13,7	142 ± 2,5	104,8 ± 1,1	6,4 ± 0,7	0,17 ± 0,03	1,8 ± 0,1	19,4 ± 0,1
Требования ГОСТ 31574-2012	-	≥ 50,0	-	≤ 50,0	≤ 5,0	-	-

* Номера образцов соответствуют номерам в таблице 1

** КЛТР – коэффициент линейного термического расширения

Так, введение олигомеров 2 и 5 с эквимольным соотношением силсесквиоксановых и силоксановых звеньев увеличивает не только значения разрушающего напряжения композиций при сжатии, но и их микротвердость.

Оптимальным количеством модифицирующих добавок для улучшения прочности композиций на сжатие в случае олигомеров 2, 5 и 9 следует считать 6% от массы метакрилатного связующего, которому соответствует 50%-ный рост механических характеристик.

Введение 6% указанных модификаторов от массы метакрилатного связующего стоматологической композиции также позволяет понизить полимеризационную усадку в 2,2–2,8 раза и значительно повысить гидрофобность (таблица 15). Наилучшие показатели имеет композиция, содержащая в качестве модификатора олигомер 5: ее водопоглощение в сравнении с базовой уменьшено в 10 раз, а водорастворимость – в 16. Тогда как МСССО на основе только А-174 уменьшают указанные показатели всего в 2–3 раза [98].

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и с использованием ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии охарактеризованы новые олигомерные силсесквиоксаны, содержащие метакриловые, аминопропильные и мономалеамидные функциональные группы, а также диорганосилоксановые фрагменты. Установлена высокая эффективность использования указанных олигомеров для модификации полимерных композиционных материалов стоматологического назначения.
2. Показано, что при ацидогидролитической поликонденсации 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) с дифункциональными диорганодиалкоксисиланами наряду с образованием олигомеров, молекулы которых состоят из полициклических и линейных силоксановых участков, происходит формирование фрагментов с включенными в структуру полициклов диорганосилоксановых звеньев.
3. Растворимые в органических растворителях и стабильные при хранении аминопропилсодержащие олигосилсесквиоксаны синтезированы гидролитической сополиконденсацией 3-аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9) с фенилтриметоксисиланом и/или 3-метакрилоксипропилтриметоксисиланом (А-174).
4. На основании сравнительного анализа ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектров продуктов согидролиза А-174 и АГМ-9 установлено одновременное протекание побочных реакций присоединения аминогрупп к двойной связи метакриловых радикалов (реакция Михаэля), гидролиза и переэтерификации сложноэфирных групп в исходных соединениях и в промежуточных продуктах, приводящих к образованию в них гидроксильных, карбоксильных, а также цвиттер-ионных связей.
5. Смешанные олигосилсесквиоксаны с карбоксильными и метакриловыми группами получены гидролитической сополиконденсацией А-174 и

маномалеамидного производного АГМ-9 в среде ацетона при комнатной температуре в течение 7 суток.

6. Показано, что введение 6 мас. % метакрилатсодержащих силсесквиоксан-силоксанов в наполненную базовую стоматологическую метакриловую композицию более чем в 1.25–1.75 раза повышает механические характеристики пломбировочного материала на ее основе, при одновременном существенном уменьшении полимеризационной усадки, водопоглощения и водорастворимости.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- АГМ-9 – 3-аминопропилтриэтоксисилан
- А-174 – 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан
- АГМ-9-МА – N-(пропилтриметоксисилан)малеаминовая кислота
- АПТМС – 3-аминопропилтриметоксисилан
- АГПК – ацидогидролитическая поликонденсация
- бис-ГМА – 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоилоксипропил)фенил]пропан
- ГПК – гидролитическая поликонденсация
- ГПХ – гель-проникающая хроматография
- ДМДЭС – диметилдиэтоксисилан
- ДМДМС – диметилдиметоксисилан
- ИК – инфракрасная
- К-2 – (метакрилоксиметил)диэтоксиметилсилан
- МФДМС – метилфенилдиметоксисилан
- МНК – мезопористые наночастицы диоксида кремния
- ММА – метилметакрилат
- MALDI-TOF – матричная лазерная десорбционная ионизационная времяпролетная масс-спектрометрия
- ОССО – олигосилсесквиоксаны
- ОАПССО – октааминопропилсилсесквиоксан
- ОФПА – октафторпентоксиакрилат
- ОДА – 4,4'-оксидианилин
- ПОССО – полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны
- ПФССО – полифенилсилсесквиоксаны
- ПАПССО – полиаминопропилсилсесквиоксаны
- ПАПФССО поли(аминопропил)фенилсилсесквиоксаны
- ПМДА – пиромеллитовый диангидрид
- ПААм – полиакриламид

ТФЭА – трифторэтоксиакрилат

ТГМ-3 – триэтиленгликольдиметакрилат

ТГФ – тетрагидрофуран

ФТМС – фенилтриметоксисилан

ФОССО – октафенилсодержащий олигосилсесквиоксан

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanchez, C. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites / C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall // *J. Mater. Chem.* - 2005. - V. 15. - P. 3559–3592.
2. Gomez-Romero, P. Functional hybrid materials / P. Gomez-Romero, C. Sanchez // Wiley-VCH, Weinheim. - 2004.
3. Harrison, P.G. Silicate cages: precursors to new materials / P.G. Harrison // *Journal of Organometallic Chemistry.* - 1997. - V. 542 (2). - P. 141–183.
4. Constable, G.S. Morphological and Mechanical Evaluation of Hybrid Organic–Inorganic Thermoset Copolymers of Dicyclopentadiene and Mono- or Tris(norbornenyl)-Substituted Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes / G.S. Constable, A.J. Lesser, E.B. Coughlin // *Macromolecules.* - 2004. - V. 37 (4). - P. 1276–1282.
5. Xu, H. Preparations, Thermal Properties, and Tg Increase Mechanism of Inorganic/Organic Hybrid Polymers Based on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes / H. Xu, S.W. Kuo, J.S. Lee, F.C. Chang // *Macromolecules.* - 2002. - V. 35 (23). - P. 8788–8793.
6. Leu, C.M. Polyimide-Side-Chain Tethered Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites for Low-Dielectric Film Applications / C.M. Leu, Y.T. Chang, K.H. Wei // *Chemistry of Materials.* - 2003. - V. 15 (19). - P. 3721–3727.
7. Fu, B.X. Styrene–Butadiene–Styrene Triblock Copolymers Modified with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes / B.X. Fu, A. Lee, T.S. Haddad // *Macromolecules.* - 2004. - V. 37 (14). - P. 5211–5218.
8. Sanches, C. Designed Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks / C. Sanches, G.J. Soller-Ilia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, V. Cabuil // *Chemistry of Materials.* - 2001. - V. 13 (10). - P. 3061–3083.
9. Feher, F.J. Syntheses of highly-functionalized polyhedral oligosilsesquioxanes / F.J. Feher, T.A. Budzichowski // *Journal of Organometallic Chemistry.* - 1989. - V. 379 (1–2). - P. 33–40.

10. Jeon, H.G. Shape memory and nanostructure in poly(norbornyl-POSS) copolymers / H.G. Jeon, P.T. Mather, T.S Haddad // *Polymer International*. - 2000. - V. 49 (5). - P. 453–457.
11. Gilman, J.W. Low earth orbit resistant siloxane copolymers / J.W. Gilman, D.S. Schlitzere, J.D. Lichtenhan // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1996. - V. 60 (4). - P. 591–596.
12. Voronkov, M.G. Polyhedral oligosilsesquioxanes and their homo derivatives / M.G. Voronkov, V.I. Lavrent'yev // *Topics in Current Chemistry*. - 1982. - V. 102. - P. 199–236.
13. Lichtenhan, J.D. Nanostructured chemicals: A new era in chemical technology / J.D. Lichtenhan, J.J. Schwab, W.A. Reinerth // *Chemical Innovation*. - 2001. - V. 31(1). - P. 3–5.
14. Lichtenhan, J.D. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes - Building-Blocks for Silsesquioxane-Based Polymers and Hybrid Materials / J.D. Lichtenhan // *Comments on Inorganic Chemistry*. - 1995. - V. 17(2). - P. 115–130.
15. Wu, J. POSS Polymers: Physical Properties and Biomaterials Applications / J. Wu, P.T. Mather // *Journal Polymer Reviews*. - 2009. - V 49 (1). - P. 25–63.
16. Hurd, C.B. Studies on siloxanes. I. The specific volume and viscosity in relation to temperature and constitution / C.B. Hurd // *J. Am. Chem. Soc.* - 1946. - V. 68. - P. 364–370.
17. Kawakami, Y. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes with Controlled Structure: Formation and Application in New Si-Based Polymer Systems / Y. Kawakami, Y. Kakihana, A. Miyazato, S. Tateyama, M.A. Hoque // *Advances in Polymer Science*. - 2010. - V. 235. - P. 185–228.
18. Sprung, M.M. The partial hydrolysis of methyltriethoxysilane / M.M. Sprung, F.O. Guenther // *J. Am. Chem. Soc.* - 1955. - V. 77. - P. 3990–3396.
19. Sprung, M.M. The partial hydrolysis of ethyltriethoxysilane / M.M. Sprung, F.O. Guenther // *J. Am. Chem. Soc.* - 1955. - V. 77. - P. 3996–4002.

20. Feher, F.J. Silsesquioxanes and spherosilicates as precursors to hybrid inorganic/organic materials / F.J. Feher, [et al.] // *Polym. Mater. Sci. Eng.* - 2000. - V. 82. - P. 301–302.
21. Cordes, D.B. Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes / D.B. Cordes, P.D. Lickiss, F. Rataboul // *Chem. Rev.* - 2010. - V. 110 (4). - P. 2081–2173.
22. Frye, C.L. Oligomeric silsesquioxanes, $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ / C.L. Frye, W.T. Collins // *J. Am. Chem. Soc.* - 1970. - V. 92 (19). - P. 5586–5588.
23. Brown, Jr.J.F. The Polycondensation of Phenylsilanetriol / Jr.J.F. Brown // *J. Am. Chem. Soc.* - 1965. - V. 87 (19). - P. 4317–4324.
24. Hartmann, T.C. Applications of polyhedral oligomeric silsesquioxanes / T.C. Hartmann // New York: Springer Netherlands. - 2011. - P. 420.
25. Laine, R.M. Polyhedral phenylsilsesquioxanes / R.M. Laine, M.F. Roll // *Macromolecules.* - 2011. - V. 44. - P. 1073–1109.
26. Li, G. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: a review / G. Li, L. Wang, H. Ni, Jr C.U. Pittman // *J. Inorg. Organomet. Polym.* - 2001. - V. 11. - P. 123–154.
27. Kannan, R.Y. Polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites: the next generation material for biomedical applications / R.Y. Kannan, H. J. Salacinski, P.E. Butler, A.M. Seifalian // *Acc. Chem. Res.* - 2005. - V. 38. - P. 879–884.
28. Phillips, S.H. Developments in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers / S.H. Phillips, T.S. Haddad, S.J. Tomczak // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* - 2004. - V. 8. - P. 21–29.
29. Fina, A. POSS-based hybrids by melt/reactive blending / A. Fina, O. Monticelli, G. Camino // *J. Mater. Chem.* - 2010. - V. 20. - P. 9297–9305.
30. Haddad, T.S. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-styrene macromers / T.S. Haddad, B.D. Viers, S.H. Phillips // *J. Inorg. Organomet. Polym.* - 2001. - V.11. - P. 155–164.

31. Haddad, T.S. Hybrid organic-inorganic thermoplastics: styryl-based polyhedral oligomeric silsesquioxane polymers / T.S. Haddad, J.D. Lichtenhan // *Macromolecules*. - 1996. - V. 29. - P. 7302–7304.
32. Carniato, F. A versatile route to bifunctionalized silsesquioxane (POSS): synthesis and characterisation of Ti-containing aminopropylisobutyl-POSS / F. Carniato, E. Boccaleri, L. Marchese // *Dalton Trans.* - 2008. - P. 36–39.
33. Wheeler, P.A. Incorporation of metallic POSS, POSS copolymers, and new functionalized POSS compounds into commercial dental resins / P.A. Wheeler, B.X. Fu, J.D. Lichtenhan, J. Weitao, L.J. Mathias // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2006. - V. 102. - P. 2856–2862.
34. Lickiss, P.D. Fully condensed polyhedral oligosilsesquioxanes (POSS): from synthesis to application / P.D. Lickiss, F. Rataboul // *Adv. Organomet. Chem.* - 2008. - V. 57. - P. 1–116.
35. Gnanasekaran, D. Developments of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), POSS nanocomposites and their applications: a review / D. Gnanasekaran, K. Madhavan, B. Reddy // *J. Sci. Ind. Res.* - 2009. - V. 68. - P. 437–464.
36. Fan, H. Flame-retardant polyimide cross-linked with polyhedral oligomeric octa(aminophenyl)silsesquioxane / H. Fan, R. Yang // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2013. - V. 52. - P. 2493–2500.
37. Li, Z. Synthesis, characterization, and properties of a polyhedral oligomeric octadiphenylsulfonylsilsesquioxane / Z. Li, R. Yang // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2014. - V. 131. - P. 1366–1373.
38. Li, Z. Synthesis, characterization, and properties of a novel polyhedral oligomeric octamethyldiphenylsulfonylsilsesquioxane / Z. Li, D. Li, R. Yang // *J. Mater. Sci.* - 2015. - V. 50. - P. 697–703.
39. Winkhofer, N. [t BuSiO(ReO₄)]₄, a Model Compound for Metal Oxides on Silicate Surfaces—Synthesis from the Stable Triol t BuSi(OH)₃ and Re₂O₇ / N. Winkhofer,

- H.W. Roesky, M. Noltemeyer, W.T. Robinson // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1992. - V. 31. - P. 599–601.
40. Takiguchi, T. Preparation of Some Organosilanediols and Phenylsilanetriol by Direct Hydrolysis Using Aniline as Hydrogen Chloride Acceptor / T. Takiguchi // *J. Am. Chem. Soc.* - 1959. - V. 81 (10). - P. 2359–2361.
41. Ishida, H. Molecular organization of the coupling agent interphase of fiber-glass reinforced plastics / H. Ishida, J.L. Koenig // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* - 1979. - V. 17 (10). - P. 1807–1813.
42. Al-Juaid, S.S. Hydrogen-bonding in organosilanetriols. The crystal structures of tris (trimethylsilyl) silyl-and tris (trimethylsilyl)-methyl-silanetriols / S.S. Al-Juaid, N.H. Buttrus, R.I. Damja, Y. Derouiche, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, P.D. Lickiss // *J. Organomet. Chem.* - 1989. - V. 371 (3). - P. 287–295.
43. Brown, J.F. The Polycondensation of Cyclohexylsilanetriol / J.F. Brown, L.H. Vogt // *J. Am. Chem. Soc.* - 1965. - V. 87 (19). - P. 4313–4317.
44. Kudo, T. Theoretical Studies of the Mechanism for the Synthesis of Silsesquioxanes. 1. Hydrolysis and Initial Condensation / T. Kudo, M.S. Gordon // *J. Am. Chem. Soc.* - 1998. - V. 120 (44). - P. 11432–11438.
45. Kudo, T. Theoretical Studies of the Mechanism for the Synthesis of Silsesquioxanes. 2. Cyclosiloxanes (D₃ and D₄) / T. Kudo, M.S. Gordon // *J. Phys. Chem. A.* - 2000. - V. 104 (17). - P. 4058–4063.
46. Kudo, T. Exploring the Mechanism for the Synthesis of Silsesquioxanes. 3. The Effect of Substituents and Water / T. Kudo, M.S. Gordon // *J. Phys. Chem. A.* - 2002. - V. 106 (46). - P. 11347–11353.
47. Feher, F.J. Silsesquioxanes as models for silica surfaces / F.J. Feher, D.A. Newman, J.F. Walzer // *J. Am. Chem. Soc.* - 1989. - V. 111 (5). - P. 1741–1748.
48. Feher, F.J. Facile syntheses of new incompletely condensed polyhedral oligosilsesquioxanes: [(c-C₅H₉)₇Si₇O₉(OH)₃], [(c-C₇H₁₃)₇Si₇O₉(OH)₃], and [(c-

- $C_7H_{13})_6Si_6O_7(OH)_4]$ / F.J. Feher, T.A. Budzichowski, R.L. Blanski, K.J. Weller, J.W. Ziller // *Organometallics*. - 1991. - V. 10 (7). - P. 2526–2528.
49. Vogt, L.H. Crystalline Methylsilsesquioxanes / L.H. Vogt, J. F. Brown // *Inorg. Chem.* - 1963. - V. 2 (1). - P. 189–192.
50. Pescarmona, P.P. A New, Efficient Route to Titanium–Silsesquioxane Epoxidation Catalysts Developed by Using High-Speed Experimentation Techniques / P.P. Pescarmona, J.C. Van Der Waal, I.E. Maxwell, T. Maschmeyer // *Angew. Chem., Int. Ed.* - 2001. - V. 40 (4). - P. 740–743.
51. Brown, Jr.J.F. Preparation and Characterization of the Lower Equilibrated Phenylsilsesquioxanes / Jr.J.F. Brown, Jr.L.H. Vogt, P.I. Prescott // *J. Am. Chem. Soc.* - 1964. - V. 86 (6). - P. 1120–1125.
52. Bassindale, A.R. A higher yielding route for T_8 silsesquioxane cages and X-ray crystal structures of some novel spherosilicates / A.R. Bassindale, Z. Liu, I.A. MacKinnon, P.G. Taylor, Y. Yang, M.E. Light, P.N. Horton, M.B. Hursthouse // *Dalton Transactions*. - 2003. - I. 14. - P. 2945–2949.
53. Agaskar, P.A. New synthetic route to the hydridospherosiloxanes $O_h-H_8Si_8O_{12}$ and $D_{5h}-H_{10}Si_{10}O_{15}$ / P.A. Agaskar // *Inorg. Chem.* - 1991. - V. 30 (13). - P. 2707–2708.
54. Bassindale, A.R. Siloxane and hydrocarbon octopus molecules with silsesquioxane cores / A.R. Bassindale, T.E. Gentle // *J. Mater. Chem.* - 1993. - V. 3(12). - P. 1319–1325.
55. Crivello, J.V. Synthesis and photoinitiated cationic polymerization of monomers with the silsesquioxane core / J.V. Crivello, R. Malik // *J. Polym. Sci. Part. A. Polym. Chem.* - 1997. - V. 35 (3). - P. 407–425.
56. Agaskar, P.A. The higher hydridospherosiloxanes: synthesis and structures of $H_nSi_nO_{1.5n}$ ($n = 12, 14, 16, 18$) / P.A. Agaskar, W.G. Klemperer // *Inorg. Chim. Acta.* - 1995. - V. 229 (1-2). - P. 355–364.
57. Martynova, T.N. Synthesis and investigation of octaallylsilsesquioxane, a new radiation sensitive substance / T.N. Martynova, V.P. Korchkov, P.P. Semyannikov // *J. Organomet. Chem.* - 1983. - V. 258 (3). - P. 277–282.

58. Olsson, K. Improved Preparation of Octakis(alkylsilsesquioxanes) / K. Olsson // *Ark. Kemi.* - 1958. - V. 13. - P. 367–378.
59. Иванов, П.В. Особенности поликонденсации органосиланолов / П.В. Иванов // *Вестник МИТХТ.* - 2011. - Т. 6. - № 3. - С. 3–22.
60. Tacke, R. Synthesen, Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und ^{29}Si -Festkörper-NMR-Untersuchungen eines zwitterionischen λ^5 -Spirosilicats und eines käfigartigen Octa(silasesquioxans) / R. Tacke, A. Lopez-Mras, W.S. Sheldrick, A. Sebald // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1993. - V. 619 (2). - P. 347–358.
61. Feher, F.J. Facile Framework Cleavage Reactions of a Completely Condensed Silsesquioxane Framework / F.J. Feher, D. Soulivong, G. T. Lewis // *J. Am. Chem. Soc.* - 1997. - V. 119. - P. 11323–11324.
62. Feher, F.J. Controlled cleavage of $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ frameworks: a revolutionary new method for manufacturing precursors to hybrid inorganic–organic materials / F.J. Feher, D. Soulivong, A.G. Eklund // *Chem. Commun.* - 1998. - I. 3. - P. 399–400.
63. Feher, F.J. Practical methods for synthesizing four incompletely condensed silsesquioxanes from a single $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ framework / F.J. Feher, D. Soulivong, F. Nguyen // *Chem. Commun.* - 1998. - I. 12. - P. 1279–1280.
64. Feher, F.J. A new route to incompletely condensed silsesquioxanes: acid-mediated cleavage and rearrangement of $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_6\text{Si}_6\text{O}_9$ to $\text{C}_2\text{-}[(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_6\text{Si}_6\text{O}_8\text{X}_2]$ / F.J. Feher, F. Nguyen, D. Soulivong // *J. W. Ziller. Chem. Commun.* - 1999. - I. 17. - P. 1705–1706.
65. Feher, F.J. Base-catalyzed cleavage and homologation of polyhedral oligosilsesquioxanes / F.J. Feher, R. Terroba, J.W. Ziller // *Chem. Commun.* - 1999. - I. 21. - P. 2153–2154.
66. Feher, F.J. A new route to incompletely-condensed silsesquioxanes: base-mediated cleavage of polyhedral oligosilsesquioxanes / F.J. Feher, R. Terroba, J.W. Ziller // *Chem. Commun.* - 1999. - I. 22. - P. 2309–2310.

67. Herren, D. New Synthetic Route to Polyhedral Organylsilsesquioxanes / D. Herren, H. Bürge, G. Calzaferri // *Helv. Chim. Acta.* - 1991. - V. 74. - P. 24–26.
68. Marcolli, C. Monosubstituted octasilasesquioxanes / C. Marcolli, G. Calzaferri // *Appl. Organomet. Chem.* - 1999. - V. 13 (4). - P. 213–226.
69. Feher, F.J. New polyhedral oligosilsesquioxanes via the catalytic hydrogenation of aryl-containing silsesquioxanes / F.J. Feher, T.A. Budzichowski // *J. Organomet. Chem.* - 1989. - V. 373 (2). - P. 153–163.
70. Olsson, K. On Octa-(arylsilsesquioxanes), II. Octa- and dodeca-(2-thienylsilsesquioxane), and their derivatives / K. Olsson, C. Axen // *Ark. Kemi.* - 1964. - V. 22. - P. 237–244.
71. Olsson, K. On octa-(arylsilsesquioxanes), (ArSi)₈O₁₂. 1. The phenyl, 4-tolyl, and 1-naphthyl compounds / K. Olsson, C. Gronwall // *Ark. Kemi.* - 1961. - V. 17. - P. 529–540.
72. Feher, F.J. Amine and ester-substituted silsesquioxanes: synthesis, characterization and use as a core for starburst dendrimers / F.J. Feher, K.D. Wyndham // *Chem. Commun.* - 1998. -I. 3. - P. 323–324.
73. Kim, K. Polymer hybrids of functionalized silsesquioxanes and organic polymers utilizing the sol–gel reaction of tetramethoxysilane / K. Kim, K. Adachi, Y. Chujo // *Polymer.* - 2002. - V. 43. - P. 1171–1175.
74. Zhang, Z. Synthesis and Characterization of Cage Octa(aminopropylsilsesquioxane) / Z. Zhang, G. Liang, T. Lu // *Journal of Applied Polymer Science.* - 2007. - V. 103. - P. 2608–2614.
75. Weidner R., Zeller N., Deudzer B., Frey V., US Pat., 5,047,492, 1991.
76. Gravel, M.-C. Synthesis and characterization of a new amino-functionalized silsesquioxane/ M.-C. Gravel, R.M. Laine // *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*. - 1997. - V. 38. - P. 155–156.
77. Oliveira-Pastor, P.M.-T. Nanostructured Inorganically Pillared Layered Metal(IV) Phosphates / P.M.-T. Oliveira-Pastor, E. Rodrogez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, T. Cassagneau, D.J. Jones, J. Roziere // *Chem. Mater.* - 1996. - V. 8. -P. 1758–1769.

78. Tomalia, D.A. A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules / D.A. Tomalia, H. Baker, J.R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith // *Polymer Journal*. – 1985. - V. 17. - P. 117–132.
79. Kaneko, Y. Preparation of cage-like octa(3-aminopropyl)silsesquioxane trifluoromethanesulfonate in higher yield with a shorter reaction time / Y. Kaneko, M. Shoiriki, T. Mizumo // *J. Mater. Chem.* - 2012. - V. 22. -P. 14475–14478.
80. Janeta, M. Novel organic–inorganic hybrids based on T₈ and T₁₀ silsesquioxanes: synthesis, cage-rearrangement and properties / M. Janeta, L. John, J. John, J. Ejfler, S. Szafert // *RSC Adv.* - 2015. - V. 5. -P. 72340–72351.
81. Tokunaga, T. Facile Preparation of a Soluble Polymer Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Units in its Main Chain / T. Tokunaga, S. Koge, T. Mizumo, J. Ohshita, Y. Kaneko // *Polym. Chem.* - 2015. - V. 6. - P. 3039–3045.
82. Mori, H. Design and Synthesis of Functional Silsesquioxane-Based Hybrids by Hydrolytic Condensation of Bulky Triethoxysilanes / H. Mori // *International Journal of Polymer Science*. - 2012. - V. 22. - P. 1–17.
83. Mori, H. Synthesis and characterization of water-soluble silsesquioxane-based nanoparticles by hydrolytic condensation of triethoxysilane derived from 2-hydroxyethyl acrylate / H. Mori, Y. Miyamura, T. Endo // *Langmuir*. - 2007. -V. 23. - P. 9014–9023.
84. Konuray, A.O. Sequential curing of amine-acrylate-methacrylate mixtures based on selective aza-Michael addition followed by radical photopolymerization / A.O. Konuray, X. Fernández-Francos, À. Serra, X. Ramis // *European Polymer Journal*. - 2016. - V. 84. - P. 256–267.
85. Genest, A. The aza-Michael reaction as an alternative strategy to generate advanced silicon-based (macro)molecules and materials / A. Genest, D. Portinha, E. Fleury, F. Ganachaud // *Progress in Polymer Science*. - 2017. - V. 72. - P. 61–110.
86. Li, X. A self-healing polysiloxane elastomer based on siloxane equilibration synthesized through amino-ene Michael addition reaction / X. Li, R. Yu, T. Zhao, Y.

- Zhang, X. Yang, X. Zhao, W. Huang // *European Polymer Journal*. -2018. - V. 108. - P. 399–405.
87. McCusker, C. Cationic polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) units as carriers for drug delivery processes / C. McCusker, J.B. Carroll, V.M. Rotelo // *Chemical Communications*. - 2005. - I. 8. - P. 996–998.
88. Cui, L. Conformation transformation determined by different self-assembled phases in a DNA complex with cationic polyhedral oligomeric silsesquioxane lipid / L. Cui, D. Chen, L. Zhu // *ACS Nano*. - 2008. - V. 2. - P. 921–927.
89. Zou, Q.C. Detection of DNA using cationic polyhedral oligomeric silsesquioxane nanoparticles as the probe by resonance light scattering technique / Q.C. Zou, Q.J. Yan, G.W. Song, S.L. Zhang, L.M. Wu // *Biosensors and Bioelectronics*. - 2007. - V. 22. - P. 1461–1465.
90. Pu, K.Y. Cationic oligofluorene-substituted polyhedral oligomeric silsesquioxane as light-harvesting unimolecular nanoparticle for fluorescence amplification in cellular imaging / K.Y. Pu, K. Li, B. Liu // *Advanced Materials*. - 2010. - V. 22. - P. 643–646.
91. Mori, H. Synthesis and characterization of cationic silsesquioxane hybrids by hydrolytic condensation of triethoxysilane derived from 2-(dimethylamino) ethyl acrylate / H. Mori, M. Yamada // *Colloid Polym. Sci.* - 2012. - V. 290. - P. 1879–1891.
92. Mori, H. Synthesis and characterization of low-refractive-index fluorinated silsesquioxane-based hybrids / H. Mori, C. Sada, T. Konno, K. Yonetake // *Polymer*. - 2011. - V. 52. - P. 5452–5463.
93. Zhao, Y. Preparation of Chloride Salt of Octa (Aminopropylsilsesquioxane) Filled Low- κ Epoxy Composites with Improved Thermal Stability and Low Water Absorption / Y. Zhao, G. Song, G. Chen, Z. Zhou, Q. Li // *Polymer-Plastics Technology and Materials*. - 2021. - V. 60. - P. 37–46.
94. Liu, B. The preparation and properties of polyimide films modified by octa(aminopropylsilsesquioxane) / B. Liu, B. Zhang, X. Wang, X. Chen, G. Gu // *Journal of Saudi Chemical Society*. - 2019. - V. 23. - P. 856–863.

95. Lu, X. Synthesis of poly(aminopropyl/methyl)silsesquioxane particles as effective Cu(II) and Pb(II) adsorbents / X. Lu, Q. Yin, Z. Xin, Y. Li, T. Han // *Journal of Hazardous Materials*. - 2011. - V. 196. - P. 234–241.
96. Liu, S. Preparation and characterization of copolymerized aminopropyl/phenylsilsesquioxane microparticles / S. Liu, X. Lang, H. Ye, S. Zhang, J. Zhao // *European Polymer Journal*. - 2005. - V. 41. - P. 996–1001.
97. Lui, S. Synthesis and Characterization of Soluble and Meltable Poly(aminopropyl-/phenylsilsesquioxane) / S. Lui, Y. Fu, Z. Jiang, J. Zhao, C. Zhang // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci.* - 2009. - V. 24. - P. 945–951.
98. Bredov, N.S. Synthesis of oligoorganosilsesquioxanes via acidohydrolytic polycondensation / N.S. Bredov, E.Y. Shporta, Y. Liu, et al. // *Polymer Science Series B*. -2013. - V. 55. - P. 472–477.
99. Bredov, N.S. Oligomeric Silsesquioxane–Siloxane Modifiers for Polymer Dental Compounds / N.S. Bredov, A.A. Bykovskaya, N. Van Tuan, et al. // *Science Series B*. -2020. - V. 62. - P. 182–189.
100. Zaikin, V.G. Preliminary Silylation for Structure Determination of Oligomeric Silsesquioxanes by Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation Mass Spectrometry / V.G. Zaikin, R.S. Borisov, N.Y. Polovkov, S.N. Filatov, V.V. Kireev // *European Journal of Mass Spectrometry*. - 2009. - V.15. - P. 231–238.
101. Bredov, N.S. Synthesis of methacrylate-containing oligosilsesquioxanes via acidic hydrolytic polycondensation in the medium of methacrylate monomers / N.S. Bredov, L.P. Soan, V.V. Kireev, et al. // *Polym. Sci. Ser. B*. - 2017. - V. 59. - P. 240–247.
102. Bredov, N.S. Methacrylate-containing polymer compounds for dentistry / N.S. Bredov, L.P. Soan, V.V. Kireev, et al. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. - 2017. - V. 90. - P. 595–601.
103. John, L. Synthesis of Cubic Spherosilicates for Self-assembled Organic-inorganic Biohybrids Based on Functionalized Methacrylates / L. John, M. Janeta, S. Szafert // *New J. Chem.* - 2018. - V. 42. - P. 39–47.

104. John, L. Synthesis and microstructural properties of the scaffold based on a 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate–POSS hybrid towards potential tissue engineering applications / L. John, M. Janeta, M. Rajczakowska, J. Ejfler, D. Lydzba, S. Szafert // *RSC Adv.* - 2016. - V. 6. - P. 66037–66047.
105. Feher, F.J. Syntheses of highly functionalized cube-octameric polyhedral oligosilsesquioxanes ($R_8Si_8O_{12}$) / F.J. Feher, K.D. Wyndham, D. Soulivong, F. Nguyen // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions.* - 1999. - I.9. - P.1491–1498.
106. Tanaka, K. Tuning of Properties of POSS-Condensed Water-Soluble Network Polymers by Modulating the Cross-Linking Ratio between POSS / K. Tanaka, K. Inafuku, S. Adachi, Y. Chujo // *Macromolecules.* - 2009. - V. 42. - P. 3489–3492.
107. Zhang, X. A novel polyhedral oligomeric silsesquioxane-modified layered double hydroxide: preparation, characterization and properties / X. Zhang, Z. Ma, H. Fan, C. Bittencourt, J. Wan, P. Dubois // *Beilstein J. Nanotechnol.* - 2018. - V. 9. - P. 3053–3068.
108. Yanagie, M. Preparation of irrefrangible polyacrylamide hybrid hydrogels using water-dispersible cyclotetrasiloxane or polyhedral oligomeric silsesquioxane containing polymerizable groups as cross-linkers / M. Yanagie, Y. Kaneko // *Polymer Chemistry.* - 2018. - V. 9. - I. 17. - P. 2302–2312.
109. Miyauchi, S. Preparation of soluble polysilsesquioxane containing phthalimido side-chain groups and its optical and thermal properties / S. Miyauchi, T. Sugioka, Y. Sumida, Y. Kaneko // *Polymer.* - 2015. - V. 66. - P. 122–126.
110. Schäfer, S. Self-healing polymer nanocomposites based on Diels-Alder-reactions with silica nanoparticles: the role of the polymer matrix / S. Schäfer, G. Kickelbick // *Polymer.* - 2015. - V. 69. - P. 257–368.
111. Zhang, C. Tuning interfacial strength of silicone resin composites by varying the grafting density of octamaleamic acid-POSS modified onto carbon fiber / C. Zhang, G. Wu, H. Jiang // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* - 2018. - V. 109. - P. 555–563.

112. Wu, G. Direct grafting of octamaleamic acid-polyhedral oligomeric silsesquioxanes onto the surface of carbon fibers and the effects on the interfacial properties and anti-hydrothermal aging behaviors of silicone resin composites / G. Wu, L. Chen, L. Liu // *J. Mater Sci.* - 2017. - V. 52. - P. 1057–1070.
113. Kovyazin, V.A. Reaction of Organosilicon Amines with Dicarboxylic Anhydrides / V.A. Kovyazzin, A.V. Nikitin, V.M Kopylov, I.B. Sokol'skaya // *Russian Journal of General Chemistry.* - 2003. - V. 73. - P. 1072–1076.
114. Kovyazin, V.A. Isomerization in the Reaction of (Aminoalkyl)trialkoxysilanes with Carboxylic Acid Anhydrides / V.A. Kovyazzin, A.V. Nikitin, V.M Kopylov, I.B. Sokol'skaya // *Russian Journal of General Chemistry.* - 2007. - V. 77. - P.47–54.
115. Jiang, Z. Unique liquid multi-maleimide terminated branched polysiloxane and its flame retarding bismaleimide resin with outstanding thermal and mechanical properties / Z. Jiang, L. Yuan, G. Liang, A. Gu // *Polymer Degradation and Stability.* - 2015. - V. 121. - P. 30–41.
116. Lu, G. Synthesis of polymaleimide/silica nanocomposites / G. Lu, Y. Huang // *Journal of Materials Science.* - 2002. - V. 37. - P. 2305–2309.
117. Díaz-García, D. Preparation and Study of the Antibacterial Applications and Oxidative Stress Induction of Copper Maleamate-Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles / D. Díaz-García, P.R. Ardiles, S. Prashar, A. Rodríguez-Diéguez, P. L. Páez, S. Gómez-Ruiz // *Pharmaceutics.* - 2019. - V. 11. - P. 01–18.
118. Bachler, P.R. Aminobisphosphonate Polymers via RAFT and a Multicomponent Kabachnik–Fields Reaction / P.R. Bachler, M.D. Schulz, C.A. Sparks, K.B. Wagener, B.S. Sumerlin // *Macromolecular Rapid Communications.* - 2015. - V. 36 (9). - P. 828–833.
119. Uehara, T. Assessment of ^{186}Re chelate-conjugated bisphosphonate for the development of new radiopharmaceuticals for bones / T. Uehara, Z.L. Jin, K. Ogawa, H. Akizawa, K. Hashimoto, M. Nakayama, Y. Arano // *Nuclear Medicine and Biology.* - 2007. - V. 34 (1). - P. 79–87.

120. Didier, V. Synthesis in water under Focussed Microwave Irradiation: a Rapid and Convenient Synthesis of Polyaminopolymethylenephosphonic acids / V. Didier, M. Bernard, M. Kaid, A.D. Mohamed, A.J. Paul // 12th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-12). - 2008. - V. E0002. - P. 1–30.
121. Kabachnik, M.I. A new method for the synthesis of α -amino phosphoric acids / M.I. Kabachnik, T.Y. Medved // Doklady Akademii Nauk SSSR (in Russian). - 1952. - 83: 689ff.
122. Fields, E.K. The synthesis of esters of substituted amino phosphonic acids / E.K. Fields // Journal of the American Chemical Society. - 1952. - V. 74 (6). - P. 1528–1531.
123. Villemin, D. Proceedings of the First International Conference on Microwave Chemistry / D. Villemin // Prague, Czeck Republic. - 1998.
124. Moedritzer, K. The Direct Synthesis of α -Aminomethylphosphonic Acids. Mannich-Type Reactions with Orthophosphorous Acid / K. Moedritzer, R. Irani // J. Org. Chem. - 1996, - V. 31 (5). - P. 1603–1607.
125. Iveson, P.B. Monitoring the Moedritzer-Irani synthesis of aminoalkyl phosphonates / P.B. Iveson, M.P. Lowe, J.C. Lockhart // Polyhedron. - 1993. - V. 12 (19). - P. 2313–2323.
126. Lidström, P. Editors. Microwave-Assisted Organic Synthesis / P. Lidström, J.P. Tierney // Blackwell. Oxford. - 2005.
127. Loupy, A. Editor. Microwaves in Organic Synthesis / A. Loupy // Wiley-VCH. Weinheim. - 2006.
128. Khairova, R.R. The synthesis of phosphorylated silsesquioxanes and the investigation of the ability to aggregation and interaction with aromatic dicarboxylic acids / R.R. Khairova, L.S. Yakimova, V.G. Evtugyn, K.I. Rizvanov, I.I. Stoikov // Journal of Organometallic Chemistry. - 2014. - V. 772–773. - P. 84–92.

129. Khairova, R.R. Synthesis of new organoelement copolymers based on polydimethylsiloxanes and aminophosphonates / R.R. Khairova, S.A. Milenin, V.D. Myakushev, A.I. Buzin, V.G. Vasiliev, I.I. Stoikov, A.M. Muzafarov // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2018. - V. 870. - P. 110–115.
130. Черкасов, Р.А. Реакция Кабачника-Филдса: синтетический потенциал и проблема механизма / Р.А. Черкасов, В.И. Галкин // *Успехи химии*. - 1998. - Т. 67. № 10. - С. 940–968.
131. Zhang, W. Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: An overview of fire retardance / W. Zhang, G. Camino, R. Yanga // *Progress in Polymer Science*. - 2017. - V. 67. - P. 77–125.
132. Lin, W.J. Synthesis and characterization of polyimide/oligomeric methylsilsesquioxane hybrid films / W.J. Lin, W.C. Chen // *Polymer International*. - 2004. - V. 53. - P. 1245–1252.
133. Liu, Y.R. Thermal stability of POSS/methylsilicone nanocomposites / Y.R. Liu, Y. D. Huang, L. Liu // *Composites Science and Technology*. - 2007. - V. 67. - P. 2864–2876.
134. Wright, M.E. Chemical Modification of Fluorinated Polyimides: New Thermally Curing Hybrid Polymers with POSS / M.E. Wright, B.J. Petteys, A.J. Guenther, S. Fallis, G.R. Yandek, S.J. Tomczak, T.K. Minton, A.B. Brunsvold // *Macromolecules*. - 2006. - V. 39. - P. 4710–4718.
135. Kim, H.U. Morphology and mechanical properties of PET by incorporation of amine-polyhedral oligomeric silsesquioxane / H.U. Kim, Y.H. Bang, S.M. Choi, K.H. Yoon // *Composites Science and Technology*. - 2008. - V. 68, - P. 2739–2747.
136. Fina, A. Metal functionalized POSS as fire retardants in polypropylene / A. Fina, H.C.L. Abbenhuis, D. Tabuani, G. Camino // *Polymer Degradation and Stability*. - 2006. - V. 91. - P. 2275–2281.
137. Fina, A. Catalytic fire retardant nanocomposites / A. Fina, S. Bocchini, G. Camino // *Polymer Degradation and Stability*. - 2008. - V. 93. - P. 1647–1655.

138. Zhang, Z.P. Thermo-oxygen degradation mechanisms of POSS/epoxy nanocomposites / Z.P. Zhang, A. Gu, G. Liang, P. Ren, J.Q. Xie, X. Wang // *Polymer Degradation and Stability*. - 2007. - V. 92. - P.1986–1993.
139. Xiong, S.X. Enhancement of Electrochromic Contrast by Tethering Conjugated Polymer Chains onto Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocages / S.X. Xiong, Y. Xiao, J. Ma, L.Y. Zhang, X.H. Lu // *Macromol. Rapid Commun.* - 2007. - V. 28. - P. 281–285.
140. Hou, Y. Fast, Two-Steps Syntheses and Characterization of Octa-(aminopropylsilsesquioxane) / Y. Hou, Q. Zhang, H. Zhang // *Advanced Materials Research*. - 2012. - V. 472-475. - P. 1170–1178.
141. Imai, K. Preparation of Ammonium-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes with High Proportions of Cagelike Decamer and Their Facile Separation / K. Imai, Y. Kaneko // *Inorg. Chem.* - 2017. - V. 56. - P. 4133–4140.
142. Kaneko, Y. Synthesis of ion-exchangeable layered polysiloxane by sol–gel reaction of aminoalkyltrialkoxysilane: a new preparation method for layered polysiloxane materials / Y. Kaneko, N. Iyi, T. Matsumoto, K. Fujii, K. Kurashima, T. Fujita // *J. Mater. Chem.* - 2003. - V. 13. - P. 2058–2060.
143. Kaneko, Y. Hexagonal-Structured Polysiloxane Material Prepared by Sol–Gel Reaction of Aminoalkyltrialkoxysilane without Using Surfactants / Y. Kaneko, N. Iyi, K. Kurashima, T. Matsumoto, T. Fujita, K. Kitamura // *J. Chem. Mater.* - 2004. - V. 16. - P. 3417–3423.
144. Kaneko, Y. Preparation of Ionic Silsesquioxanes with Regular Structures and Their Hybridization / Y. Kaneko, H. Toyodome, M. Shoiriki, N. Iyi // *Int. J. Polym. Sci.* - 2012. - V. 2012. - P. 1–14.
145. Tokunaga, T. Preparation of low-crystalline POSS containing two types of alkylammonium groups and its optically transparent film / T. Tokunaga, M. Shoiriki, T. Mizumo, Y. Kaneko // *J. Mater. Chem. C*. - 2014. - V. 2. - P. 2496–2501.

146. Marie-Christine, B.S. Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy / B.S. Marie-Christine, B. Pierre-Alain, A. Makki, B. Sami, N.B. Mohamed // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. - 2008. - V. 312. - P. 83–91.
147. Farias, M.A. Epoxy/Silsesquioxane Organic–Inorganic Hybrids: Sol–Gel Synthesis of Inorganic Precursors Containing Amino and Phenyl Groups / M.A. Farias, L.A.F. Coelho, S.H. Pezzin // *Polymer Engineering and Science*. - 2012. - V. 52. - P. 52–61.
148. Abad, M.J. Epoxy Networks Containing Large Mass Fractions of a Monofunctional Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) / M.J. Abad, L. Barral, D.P. Fasce, R.J.J. Williams // *Macromolecules*. - 2003. - V. 36. - P. 3128–3135.
149. Feher F.J. Synthesis and Characterization of Vanadium-Containing Silsesquioxanes / F.J. Feher, K.J. Weller // *Inorg. Chem*. - 1991. - V. 30. - P. 1689–1694.
150. Lichtenhan, J.D. Silsesquioxane-siloxane copolymers from polyhedral silsesquioxanes / J.D. Lichtenhan, N.Q. Vu, J.A Carter // *Macromolecules*. - 1993. - V. 26. - P. 2141–2142.
151. Stephanson C.J. Synthesis of a novel anionichydride organosiloxane presenting biochemical properties / C.J. Stephanson, G.P. Flanagan // *Int. J. Hydrogen Energy*. - 2003. - V. 28. - P. 1243–1250.
152. Xiao, S. Stabilization of Semiconducting Polymers with Silsesquioxane / S. Xiao, M. Nguyen, X. Gong, Y. Cao, H. Wu, D. Moses, A.J. Heeger // *Adv. Funct. Mater*. - 2003. - V. 13. - P. 25–29.
153. Gonzalez, R.I. Synthesis and In-Situ Atomic Oxygen Erosion Studies of Space-Survivable Hybrid Organic/Inorganic Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Polymers / R.I. Gonzalez // Ph.D. Dissertation, University of Florida, Gainesville, FL, - 2002.

154. Sasaki, T. Control of Thermal Softening Behavior of Polyphenylsilsesquioxane Particles for Transparent Thick Films by Electrophoretic Deposition / T. Sasaki, A. Matsuda, T. Minami, M. Tatsumisago // *J. Ceram. Soc. Jpn.* - 2002. - V. 110. - P. 1005–1009.
155. Douglas, W.E. N-Ethylcarbazole as a structure-directing agent in poly[(ethynediyl)(arylene)-(ethynediyl)silylene]poly(phenylsilsesquioxane) hybrid nanomaterials exhibiting photorefractive at telecommunication wavelengths / W.E. Douglas, L.G. Klapshina, A.S. Kuzhelev, W. Peng, V.V. Semenov // *J. Mater. Chem.* - 2003. - V. 13. - P. 2809–2813.
156. Chen, W.C. Synthesis and characterization of oligomeric phenylsilsesquioxane-titania hybrid optical thin films / W.C. Chen, W.C. Lui, P.T. Wu, P.F. Chen // *Mater. Chem. Phys.* - 2004. - V. 83. - P. 71–77.
157. Liu, Y.L. Preparation and Properties of Polyhedral Oligosilsesquioxane Tethered Aromatic Polyamide Nanocomposites through Michael Addition between Maleimide-containing Polyamides and an Amino-functionalized Polyhedral Oligosilsesquioxane / Y.L. Liu, H.C. Lee // *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.* - 2006. - V. 44. - P. 4632–4643.
158. Van Blaaderen, A. Synthesis and Characterization of Monodisperse Colloidal Organo-silica Spheres / A. Van Blaaderen, A. Vrij // *Journal of Colloid and Interface Science.* - 1993. - V. 156. - P. 1–18.
159. Kireev, V.V. Methacrylate-containing Oligoorganosilsesquioxanes / V.V. Kireev, V.F. Posokhova, I.B. Sokol'skaya, V.P. Chuev, V.A. Dyatlov, S.N. Filatov // *Polymer Science, Ser. B.* - 2008. - V. 50. - P. 101–104.
160. Delattre, L. Characterization of the hydrolysis and polymerization processes of methacryloxypropyltrimethoxysilane / L. Delattre, C. Dupuy, F. Babonneau // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* - 1994. - V. 2. - P. 185–188.
161. Asmussen, S.V. Synthesis of silsesquioxanes based in (3-methacryloxypropyl)-trimethoxysilane using methacrylate monomers as reactive solvents / S.V. Asmussen,

- S.L. Giudicessi, R. Erra-Balsells, C.I. Vallo // *Eur. Polym. J.* - 2010. - V. 46. - P. 1815–1823.
162. Criado, M. Polymerization of hybrid organic–inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA/DTA, FTIR and NMR techniques / M. Criado, I. Sobrados, J. Sanz // *Prog. Org. Coat.* - 2014. - V. 77. - P. 880–891.
163. Han, Y.H. UV Curing of Organic–Inorganic Hybrid Coating Materials / Y.H. Han, A. Taylor, M.D. Mantle, K.M. Knowles // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* - 2007. - V. 43. - P. 111–123.
164. Gomez, M.L. Silsesquioxane functionalized with methacrylate and amine groups as a crosslinker/co-initiator for the synthesis of hydrogels by visible-light photopolymerization/ M.L. Gomez, D.P. Fasce, R.J.J. Williams, R. Erra-Balsells, M. Kaniz Fatema, H. Nonami // *Polymer.* - 2008. - V. 49. - P. 3648–3653.
165. Muh, E. Bismethacrylate-Based Hybrid Monomers via Michael-Addition Reactions / E. Muh, J. Marquardt, J.E. Klee, H. Frey, R. Mulhaupt // *Macromolecules.* - 2001. - V. 34. - P. 5778–5785.
166. Moszner, N. Sol-Gel Materials, 1. Synthesis and Hydrolytic Condensation of New Cross-Linking Alkoxysilane Methacrylates and Light-Curing Composites Based upon the Condensates / N. Moszner, T. Volkel, S. Cramer von Clausbruch, E. Geiter, N. Batliner, V. Rheinberger // *Macromol. Mater. Eng.* - 2002. - V. 287. - P. 339–347.
167. Pielichowski, K. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) - Containing Nanohybrid Polymers / K. Pielichowski, J. Njuguna, B. Janowski, J. Pielichowski // *Supramolecular Polymers Polymeric Betains Oligomers.* - 2006. - V. 201. - P. 225–296.
168. Raut, H. K. Robust and durable polyhedral oligomeric silsesquioxane-based anti-reflective nanostructures with broadband quasi-omnidirectional properties / H. K. Raut, S.S. Dinachali, A.Y. He, et. al. // *Energy Environmental Sci.* - 2013. - V. 6. - P. 1929–1937.
169. Kickelbick, G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale / G. Kickelbick, *Prog. Polym. Sci.* - 2003. - V. 28. - P. 83–114.

170. Mihelčič, M. Influence of silsesquioxane addition on polyurethane-based protective coatings for bronze surfaces / M. Mihelčič, M. Gaberšček, G. D. Carlo, C. Giuliani, et al. // *Applied Surface Science*. - 2019. - V. 467–468. - P. 912–925.
171. Чуев, В.П. Модифицированные реставрационные Материалы фирмы “ВладМива”, их свойства и характеристики / В.П. Чуев, Л.Л. Гапочкина, В.Ф. Посохова, А.А. Бузов, В.В. Киреев // *Материалы в стоматологии*. - 2010. - №3. - С. 92–93.
172. Ray, S.S. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing / S.S. Ray, M. Okamoto // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. - V 28. - P. 1539–1641.
173. Markovic, E. Synthesis of POSS - Methyl Methacrylate-Based Cross-Linked Hybrid Materials / E. Markovic, S. Clarke, J. Matisons, G.P. Simon // *Macromolecules*. - 2008. - V. 41. - P. 1685–1692.
174. Rizk, M. Bioactivity and properties of a dental adhesive functionalized with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) and bioactive glass / M. Rizk, L. Hohlfeld, et. al. // *Dental Material*. - 2017. - V. 33. - P. 1056–1065.
175. Fadaie, P. Cyanoacrylate-POSS nanocomposites: novel adhesives with improved properties for dental applications / P. Fadaie, M. Atai, M. Imani, A. Karkhaneh, S. Ghasaban // *Dent. Mater.* - 2013. - V. 29. -P. 61–69.
176. Zhou, H. Functionalized POSS-Based Hybrid Composites / H. Zhou, M.H. Chua, J. Xu // *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles*. - 2019. - P. 179–210.
177. Wu, X. Development of novel dental nanocomposites reinforced with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) / X. Wu, Y. Sun, W. Xie, Y. Lui, X. Song // *Dent Mater.* - 2010. - V. 26. - P. 456–462.
178. Kilambi, H. Evaluation of highly reactive mono-methacrylates as reactive diluents for BisGMA-based dental composites/ H. Kilambi, N.B. Cramer, L.H. Schneidewind, P. Shah, J.W. Stansbury, C.N. Bowman // *Dent. Mater.* - 2009. - V. 25. - P. 33–38.

179. Lee, Y.K. Changes in color and staining of dental composite resins after wear simulation / Y.K. Lee, H. Lu, M. Oguri, J.M. Powers // *J. Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater.* - 2007. - V. 82. -P. 313–319.
180. Zhang, Y. Physical and mechanical properties of dental nanocomposites composed of aliphatic epoxy resin and epoxidized aromatic hyperbranched polymers / Y. Zhang, D. Zhang, C. Qin, J. Xu // *Polym. Compos.* - 2009. - V. 30. - P. 176–181.
181. Yudovin-Farber, I. Surface characterization and biocompatibility of restorative resin containing nanoparticles / I. Yudovin-Farber, N. Beyth, A. Nyska, et al. // *Biomacromolecules.* - 2008. - V. 9. - P. 3044–3050.
182. Amritphale, S.S. A novel process for making radiopaque materials using bauxite—Red mud / S.S. Amritphale, A. Anshul, N. Chandra, et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* - 2007. - V.27. - P. 1945–1951.