

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

На правах рукописи



Агеенков Александр Дмитриевич

**Эвгенолсодержащие олигосилсесквиоксаны
и покрытия на их основе**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н. Солдатов М. А.

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1 Реакционная способность и функционализации эвгенола	10
1.1.1 Превращения гидроксильной группы	10
1.1.2 Превращения метокси- группы.....	18
1.1.3 Превращения аллильной группы.....	19
1.2 Кремнийорганические соединения, замещенные эвгенолом и его производными.....	27
1.3 Особенности синтеза и строения олигосилсесквиоксанов.....	37
1.3.1 Состав и строение олигосилсесквиоксанов	39
1.3.2 Влияние условий поликонденсации органотриалкоксисиланов на особенности строения олигосилсесквиоксанов	42
1.3.3 Влияние органического заместителя на синтез и структуру олигосилсесквиоксанов	46
1.4 Совместимость кремнийорганических и эпоксидных полимеров.....	49
1.5 Выводы из литературного обзора	56
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	57
2.1 Синтез S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилтри- метоксисилана.....	57
2.1.1 Фотоиницированное гидротиилирование.....	58
2.1.2 Термоиницированное гидротиилирование	61
2.2 Синтез олиго-S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркапто- пропилсилсесквиоксанов.....	63
2.2.1 Гидролитическая поликонденсация	64
2.2.2 Ацидогидролитическая поликонденсация	74
2.2.2.1 Влияние соотношения исходных соединений.....	74
2.2.2.2 Влияние продолжительности реакции.....	80
2.2.2.3 Влияние температуры реакции.....	85
2.3 Свойства синтезированных олигомеров	89

2.3.1	Термический анализ.....	89
2.3.2	Реологические характеристики.....	91
2.4	Получение и свойства гибридных эвгенолзамещенных эпоксикремнийорганических композиций и покрытий на их основе.....	94
2.4.1	Исследование фазового состава композиций.....	95
2.4.2	Исследование условий формирования сетчатых структур.....	96
2.4.3	Морфология поверхности покрытий.....	101
2.4.4	Эксплуатационные свойства покрытий.....	104
2.4.5	Коррозионное поведение покрытий.....	105
3	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	107
3.1	Исходные реагенты и материалы.....	107
3.2	Методы исследования.....	110
3.3	Методики синтеза соединений.....	115
3.3.1	Синтез S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропил- триметоксисилана (EugSSi).....	115
3.3.1.1	УФ-инициированное гидротиилирование эвгенола.....	115
3.3.1.2	Термоинициированное гидротиилирование эвгенола.....	116
3.3.2	Блокирование эвгенола.....	116
3.3.3	Термоинициированное гидротиилирование ((4-аллил-1,2- фенилен)бис(окси))бис(триэтилсилана).....	117
3.3.4	Синтез олиго-S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркапто- пропилсилсесквиоксанов (ЭОСС).....	117
3.4	Методика получения композиций.....	132
3.5	Методика получения покрытий.....	132
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	134
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	136
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	139

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Введение в молекулы кремнийорганических соединений новых функциональных заместителей при атоме кремния является перспективной задачей как в области химии полимеров, так и в области материаловедения. Решение данной задачи позволит расширить границы применения их в качестве удобных строительных блоков при молекулярном проектировании новых соединений, а также получать на их основе новые полимерные материалы с заданными функциональными свойствами. Так, введение в структуру полимеров фрагментов эвгенола может способствовать получению материалов, обладающих рядом ценных свойств, таких как стойкость к распространению макро- и микроорганизмов, антикоррозийная стойкость, огнезащитные свойства и др. В случае кремнийорганических соединений функционализация эвгенолом может быть осуществлена с помощью реакций гидросилилирования и Пирса-Рубинштейна. Кроме того, в последнее десятилетие набирает популярность функционализация кремнийорганических соединений по реакции гидротриолирования, которая является простым и эффективным способом введения в их структуру непредельных соединений синтетического и природного происхождения. Особый научный интерес представляет исследование особенностей синтеза как функционализированного эвгенолом мономера, так и полимеров на его основе. При этом следует учитывать то, что органический заместитель при атоме кремния, равно как и условия поликонденсации органотриалкоксисиланов, оказывают значительное влияние на состав, строение и свойства получаемых олигоорганосилсесквиоксанов. Изучение данного влияния представляет как теоретический, так и практический интерес с точки зрения дальнейшего управления структурой полимеров и, как следствие, свойствами конечных полимерных материалов.

Полученные функционализированные эвгенолом кремнийорганические полимеры могут найти применение как самостоятельные пленкообразующие материалы при создании адгезионных покрытий специального назначения, так и в

составе полимерных композиций с другими органическими полимерами, в частности эпоксидными. Полученные результаты открывают новые перспективы в области применения кремнийорганических полимеров в качестве функциональных полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Степень разработанности темы. Ранее в ряде работ было продемонстрировано влияние условий поликонденсации, длины и объема органических заместителей при атоме кремния на особенности синтеза, строения и свойств олигоорганосилсесквиоксанов. Помимо этого, были отражены условия вторичной функционализации эвгенолом линейных кремнийорганических соединений по реакциям гидросилилирования и Пирса-Рубинштайна. Исследованы также и особенности получения композиций на основе функционализированных эвгенолом линейных полиорганосилоксанов и эпоксидных смол.

Объектами настоящего исследования являются функционализация 3-меркаптопропилтриметоксисилана эвгенолом по реакции гидротиилирования, синтез олигоорганосилсесквиоксанов на основе вторично функционализированного мономера по реакциям гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации, и их использование в качестве пленкообразователей для формирования функциональных покрытий.

Целью работы является синтез новых функционализированных эвгенолом олигоорганосилсесквиоксанов для формирования функциональных покрытий на их основе. Для реализации этой цели в рамках работы решались следующие **основные задачи**:

- синтез S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилтриметоксисилана по реакции гидротиилирования эвгенола 3-меркаптопропилтриметоксисиланом;
- синтез олиго-S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилсилсесквиоксанов на основе синтезированного мономера методами гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации;

- выявление особенностей влияния нового органического заместителя при атоме кремния и условий синтеза на строение и свойства образующихся олигосилсесквиоксанов;
- исследование совместимости синтезированных олигоорганосилсесквиоксанов с эпоксидной смолой и выявление условий формирования сетчатых структур;
- получение и исследование свойств покрытий на основе синтезированных олигоорганосилсесквиоксанов и их композиций с эпоксидной смолой.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

- по реакции УФ-инициированного гидротииолирования впервые синтезирован и охарактеризован мономер S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилтриметоксисилан;
- на основе синтезированного мономера способами гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации впервые синтезированы и охарактеризованы олиго-S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилсесквиоксаны;
- изучено влияние органического заместителя при атоме кремния в S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилтриметоксисилане и условий его поликонденсации на строение и свойства образующихся олигосилсесквиоксанов;
- На основе синтезированных олигомеров впервые получены и охарактеризованы ненаполненные гибридные эпоксикремнийорганические композиции и покрытия.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации обуславливается расширением номенклатуры функционализированных органотриалкоксисиланов за счет получения нового ранее не охарактеризованного S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилтриметоксисилана, представляющего собой молекулярный спейсер $-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-$, связывающий между собой триметоксисилильный фрагмент молекулы $(\text{MeO})_3\text{Si}-$ и п-гидрокси-м-метоксифенильный фрагмент молекулы $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OMe})$. В структуру

синтезированного органотриалкоксисилана включены четыре –ОМе группы и одна –ОН группа, что потенциально позволяет использовать его в качестве удобного строительного блока, например, в реакциях дегидросочетания, о-деметилования, о-глицидирования, аллилирования, алкоксилрования, гидроксиэтилирования, ацилирования для дальнейшей функционализации, или в реакциях поликонденсации. Также теоретическая и практическая значимость работы обуславливается получением новых, ранее не описанных и не охарактеризованных олигосилсесквиоксанов, которые могут быть использованы в качестве гомоолигомеров или в смеси олигомеров для получения функциональных полимерных композиционных материалов. Установлены особенности влияния нового органического заместителя при атоме кремния на строение, состав и свойства формируемых олигосилсесквиоксанов. Практическая значимость также обуславливается получением новых эпоксикремнийорганических композиций для высокотемпературного отверждения, и стойких к коррозии покрытий.

Методология и методы исследования, степень достоверности результатов. В работе использованы следующие основные методы исследования: Спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ИК-Фурье спектроскопия, ГХ-МС, MALDI-TOF масс-спектрометрия, ГПХ, ДСК, ТГА, интерферометрия оптического клина, СЭМ, потенциодинамические исследования коррозионной стойкости, а также стандартизированные методики исследования адгезионных покрытий.

Положения, выносимые на защиту:

- гидротиирование эвгенола 3-меркаптопропилтриметоксисиланом;
- синтез олигосилсесквиоксанов с новым функционализированным эвгенолом органическим заместителем при атоме кремния;
- особенности влияния органического заместителя на состав и строение образующихся при поликонденсации олигосилсесквиоксанов;
- получение эпоксикремнийорганических композиций, особенности формирования покрытий на их основе, и их функциональные свойства.

Личный вклад автора. Автором выполнен анализ научной литературы, осуществлены синтез и исследование всех соединений, получены

эпоксикремнийорганические композиции и покрытия на их основе, проведены обработка и анализ полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены на Девятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2024» (Россия, Москва, 1-3 июля 2024 г.), XX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Россия, Самара, 9-14 сентября 2024 г.), IV Всероссийской конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Россия, Казань, 23-26 сентября 2024 г.), VIII Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» СУПРАЗ 2023 (Россия, Туапсе, 25-29 сентября 2023 г.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Россия, Москва, 10-21 апреля 2023 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 3 статьи, рецензируемые в международных базах Web of Science, Scopus, «Белый список». Отдельные разделы диссертации представлены на 5 научных конференциях, в том числе с международным участием, по которым опубликованы сборники тезисов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа общим объемом 163 страницы состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Работа содержит 13 таблиц, 46 рисунков и 32 схемы. Список литературы включает 249 наименований.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность своим научным наставникам – руководителю к.х.н. Солдатову М.А. и д.х.н. доц. Щербиной А.А., сотрудникам кафедры ХТП РХТУ д.х.н. доц. Биличенко Ю.В., к.х.н. Бредову Н.С. и к.х.н. Тупикову А.С., доценту кафедры ИМиЗК РХТУ к.т.н. доц. Абрашову А.А., заведующему кафедрой Коллоидной химии РХТУ д.х.н. доц. Гавриловой Н.Н., заведующему кафедрой Физической химии РХТУ к.х.н. Райтману О.А., коллективу лаборатории Структурно-морфологических исследований ИФХЭ РАН, особенно к.х.н. Хасбиуллину Р.Р. и к.х.н. Будылину Н.Ю., а также коллективу лаборатории №539 кафедры ЛКМ РХТУ Голубеву А.А., Консуровой С.А., Барановой К.С., Крутских Д.В., Есину А.С., Карповой Е.А.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Эвгенол (4-аллил-2-метоксифенол) представляет собой природное органическое соединение класса аллилбензолов, являющееся основным компонентом эфирного масла, извлекаемого из почек и листьев гвоздичного дерева (*Syzygium aromaticum*). Впервые идентификация данного соединения была осуществлена в 1919 году немецким химиком-органиком Людвигом Райнером Кляйзенем в составе гвоздичного масла [1]. Чистый эвгенол был выделен в 1929 году методом паровой дистилляции гвоздичного масла с последующей обработкой гидроксидом калия [2]. Промышленный синтез эвгенола был впервые организован в США в период с 1941 по 1943 год [1]. В настоящее время ключевыми производителями и экспортерами данного соединения являются Индия, Мадагаскар, Танзания, Шри-Ланка, Индонезия и Малайзия [2].

Использование эвгенола для модификации высокомолекулярных соединений является динамично развивающимся научным направлением, особенно в сфере разработки полимерных композиционных материалов, включая полимерные покрытия. Благодаря высокой реакционной способности эвгенола, на его основе синтезирован широкий спектр олигомерных и полимерных структур, интерес к которым обусловлен их уникальными физико-химическими и функциональными характеристиками [3,4]. Наибольший практический интерес представляют такие свойства модифицированных эвгенолом соединений, как антисептическая и антимикробная активность [5–7], антикоррозионная устойчивость [8–10], а также высокие теплофизические параметры [11,12]. В настоящее время наиболее изученной областью применения эвгенола является его использование в стоматологических композитах для временного пломбирования, а также в полимерцементных материалах, применяемых в ортопедии [7].

К настоящему времени разработан ряд методов химической модификации мономеров и полимеров, в том числе элементоорганических, с использованием эвгенола, основу функционализации которого составляют четыре реакционных центра его молекулы: аллильная группа, метоксильный заместитель, гидроксильная группа и три свободных положения бензольного кольца.

1.1 Реакционная способность и функционализации эвгенола

1.1.1 Превращения гидроксильной группы

О-Глицидирование

Одним из подходов к функционализации эвгенола по гидроксильной группе фенола является о-глицидирование (схема 1), основанное на реакции Вильямсона по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2) с образованием глицидиловых эфиров эвгенола. Реакция заключается в замещении у насыщенного атома кислорода щелочного металла в феноляте на метиленоксирановый остаток эпихлоргидрина (реже эпибромгидрина [13]). В качестве катализаторов преимущественно используют гидроксиды натрия или калия [3,14]. Для ускорения межфазного переноса реакцию проводят в инертных полярных растворителях – в изопропиловом или этиловом спирте [3], воде [15], ацетонитриле [16] и др. Также для ускорения межфазного переноса могут быть использованы четвертичные аммонийные соли, например хлорид бензилтриэтиламмония, бромид тетра-н-бутиламмония, бромид гексадецилтриметиламмония или другие [17,18].

На схеме 1 представлена одна из возможных схем синтеза глицидилового эфира эвгенола с выходом более 98 % [15].

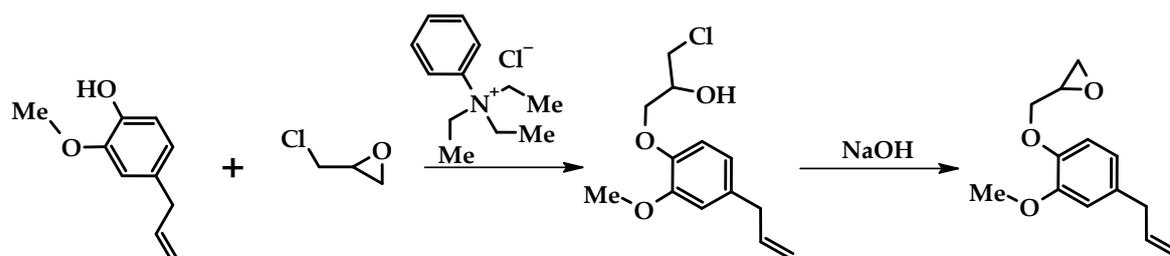


Схема 1 – Синтез глицидилового эфира эвгенола

Аллилирование

Существует несколько подходов к введению аллильной группы в молекулу эвгенола по фенольному гидроксилу. Первый подход основан на синтезе эфира Вильямсона, аналогично о-глицидированию. Реакция между эвгенолом и галогенидом аллилового спирта протекает по реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2). Для катализа используют гидроксиды щелочных металлов [11,19–23] или их карбонаты [24].

В работе Mamilla R. Charan Raja et al. [25] аллилирование эвгенола проводят с аллиловым спиртом при использовании каталитической системы трифенилфосфин-диизопропилазодикарбоксилат (выход 71%). Синтез подобным способом основан на реакции межмолекулярной дегидратации Мицунобу. В результате реакции трифенилфосфин окисляется до своего оксида, диизопропилазодикарбоксилат восстанавливается до диизопропилгидразиндикарбоксилата с образованием аллилового эфира эвгенола. Аналогичный синтез описан в патенте [26].

Альтернативным подходом получения аллилоксиэвгенола является аллилирование по Цудзи-Тросту, представляющее собой катализируемую палладиевым (реже иридиевым или молибденовым) катализатором реакцию замещения с участием субстрата, который содержит уходящую группу в аллильном положении. Подобным образом получена серия аллиловых эфиров эвгенола Llevot A. et al в работе [27].

Сводная карта стратегий аллилирования представлена на схеме 2.

Как правило аллилирование эвгенола проводят в полярных растворителях – в диметилформамиде [28], диметилсульфоксиде [19], ацетоне [29], тетрагидрофуране [25] или в воде [27].

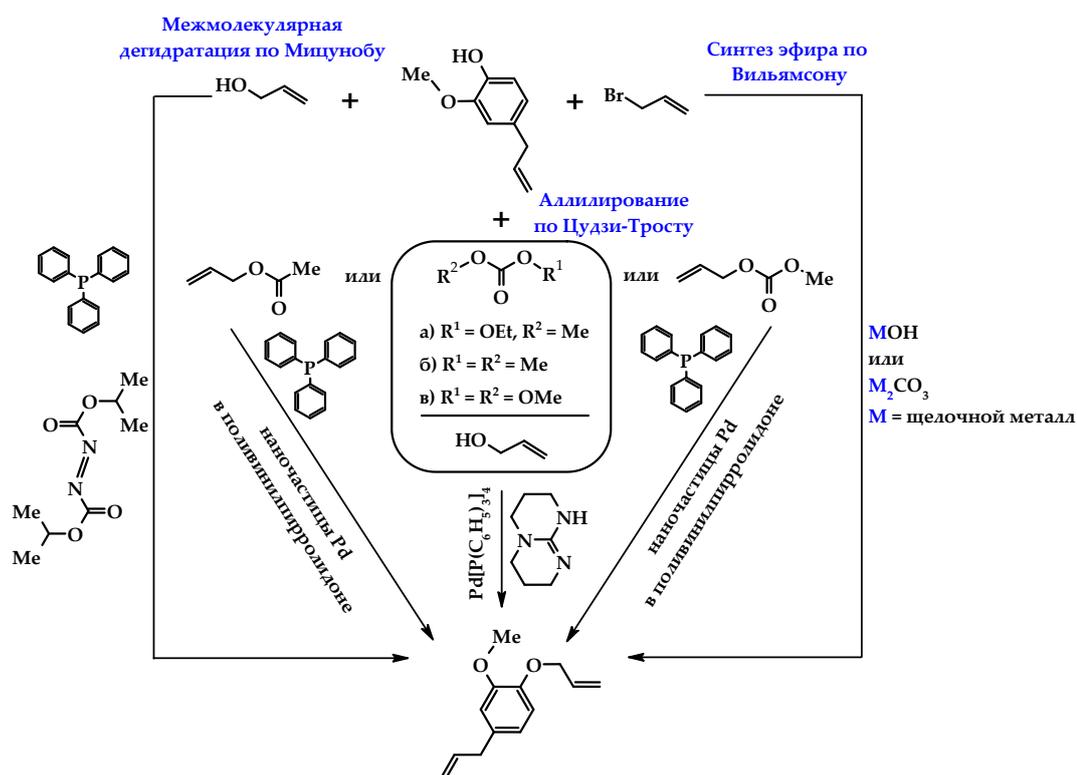


Схема 2 – Подходы к синтезу о-аллилоксиэвгенола

Ряд авторов [11,19] сообщает о проведении ароматической перегруппировки Кляйзена аллиловых эфиров эвгенола при высоких температурах, которая заключается в миграции о-аллильной группы в ближайшее выгодное орто-положение бензольного кольца (схема 3). Это позволяет дополнительно ввести еще одну аллильную группу ранее рассмотренными стратегиями с получением более функционального продукта.

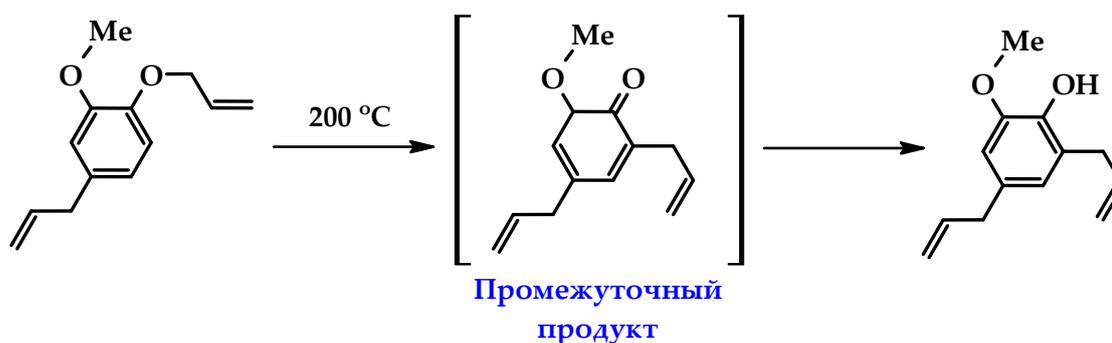


Схема 3 – Ароматическая перегруппировка Кляйзена о-аллилэвгенола

Алкоксилирование

Алкоксилирование эвгенола заключается в его взаимодействии с простейшими оксиранами – этилен-, пропилен- или бутиленоксидом с раскрытием цикла последних. Катализ может осуществляться как по щелочному, так и по кислотному механизмам, однако первый является предпочтительным ввиду меньшего количества побочных продуктов [30].

В работе Shrestha, Ionescu [31] представлен метод пропоксилирования эвгенола с пропиленоксидом и глицидолом с использованием 1,1,3,3-тетрамethylгуанидина в качестве катализатора при температуре 100-110 °С с дальнейшим синтезом полиолов и получением полиуретанов на их основе. Выход продуктов в результате алкоксилирования был приближен к количественному.

В патенте авторов Lee S., Kim. C. [32] предложен метод алкоксилирования эвгенола с этиленоксидом катализируемый гиамином и гидроксидом натрия, в среде бензола с выходом 82 %.

Интересной является реакция эвгенола с глицидилметакрилатом в качестве алкоксилирующего агента, катализируемая трифенилфосфином, в работе [33]. Поскольку алкоксилирование проводили при температуре 120 °С, для

предотвращения нежелательной возможной полимеризации аллильной группы дополнительно вводили гидрохинон для ингибирования радикалов. Для очистки эвгенил-2-гидроксипропилметакрилата от катализатора и ингибитора была использована препаративная флеш-хроматография; в качестве неподвижной фазы использовали силику-60, а в качестве элюента смесь этилацетата:гексан в соотношении 7:3.

Некоторые реакции алкоксилирования эвгенола приведены на схеме 4.

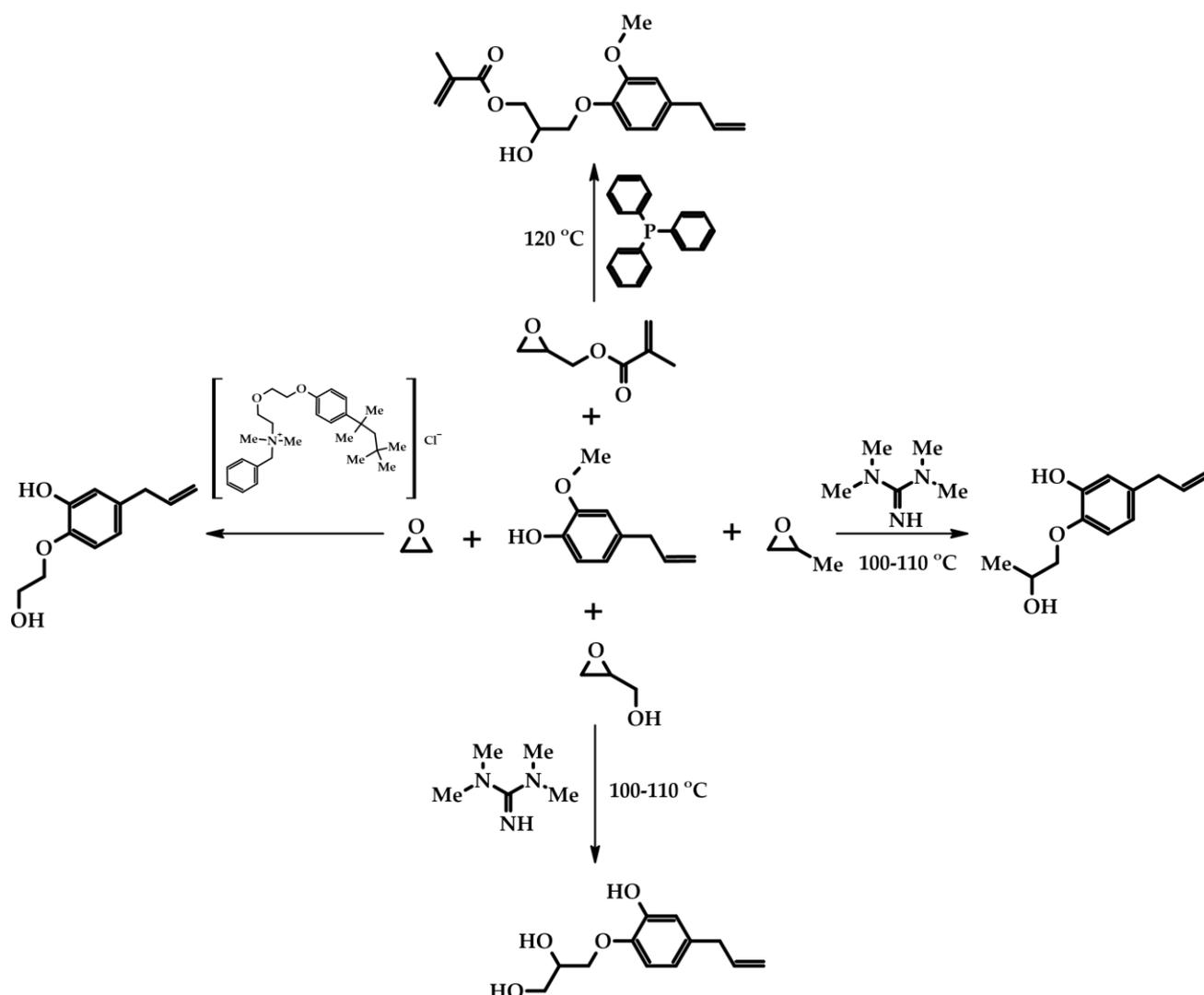


Схема 4 – Алкоксилирование эвгенола

Гидроксиэтилирование

Еще одним примером синтеза эфира по Вильямсону является гидроксиэтилирование эвгенола, заключающееся в введении в его молекулу через эфирную связь гидроксиэтилового заместителя с получением 2-эвгенилэтанола.

Первый путь получения 2-эвгенилэтанола основан на взаимодействии эвгенола с галогензамещенным этанолом. Данный метод реализован в работе [7] с использованием 2-хлорэтанола и каталитической системы KOH/KI в атмосфере азота в среде этилового спирта, а также описан в патенте [34] с применением 2-бромэтанола и KOH в качестве катализатора. В обоих случаях выход составил более 90 %.

Другой синтетический путь основан на взаимодействии эвгенола с этиленкарбонатом. Авторы [35,36] сообщают о проведении реакции между эвгенолом и этиленкарбонатом в среде аргона в присутствии 1,5-диазабицикло[4.3.0]нонена-5 при температуре 150-180 °С в течении 4-5 часов с выходом 2-эвгенилэтанола более 95 %. Похожий катализатор – 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундецен-7 был использован в работе [37] при получении 2-эвгенилэтанола. Аналогичным образом реакцию эвгенола с этиленкарбонатом проводили в работе [38], однако в качестве катализатора использовался иодид тетрабутиламмония, который, с одной стороны, позволил снизить температуру реакции до 130 °С, а с другой время синтеза увеличилось до 35 часов с выходом 85 %. Стратегии гидроксиэтилирования показаны на схеме 5.

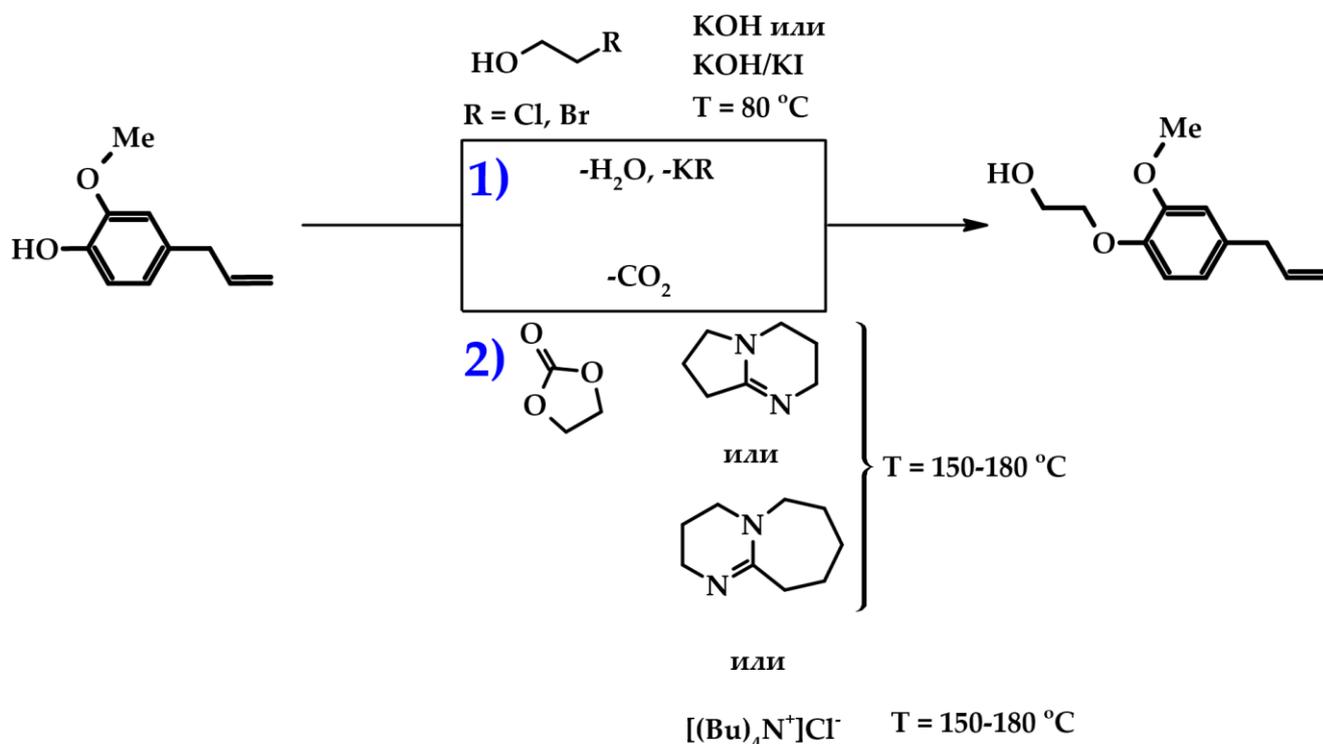


Схема 5 – Гидроксиэтилирование эвгенола

О-Ацилирование (этерификация)

Из-за отсутствия у фенолов (в т.ч. и эвгенола) возможности вступать в реакции этерификации непосредственно с карбоновыми кислотами, введение сложноэфирных групп в состав молекулы представляется возможным ацилированием с хлорангидридами или с ангидридами карбоновых кислот. О-ацилирование фенолов может быть проведено как при кислотном катализе с протонированием ацилирующего агента и увеличением его электрофильности, так и при основном катализе, где происходит депротонирование фенола, таким образом увеличивая его нуклеофильность. Для функционализации ацилированием в состав молекулы эвгенола чаще всего вводят (мет)акриловые производные, способные к дальнейшей свободнорадикальной (со)полимеризации.

В работе [39] описан синтез эвгенилакрилата с акрилоилхлоридом при температуре (0-5) °С в среде дихлорметана с выходом 95 %. В процессе синтеза выделяется хлороводород, который акцептируется триэтиламинном. Аналогичные синтезы продемонстрированы в работах [7,40–42] с использованием метакрилоилхлорида в среде дихлорметана или диэтилового эфира с выходами от 75 до 80 %, а также с использованием ксилола [43]. Во всех случаях [39–43] структура подтверждена методом ЯМР-спектроскопии по исчезновению резонансного сигнала гидроксильной группы эвгенола, и присутствием характерных (мет)акриловых остатков в синтезированных эвгенил(мет)акрилатах.

Другой синтетический путь с (мет)акриловым ангидридом описан в работах [44–50] в условиях «мягкой» этерификации Штеглиха с 4-диметиламинопиридином. В основе синтеза лежит взаимодействие метакрилового ангидрида с 4-диметиламинопиридином с депротонированием эвгенола и образованием эвгенолят-иона, который присоединяется к ангидриду с образованием (мет)акриловой кислоты и восстановлением катализатора. Этерификацию Штеглиха проводят либо при комнатной температуре, либо при небольшом нагревании (40-45) °С, чаще всего без использования растворителей.

На схеме 6 представлены возможные пути синтеза эвгенил(мет)акрилатов.

При всей эффективности акцептирования хлороводорода триэтиламино, главным его недостатком можно считать образование мелкодисперсного хлорида, который может затруднять перемешивание реакционной массы, и как следствие влиять на выход продуктов реакции. С другой стороны, несмотря на возможность проведения этерификации Штеглица в «мягких» условиях, существенным недостатком синтеза с (мет)акриловым ангидридом является образование (мет)акриловой кислоты, удаление из реакционной массы которой представляется затруднительным относительно хлорида триэтиламина, который образуется в синтезе с (мет)акрилоилхлоридом.

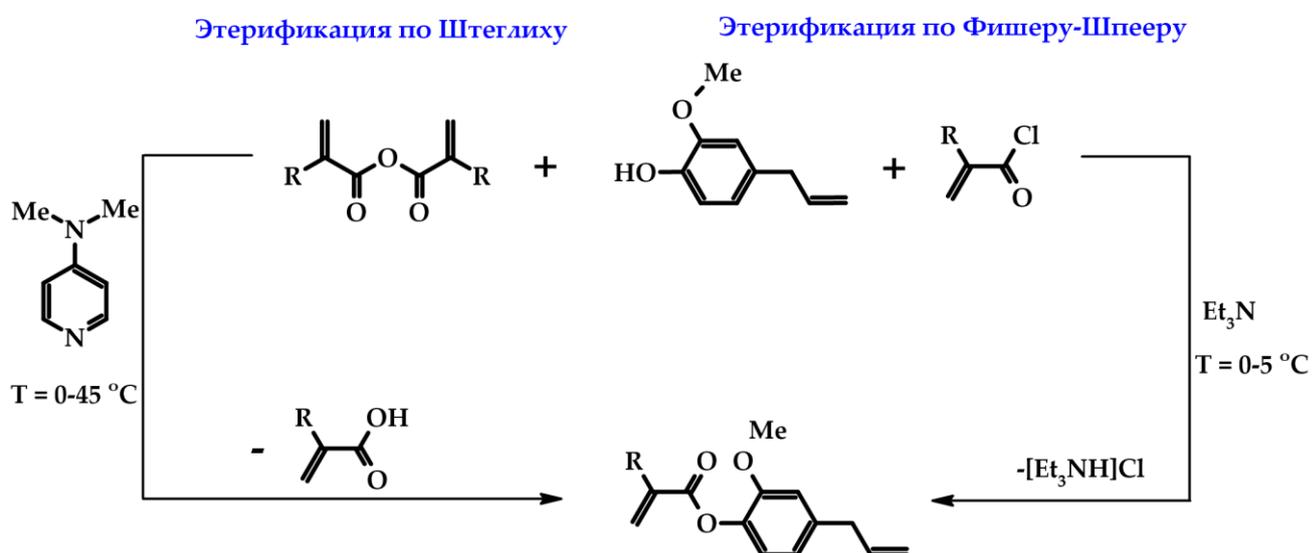


Схема 6 – O-Ацилирование эвгенола производными (мет)акриловой кислоты

Реакция Пирса-Рубинштайна

Реакция Пирса-Рубинштайна – это реакция дегидросочетания гидридсодержащего кремнийорганического соединения с субстратом, содержащим гидроксид- и/или алкоксигруппы, катализируемая кислотами Льюиса, с выделением соответствующего газа. Сама реакция протекает с поляризацией $\equiv\text{Si}-\text{H}$ связи и образованием комплекса с катализатором, который затем взаимодействует с субстратом (схема 7).

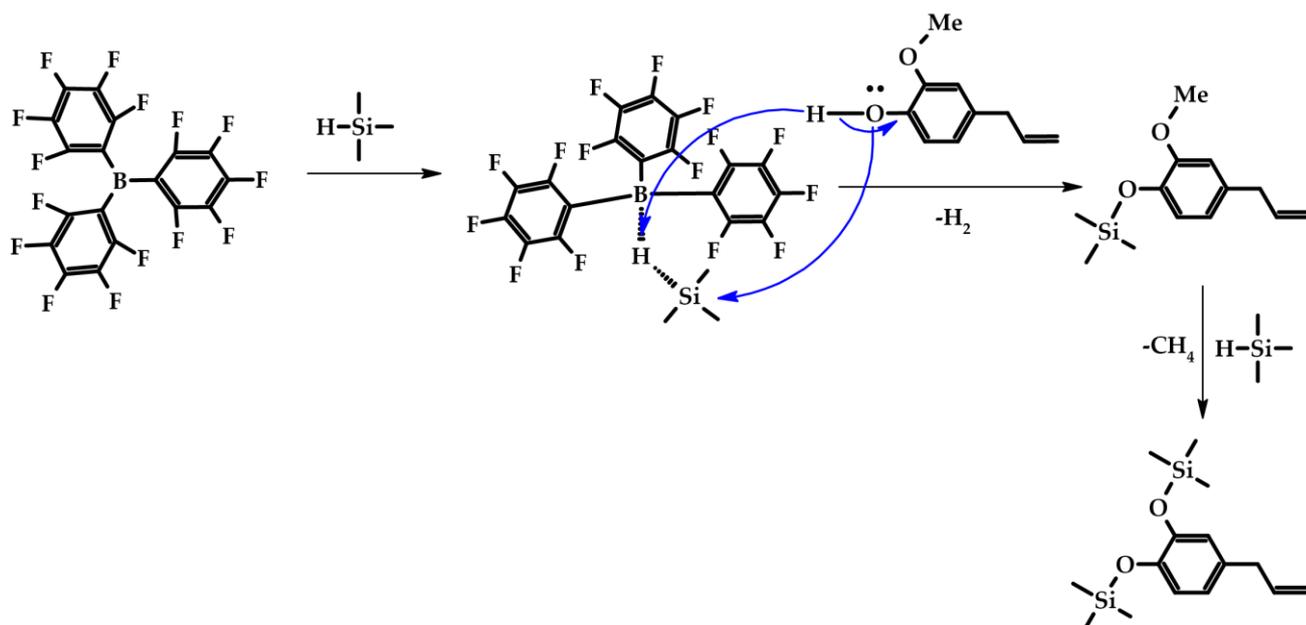


Схема 7 – Реакция Пирса-Рубинштайна с эвгенолом

Чаще всего в качестве катализатора используют «идеальную» кислоту Льюиса – трис-(пентафторфенил)боран, т.к. он не подвержен разложению при температурах вплоть до 200 °С, не окисляется кислородом воздуха, и относительно толерантен к влаге воздуха. Однако его каталитическая активность несколько уступает фенил-ди-(пентафторфенил) борану с меньшей кислотностью Льюиса, как показано на примере аллилстирования ароматических альдегидов в работе [51]. Авторы связывают это, в первую очередь, со снижением термодинамической стабильности ионной пары на стадии образования продукта реакции. Вероятнее всего данное условие будет соблюдаться и при реакции эвгенола с гидридфункциональными силанами и силоксанами.

В работе Michael A. Brook [52] продемонстрированы стратегии функционализации гидридсодержащих кремнийорганических соединений путем гидросилилирования по аллильной группе эвгенола с применением «традиционных» для этой стратегии катализаторов – комплексов Pt (катализаторы Карстедта или Спайера), и реакция Пирса-Рубинштайна, катализируемая трис-(пентафторфенил) бораном, по гидроксигруппам эвгенола.

Аналогичный подход к функционализации эвгенола демонстрируют авторы работы [53], с присоединением диметилбензоциклобутенсилана по гидроксигруппам и метокси группам молекулы эвгенола. При этом наличие аллильной группы может

быть использовано для дальнейших реакций полимеризации, сшивки и др. А введение в молекулу эвгенола винилгидридсодержащих кремнийорганических соединений позволяет получать полимеризационноспособные мономеры.

Несомненным преимуществом функционализации по реакции Пирса-Рубинштайна является возможность ее проведения при комнатной температуре. Ограничениями является требования к отсутствию воды, влаги, азота и металлов в функционализуемых субстратах. Именно поэтому реакцию проводят в абсолютированных растворителях, не содержащих гидроксильных групп в своей структуре (дихлорметане, толуоле, (цикло)гексане, четыреххлористом углероде).

1.1.2 Превращения метокси- группы

Один из вариантов – функционализация гидридсодержащими силанами или силоксанами с кислотой Льюиса в качестве катализатора по реакции Пирса-Рубинштайна, которая ранее была рассмотрена в предыдущем разделе. При этом в результате реакции вместо водорода выделяется метан. Второй вариант функционализации заключается в *о*-деметилировании с получением *о*-гидроксиэвгенола.

О-деметилирование

Реакция *о*-деметилирования эвгенола (схема 8) основана на расщеплении арилалкилэфирной связи $Ar-O-Me$ с образованием *о*-гидроксиэвгенола. Проводить деметилирование возможно в жестких условиях с сильными кислотами и основаниями щелочных металлов при высоких температурах вплоть до 350 °С, однако это является малоэффективным в разрезе выходов продуктов и высокой вероятности протекания побочных реакций [54]. Более эффективным является деметилирование в мягких условиях при комнатной температуре с использованием *L*-кислот в сочетании с нуклеофилами – пиридином, тиомочевинной, диметилсульфидом, иодидом натрия и др [55].

В работе Sang D. [55] исследовано влияние нуклеофильных агентов и условий реакции деметилирования эвгенола с *L*-кислотой $AlCl_3$ на выход *о*-

гидроксиэвгенола и вероятность образования побочных продуктов. В качестве нуклеофилов использовались KI, NaI, CuI, иодиды тетра-*n*-бутиламмония и тетраэтиламмония. Показано, что наибольшая эффективность с почти количественным выходом (98-99%) достигается при использовании системы AlCl₃-NaI в соотношении (1.1÷3.0) г/экв при температурах 15-25 °С в среде ацетонитрила. Однако в отсутствии акцепторов кислот, выделяющихся при деметилировании, зачастую происходит гидрогалогенирование аллильной группы эвгенола, и выход *o*-гидроксиэвгенола снижается до 65 %. В качестве акцепторов кислот обычно используют триэтиламин, пиридин, *N,N'*-диизопропилкарбодиимид, CaO или NaHCO₃.

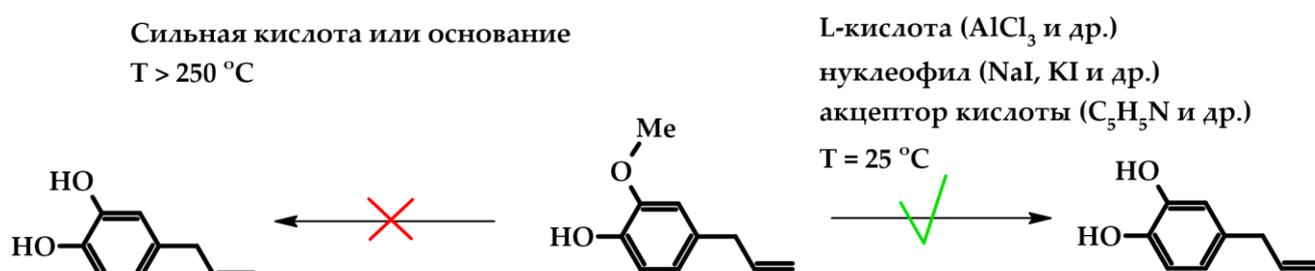


Схема 8 – Деметилирование эвгенола

1.1.3 Превращения аллильной группы

Наличие в молекуле эвгенола аллильной группы открывает широкие возможности для его функционализации.

Изомеризация

Наиболее простым преобразованием аллильной группы можно считать ее изомеризацию в пропенильную форму с трансформацией эвгенола в изоэвгенол, который существует в двух пространственных конфигурациях – *E*-изоэвгенол и *Z*-изоэвгенол (схема 9). Транс-форма, находящаяся в кристаллическом состоянии при комнатной температуре является более устойчивой по сравнению с жидкой цис-формой. Хотя синтез определенной пространственной геометрии соединений является трудоемким, к настоящему времени разработано множество решений, позволяющих с высокой селективностью получать определенную конфигурацию

аллилбензолов. Главным образом это достигается подбором соответствующего катализатора и условий изомеризации.

Casey R. Larsen, Douglas B. Grotjahn в работе [56] демонстрируют результаты моноизомеризации в E-форму соединений с C=C связью, в частности количественный выход E-изоэвгенола при катализе комплексом Ru^{2+} при комнатной температуре.

В своей последующей работе [57] Casey R. Larsen et al. демонстрируют цикл жизни катализатора на основе комплекса Ru^{2+} , который составляет 3-4 изомеризации для большинства соединений с C=C связью, тогда как для очищенного эвгенола может быть использован до 10 раз.

Если требования к конфигурации изомеров не предъявляются, изомеризацию эвгенола возможно проводить с использованием таких катализаторов как $PtCl_2$, $RhCl_3$, TiO_2 , $NiSO_4$ с 3,3',3''-фосфинидин-трис-[бензо сульфокислотой] с практически количественным выходом изоэвгенола, как описано в патентах [58–60] при температурах от 55 до 145 °C.

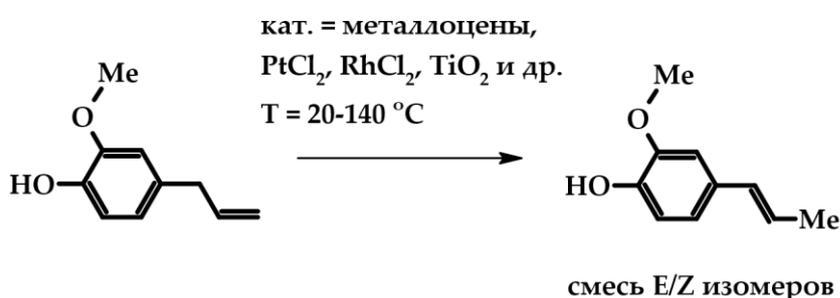


Схема 9 – Изомеризация эвгенола в изоэвгенол

Эпоксидование

Эпоксидование эвгенола – это типичное окисление алкенов активным кислородом надкислот по реакции Прилежаева, в основе механизма которого лежит электрофильная атака атомом кислорода надперекисной группы кратной связи алкена с образованием эпоксидной группы (схема 10). Как и для других алкенов, основным окислителем кратной связи аллильной группы эвгенола к настоящему времени остается м-хлорнадбензойная кислота [61–64]. По разным данным реакцию осуществляют при охлаждении (0-5) °C [61,63], при комнатной

температуре [64], при нагревании до 80 °С [62]; синтез проводят в течении 12-24 часов.

Однако м-хлорнадбензойная кислота к настоящему времени не нашла применение в промышленности для окисления С=С связей, в том числе и аллильной в молекуле эвгенола, что, в первую очередь, связано с высокой экономической составляющей надперекиси, в связи с чем актуальные работы направлены на поиск экономически целесообразных методов для надперекисного окисления кратных связей.

Среди соединений, которые могут заменить м-хлорнадбензойную кислоту, рассматривают пероксид водорода из-за его коммерческой доступности, в том числе в составе каталитических систем. При этом использование пероксида водорода при фотохимическом окислении с натриевой лампой приводит лишь к образованию 4-аллил-2-метоксифенил гидропероксида с 45 % выходом [61].

При необходимости получения диэпоксида, сначала проводят защиту Ar–ОН путем ее ацилирования с уксусным ангидридом по Фишеру-Шпееру с последующим снятием защиты при помощи эпихлоргидрина после эпоксицирования аллильной группы с м-хлорнадбензойной кислотой [65], в противном случае получить диэпоксид не представляется возможным, т.к. м-хлорнадбензойная кислота может взаимодействовать с гидроксильной группой фенола, приводя к образованию побочных продуктов.

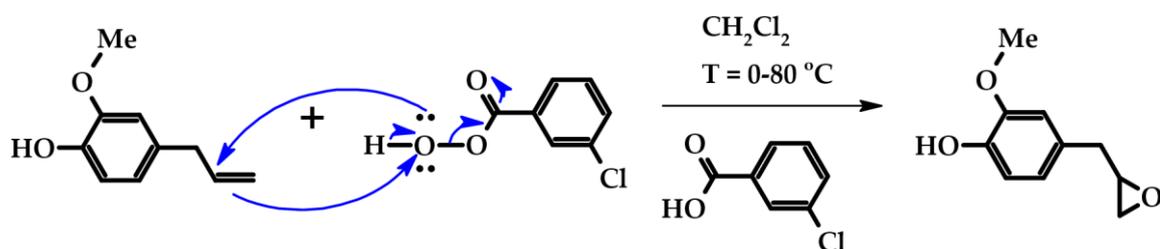


Схема 10 – Эпоксицирование эвгенола с м-хлорнадбензойной кислотой

Гидроксилирование

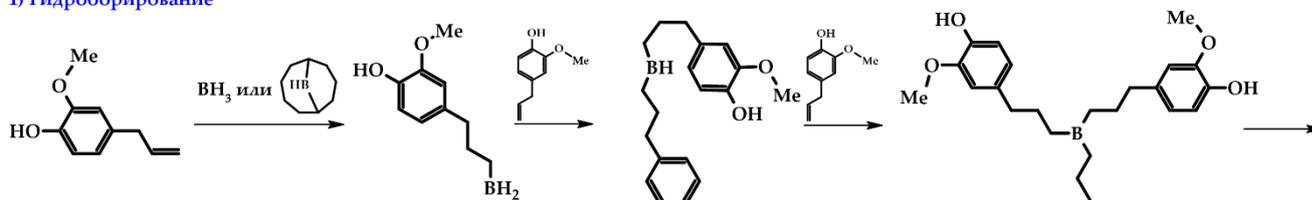
Гидроксилирование аллильной группы эвгенола — это типичная реакция окисления С=С связи. В литературных данных описано получение как монозамещенных гидроксилпроизводных эвгенола, так и дигидроксил, причем в

случае производных первого типа преимущественно происходит присоединение против правила Марковникова.

В одной из ранних работ Pepper J. et al [66] гидрокселирование эвгенола с получением (3-(4-гидрокси-3-метоксифенил-1-пропанола) проводят путем гидроборирования с чистым бором в среде тетрагидрофурана с последующим окислением пероксидом водорода в щелочной среде и образованием E/Z изомерной смеси с выходом 90 %, которая может быть разделена перекристаллизацией из хлорированных растворителей. Реакцию проводят при захлаживании до 0 °С.

Эта стандартная методика гидрокселирования эвгенола с получением смеси первичного и вторичного спиртов может быть реализована и с более пространственно затрудненными органоборановыми соединениями, например с диметилсульфидом борана или 9-борабицикло(3.3.1)нонаном, как показано в работах [67–69], которые обладают большей селективностью, и являются менее токсичными чем эфир BH_3 . При этом последующее окисление триэвгенилбората осуществляется также щелочным раствором H_2O_2 (схема 11).

1) Гидроборирование



2) Окисление

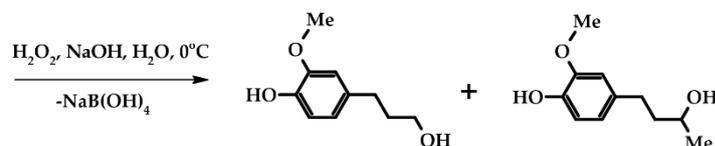


Схема 11 – Моногидрокселирование эвгенола

Окисление м-хлорнадбензойной кислотой с последующим восстановлением H_2 в присутствии катализатора Pd/C позволяет получать гидроксилсодержащий аддукт по правилу Марковникова [70] (схема 12).

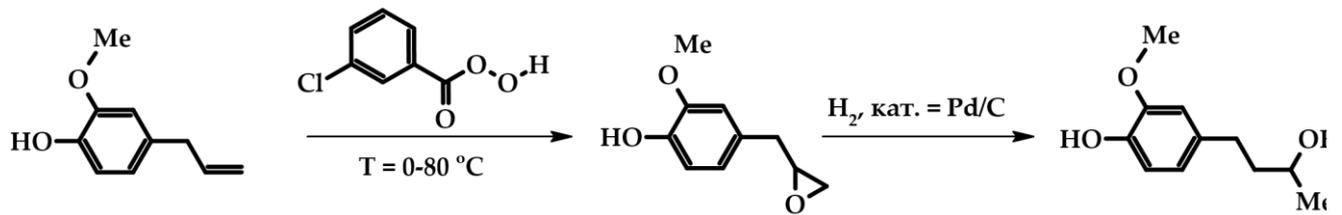


Схема 12 – Моногидроксилирование эвгенола

Дигидроксилирование эвгенола может быть достигнуто восстановлением эпоксициклопропанового по аллильной группе эвгенола (см. предыдущий подраздел) с серной кислотой [71–73] при комнатной температуре в течении 24 часов. При этом кислород эпоксициклопропана протонируется кислотой, и подвергается нуклеофильной атаке водой. Образование диола происходит после депротонирования с восстановлением кислоты-катализатора.

Известно, что гидролиз эпоксициклопропановой группы с образованием диолов возможно проводить и в щелочной среде, однако работ, посвященных этой стратегии с эвгенолом, не было обнаружено в открытых источниках.

Другой синтетический путь получения эвгенолягликолей заключается окислением эвгенола тетраоксидом осмия [74,75] по механизму согласованной реакции циклоприсоединения с образованием осматного эфира Os^{6+} , эфирные связи которого могут быть разорваны гидросульфитом натрия или калия. Окисление возможно проводить и с каталитическими системами на основе OsO_4 со стехиометрическим количеством H_2O_2 или N-метилморфолина, которые позволяюткратно снизить стоимость катализатора. Преимуществом также является и отсутствие необходимости в восстановлении Os^{6+} до OsO_4 с сульфитом.

Стратегии дигидроксилирования эвгенола показаны на схеме 13.

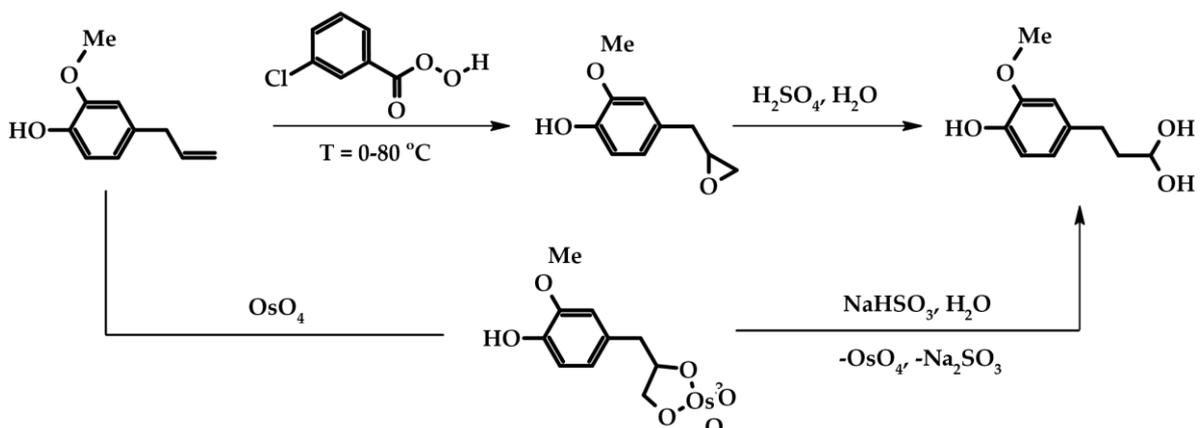


Схема 13 – Стратегии синтеза эвгенолягликолей

Гидросилилирование

Основывается на каталитическом присоединении гидридсодержащих силанов или силоксанов к аллильной группе эвгенола. Реакция протекает по механизму Чалка-Харрода через окислительное присоединение против правила Марковникова (схема 14) через промежуточный σ -комплекс с неполностью разорванной Si-H связью [76].

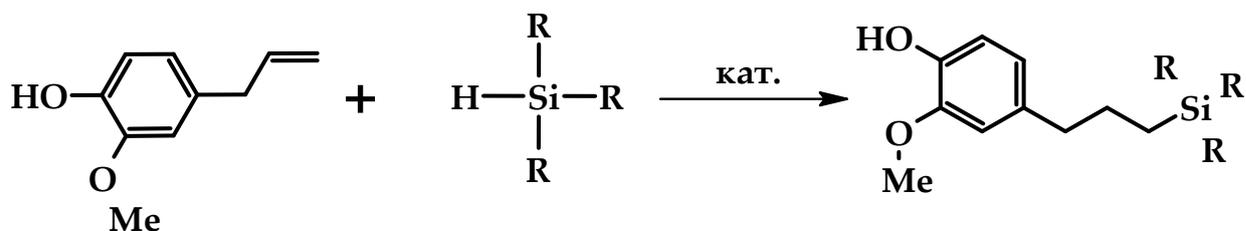


Схема 14 – Гидросилилирование эвгенола

Более подробно гидросилилирование эвгенола рассмотрено разделе 1.2 (Кремнийорганические соединения, замещенные эвгенолом и его производными).

Гидротиолирование

Представляет собой присоединение меркаптофункциональных соединений к аллильной группе эвгенола (схема 15). Гидротиолирование существует в радикальной и ионной формах [77], и относится к области «клик-химии», демонстрируя высокие селективность, выход и скорость реакций [78].

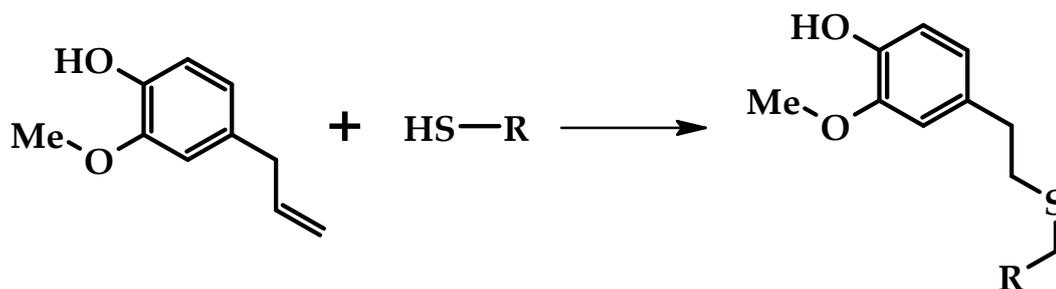


Схема 15 – Гидротиолирование эвгенола

Гидротиолирование в радикальной форме может быть инициировано как термическими, так и фотохимическими инициаторами при облучении УФ-светом [79], и включает в себя «классические» три стадии радикального процесса: инициирование, рост и передачу цепи (схема 16). В зависимости от природы

меркаптофункционального субстрата и условий радикального присоединения для гидротииолирования наиболее часто используют такие инициаторы как АИБН [80] и ацетофеноны [81,82]. Гидротииолирование эвгенола может быть реализовано и без использования инициаторов при повышенной температуре [83,84].

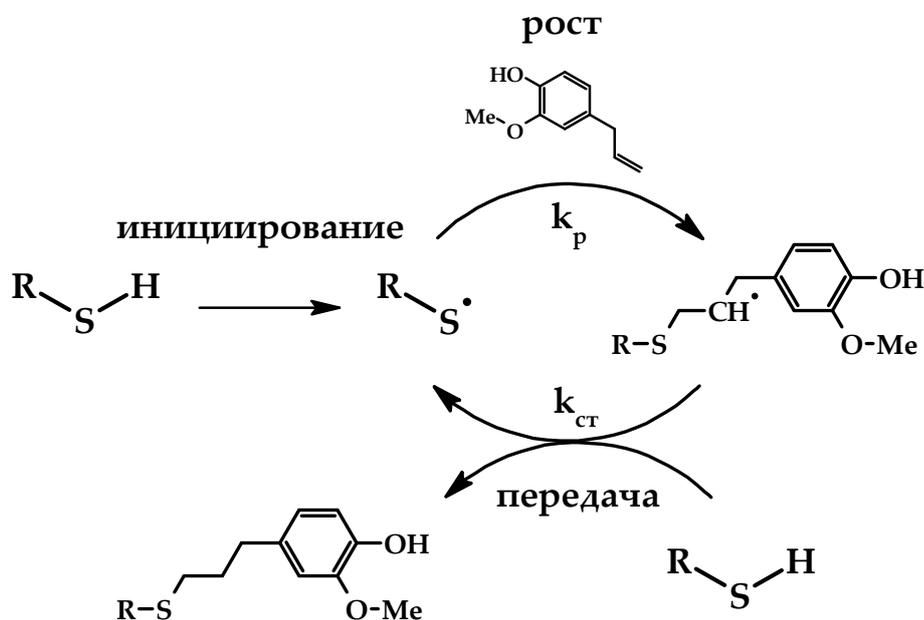


Схема 16 – Механизм гидротииолирования эвгенола

Гидрирование

Заключается в присоединении водорода к двойной связи эвгенола с образованием 4-пропил-2-метоксифенола (схема 17), что потенциально может быть полезно при проведении радикальных процессов, поскольку исключает образование стабильных радикалов при передаче цепи на аллильные группы.

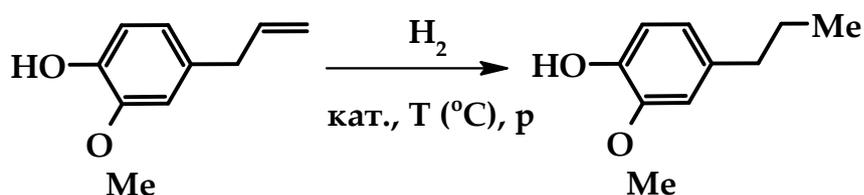


Схема 17 – Гидрирование эвгенола

Гидрирование эвгенола, как и других непредельных соединений, может быть проведено при повышенных температурах от 80 до 140°C и давлении более 2 бар с использованием гетерогенных катализаторов, например, с Ni, Ru, Pd, Pt, Cu содержащими или их комплексами [85–90] с количественными выходами, или электрохимическими методами [91].

Полимеризация

Несмотря на высокую ингибирующую активность молекул эвгенола в реакциях свободнорадикальной полимеризации [92–95], сам он может эффективно полимеризоваться по аллильной группе с катионными агентами (схема 18).

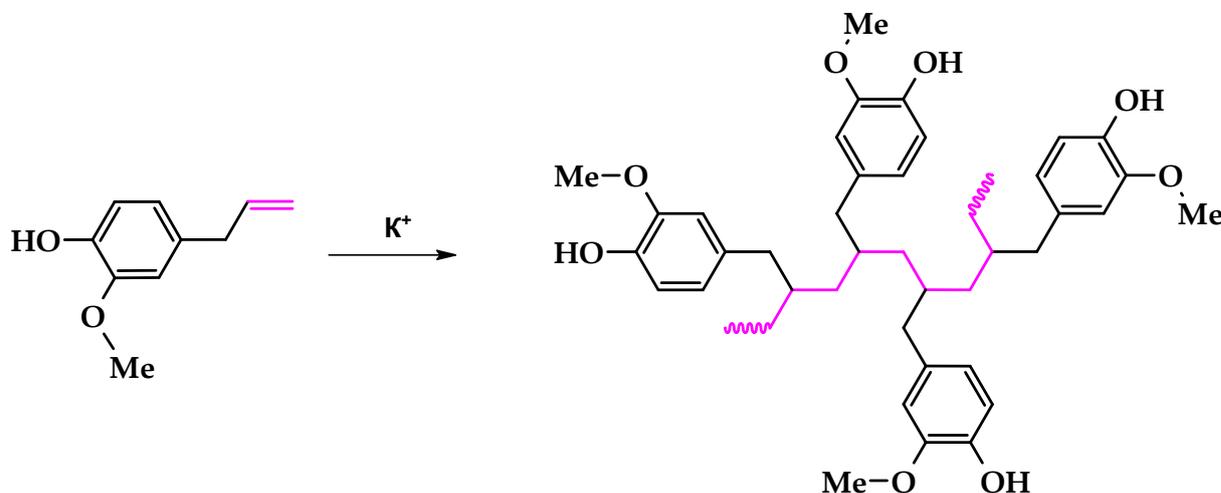


Схема 18 – Катионная полимеризация эвгенола

Так катионная полимеризация эвгенола в хлороформе с использованием эфира BF₃ приводит к получению твердого олигомерного продукта с ММ ~ 9700 Да [96], не растворимого в воде, и хорошо растворимого в полярных органических растворителях.

Синтез полиэвгенола в массе с использованием каталитической системы H₂SO₄÷CH₃COOH (40÷10 мол.%) позволяет достичь на порядок большей ММ ~ 77000-220000 Да как показано в работе [97]. Примечательно, что в обоих случаях зона ингибирования роста колоний *S. aureus* и *E. coli* значительно увеличивается по сравнению с низкомолекулярным мономером, что потенциально позволяет рассматривать синтезированные полимеры для биомедицинского применения.

Различной степени сульфированные полиэвгенолы и их сополимеры с аллилполиэвгенолом [98] или полисульфоном [99] могут быть использованы в качестве ионных обменных мембран благодаря своей пористой структуре. В работе [98] показано, что регулирование времени сульфирования влияет на катионную обменную способность, водопоглощение, протонную проводимость и термическую стабильность топливных элементов, а наилучшие показатели достигаются при степени сульфирования 90.6 %.

В работе [100] демонстрируется использование композитного материала на основе нанопорошка Fe_3O_4 (12-20 нм) в полиэвгенольной матрице в качестве адсорбента полициклических ароматических углеводородов (аценафтена, фуллерена, фенантрена, флуорантена и пирена) с эффективностью извлечения от 80 до 100 % для водопроводной воды, от 91 до 100% для речной воды и 83-100 % для образца чая.

Известно применение композитов на основе полиэвгенольной матрицы для антикоррозионной защиты медных сплавов [101,102]. Использование ненаполненной матрицы позволяет снизить скорость коррозии в среде раствора 3.0 мас.% NaCl более, чем в 10 раз, а введение в состав матрицы 1.25 мас.% оксида графена в сочетании с гуммиарабиком, более чем в 1000 раз с глубинным показателем коррозии менее $4.5 \cdot 10^{-5}$ мм/год.

1.2 Кремнийорганические соединения, замещенные эвгенолом и его производными

Ранее были рассмотрены некоторые аспекты введения в молекулы эвгенола функциональных заместителей, многие из которых приводят к образованию полимеризационноспособных мономеров, позволяющих получать высокомолекулярные соединения с ковалентно связанным эвгенолом как в полимерном скелете, так и в боковых заместителях. Широкая номенклатура эвгенолзамещенных высокомолекулярных соединений представлена акриловыми [36,103–106], эпоксидными [107–113], полиэфирными [114–118], полиуретановыми [31,119–124] фенолальдегидными [111,125–127] и набирающими популярность бензоксазиновыми [128–136] системами.

Помимо высокой функциональности эвгенола, позволяющей вводить в его молекулы сложные органические заместители, довольно хорошо изучены его антиоксидантные [137–140] и антимикробные [141–143] свойства, которые, во многом, обуславливаются его пирокатехинподобной группировкой. Известны также и его применения для создания негорючих или термостойких материалов [144,145], а также антикоррозионных материалов [146–148]. Это позволяет

прогнозировать высокомолекулярным и элементоорганическим соединениям с заместителями его содержащими, схожие свойства.

В настоящем разделе рассматриваются некоторые аспекты синтеза, свойств и применения эвгенолсодержащих КОС, в частности, олигомеров и полимеров, получаемых по реакциям полимеризации, поликонденсации или в результате полимераналогичных превращений путем химической прививки к полимерному скелету, поскольку они вызывают большой теоретический и практический интерес.

Уникальной особенностью введения в кремнийорганические соединения (КОС) эвгенольной компоненты является возможность реализации этой задачи по всем реакционным центрам последнего (за исключением свободных положений бензольного кольца). Существует два основных подхода к введению эвгенола в молекулы КОС. Первый из них основан на функционализации низкомолекулярных прекурсоров с последующей полимеризацией или поликонденсацией, а второй – в функционализации уже синтезированных олигомеров и полимеров по реакциям полимераналогичных превращений.

Каталитическое гидросилилирование гидридсодержащих кремнийорганических соединений один из путей реализации обеих [147,149–151] стратегий, который может быть достигнут с широкой номенклатурой катализаторов на основе переходных металлов. Наиболее распространены катализаторы Карстедта, Спайера, Уилкинсона и Pt/C [152–159], отличающиеся каталитической активностью и селективностью.

В работе [160] сравнивается каталитическая активность и селективность различных катализаторов в реакциях гидросилилирования эвгенола и триэтоксисилана (таблица 1).

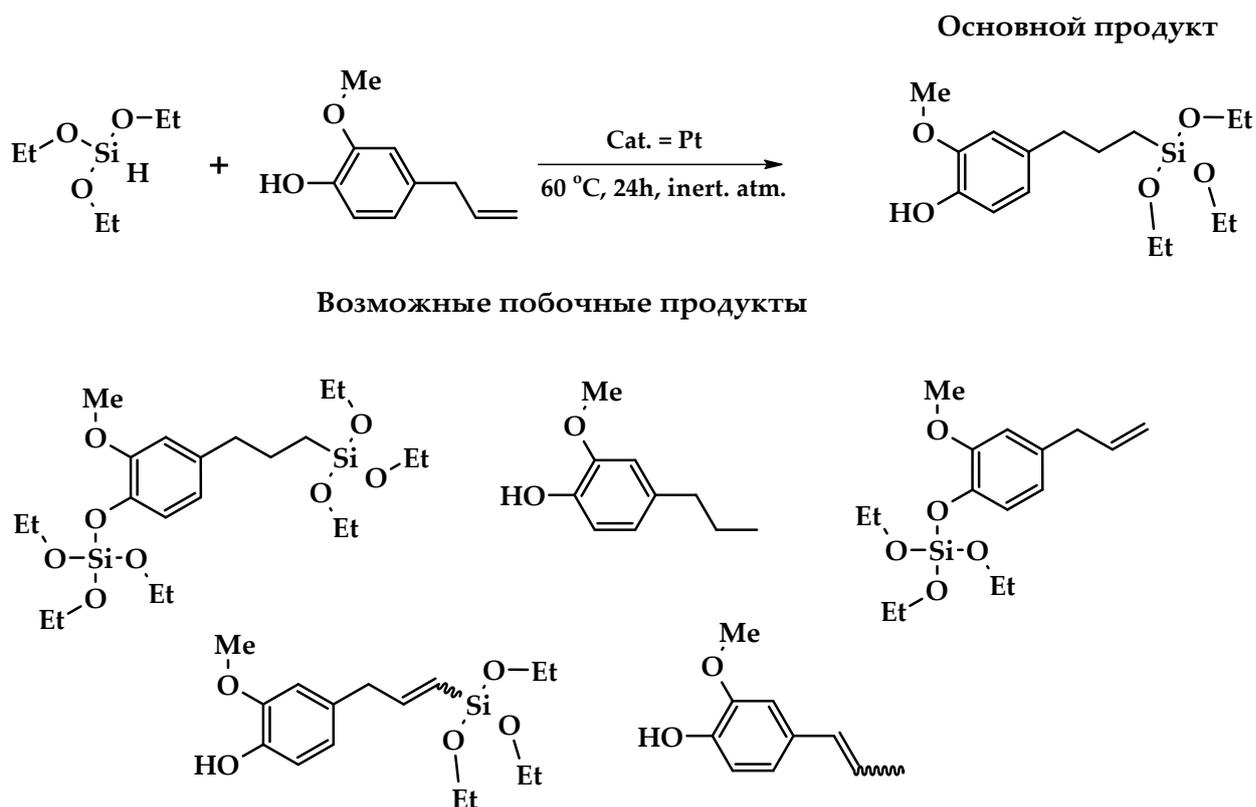


Схема 19 – Гидросилилирование триэтоксисилана и эвгенола [160]

Таблица 1 – Эффективность различных катализаторов гидросилилирования [160]

Катализатор	Концентрация, моль	Конверсия эвгенола, %	Селективность (основной/побочный), %
—	—	0	—
Pt/C	10^{-2}	99	75/25
PtO ₂	10^{-2}	99	82/18
PtO ₂ /XPhos	$10^{-2}/2 \cdot 10^{-2}$	80	2/98
Pt ₂ (dvs) ₃	10^{-3}	99	73/27
Pt ₂ (dvs) ₃	10^{-4}	72	71/29
H ₂ PtCl ₆	10^{-4}	99	88/12
Pt(PPh ₃) ₄	10^{-3}	99	90/10
[Rh(cod)Cl] ₂	10^{-2}	99	50/50
[Rh(cod)Cl] ₂	10^{-3}	96	63/37
[Ir(cod)Cl] ₂	10^{-2}	99	98/2

Из таблицы видно, что наибольшая селективность в сочетании с высоким выходом достигается с использованием в качестве катализатора димера хлорида иридия циклооктадиена. Однако данные о синтезах при других температурах не приводятся, что не позволяет в полной мере оценить эффективность катализаторов.

При этом авторами проделана обширная работа по получению ряда триэтоксисиланов с О- и S-производными эвгенола, которые могут быть использованы для получения высокомолекулярных соединений (рисунок 2).

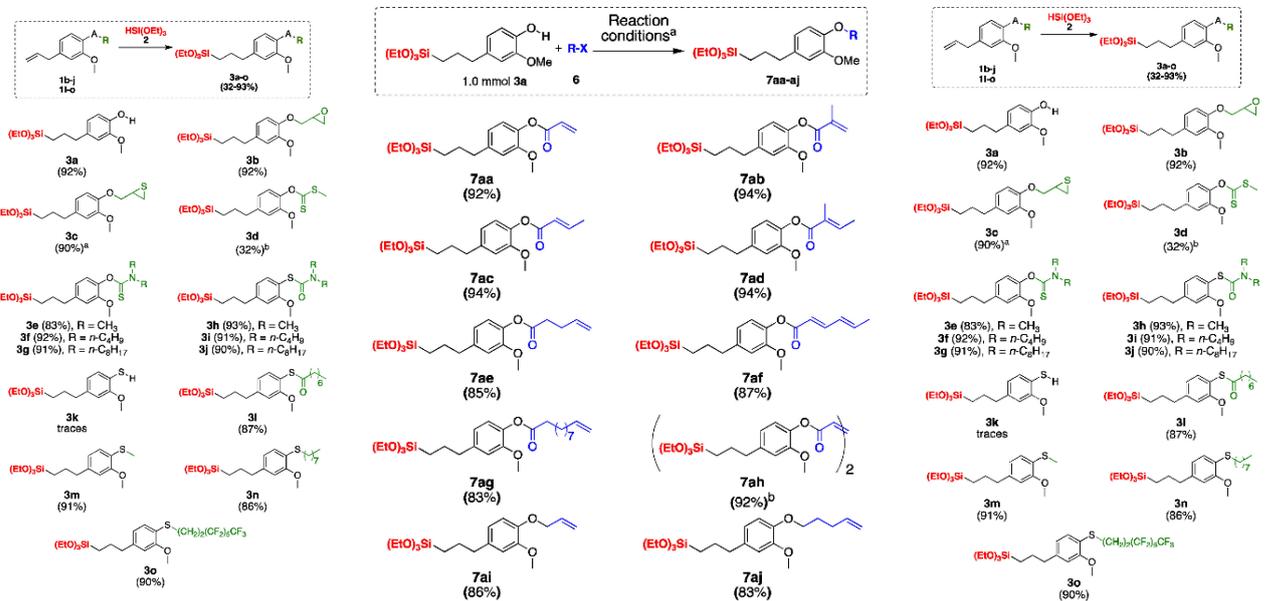


Рисунок 2 – Эвгенолсодержащие алкоксиланы, полученные в работе [160]

Каталитическим гидросилилированием возможно получать, к примеру, более безопасные ВРА-free аналоги широко используемых эпоксидных олигомеров. В работе [150] показан синтез диглицидилового эфира бисэвгенола с тетраметилдисилоксановым спейсером (в качестве альтернативы ДГЭБА), раскрытие эпоксидных циклов которого с фосфофантреном с последующим введением в аминоотверждаемые эпоксидные смолы, приводит к получению материалов с хорошими гидрофобными, механическими и огнестойкими свойствами (схема 20). По сообщению авторов введение всего лишь 5 мас.% синтезированного продукта позволяет достичь предельного кислородного индекса на уровне 35 % и рейтинга V-0 по стандарту UL-94, характеризующих огнезащитные свойства.

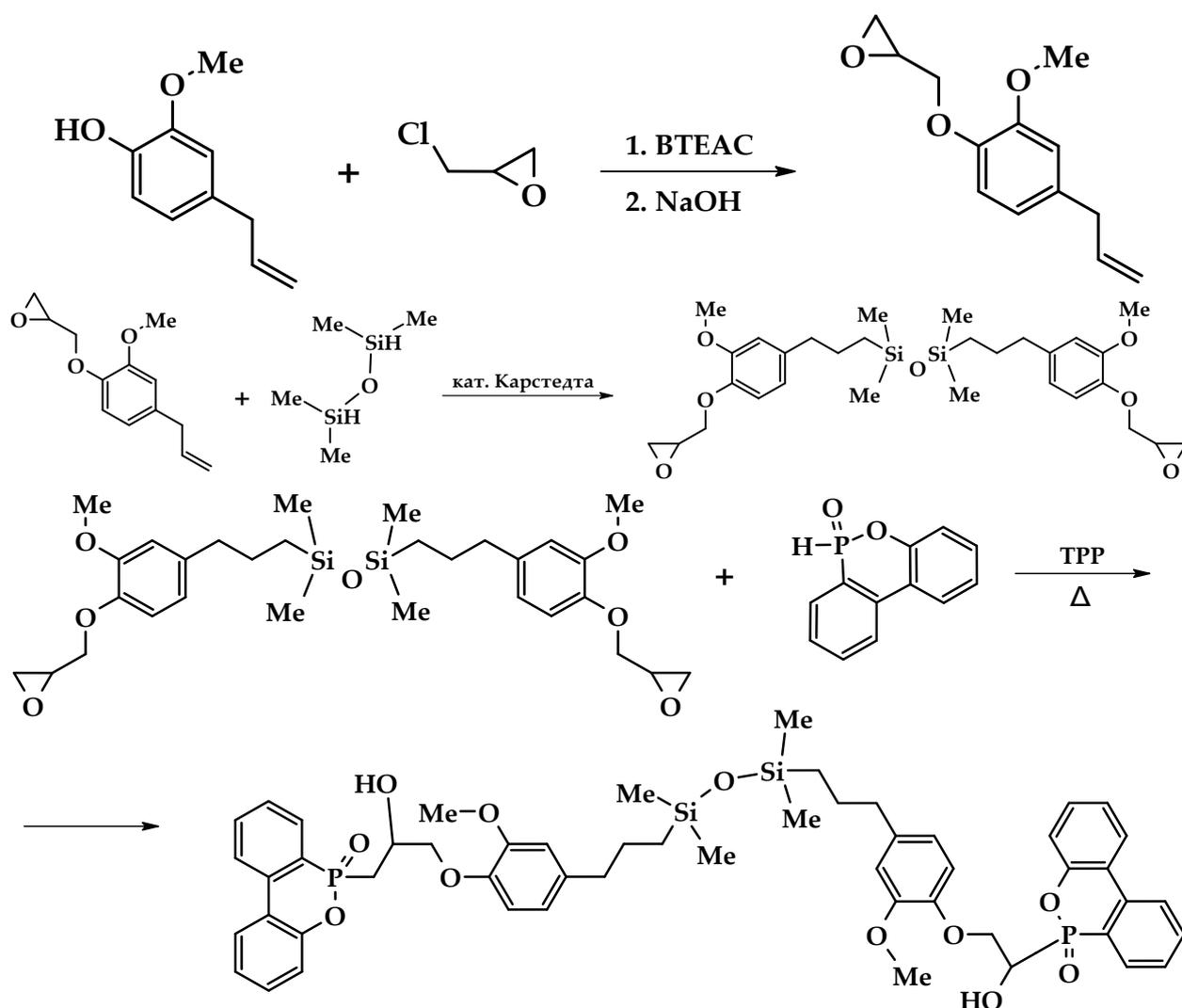


Схема 20 – Получение фосфенантренового производного диглицидилового эфира диэвгенола с тетраметилдисилоксановым спейсером [150]

Аналогичным образом были получены диглицидоксибисэвгеноловые производные на трисилоксановом спейсере с различным окружением атомов кремния [161], отверждение которых с аминными и ангидридными отвердителями в процессе горячего прессования позволяет получать композитные материалы с различными релаксационными свойствами.

Тетраметилдисилоксан и циклы D₄H, модифицированные по реакции гидросилилирования трифторвинилокси производными эвгенола (схема 21), могут быть использованы для получения оптически прозрачных материалов с высокими термостойкими (TG_{5%} = 403 °C) и гидрофобными (КУС водой = 100°) свойствами, низкой диэлектрической проницаемостью (2.60 при частоте 12ГГц), как было показано Wu Q. и др [151].

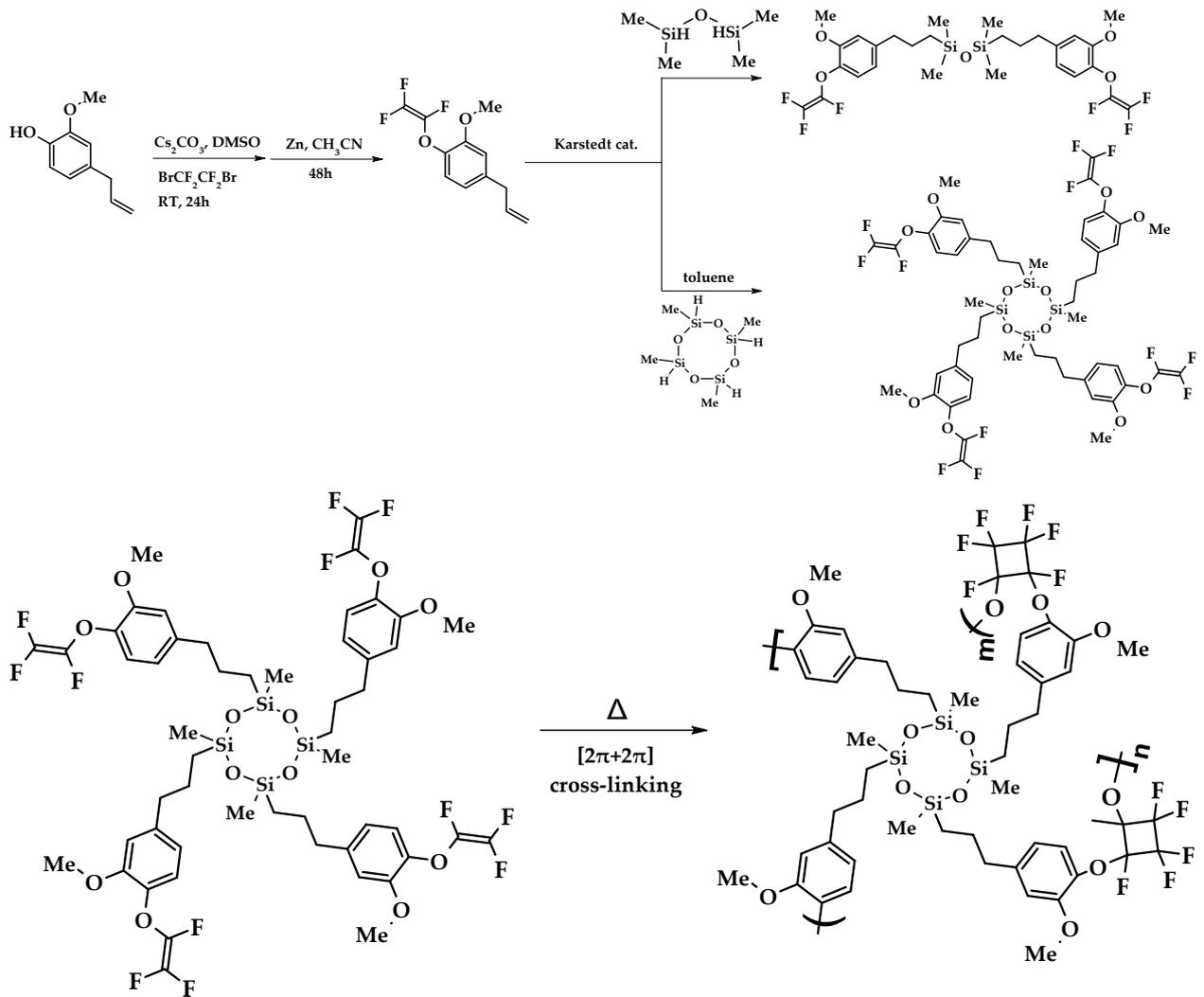


Схема 21 – Синтез фторированных эвгенольных производных гидридоорганосилоксанов [151]

Полученные в результате гетерогенного гидросилилирования силоксановые соединения на основе моно-, ди- и тризамещенных эвгенолом циклов D_4H , могут быть использованы в качестве агентов двойной сшивки для α,ω -дивинилполидиметилсилоксановых каучуков в результате каталитического гидросилилирования (схема 22) с формированием вязкоупругих низкомолекулярных теплопроводящих гелей [162]. Показано, что механизм двойного сшивания обуславливается как химической реакцией между частично замещенными эвгенолом циклами D_4H с дивинилтерминированным полидиметилсилоксановым каучуком, так и образованием физической сетки благодаря водородным связям.

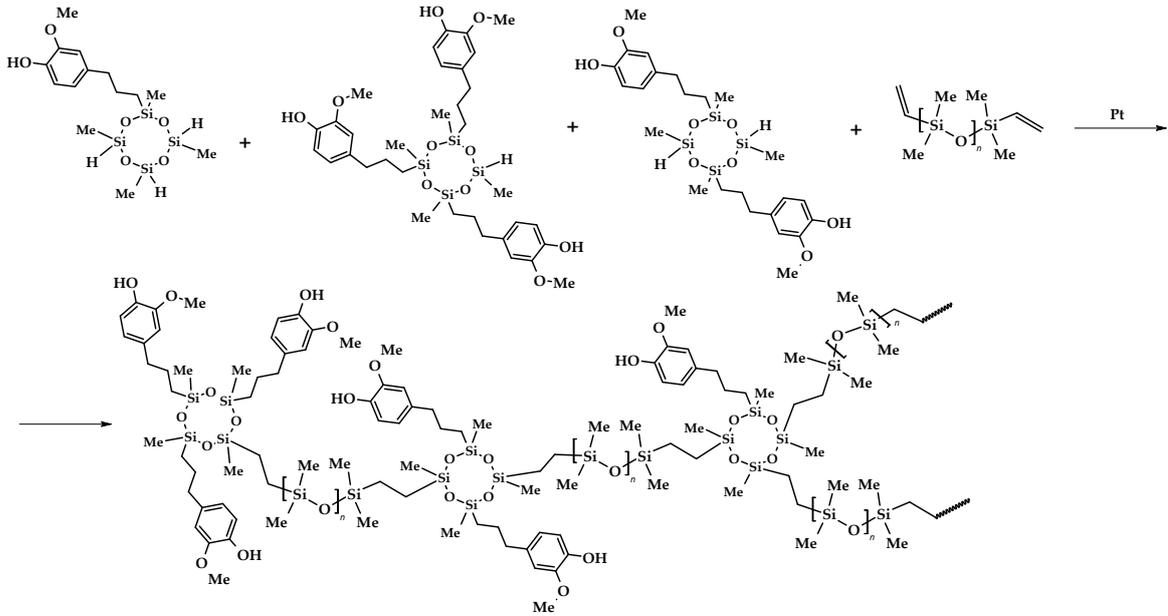


Схема 22 – Гидросилирование частично замещенных эвгенолом циклов D_4H с α,ω -дивинилполидиметилсилоксановым каучуком

Прививка эвгенола к гомо-, и сополимерным α,ω -гексаметилполиметилсилоксанам также может быть осуществлена по реакции каталитического гидросилирования, как это было реализовано в работах [147,163] с использованием катализаторов Спайера и Карстедта (схема 23). Это позволило использовать эвгенолсодержащие полиметилсилоксановые жидкости в качестве функциональных добавок для антикоррозийной защиты. Их введение до 2.5 мас.% в эпоксидные матрицы эффективно снижало скорость протекания коррозионных процессов черных сталей, и помимо прочего, повышало термическую стабильность с 385 °С до 407 °С и КУС водой с 60° до 90°.

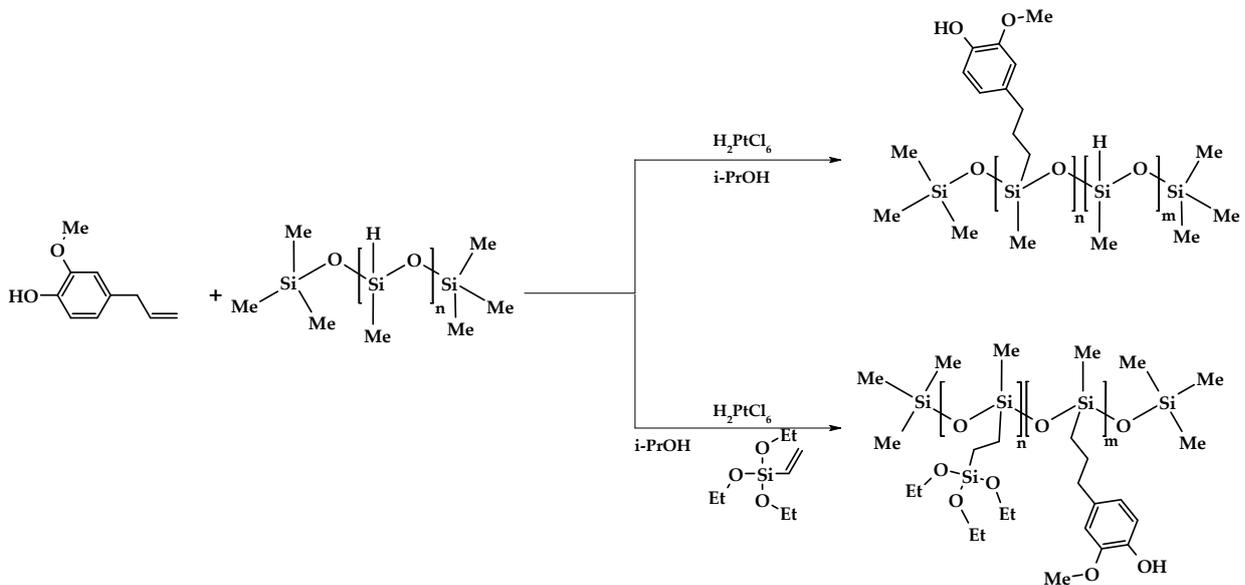


Схема 23 – Гидросилирование полиметилсилоксановой жидкости эвгенолом

Олигомерные силсесквиоксаны и силоксаны на основе привитого эвгенолом триэтоксисилана, полученного в результате гидросилилирования с последующей ГПК, и полимераналогичного гидросилилирования ПМС жидкостей эвгенолом, могут быть использованы в качестве конверсионных слоев на стеклянных подложках (рисунок 3) с противомикробными свойствами [163].

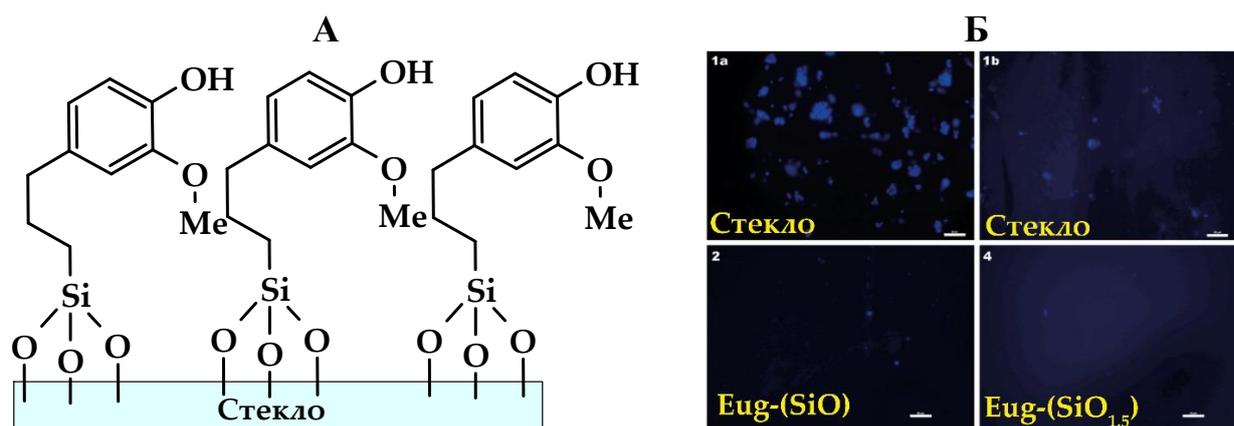


Рисунок 3 – Идеализированное строение конверсионного эвгенолсодержащего силсесквиоксанового слоя (А) и флуоресцентные микрофотографии образцов в результате испытаний адгезии клеток *Aeromonas hydrophila* (Б) [163]

Результаты демонстрировали снижение адгезии бактериальных клеток в два раза в случае ковалентно не связанного с поверхностью стекла слоя на основе эвгенолсодержащего линейного силоксана, и более чем в двенадцать раз на основе конверсионного силсесквиоксанового покрытия, связанного с поверхностью стекла силоксановой связью. Показано, что адгезия микроорганизмов помимо антимикробной активности, ингибирующей их распространение, во многом зависит от «липкости» конверсионного слоя, которая может регулироваться введением в структуру кремнийорганических соединений блокирующих терминальных заместителей.

С использованием реакции Пирса-Рубинштайна может быть реализован другой подход – через введение в гидридсодержащие КОС эвгенола по гидроксильной и метокси группам с выделением водорода или метана соответственно [52,164], с сильными кислотами Льюиса [51].

Такая стратегия может быть реализована, например, для блокирования –ОН и –ОСН₃ групп эвгенола при необходимости проведения дальнейших манипуляций с аллильной группой как показано в работе Чапала П. П. и др. [165]. Блокирование было проведено с использованием триэтилсилана и трис-(пентафторфенил)-борана в качестве катализатора для исключения возможного образования нерастворимых полимеров в результате внутри- и межмолекулярной сшивки водородными связями при проведении кросс-метатезиса и гидротииолирования с синдиотактическим 1,2-полибутадиеном (схема 24). Показано, что реакция блокирования протекала с количественным выходом более 99% за небольшой промежуток времени (10-15 минут). Также было установлено, что кросс-метатезисная реакция с катализаторами Граббса различных генераций приводит к распаду значительной части 1,2-полибутадиена на его низкомолекулярные продукты, тогда как гидротииолирование с S-производным эвгенола позволяло получать соответствующие привитые 3,4-дигидроксифенилсодержащие полибутадиены с различными молекулярно-массовыми характеристиками ($M_n = 9700-141000$, $M_w = 5700-37000$), зависящими от содержания привитых групп.

Сообщается также о возможности синтеза эвгенолсодержащих КОС с использованием хлорсиланов [149]. Бисэвгенолдифенилсилан может быть получен при взаимодействии эквимолярных количеств эвгенола и дифенилдихлорсилана в среде ДХМ с триэтиламином в качестве акцептора HCl с выходом 85 % (схема 25). Дальнейшее окисление аллильных групп по реакции Прилежаева с m-CPBA позволило получить низковязкий аналог ДГЭБА, отверждение с 4,4'-диаминодифенилметаном которого привело к получению композитов с более высокими механическими характеристиками, которые помимо прочего обладали улучшенными гидрофобными и огнестойкими свойствами.

Такая же стратегия была применена Zhang Z. в работе [166] при синтезе полиэдрального окта- γ -эвгенолпропилсилсесквиоксана (схема 26). Синтетический протокол включал в себя получение на первой стадии окта- γ -хлорпропилсилсесквиоксана, катализируемой HCl реакцией ГПК γ -хлорпропилтриметоксисилана в течение 24 часов (выход 72%), и последующим нуклеофильным замещением хлора на эвгенол с формированием эфирной связи на второй стадии (выход 85%).

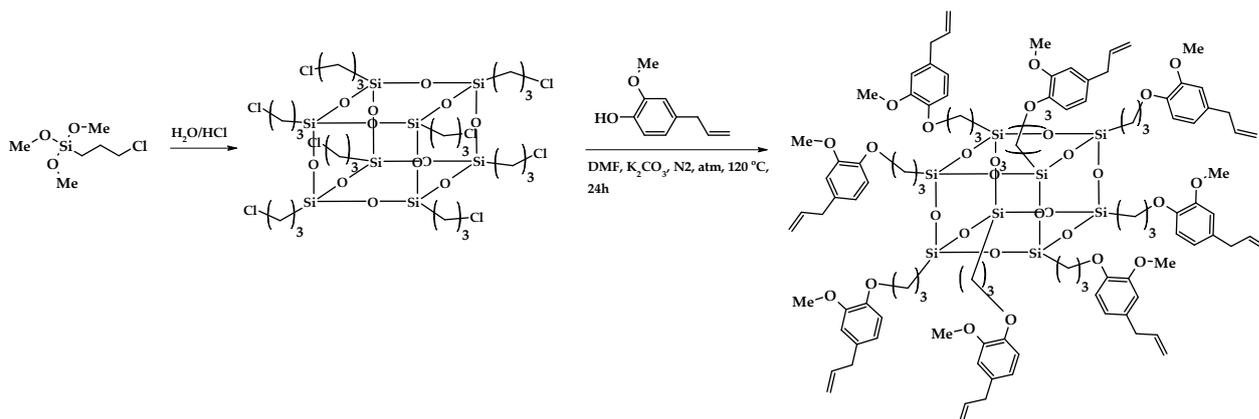


Схема 26 – Синтез полиэдрального окта- γ -эвгенолпропилсилсесквиоксана [166]

Введение 4 мас.% полученного силсесквиоксана в бисмалеимидную матрицу позволило улучшить диэлектрические, механические и тепловые характеристики последней. Было выявлено, что благодаря своей пористой структуре (2-4 нм) и ковалентному связыванию с матрицей при высокой температуре, гибридная система демонстрирует снижение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь с 3.33 и 0.013 до 2.88 и 0.010 соответственно, увеличение ударной прочности более чем на 63% и прочности на изгиб более чем на 27% (18.75 кДж/м² и 159.01 МПа соответственно).

1.3 Особенности синтеза и строения олигосилсесквиоксанов

Обширным классом кремнийорганических соединений являются полимерные и олигомерные органосилсесквиоксаны (ОССК), синтезируемые посредством поликонденсации органотриалкокси- или органотрихлорсиланов.

Первые сообщения о их получении с метильными и фенильными заместителями датированы серединой 1950-х годов [167–169].

Наряду с ставшими уже классическими методами синтеза (схема 27), такими как гидролитическая (ГПК) и ацидогидролитическая поликонденсация (АГПК), к настоящему времени разработан ряд перспективных подходов с использованием неорганических сред, включая синтезы в среде аммиака [170,171] и диоксида углерода [172–174], а также под действием микроволнового излучения без использования катализаторов [175].

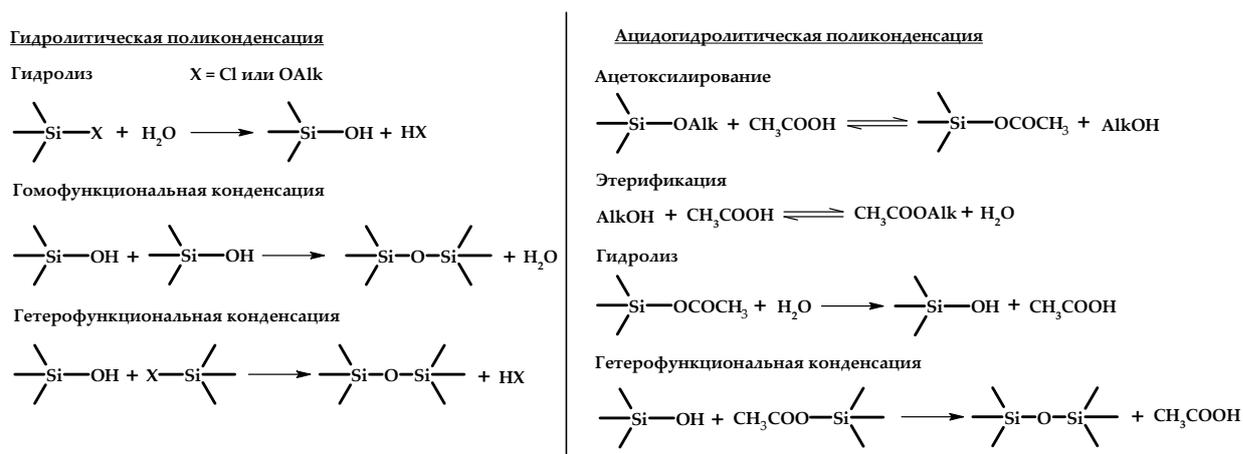


Схема 27 – Поликонденсация хлор- и алкоксисиланов

В зависимости от природы различают [176] органофункциональные заместители (винильные, метакриловые [177,178], γ -аминопропильные [179], п-аминофенильные [180,181], малеимидные [182], глицидиловые [183,184], меркаптопропильные [185,186] и др.), способные к дальнейшим химическим превращениям, и органические нефункциональные, преимущественно алкильные [187] и фенильные [188].

Путем модификации функциональных органических заместителей при атоме кремния ОССК и варьирования условий синтеза органофункциональных силанов можно целенаправленно регулировать состав, строение и физико-химические, теплофизические, механические, и другие свойства, что обуславливает их практическое использование в качестве нанонаполнителей, матриц для полимерных композитов, тонкопленочных покрытий и других материалов.

1.3.1 Состав и строение олигосилсесквиоксанов

ОССК характеризуются разнообразием возможных структур, формирование которых при синтезе обуславливается как электронными и стерическими эффектами и гидрофобными взаимодействиями органического заместителя при атоме кремния [187,189–192], так и условиями синтеза – температурой, временем, соотношением исходных реагентов, pH среды и др. [193–196]. ОССК представляют собой, как правило, смесь циклических и случайных статистических структур, лестничных и идеальных лестничных структур, а также открытых и закрытых каркасных структур (рисунок 4) [197], структурные единицы в которых могут быть описаны общей формулой $T_nD_mM_p$ (n , m , p соответствует количеству атомов кремния). Звенья «Т» обозначают полностью конденсированные атомы кремния с тремя силоксановыми связями $RSiO_{1.5}$, звенья «D» характеризуют атомы кремния с двумя силоксановыми связями $RSiO(OR^1)$ ($R^1 = H$ или Alk), и звенья «M» фрагменты $RSiO_{0.5}(OR^1)_2$ ($R^1 = H$ или Alk) с одной силоксановой связью, являющиеся концевыми, и в основном характерные для димеров и тримеров. В зарубежной литературе наиболее часто встречаются обозначения T^3 , T^2 , T^1 соответственно, а трехфункциональные органосиланы маркируют обозначением T^0 .

Помимо эффектов органического заместителя, оказывающих влияние на формировании ОССК при синтезе, важную роль играет и само окружение атомов кремния, гидролиз и последовательная конденсация которых приводит к увеличению объема молекулы $SiOH < SiOAlk < SiO_{0.5}(OR)_2 < SiO(OR) < SiO_{1.5}$ [197], оказывая таким образом влияние на кинетические и термодинамические параметры реакций гидролиза и конденсации.

К настоящему времени в большей степени изученными можно считать каркасные ОССК с различными органическими заместителями и лестничные полифенилсилсесквиоксаны, представляющие большой практический интерес в качестве пористых нанонаполнителей ПКМ [198–201] и термостойких матриц [202,203] соответственно.

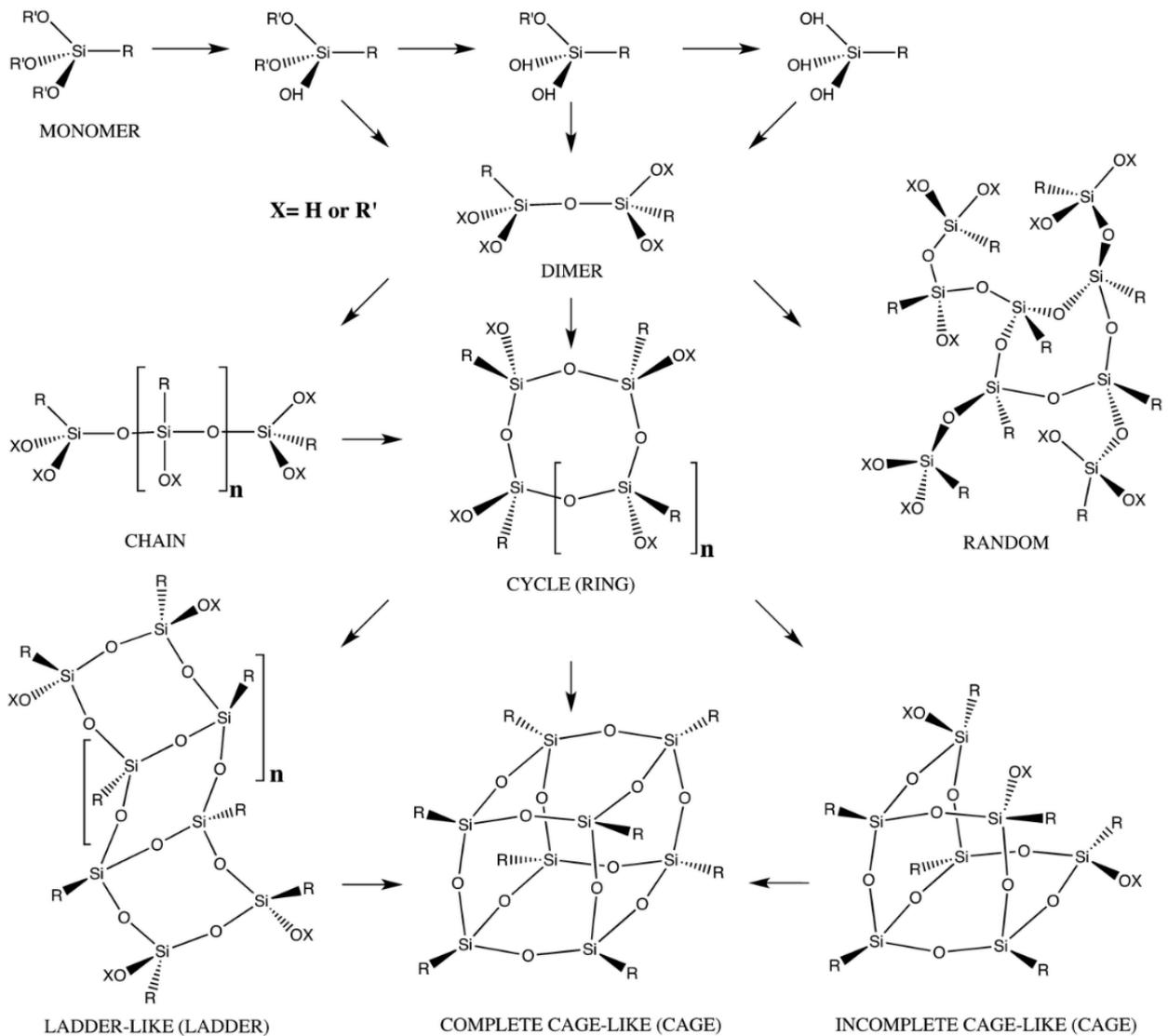


Рисунок 4 – Архитектура ОССК [197]

Основным инструментом для идентификации структур ОССК является спектроскопия ЯМР на ядре ^{29}Si (пример спектров на рисунке 5), резонанс атомов кремния в которых преимущественно зависит от окружения и органического заместителя [197], валентных углов конденсированных структурных единиц [185] и в меньшей степени от используемого дейтрорастворителя в качестве внутреннего стандарта [204].

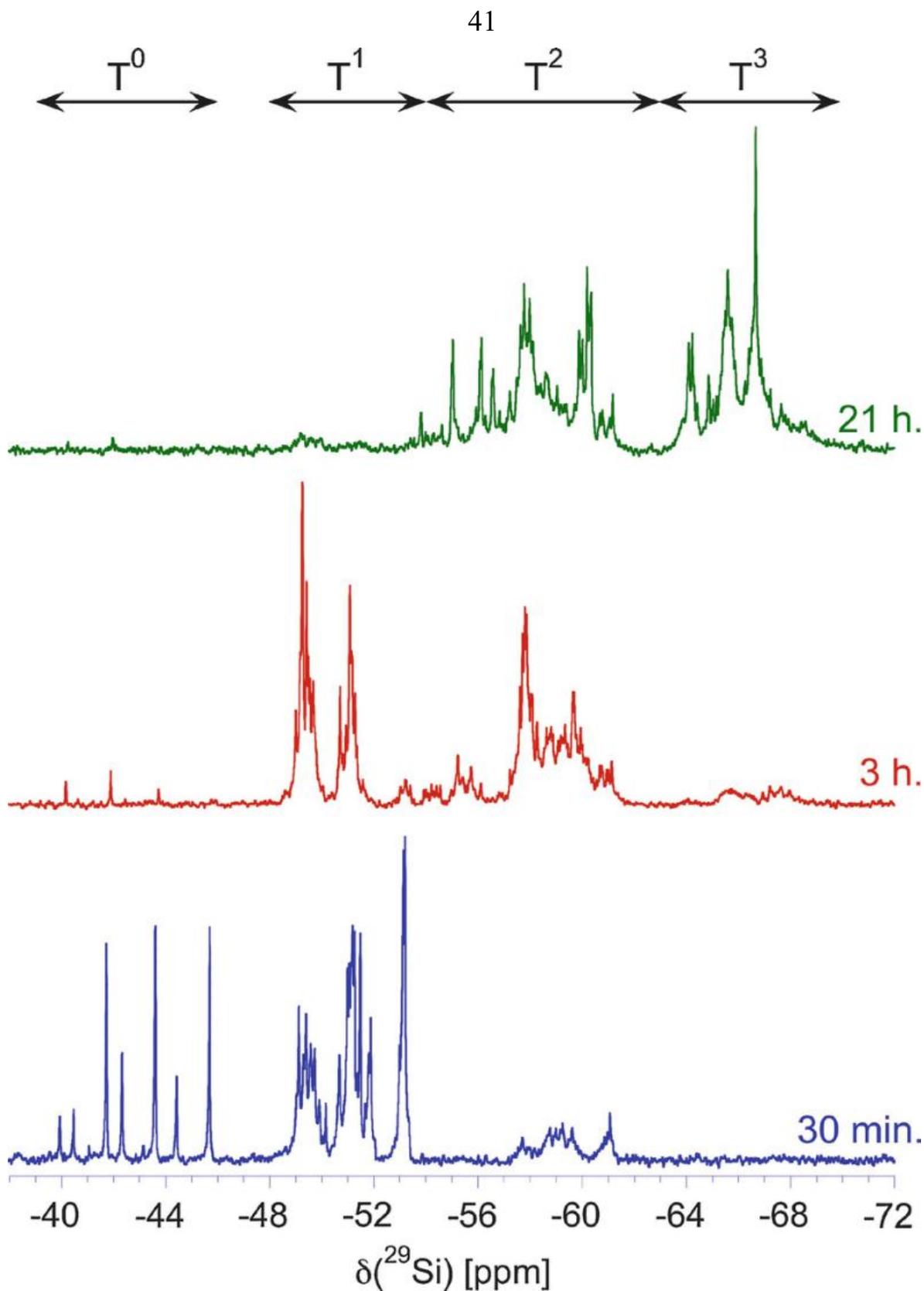


Рисунок 5 – Спектры ^{29}Si ЯМР ОССК, полученных золь-гель методом ISWP из 3-меркаптопропилтриметоксисилана, пропанола, хлоруксусной кислоты и дибутилтиолаурата (1:18:6:0,015) после различной продолжительности реакций при 100 °С [185]

Химические сдвиги ядер ^{29}Si ОССК в зависимости от окружения располагаются в порядке уменьшения резонансной частоты: $\text{RSi}(\text{OH})_3 > \text{RSi}(\text{OAlk})_3 > \text{RSiO}_{0.5}(\text{OR}^1)_2 > \text{RSiO}(\text{OR}^1) > \text{RSiO}_{1.5}$ (R = органический заместитель, $\text{R}^1 = \text{H}$ или Alk), и в зависимости от заместителя в порядке увеличения в ряду: $\text{H} > \text{Ph} > \text{Vi} > \text{Allyl} > \text{Alk}$, что делает идентификацию структурных единиц довольно простой. Однако при всех безусловных преимуществах ЯМР спектроскопии на ядре ^{29}Si , главным ее недостатком зачастую является необходимость длительной регистрации спектра для получения четких спектров из-за медленного накопления сигнала. Это связано с малым изотопным содержанием ^{29}Si в природе. В некоторых случаях это удастся решить добавлением ацетилацетоната хрома III ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) в качестве релаксанта [205,206].

Сильным инструментом для определения архитектуры и состава ОССК является MALDI-TOF масс-спектрометрия, позволяющая не только идентифицировать отдельные структуры, но и PDI. Ключевым фактором в определении соединений является подбор матрицы. Например, авторы работы [207] установили, что для описания структур ОССК на основе 3-метакрилоксипропилтриалкоксисилана наиболее подходящими являются матрицы на основе дитранола (антрацена) и синопиновой кислоты.

Для идентификации также может быть использована и ИК-спектроскопия, однако широкий диапазон характеристических пиков валентных колебаний Si–O ($1200\text{-}1000\text{ см}^{-1}$) зачастую перекрывается сопутствующими заместителями и функциональными группами, что значительно затрудняет идентификацию и количественное описание.

1.3.2 Влияние условий поликонденсации органотриалкоксисиланов на особенности строения олигосилсесквиоксанов

Поскольку синтез ОССК представляет собой совокупность последовательно-параллельных реакций, очевидно, что изменение условий синтеза будет влиять на отдельные стадии этих реакций как в случае ГПК, так и в случае АГПК.

Brochier и Belgacem [208] показали влияние соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ при ГПК ряда органофункциональных триалкоксисиланов на содержание силанольных групп ОССК. Так при концентрации H_2O равной 100 % достигалось максимальное содержание силанольных групп для ОССК на основе аminosиланов. Для ОССК на основе 3-МПТМС этот показатель достигался при 20% H_2O , и при 40 % H_2O для ОССК на основе винилтриэтоксисилана.

Определяющим строение ОССК является и концентрация исходного мономера в реакционной смеси. Choi и др. в работе [209] показали, что низкая концентрация фенилтриметоксисилана в реакции ГПК приводила к преимущественному образованию каркасных полиэдрических структур, тогда как высокая его концентрация способствовала формированию лестничных структур.

Получение ОССК с высокоорганизованной стержнеподобной структурой гексагональной упаковки было достигнуто при реакции ГПК γ -аминопропилтриметоксисилана с мольным отношением $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} > 1$, как было показано в [210]. Замена HCl на HNO_3 при сохранение мольного соотношения не приводило к каким-либо изменениям, и также позволяло получать ОССК с высокоорганизованными структурами. Как показали авторы это связано с протонированием γ -аминопропильного заместителя при атоме кремния с преобразованием в ионную форму, которая способствовала преобразованию лестничной конформации в стержнеподобную за счет скручивания цепи с последующей супрамолекулярной организацией с гексагональной упаковкой (рисунок 6).

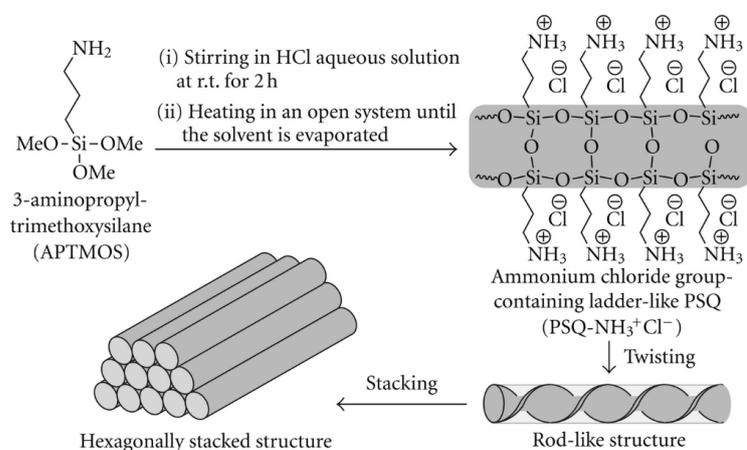


Рисунок 6 – Синтез лестничного поли- γ -аминопропилсилсесквиоксана с преобразованием в высокоорганизованные стержневые структуры с гексагональной упаковкой

Nowaka et al. показали [211], что для реакции ГПК 3-МПТМС в щелочных условиях (KOH/NaOH) характерно формирование каркасных (T_n с $n > 8$) или лестничничноподобных структур.

В другой работе было продемонстрировано, что формирование T структурных единиц при реакции ГПК фенилтриэтоксисилана происходила только при концентрациях воды в системе равной или больше эквимолярной [212]. Причем при увеличении соотношения триалкоксисилан:вода увеличивалось и мольное содержание полностью конденсированных T фрагментов. Если концентрации воды не достигала эквимолярной, то в этом случае образовывались только M и D звенья преимущественно циклического строения с высоким содержанием OH-групп.

Очевидным образом влияет и показатель константы диссоциации pK_a органической кислоты, используемой при поликонденсации алкоксисиланов в активной среде [213], снижение которого приводило к увеличению скорости гетерофункциональной конденсации. Так скорость АГПК уменьшалась в ряду $CF_3COOH > CCl_3COOH > CH_3COOH$.

О существенном влиянии природы растворителя на архитектуру ОССК сообщалось в [196]. Выяснено, что наличие протона в растворителе влияет как на реакционную способность исходного фенилтриметоксисилана, так и на формирование стабилизированных водородными связями частично конденсированных каркасных структур.

Известно также и о влиянии pH среды при ГПК на скорость гидролиза и конденсации триалкоксисиланов [214]. Установлено, что в нейтральных условиях высокой скоростью гидролиза обладает только γ -аминопропилтриметоксисилан. Это не является удивительным фактом, поскольку аминогруппа, как известно, обладает основными свойствами, что приводит к диссоциации воды, образуя при этом нуклеофильные гидроксильные анионы, быстро атакующие атом кремния в силане. В целом синтез в щелочной среде приводил к катализу как гидролиза алкоксисиланов, так и конденсации гидролизата, тогда как кислотные катализаторы способствовали ускорению только реакций гидролиза.

В другой работе [177] было выявлено влияние условий синтеза на отдельные стадии реакции ГПК, где было показано доминирующее влияние природы катализатора и растворителя, а также времени синтеза на структурные особенности ОССК, в то время как кинетика гидролиза, переэтерификации и конденсации в большей степени зависела от типа растворителя и катализатора.

Продолжительность протекания реакции АГПК 3-МПТМС в среде хлоруксусной кислоты с добавлением н-пропанола (для смещения равновесия в сторону генерации воды при этерификации) на эволюцию преобразования силсеквиоксановых структур исследовали в работе [185] (рисунок 7).

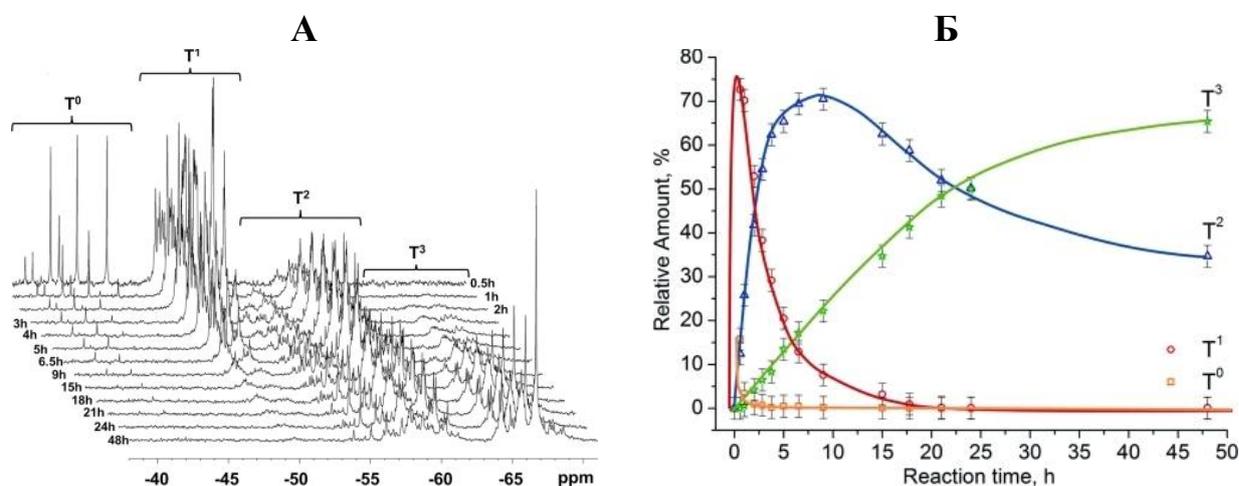


Рисунок 7 – Спектры ЯМР ^{29}Si DEPT ОССК (А), и кинетика изменения структурных единиц ОССК (Б) полученных после различных периодов времени АГПК 3-МПТМС в среду хлоруксусной кислоты при $100\text{ }^\circ\text{C}$ [185]

Согласно представленным на рисунке данным, количественная конденсация 3-МПТМС наблюдалась через 21 час после начала синтеза. При этом образование структур, содержащих одну (T^1) и две (T^2) силоксановые связи, происходило уже через 30 минут с момента инициации синтеза. Сигналы терминальных (T^1) структур полностью исчезли после 24 часов конденсации.

Формирование силсеквиоксановых структур (T^3) начиналось через 60 минут после начала процесса. Важно отметить, что эквимольное соотношение структурных единиц T^2 и T^3 достигалось через 22 часа конденсации. Полное количественное образование структур T^3 происходило лишь через 380 часов конденсации (данные не представлены на рисунке). Проведенные исследования продемонстрировали значительную зависимость скорости гидролиза и конденсации от скорости

генерации воды *in situ* в системе. Было установлено, что при достижении порогового содержания воды в системе (75% от теоретически рассчитанного значения) циклические структуры подвергаются дальнейшей конденсации с образованием более сложных каркасных форм.

О значительном влиянии скорости генерации воды в системе на скорость протекания гидролиза и конденсации, и строение силоксановых полимеров ранее сообщалось и в цикле работ А. М. Музафарова с соавт. [215,216] при поликонденсации диорганодиалкоксисиланов в активной среде.

1.3.3 Влияние органического заместителя на синтез и структуру олигосилсесквиоксанов

Ранее было упомянуто, что органический заместитель при атоме кремния значительно влияет как на процессы синтеза, так и на структуру образующихся ОССК, что связано с электронными и стерическими эффектами, а также возможными гидрофобными взаимодействиями, и влияет на целевые свойства, определяющие практическое применение ОССК. Очевидно, что объемные или длинноцепочечные заместители затрудняют плотную упаковку молекул, и в общем случае могут снижать степень конденсации при неправильно подобранных условиях синтеза ОССК. Природа органического заместителя влияет и на растворимость ОССК, определяя особенности его переработки в композитные материалы. Интересным с точки зрения механизмов гидролиза и конденсации является и то, что галогенид- или карбоксилсодержащие заместители могут ускорять эти процессы из-за повышения кислотности SiOH групп, поскольку являются электроноакцепторными. Алкильные и арильные заместители, напротив, делают атомы кремния менее восприимчивыми к нуклеофильной атаке.

Например, в работе [187] использованы органотриметоксисиланы с алкильными заместителями C₁–C₁₈ для установления влияния длины и объема заместителя на синтез и свойства ОССК (рисунок 8).

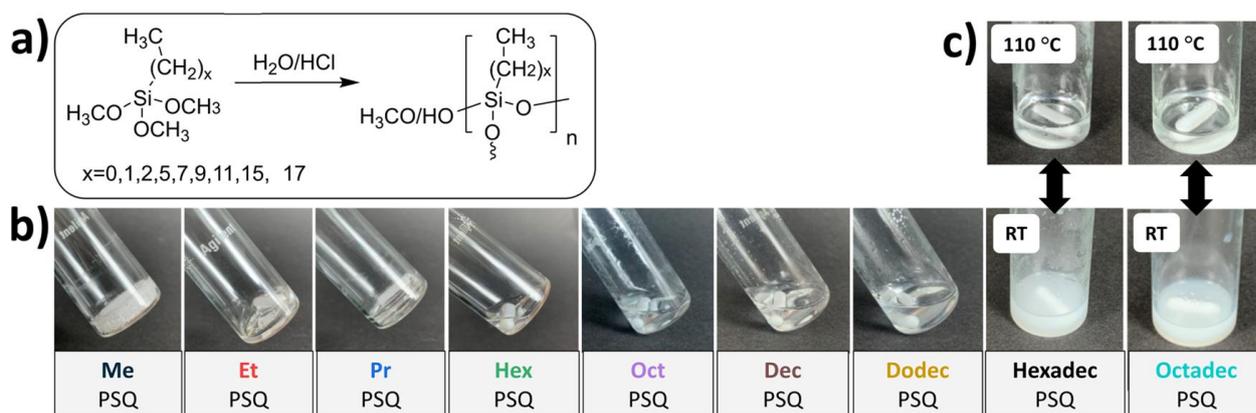


Рисунок 8 – **a)** Реакции гидролиза и конденсации $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$, катализируемые HCl , **b)** Фотографии ОССК после синтеза при RT , **c)** Фотографии ОССК с $x = 15$ и 17 в $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$ при $110\text{ }^\circ\text{C}$ [187]

Было показано, что алкильный заместитель в значительной степени влияет на скорость гидролиза метоксисилильных групп, которая снижается с увеличением его длины. В результате гидролиза мономеры с длинноцепочечными заместителями образовывали амфифильные молекулы, которые склонны к агрегации, что приводило к внутримолекулярной конденсации и способствовало образованию каркасных структур. Это говорит о существовании равновесия между меж- и внутримолекулярной конденсацией, которая зависит от размеров органического заместителя. В результате были получены стеклообразные густосшитые ОССК ($\text{C}_1\text{--}\text{C}_4$), высокоэластические вязкие жидкости ($\text{C}_6\text{--}\text{C}_8$) и воскообразные материалы с ламелярными слоистыми структурами ($\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{18}$), термостойкость которых была в пределах от ~ 250 до $\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ в зависимости от используемой атмосферы.

В работе [217] также сообщалось о том, что кислотнo катализируемая (HCl) ГПК триалкоксисиланов с высшими алкильными заместителями $\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{18}$ приводила к образованию упорядоченных высокоорганизованных ОССК с ламелярной структурой. При увеличении концентрации HCl степень упорядоченности снижалась, и в большом количестве обнаруживались циклические структуры. О таком поведении сообщалось также и при реакциях ГПК с бифункциональными силанами [218]. Это в свою очередь связано с преобладанием внутримолекулярной ГМФК из-за высокой скорости гидролиза.

О преобладании внутримолекулярной конденсации по ступенчатому механизму высших алкилтрихлорсиланов в результате гидролиза при ГПК ранее

сообщалось и К.А. Андриановым [219]. Было показано, что гидролиз высших алкилтрихлорсиланов приводил к образованию соответствующих ОССК с высоким содержанием силанольных групп. Дополнительное введение электрофильных и нуклеофильных реагентов не приводило к образованию более высокомолекулярных структур.

В другой работе [220] исследована ГПК органотриалкоксисиланов в присутствии ионов Cu^{2+} , Na^+ , K^+ . Авторы установили, что структура ОССК в значительной степени определяется органическим заместителем, от которого уже в большей степени зависят необходимые условия проведения процесса. Интересным является и протокол синтеза (рисунок 9), который включает в себя взаимодействие гидролизата с CuCl_2 с образованием ассоциатов. Это в свою очередь позволяло получить ОССК с высокой селективностью (95%) с глобулярной или сэндвич структурами.

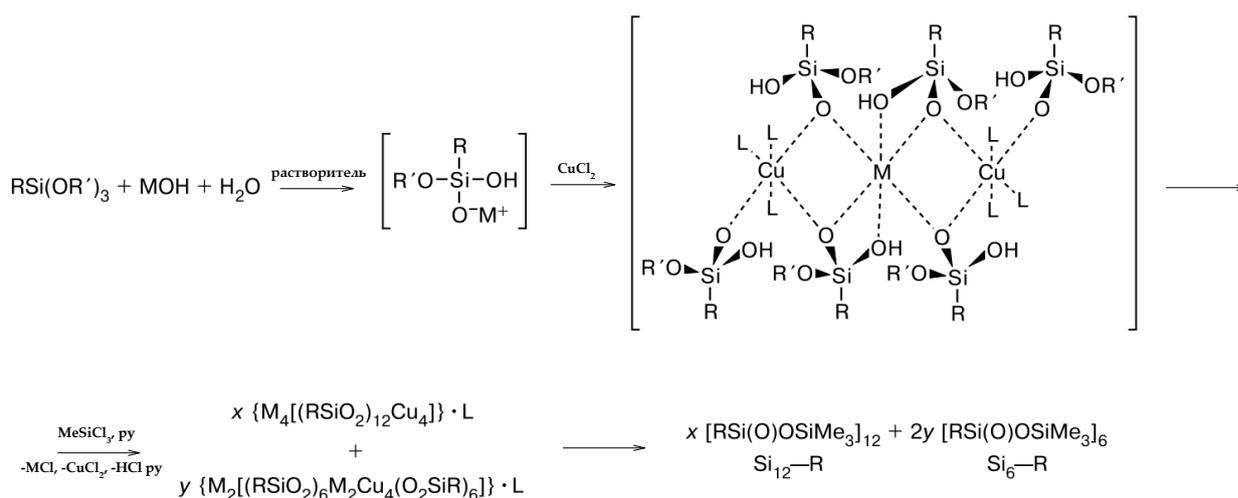


Рисунок 9 – Схема получения ОССК глобулярной структуры и сэндвич-структуры [220]

В исследовании [221] было установлено, что природа концевой группы ОССК заметно влияет на их надмолекулярную структуру. ОССК с третичными аминогруппами и с первичными и вторичными гидроксильными группами были подвергнуты вторичной функционализации с моноизоцианатами, фталевым и уксусным ангидридами, в результате которой формировались с различной степенью замещения и набора функциональных групп N-алкил(арил)уретановые, карбоксил-

и ацетилтерминированные производные. Это приводило к упорядочиванию структуры в случае N-октадецилуретановых производных как при содержании OH:NCO групп = 1:1 групп, так и в случае $\text{OH:NCO} = 2:1$. В остальных случаях модифицированные ОССК оставались аморфными.

В работе [191] была произведена симуляция начальных стадий (время симуляции 5 нс) реакции ГПК гидрид- и метилзамещенных триалкоксисиланов и тетраалкоксисиланов с различными размерами алкоксигандов (метокси- и этокси-). Моделирование синтеза производили при различных соотношениях алкоксисилан:вода:метанол от 1:4:4 до 1:12:12 в отсутствие катализаторов в нейтральной среде. Авторы показали, что размер органического заместителя при атоме кремния прямо коррелирует как со скоростью гидролиза алкоксисиланов (рисунок 10), так и со скоростью конденсации. Было показано, что наибольшую скорость гидролиза демонстрировал триметоксисилан с остаточным содержанием негидролизированных групп $\sim 20\%$ спустя 5 нс, тогда как количество этих же групп в метилтриметоксисилане было $\sim 46\%$. Такая же закономерность наблюдалась и с увеличением размера алкоксиганда. Для метокси групп спустя 5 нс наблюдалась $\sim 40\%$ остаточное содержание, тогда как для этокси $\sim 58\%$. Аналогичные закономерности наблюдались и для конденсации гидролизата.

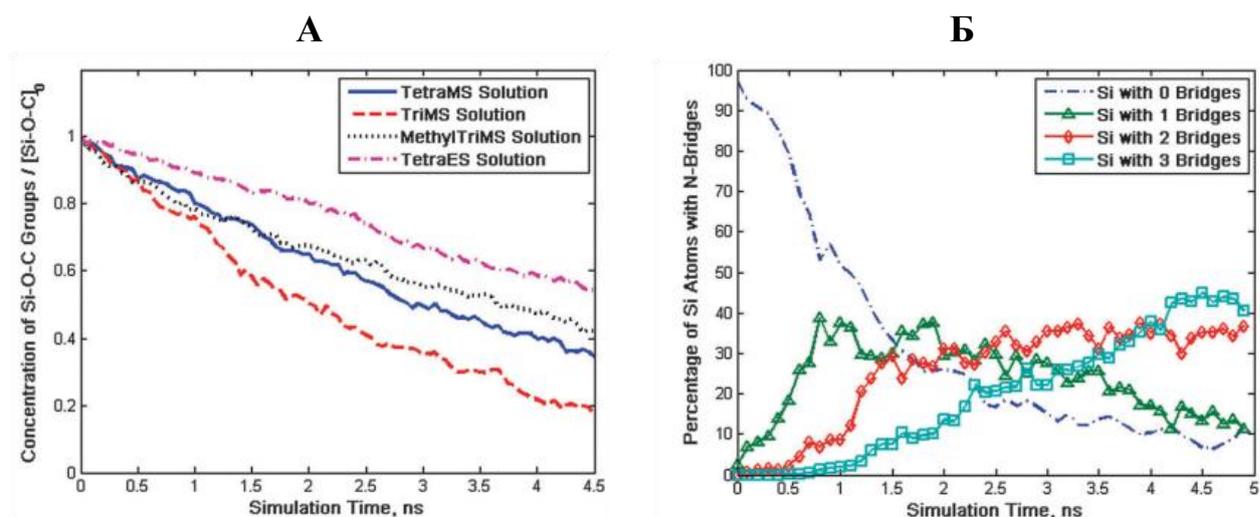


Рисунок 10 – Изменение концентрации алкоксигрупп при гидролизе различных алкоксисиланов (А) и количества конденсированных атомов кремния в триметоксисилане (Б)

1.4 Совместимость кремнийорганических и эпоксидных полимеров

Современные требования к защитным и функциональным покрытиям в различных отраслях промышленности, включая авиастроение, судостроение, электронику и строительство, обуславливают необходимость разработки материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Особый интерес представляют гибридные покрытия, сочетающие преимущества неорганических и органических компонентов, что позволяет достичь высокой адгезии, механической прочности, термостойкости и коррозионной стойкости.

Кремнийорганические олигомеры, в общем случае обладающие высокой термической стабильностью, гидрофобностью и устойчивостью к УФ-излучению, в сочетании с эпоксидными смолами, обеспечивающими высокую адгезию, прочность и химическую стойкость, открывают новые возможности для создания гибридных систем с синергетическими свойствами гибких силоксановых и жестких эпоксидных цепей. Однако формирование совместимых композиций на их основе остается сложной задачей, требующей оптимизации условий синтеза, подбора соотношения компонентов и методов модификации.

В данном разделе рассматриваются некоторые аспекты совместимости кремнийорганических и эпоксидных полимеров, анализируются их структурные особенности, механизмы отверждения и взаимовлияние компонентов на физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики.

Под совместимостью олигомеров подразумевается отсутствие фазового расслоения при смешении олигомеров различной природы, которая обуславливается рядом взаимосвязанных факторов. В первую очередь речь идет о термодинамической неоднородности вследствие различий в полярности и поверхностной энергии. С одной стороны фазовое расслоение может негативно сказываться на свойствах материалов из-за неоднородности, а с другой улучшать целевые свойства, например, механические [222] или теплостойкость [223]. Управление этим параметром позволяет получать и декоративные эффекты покрытий. Например, хорошо известно, что сочетание ПДМС с несовместимыми полимерными матрицами в ряде случаев приводит к его миграции к поверхности, в результате чего образуется так называемый «молотковый» эффект покрытий.

Как следует из теории Гильдебрандта-Скетчарда [224] любые полимеры считаются совместимыми во всем концентрационном диапазоне в том случае, если молярная энтальпия смешения системы ΔH в уравнении $\Delta H = (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot V_1 \cdot \phi_1 \cdot \phi_2$ стремится к нулю (δ_1, δ_2 – параметры растворимости полимеров, отражающие плотность энергии когезии ($\delta = (E_c/V_m)^{0.5}$, где E_c – плотность энергии когезии, V_m – молярный объем), ϕ_1, ϕ_2 – объемные доли полимеров). Поэтому чем ближе параметры растворимости индивидуальных полимеров друг к другу, тем, очевидно, меньше энтальпия смешения системы. Позднее эта теория была дополнена Хансеном [225] до трехмерной модели, включив в нее дисперсионную (δ_d), полярную (δ_p) и водородно-связанную (δ_H) составляющие.

В настоящее время наряду с параметром растворимости часто для определения совместимости полимеров используют микроскопические методы (СЭМ, ПЭМ, АСМ и др.), а также интерференционные микрометоды – оптического клина и поляризационной интерферометрии [226,227], позволяющие количественно описать фазовый состав смешиваемых веществ, в том числе многокомпонентных.

В работе Крутских Д., Солдатова М., Шапагина А. и др. [228] методом интерферометрии оптического клина была исследована совместимость ряда сополимерных диметил-со-метилфенил- и метил- γ -(3,3,3-трифтор)пропил-со-метилфенил силоксанов с эпоксидным олигомером ЭД-20 (рисунок 11), и изучены свойства покрытий на их основе. Увеличение в сополимерах метилфенилсилоксановых звеньев повышало совместимость с эпоксидным олигомером, тогда как увеличение метил- γ -(3,3,3-трифтор)пропилсилоксановых звеньев ожидаемо демонстрировало противоположный эффект. Было показано, что введение до 2 мас.% ряда синтезированных силоксановых сополимеров в коммерческую промышленно выпускаемую эпоксидную краску на основе ЭД-20 приводит к увеличению КУС водой более чем на 20° без ухудшения исходных эксплуатационных характеристик покрытий (адгезии, твердости, прочности на удар, эластичности), а также не влияет на процессы их формирования.

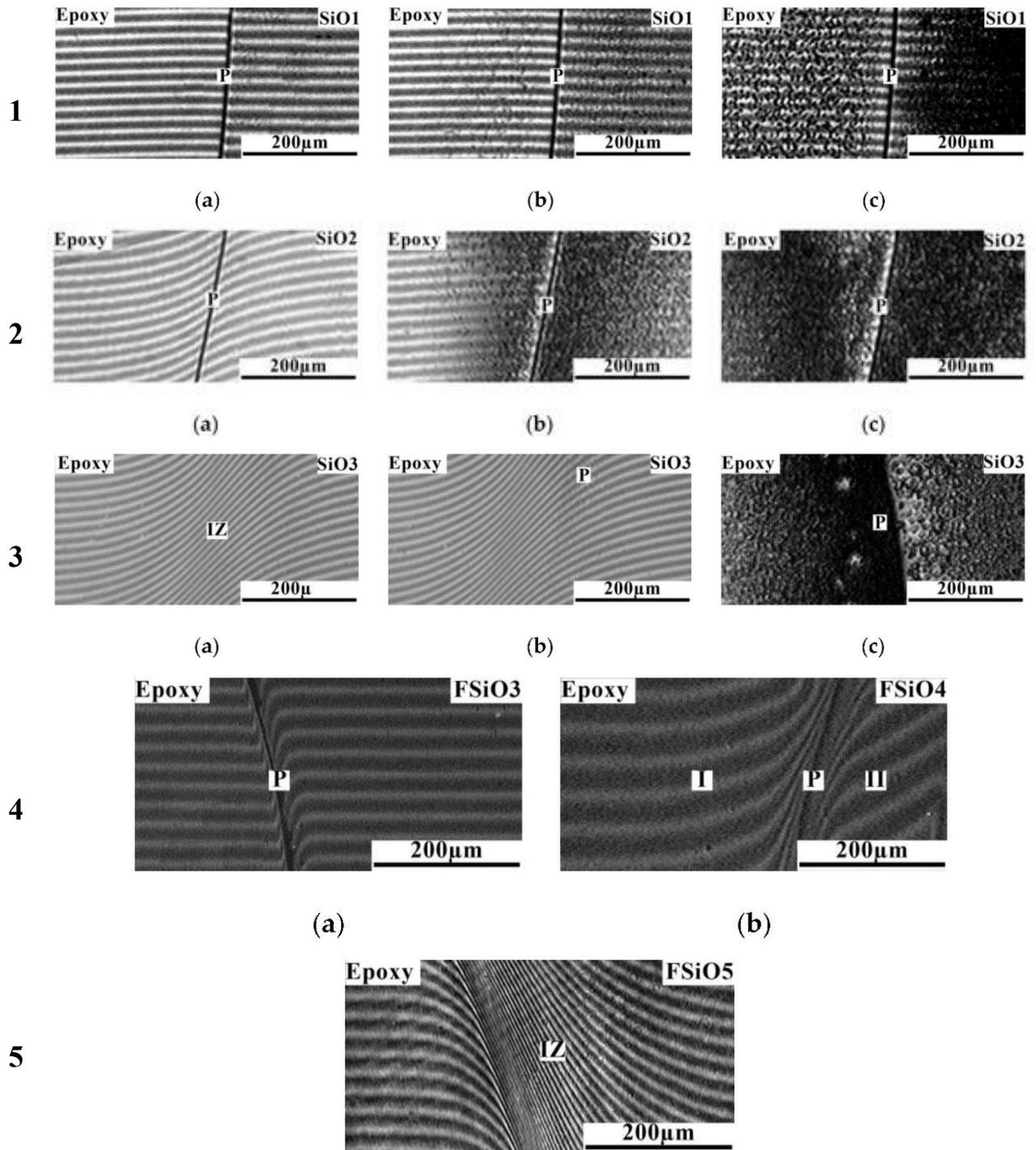


Рисунок 11 – Диффузионные зоны интерференционных картин бинарной системы силоксан : ЭД-20 с соотношением сополимерных звеньев в силоксане: $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n : [\text{Ph}(\text{Me})\text{SiO}]_m : [\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2(\text{Me})\text{SiO}]_p = 10:0:0$ (SiO1), 4:1:0 (SiO2), 1.5:1:0 (SiO3), 0:1.5:1 (FSiO3), 0:1:1.5 (FSiO4), 0:1:4 (FSiO5) при температурах: а) 130 °С, б) 110 °С, в) 20 °С в первом ряду; а) 130 °С, б) 64 °С, в) 20 °С во втором ряду; а) 50 °С, б) 46 °С, в) 20 °С в третьем ряду; при 60 °С в четвертом ряду; при 20 °С в пятом ряду; P = фазовая граница, IZ = взаимодиффузия [228]

В другой работе при исследовании модуля упругости силиконизированных эпоксидных олигомеров на основе диановой эпоксидной смолы и

метилпропилсилоксанового полимера [229] авторы показали склонность к фазовому расслоению исследуемой системы и градиенту модуля упругости (рисунок 12), что связано с разделением соолигомеров при отверждении.

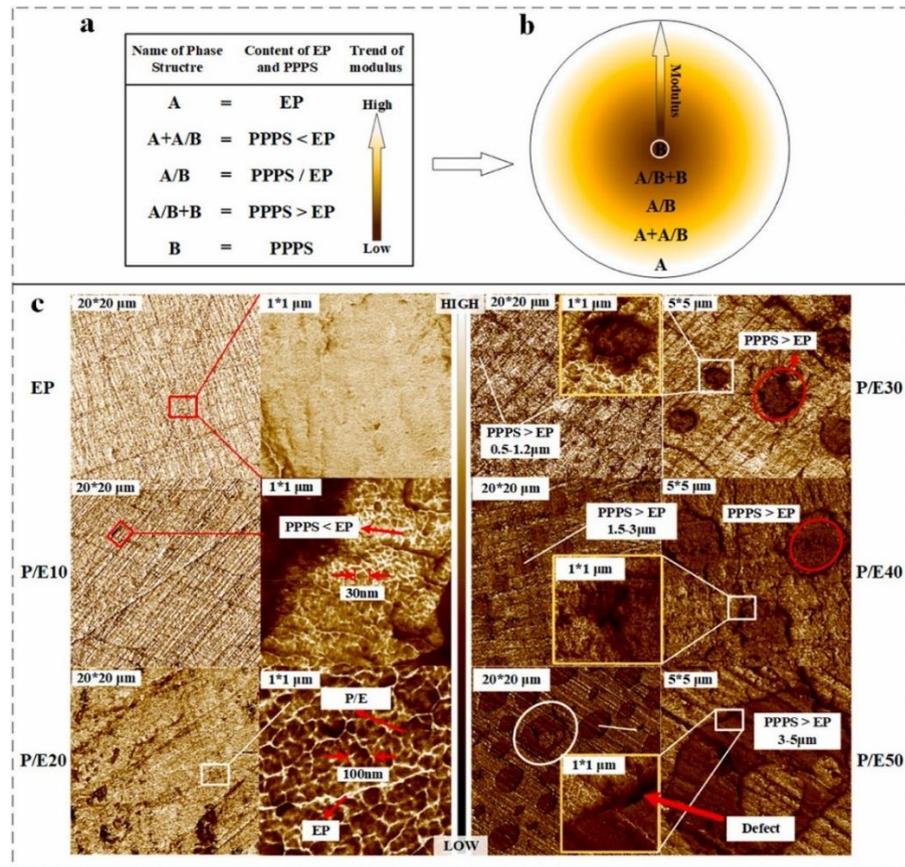


Рисунок 12 – Градиент модуля упругости в зависимости от фазового состава и микрофотографии АСМ композиций эпоксидного олигомера и силоксана [229]

Было установлено, что при смешении из-за различной природы и гидрофобности индивидуальные фазы эпоксидной смолы и силоксанового полимера разделялись. В процессе отверждения постепенно образовывались различного состава сополимеры, которые демонстрировали аддитивные свойства модуля упругости. Было показано, что фазовый состав в значительной степени влияет на физико-механические свойства. При 20 мас.% содержании силоксанового эластомера в композите формировалась дискретная фаза, в которой эпоксидная матрица выступала в качестве матрицы, а силоксан в качестве наполнителя. Это позволило увеличить прочность композитов на разрыв на 45%. Дальнейшее повышение концентрации силоксана в композите приводило к фазовому

разделению островкового типа, при этом демонстрируя снижение скорости разложения как в токе инертного газа, так и на воздухе.

Liu Y., Wang L. et al. в работе [230] продемонстрировали взаимосвязь структуры силоксановых и эпоксидных полимеров с их совместимостью. На примере ПДМС с γ -аминопропильными, гидроксильными и эпоксидными группами и эпоксидной смолы на основе гидрированного бисфенола А, а также полиэфирамином было показано доминирование водородно-связанной составляющей δ_H и электростатического взаимодействия связей в параметре растворимости δ (рисунок 13), которые тесно связаны с концентрацией терминальных функциональностей.

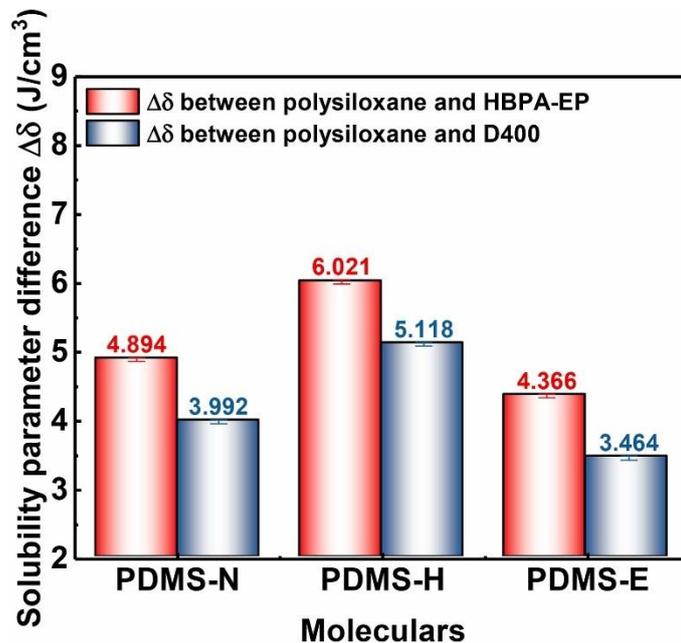


Рисунок 13 – Разница параметров растворимости δ между полидиметилсилоксановыми полимерами с терминальными γ -аминопропильными (PDMS-N), гидроксильными (PDMS-H) и эпоксидными (PDMS-E) группами и эпоксидным полимером HBPA-EP и полиэфирамином D400 [230]

При увеличении концентрации терминальных групп водородно-связанная составляющая δ_H повышалась. Авторы показали, что совместимость силоксановых полимеров с эпоксидными убывает в зависимости от терминальных функциональных групп ПДМС и их концентрации в ряду эпоксидная > γ -аминопропильная > гидроксильная. В результате был получен ряд преполимеров,

КУС водой которых повышался более чем на 19 % при высокой совместимости полимеров.

В работе Xu Z., Zheng S. [231] при создании структурированных эпоксидно-силоксановых нанокомпозитов было показано, что проблема фазового расслоения может быть решена введением в силоксаны совместимых с эпоксидной матрицей звеньев. На основе γ -гидроксипропил terminated PDMS и ϵ -капролактама был получен тройной блок-сополимер, смешение которого с диглицидиловым эфиром бисфенола А или 4,4'-метиленбис(2-хлоранилином) не приводило к фазовому разделению (рисунок 14) в том числе и при отверждении, в отличие от исходного γ -гидроксипропил terminated PDMS, который демонстрировал фазовое разделение уже при смешении.

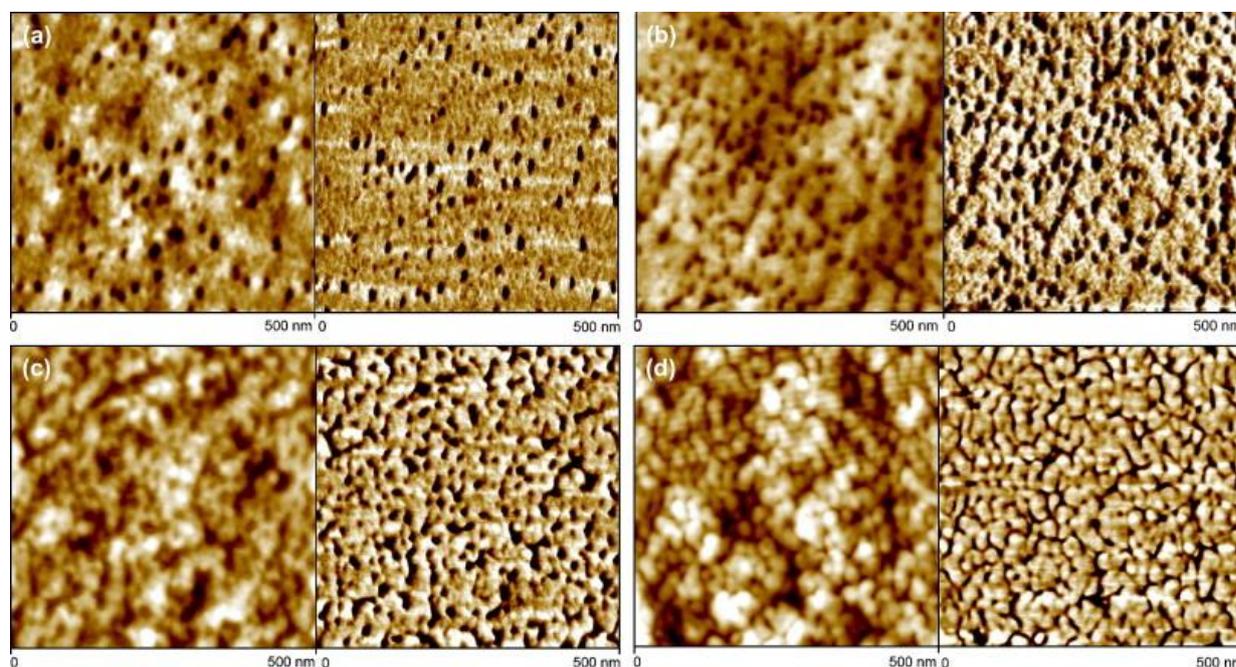


Рисунок 14 – АСМ-изображения эпоксидных терморективных, содержащих (a) 10, (b) 20, (c) 30 и (d) 40 весовых процентов триблок-сополимера PCL-b-PDMS-b-PCL. Слева: топография; справа: фазово-контрастные изображения [231]

Таким образом было показано, что совместимость кремнийорганических и эпоксидных полимеров может быть достигнута как введением в кремнийорганическую компоненту соответствующих функциональных групп, так и за счет ее прививки к эпоксидной компоненте. Совместимость в значительной степени влияет на свойства материалов, управление которой позволяет достигать синергетические эффекты совмещаемых полимеров.

1.5 Выводы из литературного обзора

Анализ литературных данных показал, что эвгенол, обладая высокой функциональностью, может вступать в множество реакций по гидроксильной, метоксильной, аллильной группам и свободным положениям бензольного кольца. Это открывает возможности для модификации им широкой номенклатуры мономеров и полимеров, что в свою очередь придает полимерным материалам, его содержащим ценные функциональные свойства. Среди таких свойств в литературных источниках, главным образом, отмечаются антимикробные, антикоррозионные и противопожарные свойства.

Большой теоретический и практический интерес представляется в модификации кремнийорганических соединений эвгенолом из-за возможности реализации этой задачи по всем функциональным группам последнего. Однако в случае кремнийорганических соединений в литературных источниках, в основном, приводятся функционализации линейных и циклических силоксанов эвгенолом по реакциям гидросилилирования и Пирса-Рубинштайна.

В то же время внимание исследователей приковано к реакции гидротиилирования, которая является простым и эффективным способом функционализации кремнийорганических соединений, в частности олигоорганосилсесквиоксанов, широкой номенклатурой непредельных соединений.

Необходимо учитывать, что олигоорганосилсесквиоксаны благодаря структурным особенностям, которые в общем случае зависят от органического заместителя при атоме кремния и условий их получения, могут использоваться в составе полимерных композиций с другими органическими полимерами, приводя к интересным синергетическим эффектам полимеров, что к настоящему времени отражено рядом широко используемых в промышленности ПКМ.

2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Синтез S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил] меркаптопропилтриметоксисилана

В обзоре литературы было показано, что наиболее часто используемым подходом к получению эвгенолзамещенных кремнийорганических соединений является прививка эвгенола к полимерному скелету в качестве терминальных заместителей α,ω -дигидридополидиорганосилоксанам, а также в качестве бокового заместителя к полиметилсилоксанам или олигосилсесквиоксанам, которая может быть реализована по реакциям гидросилилирования или Пирса-Рубинштайна.

В последнее время в литературе наблюдается тенденция в использовании для кремнийорганических соединения реакции гидротииолирования, которая может быть рассмотрена в качестве альтернативы реакции гидросилирования [232–236]. Было решено использовать данный подход для синтеза эвгенолзамещенного мономера с дальнейшей его поликонденсацией различными методами с целью установления возможного влияния длины и объема заместителя на особенности строения и состав олигосилсесквиоксанов.

Для получения S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилтриметоксисилана по реакции свободнорадикального гидротииолирования эвгенола 3-МПТМС (схема 27) были выбраны два инициатора, термоинициатор азобисизобутиронитрил (AIBN) 1 мол.% и фотоинициатор 2-гидрокси-2-метилпропиофенон (HMPP) 1 мол.%, позволяющие проводить синтез при повышенной температуре и при воздействии УФ-излучения при комнатной температуре соответственно. Важно отметить, что в обоих случаях использовались эквимольные количества эвгенола и 3-МПТМС, и длительность синтезов составляла 48 часов вне зависимости от способа инициирования. При фотохимическом инициировании синтез проводился при облучение УФ мощностью 600 Вт с длиной волны 395 нм и плотностью светового потока 1100 мДж/см² [237]. При термоинициировании синтез проводили при температуре 80 °С.

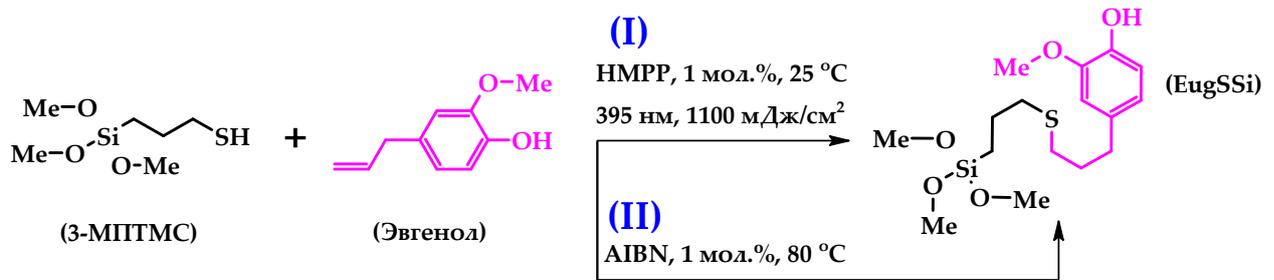


Схема 27 – Гидротиирование эвгенола 3-МПТМС

2.1.1 Фотоиницированное гидротиирование

Полноту протекания реакции по ходу синтеза **I** определяли методом ИК-Фурье-спектроскопии (рисунок 15) по изменению степени конверсии эвгенола, определенной как изменение интегральных интенсивностей полос поглощения двойных связей на характеристических частотах 1638 см^{-1} ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$), 997 см^{-1} ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$), 914 см^{-1} ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$) относительно внутреннего стандарта ($\text{C}=\text{C}$) в бензольном кольце при 1605 см^{-1} :

$$100\% - (\%CH_2 = CH-) = 100\% - \left(\frac{[S_{(C=C)} / S_{(C=C)_{ph}}]_i}{[S_{(C=C)} / S_{(C=C)_{ph}}]_0} \cdot 100\% \right),$$

где $S_{(C=C)}$ – интегральная интенсивность пика при 1638 см^{-1} ,
 $S_{(C=C)_{ph}}$ – интегральная интенсивность пика при 1605 см^{-1} .

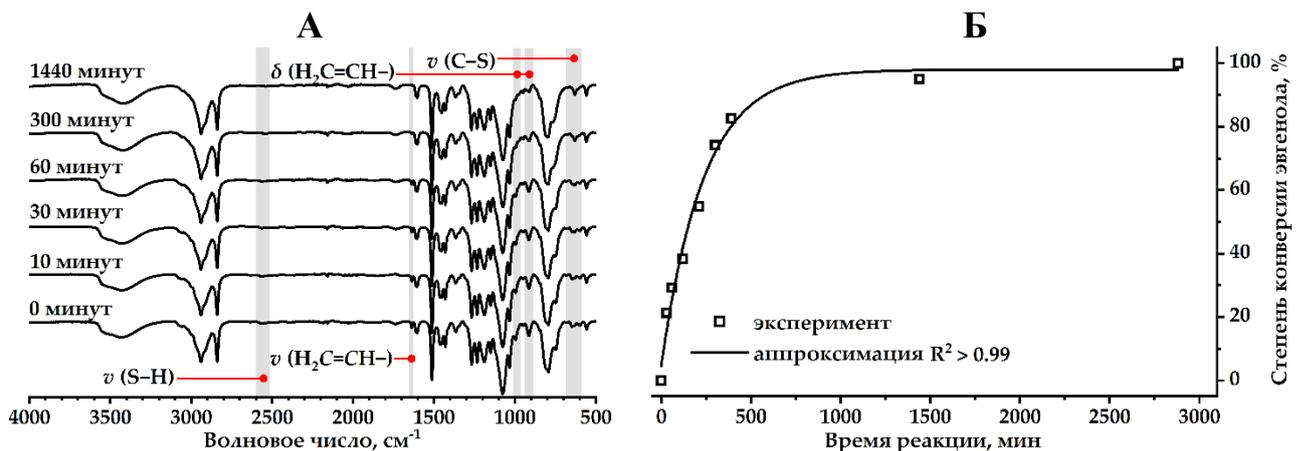
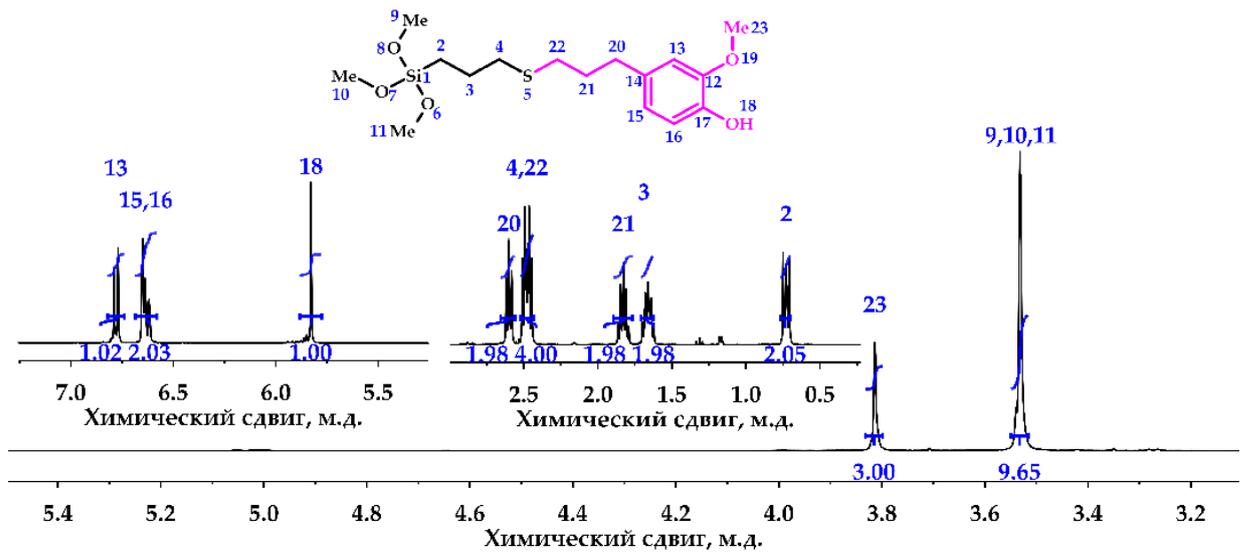
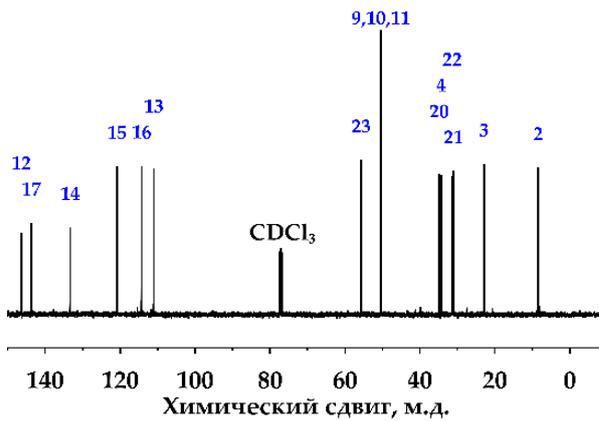


Рисунок 15 – Спектры ИК реакционной смеси в различные промежутки времени (А) и изменение степени конверсии эвгенола (Б)

Из рисунка 1 видно, что полное завершение реакции достигалось после 24 часов синтеза. Структура и состав синтезированного мономера подтверждены спектроскопией ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{29}Si (рисунок 16) и газовой хромато-масс-спектрометрией (рисунок 17).



Б



В

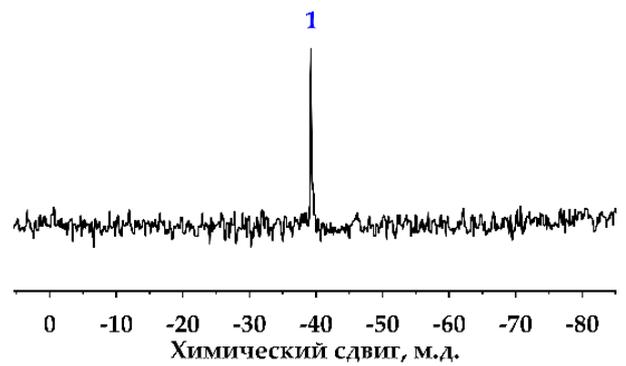


Рисунок 16 – Спектры ЯМР на ядрах ^1H (А), ^{13}C (Б) и ^{29}Si (В) аддукта I после 48 часов реакции

На ^1H ЯМР спектре мономера отсутствуют сигналы протонов при 6.06 м.д. ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) и 5.23÷5.11 м.д. ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) аллильной группы эвгенола и сигналы протонов при 1.24 м.д. ($\text{HS}-$) меркапто- группы 3-МПТМС. Формируются интенсивные сигналы протонов тиоэфирной связи EugSSi при 2.48 м.д. ($\text{Ar}\dots\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\dots\text{Si}$) и при 1.83 м.д. ($\text{Ar}\dots\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\dots\text{Si}$). При образовании ковалентной связи между аллильной группой эвгенола и меркапто- группой 3-МПТМС происходит перераспределение электронной плотности атомов, и сигнал протонов при 3.41 м.д. ($\text{Ar}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$) в эвгеноле смещается в более сильное поле при 2.60 м.д. ($\text{Ar}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\dots\text{Si}$) в EugSSi.

Соотношения интегральных интенсивностей всех обнаруженных сигналов ^1H ЯМР спектра мономера соответствуют расчетным значениям.

Для ^{13}C ЯМР спектров мономера наблюдается сдвиг синглетов в более сильное поле при формировании ковалентной связи в результате реакции: с 136.87 м.д. ($\text{Ar}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$) и 115.44 м.д. ($\text{Ar}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$) в эвгеноле, и с 27.38 м.д. ($\text{HS}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{Si}\dots$), 27.34 м.д. ($\text{HS}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\dots$) в 3-МПТМС к 31.06 м.д. ($\text{Ar}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{S}\dots-\text{Si}$), 34.34 м.д. ($\text{Ar}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{S}\dots\text{Si}$), 31.38 м.д. ($-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$), 22.28 м.д. ($-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$) в мономере EugSSi соответственно.

На ^{29}Si ЯМР спектре мономера присутствует один синглетный сигнал при -39.24 м.д., что говорит о том, что в ходе синтеза не протекали возможные реакции гидролиза и конденсации метоксисилильных групп под действием влаги воздуха.

На хроматограмме ГХ-МС присутствует один интенсивный сигнал с временем удержания 24.32 минуты, соответствующий синтезированному мономеру, и кластер сигналов между 21 и 24 минутами удержания, которые вероятнее всего соответствуют примесям исходного эвгенола. Чистота продукта составила более 98%.

На масс-спектре мономера среднеинтенсивный сигнал с $m/z = 360$ Да определен как молекулярный ион мономера.

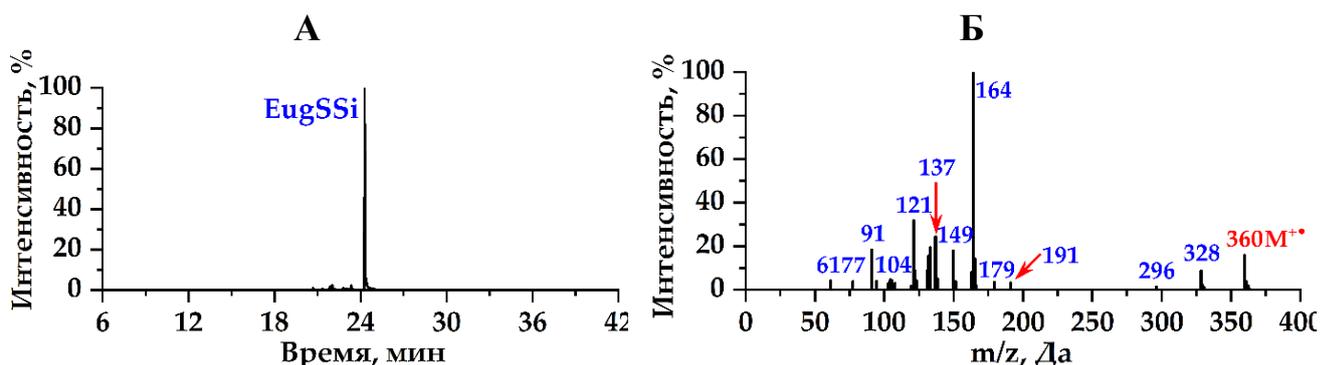


Рисунок 17 – Результаты ГХ-МС мономера EugSSi, хроматограмма (А) и масс-спектр (Б)

Совокупность всех вышеперечисленных факторов, таких как отсутствие на ЯМР спектрах сигналов аддукта присоединения против правила Марковникова и

высокая чистота полученного продукта позволяет констатировать, что реакция протекла региоселективно с количественным выходом.

Полученный мономер EugSSi представлял собой бледно-желтую маслянистую жидкость со специфическим запахом, хорошо растворимую в ацетоне, циклогексаноне, этаноле, хлороформе, и не растворимую в толуоле, ксилоле, гексане, этиленгликоле и четыреххлористом углероде.

2.1.2 Термоиницированное гидротииолирование

При проведении гидротииолирования с использованием термоинициатора (II) было выявлено, что образование сульфидной связи в результате взаимодействия аллильной группы эвгенола и меркапто- группы 3-МПТМС не происходит, равно как и не происходит какого-либо расходования этих групп (рисунок 18).

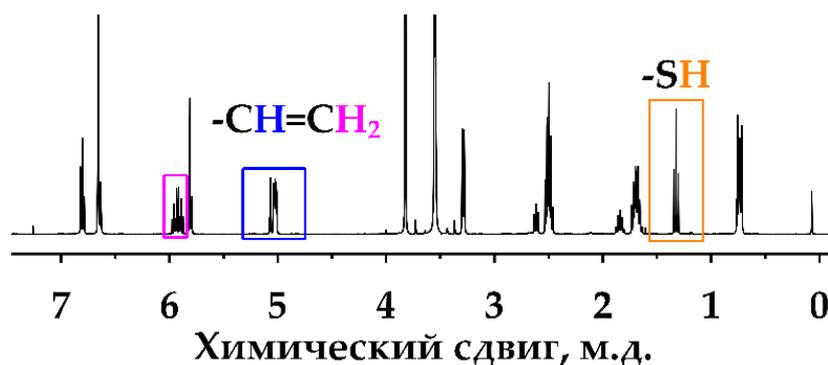


Рисунок 18 – Спектр ^1H ЯМР реакционной смеси после проведения реакции в течение 48 часов

Основное предположение такого поведения реагирующей системы связано с различием механизма образования и реакционной способностью радикалов в результате распада НМРР при УФ-облучении и АІВN при нагревании. Бензоильные радикалы, образованные при облучении НМРР УФ-светом более электрофильны, и могут сразу же атаковать двойную связь эвгенола, инициируя цепь. Более того, их стабильность может повышаться π -сопряженной системой ароматического цикла, что существенно снижает склонность к обрыву цепи, как это было показано при использовании квантово-химических расчетов [79]. Эвгенол, имеющий в своей структуре пирокатехинподобную группировку $-\text{OH}$, $-\text{OMe}$, может являться «ловушкой» для менее активных изобутиронитрильных радикалов [165], которые

склонны рекомбинировать. Это в свою очередь может быть связано и с образованием феноксильных радикалов (схема 28), которые могут ингибировать радикальные процессы [95].

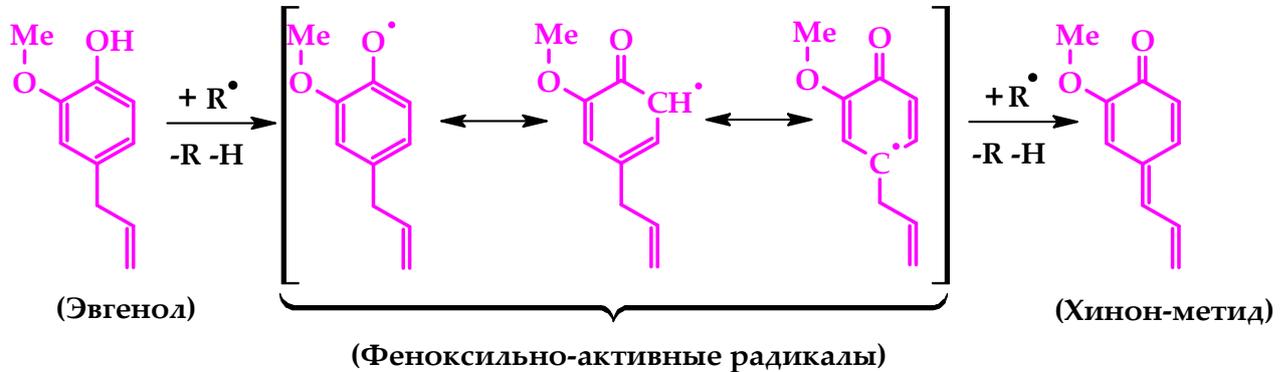


Схема 28 – Формирование и переходы феноксильных радикалов эвгенола

Для проверки данного предположения было произведено блокирование –ОН и –ОМе групп эвгенола триэтилсиланом по реакции Пирса-Рубинштайна, инициированной трис-(пентафторфенил)бораном (схема 29), после которой была проведена реакция гидротиирования с АИБН.

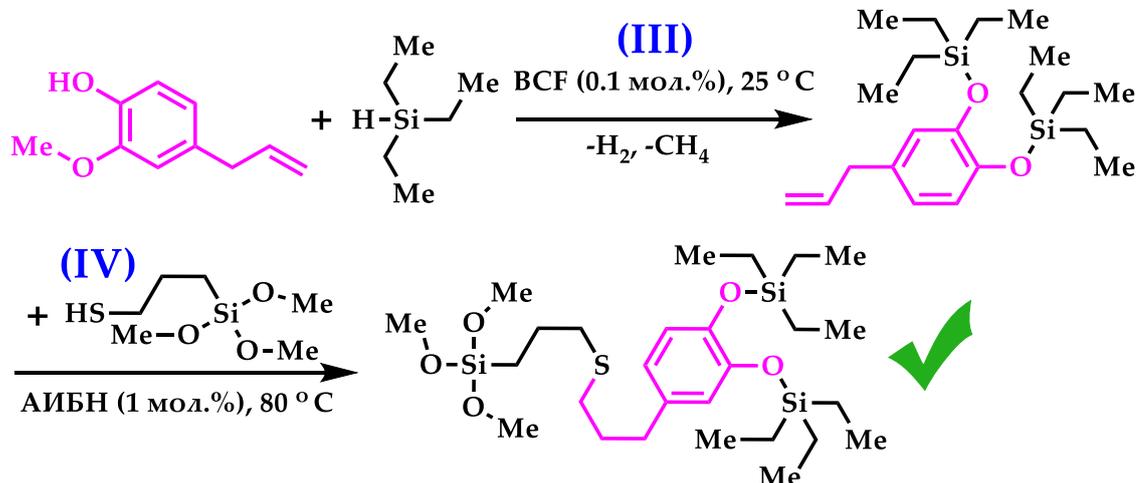


Схема 29 – Блокирование пирокатехинподобной группировки эвгенола с Et_3SiH с последующим гидротиированием 3-МПТМС

В действительности предположение подтверждается формированием сигналов протонов $-\text{H}_2\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-$ тиоэфирной группы при 2.48 м.д. на ^1H ЯМР спектре (рисунок 19) продукта синтеза IV. Интегральные интенсивности обнаруженных сигналов соответствуют расчетным значениям.

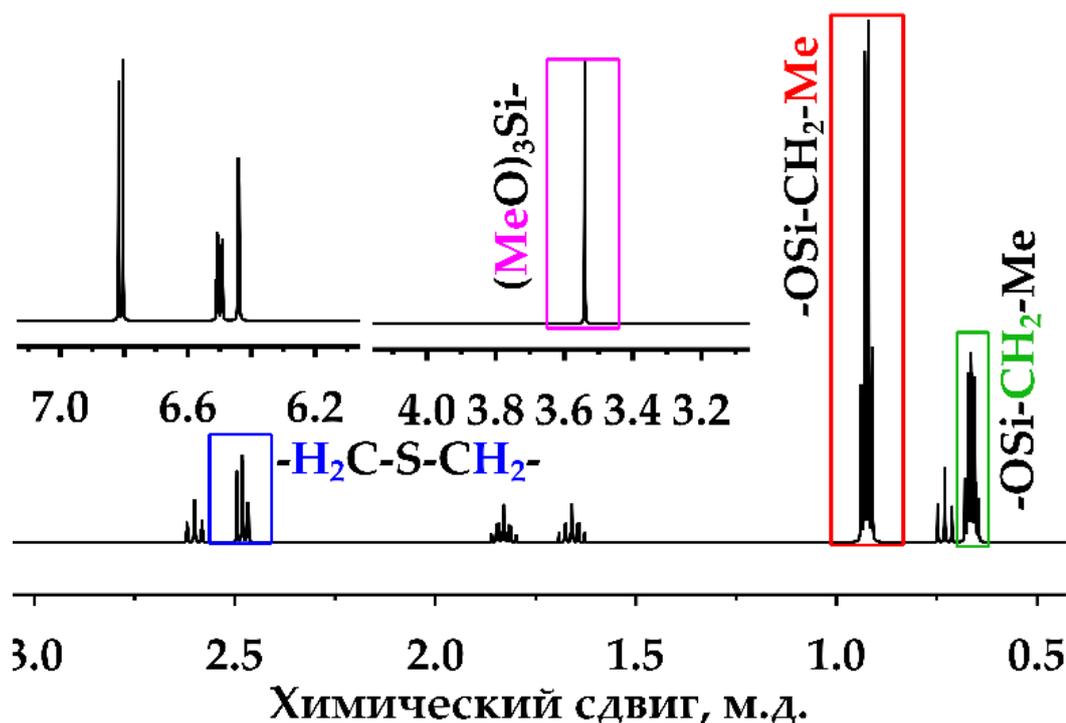


Рисунок 20 – ^1H ЯМР спектр диблокированного мономера EugSSi, полученного в результате синтеза **IV**

Доблокирование полученного в результате синтеза **IV** продукта не производили, поскольку в дальнейшей работе использовали EugSSi, полученный в результате синтеза **I**.

Таким образом было показано, что эффективное проведение реакции гидротиилирования с традиционными термическими инициаторами требует предварительной защиты фенольных гидроксильных групп, оказывающих ингибирующее действие на процесс. Данная особенность делает термически иницируемый процесс гидротиилирования эвгенола менее технологически предпочтительным по сравнению с фотохимическим иницированием реакции.

2.2 Синтез олиго-S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил] меркаптопропилсилсесквиоксанов

На следующем этапе был проведён синтез эвгенолзамещенных олигосилсесквиоксанов (ЭОСС) на основе мономера EugSSi, синтезированного по реакции фотоиницированного гидротиилирования, методами гидролитической (ГПК) и ацидогидролитической (АГПК) поликонденсации (схема 30). Было изучено

влияние условий проведения реакций на состав, строение и свойства синтезированных олигосилсесквиоксанов [238].

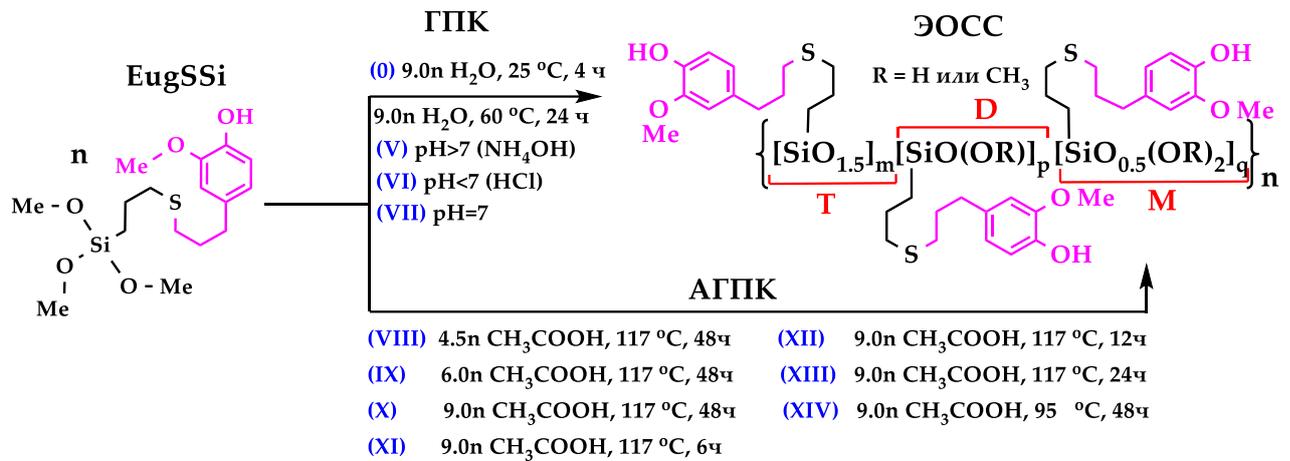


Схема 30 – Схема получения эвгенолзамещенных олигосилсесквиоксанов по реакциям ГПК и АГПК мономера EugSSi

При дальнейшем описании фрагментов в структурных единицах синтезированных ЭОСС, были использованы общепринятые буквенные обозначения:

(N) = $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_x(\text{OH})_{3-x}$, где $x = 0, 1, 2, 3$ (мономерные фрагменты),

(M) = $[\text{RSiO}_{0.5}(\text{OR}')_2]_q$ (с одной силоксановой связью),

(D) = $[\text{RSiO}(\text{OR}')_2]_p$, (с двумя силоксановыми связями),

(T) = $[\text{RSiO}_{1.5}]_m$ (с тремя силоксановыми связями),

где R = C₁₃H₁₉O₂S (эвгенолсодержащий заместитель), R' = H (силанольная группа) или CH₃ (метоксисилильная группа).

2.2.1 Гидролитическая поликонденсация

Для начала реакцию ГПК EugSSi проводили технологическим способом, традиционно применяемым в промышленности для поликонденсации алкоксисиланов [239], с использованием в качестве растворителей толуола и н-бутанола, и HCl в качестве катализатора (кислотность среды pH<7) при температуре 5-10 °C (синтез «0»). Синтез «0» вели при постоянном избытке воды в течение 4 часов. Следует отметить, что реакционная смесь на протяжении всего синтеза оставалась в виде не разделяющейся эмульсии, поскольку толуол не образовывал

взаиморастворимую фазу ни с одним из компонентов реакционной смеси, что приводило к гетерогенности. Вероятно, что эмульсия была подвержена стабилизации объемным эвгенолсодержащим заместителем EugSSi и ЭОСС аналогично ПАВ. При этом н-бутанол растворял EugSSi, образующийся в ходе реакции ЭОСС, соляную кислоту и частично воду. После выделения выход олигомера составил 75 %. Спектры ^1H и ^{29}Si ЯМР представлены на рисунке 21.

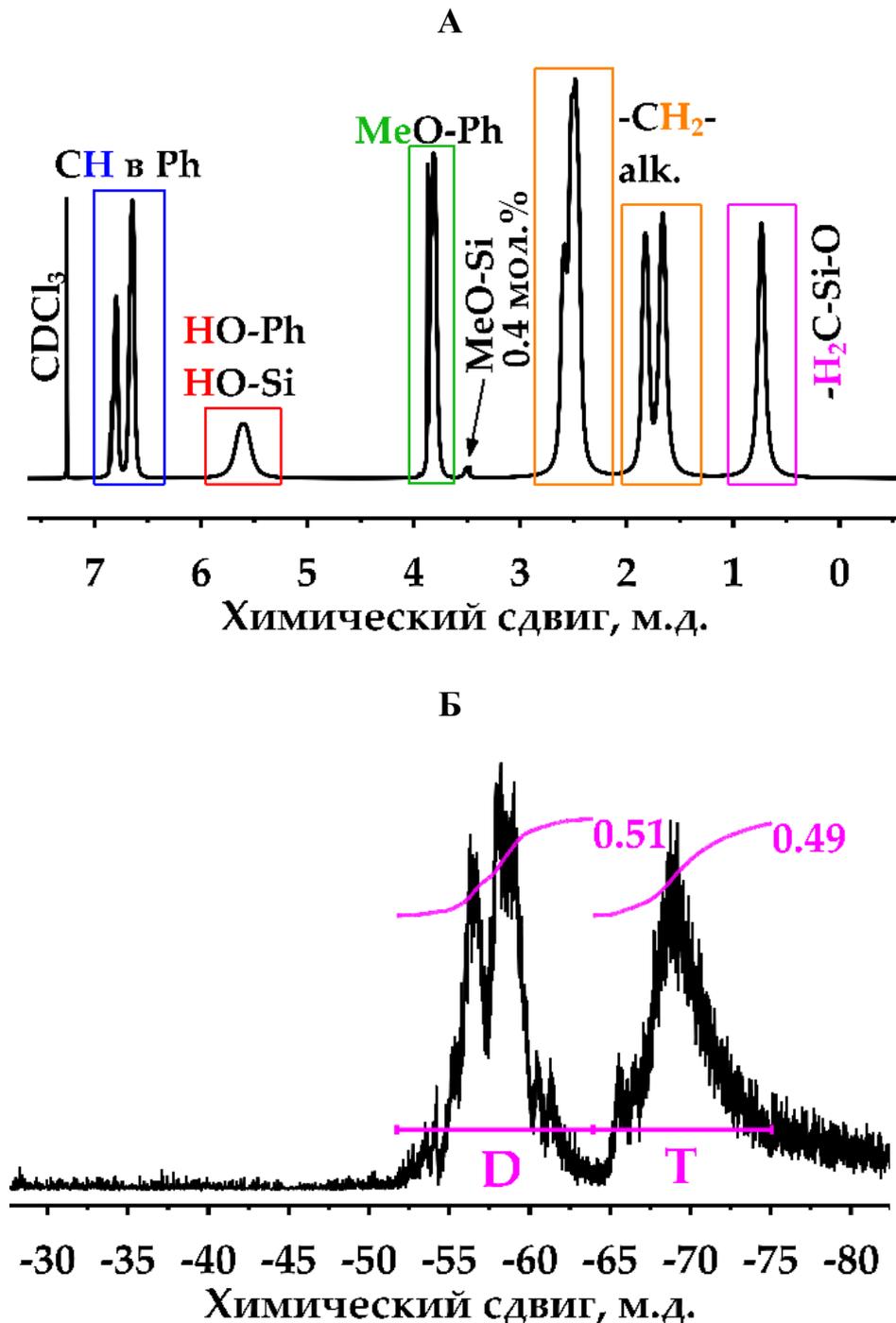


Рисунок 21 – Спектры ЯМР синтезированного олигомера «0» на ядрах ^1H (А) и ^{29}Si (Б)

Как видно на ЯМР спектрах ЭОСС, происходит практически количественный гидролиз и конденсация мономера EugSSi. Содержание метоксисилильных групп не превышает 0.4 мол. %, а мономерные звенья и М фрагменты не обнаруживаются. При этом содержание D и Т фрагментов приближено к эквимолярному (51 и 49 мол. % соответственно).

Для кривой ГПХ (рисунок 22) фиксировались две фракции, основная ф1 (98.7%): $M_n = 4.6$ кДа, $M_w = 7.3$ кДа, PDI = 1.6; и низкомолекулярная ф2: (1.3%) $M_n = 0.53$ кДа, $M_w = 0.53$ кДа, PDI = 1.0;

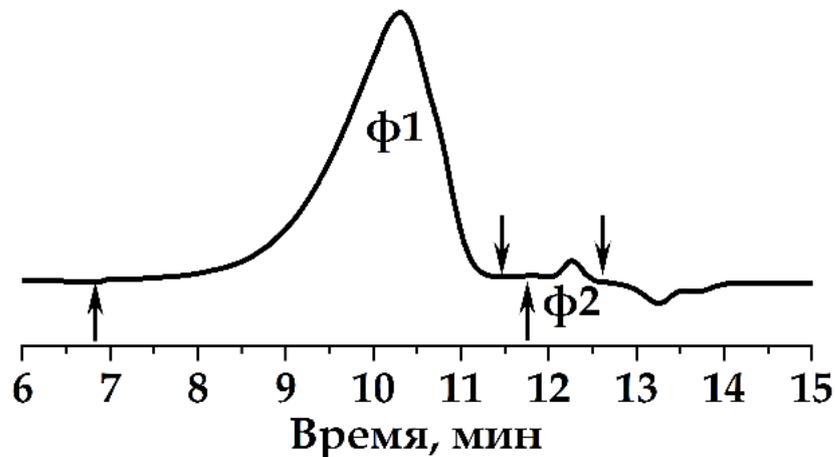


Рисунок 22 – Кривая ГПХ олигомера «0»

Далее ГПК EugSSi проводили в гомогенных условиях при температуре 60 °С при мольном соотношении EugSSi÷вода равном 1÷9 с использованием в качестве растворителя циклогексанона, растворяющего EugSSi и ЭОСС и частично растворяющего воду. Синтезы проводили в течение 24 часов как без использования катализатора pH~7 (синтез VII), так и с использованием в качестве катализатора соляной кислоты pH<7 (синтез VI) или водного раствора аммиака pH>7 (синтез V). Следует отметить, что вне зависимости от используемой среды, гомогенизация реакционной смеси происходила в течение 15 минут после начала синтеза. Олигомеры были выделены с выходами 65-78%, и представляли собой прозрачные смолоподобные продукты от бледно-желтого до коричневатого цвета, хорошо растворимые в ацетоне, этаноле, хлороформе, 1,4-диоксане, ТГФ, и не растворимые в ароматических и алифатических растворителях, а также в этиленгликоле.

На рисунке 23 представлены ЯМР спектры синтезированных ЭОСС на ядрах ^1H и ^{29}Si . При анализе ^1H ЯМР спектров ЭОСС, главным образом, становится заметно уширение сигналов, подтверждающее олигомерную природу синтезированных соединений. При гидролизе происходит замещение $-\text{CH}_3$ в метоксисилильных группах на $-\text{H}$ с формированием силанольных групп, в следствие чего наблюдается практически полная потеря сигнала при 3.53 м.д.

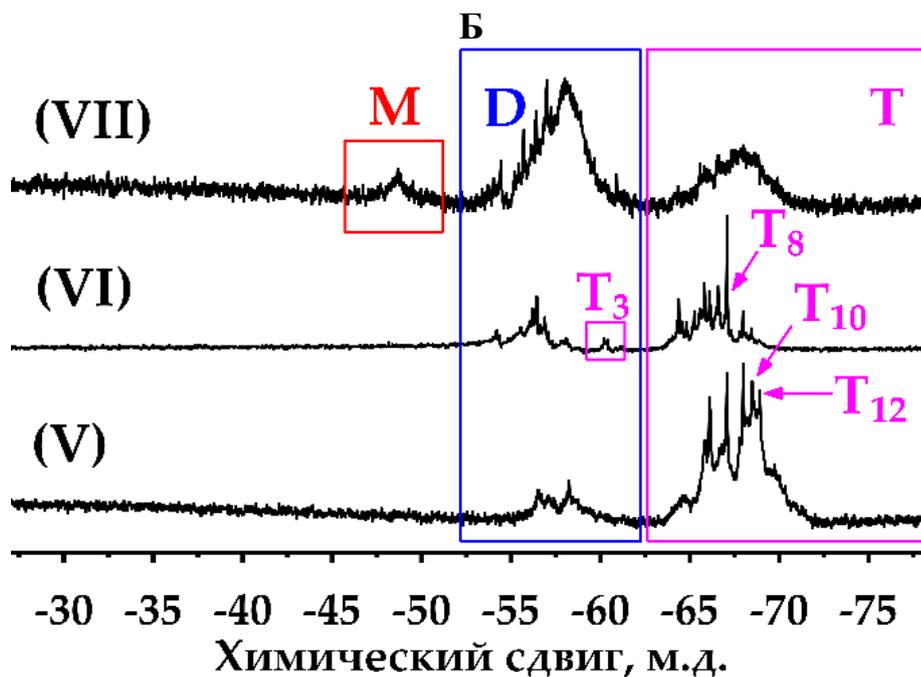
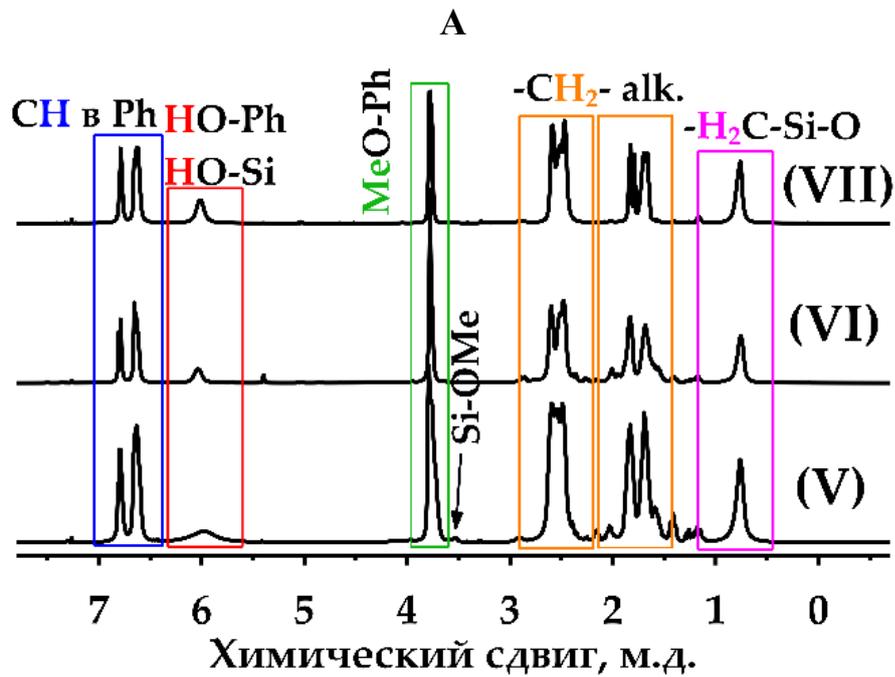


Рисунок 23 – Спектры ЯМР синтезированных олигомеров ЭОСС по реакциям ГПК мономера EugSSi с различным рН среды на ядрах ^1H (А) и ^{29}Si (Б)

Информативными оказались ^{29}Si ЯМР спектры, на которых показано отсутствие сигналов непрорегававших или частично гидролизованных мономерных фрагментов в области $-30.0 \div -46.5$ м.д. При этом М фрагменты при -48.68 м.д., характеризующие концевые атомы кремния и димеры, тримеры наблюдаются исключительно для олигомера синтеза VII в нейтральной среде, где не происходит катализа реакций гидролиза и конденсации. При сопоставлении интегральных интенсивностей областей сигналов спектров (таблица 2) прослеживается довольно закономерное изменение содержания структурных единиц М, D и T и их молекулярно-массовых характеристик.

Таблица 2 – Характеристики ЭОСС, полученных ГПК EugSSi с различным pH реакционной системы

Синтез	α	Расчетное содержание структурных единиц ЭОСС, мол.% (^{29}Si ЯМР)			Молекулярно-массовые характеристики (ГПХ)		
		М	D	T	M_n , кДа	M_w , кДа	PDI
V	2.94	нет	6	94	ϕ_1 : 4.8, ϕ_2 : 2.0	ϕ_1 : 5.8, ϕ_2 : 2.0	ϕ_1 : 1.2, ϕ_2 : 1.0
VI	2.66	нет	34	66	ϕ_1 : 2.1	ϕ_1 : 2.5	ϕ_1 : 1.2
VII	2.25	1	73	26	ϕ_1 : 2.6	ϕ_1 : 6.1	ϕ_1 : 2.3

Наибольшая степень конденсации достигается в условиях синтеза V, в котором NH_4OH выполняет роль катализатора гидролиза и поликонденсации, где реакция носит гетерофункциональный характер, как это ранее было показано в ряде работ. В этих условиях происходит формирование интенсивных сигналов при -67.10 м.д., -68.00 м.д. и -68.51 , соответствующие атомам кремния в T_8 , T_{10} и T_{12} структурах. Ожидаемый стерический эффект объемного эвгенолсодержащего заместителя, препятствующий формированию таких структур не оправдывается, и по-видимому, даже наоборот способствует пространственной стабилизации молекул, которая с одной стороны может обуславливаться высокой сегментальной подвижностью и гибкостью углов C–S–C связи [187], а с другой – не диссоциирующими в условиях невысокой температуры внутри- или

межмолекулярными водородными связями $\text{H}\cdots\text{O}$ или $\text{H}\cdots\text{S}$ [196,240], а также образованием агломератов, увеличивающих скорость конденсации [187].

Замена катализатора на кислотный в синтезе **VI** приводила к снижению доли «Т» фрагментов (66 мол.%) и степени конденсации ($\alpha = 2.66$) олигомеров. Наиболее интенсивный сигнал фиксировался для каркасов T_8 при -67.10 м.д. Более того, наблюдалась характерная циклизация с образованием термодинамически менее выгодных фрагментов T_3 .

При анализе результатов ГПХ (рисунок 24) обнаруживались два основных пика на кривой для олигомера **V**, по-видимому, характеризующие структуры лестничного типа ϕ_1 (71 %) и каркасные структуры ϕ_2 (24 %). Кривая ГПХ олигомера **VI** отличалась одной основной фракцией ϕ_1 (93%) с довольно узким PDI. Одна основная фракция ϕ_1 (98 %) наблюдалась и для олигомера **VII** при протекании медленного гидролиза и конденсации. Доля низкомолекулярной фракции, характеризующая димеры, тримеры и циклические структуры для всех олигомеров **V-VII** не превышала 7 %.

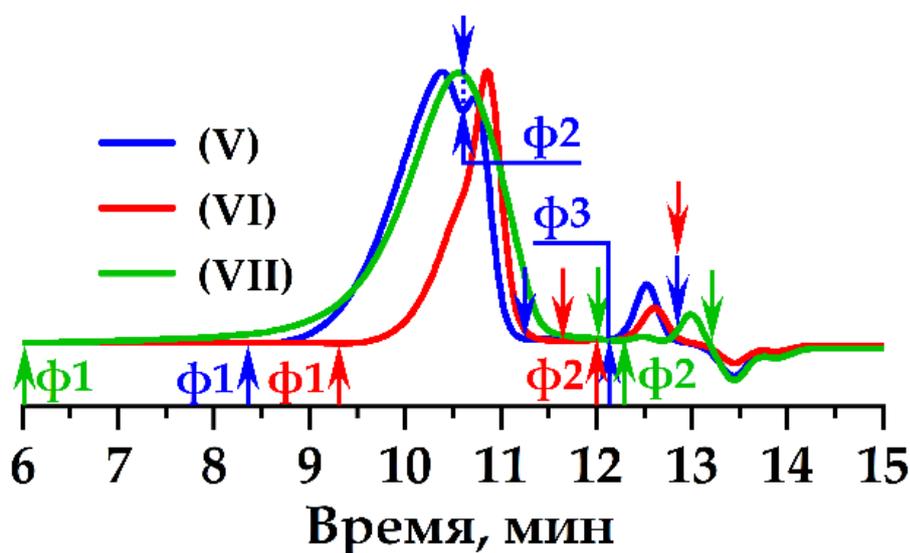


Рисунок 24 – Кривые ГПХ синтезированных ЭОСС по реакциям ГПК мономера EugSSi с различным рН среды

Анализ спектров MALDI-TOF (рисунок 25) позволил установить молекулярное строение синтезированных ЭОСС.

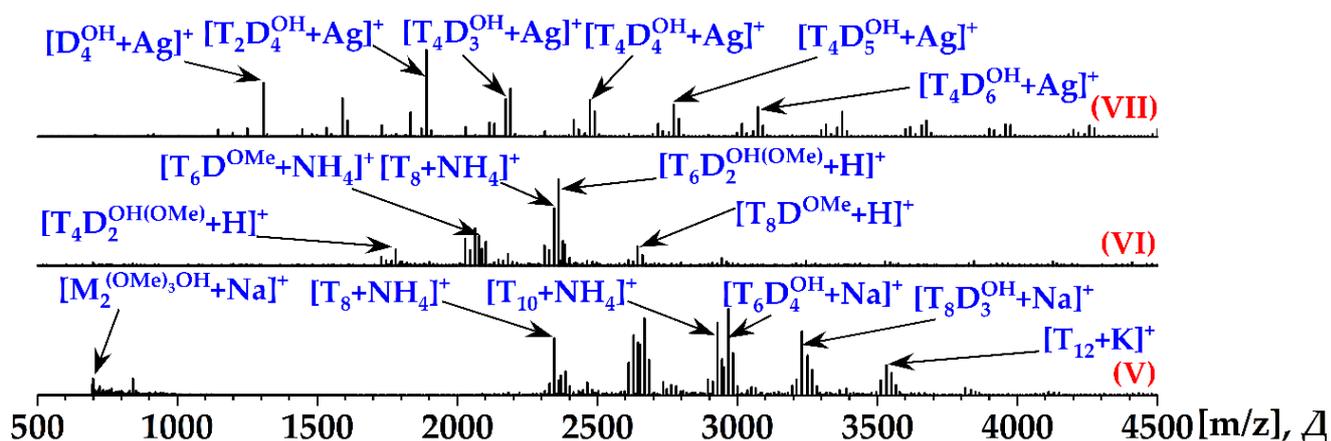


Рисунок 25 – Масс-спектры MALDI-TOF синтезированных ЭОСС по реакции ГПК мономера EugSSi

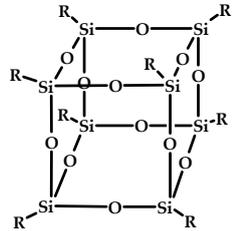
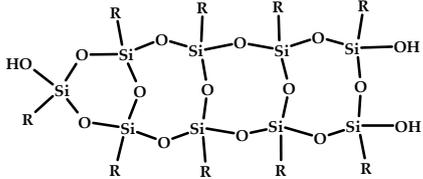
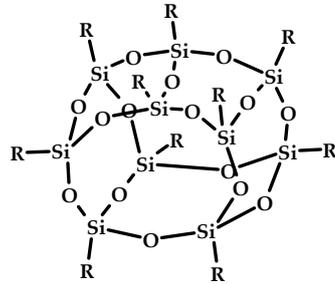
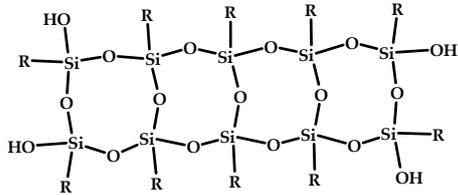
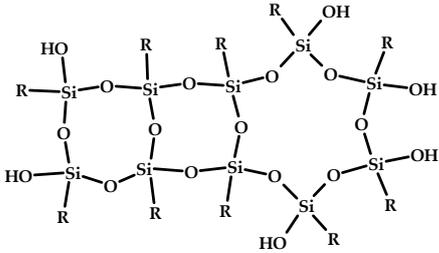
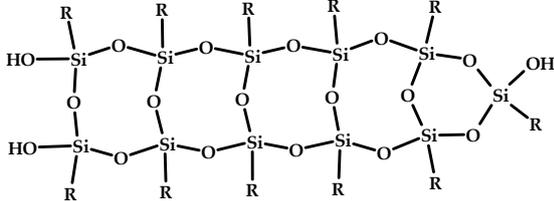
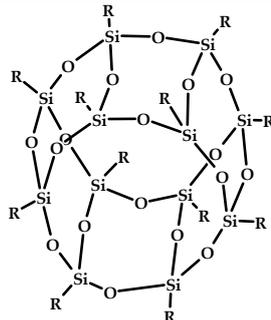
Установлена довольно высокая корреляция как с данными ^{29}Si ЯМР спектроскопии, так и рассчитанными молекулярными массами обнаруженных молекул (таблица 3).

Видно, что минимальный набор молекул ЭОСС, полученный в результате синтеза V, включает в себя по крайней мере 8 атомов кремния, и преимущественно характеризуется каркасными T_8 , T_{10} , T_{12} , лестничными $\text{T}_6\text{D}_4^{\text{OH}}$ и лестничноподобными $\text{T}_8\text{D}_3^{\text{OH}}$ структурами с распределением по молекулярным весам между 2.2 и 3.5 кДа.

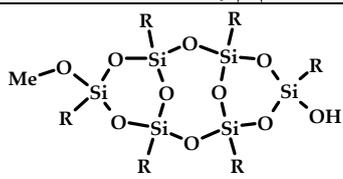
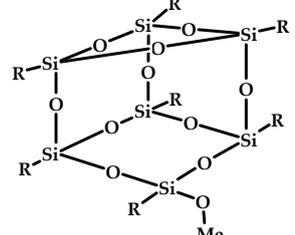
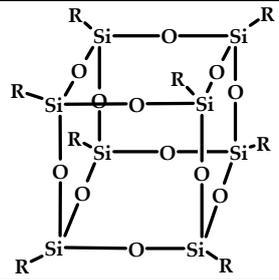
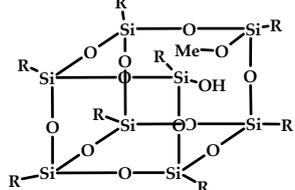
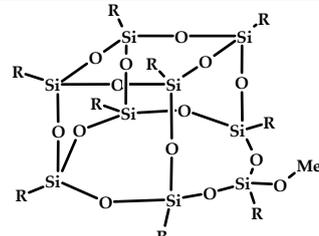
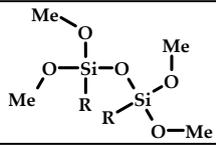
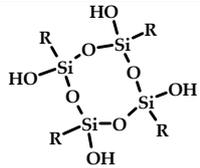
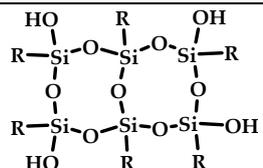
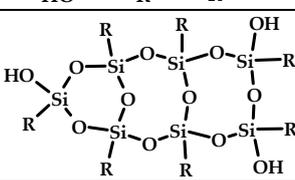
Состав олигомера в результате синтеза VI включает в себя молекулы с $6 \div 9$ атомами кремния и характеризуется преимущественно открытыми каркасными T_4D_2 , T_6D , $\text{T}_6\text{D}_2^{\text{OH(OMe)}}$, T_8D структурами, каркасными T_8 структурами. Распределение молекул по весам находится в диапазоне от 1.7 до 2.7 кДа с пиком

В результате синтеза VII образуется гомологичный ряд ненапряженных цикло-разветвленных структур $\text{T}_4\text{D}_p^{\text{OH}}$ ($p=3\div 6$), а также цикл D_4^{OH} и структура $\text{T}_2\text{D}_4^{\text{OH}}$, характеризующиеся молекулярным распределением примерно от 1.0 до 3.5 кДа.

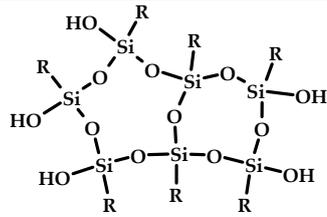
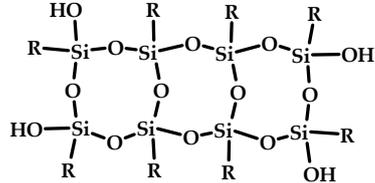
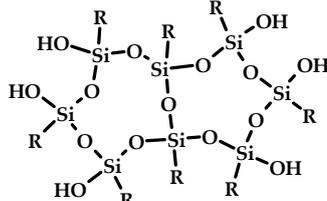
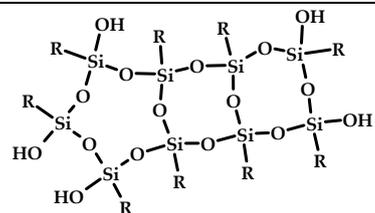
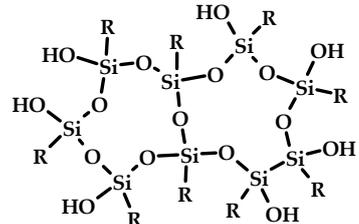
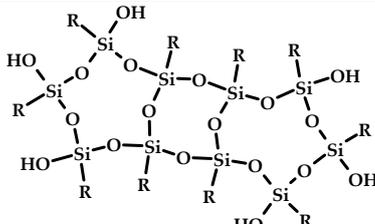
Таблица 3 – Отнесение сигналов MALDI-TOF масс-спектров олигомеров, полученных ГПК EugSSi с различным pH среды ($R = C_{13}H_{19}O_2S$)

Синтез	Эксп. m/z, Да	Отнесение		Расч. m/z, Да
V	2346	$[T_8+NH_4]^+$		2347
	2668	$[T_6D_3^{OH}+Na]^+$		2670
	2929	$[T_{10}+NH_4]^+$		2929
	2968	$[T_6D_4^{OH}+Na]^+$		2970
	2984	$[T_4D_6^{OH}+NH_4]^+$		2983
	3251	$[T_8D_3^{OH}+Na]^+$		3252
	3532	$[T_{12}+K]^+$		3532

Продолжение таблицы 3

Синтез	Эксп. m/z, Да	Отнесение	Расч. m/z, Да	Расч. m/z, Да
VI	1780	$[T_4D_2^{OH(OMe)+H}]^+$		1780
	2079	$[T_6D^{OMe+NH_4}]^+$		2079
	2346	$[T_8+NH_4]^+$		2347
	2361	$[T_6D_2^{OH(OMe)+H}]^+$		2362
	2644	$[T_8D^{OMe+H}]^+$		2644
VII	698	$[M_2^{OMe+Na}]^+$		697
	1307	$[D_4^{OH+Ag}]^+$		1307
	1890	$[T_2D_4^{OH+Ag}]^+$		1889
	2173	$[T_4D_3^{OH+Ag}]^+$		2171

Окончание таблицы 3

2190	$[T_2D_5^{OH+}Ag]^+$		2190
2473	$[T_4D_4^{OH+}Ag]^+$		2472
2491	$[T_2D_6^{OH+}Ag]^+$		2490
2773	$[T_4D_5^{OH+}Ag]^+$		2772
2791	$[T_2D_7^{OH+}Ag]^+$		2790
3074	$[T_4D_6^{OH+}Ag]^+$		3072

Таким образом показано, что синтез ЭОСС реакцией ГПК EugSSi приводит к образованию олигомеров широкого состава. Важную роль играет pH среды, в которой происходит синтез. Так при проведении ГПК в нейтральной среде не происходит катализа реакций гидролиза и конденсации, и архитектура олигомеров преимущественно описывается циклическими и бициклическими структурами. Использование в качестве катализатора HCl (pH < 7) в значительной степени ускоряет гидролиз EugSSi и способствует формированию открытых и закрытых каркасных структур. Проведение синтеза с катализатором основного типа NH₄OH

(pH > 7) позволяет достичь практически количественной степени конденсации, а строение и состав олигомера характеризуется каркасными и лестничными структурами.

2.2.2 Ацидогидролитическая поликонденсация

В обзоре литературы было показано, что АГПК представляет собой более сложную систему реакций по сравнению с ГПК, поскольку используемая при АГПК органическая кислота выполняет одновременно функции реагента, катализатора и растворителя, и включает в себя по крайней мере четыре последовательно-параллельные стадии. Изменяя условия реакций, была предпринята попытка установить особенности формирования ЭОСС и их молекулярные характеристики.

АГПК мономера EugSSi проводили в гомогенных условиях с использованием уксусной кислоты, которая одновременно являлась реагентом, катализатором и активной средой. При проведении АГПК исследовали влияние соотношения EugSSi÷AcOH (синтезы VIII-X), времени проведения реакции (синтезы X-XIII) и температуры реакции (синтезы X и XIV) на строение, состав и свойства ЭОСС. Олигомеры были выделены с выходами 68-83 %, и представляли собой прозрачные смолоподобные продукты желтого цвета, хорошо растворимые в ацетоне, этаноле, хлороформе, 1,4-диоксане, ТГФ, и не растворимые в ароматических и алифатических растворителях, а также в этиленгликоле, как и в случае ГПК.

2.2.2.1 Влияние соотношения исходных соединений

В качестве модельных были выбраны три соотношения EugSSi÷AcOH, равные 1÷4.5 (синтез VIII), 1÷6 (синтез IX) и 1÷9 (синтез X) соответственно. Синтезы проводили в изотермических условиях при температуре 117 °С, соответствующей температуре кипения уксусной кислоты, продолжительностью 48 часов. Спектры ЯМР на ядрах ^1H и ^{29}Si показаны на рисунке 26. В таблице 4 показаны результаты исследования молекулярных характеристик олигомеров.

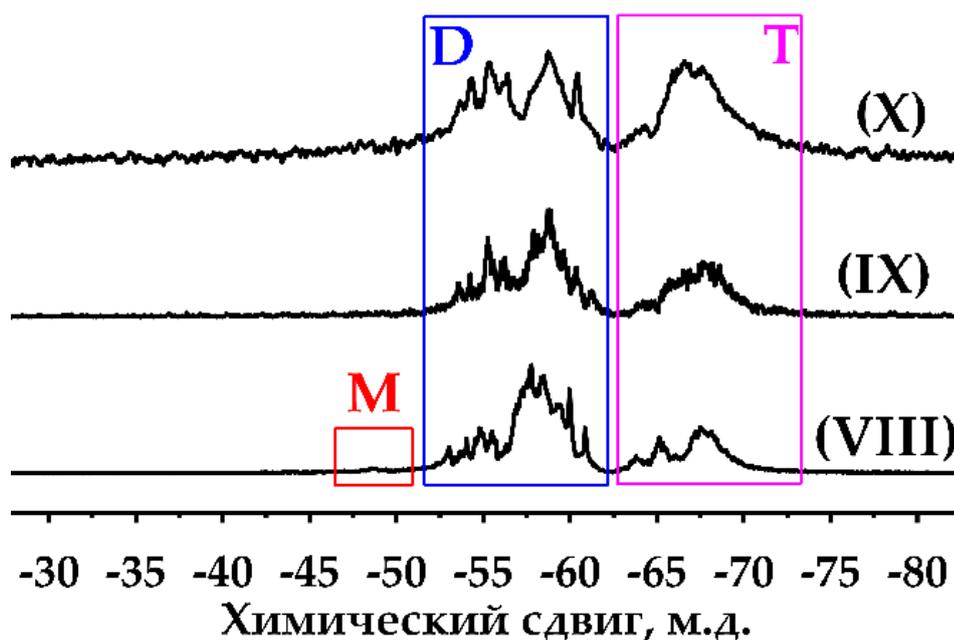
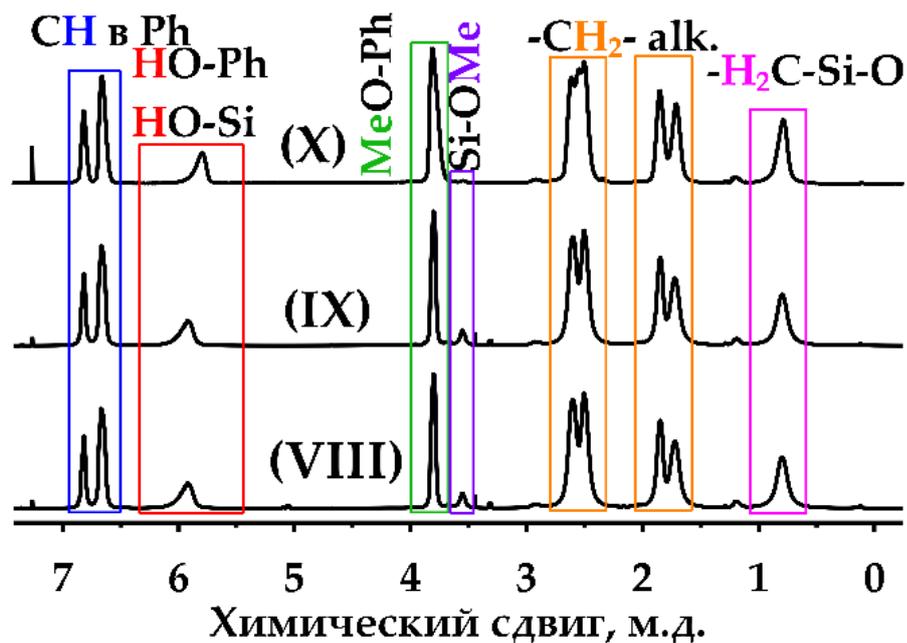


Рисунок 26 – Спектры ЯМР олигомеров синтезированных по реакциям АГПК с различным соотношением EugSSi÷AcOH, на ядрах ^1H (А) и ^{29}Si (Б)

Аналогичным образом, как и в случае ГПК EugSSi, для продуктов АГПК наблюдается уширение сигналов на ^1H ЯМР спектрах. При этом для олигомеров, полученных в результате синтезов VIII и IX количественный гидролиз метоксисилильных групп не реализуется, о чем свидетельствуют сигналы при 3.53

м.д. Очевидно, что это связано с содержанием воды в системе, и применительно АГПК – скорости ее генерации, в результате этерификации метанола и АсОН, которая возрастает при увеличении концентрации последней. Видно, что реакция АГПК протекает при постоянном недостатке воды и характеризуется мгновенной гетерофункциональной конденсацией ацетоксисилильных и силанольных групп.

Таблица 4 – Молекулярные характеристики ЭОСС, полученных АГПК при различных соотношениях $\text{EugSSi} \div \text{AcOH}$

Синтез	α	Расчетное содержание фрагментов ЭОСС, мол.% (^{29}Si ЯМР)			Расчетное содержание Si-OMe , мол.% (^1H ЯМР)	Молекулярно-массовые характеристики (ГПХ)		
		M	D	T		M_n , кДа	M_w , кДа	PDI
VIII	2.29	1	69	30	1.6	3.8	10.7	2.8
IX	2.35	нет	65	35	1.5	3.7	15.3	4.1
X	2.44	нет	56	44	0.3	3.7	6.3	1.7

При этом исходный EugSSi расходуется количественно (как и во всех случаях ГПК), что отражается отсутствием мономерных фрагментов на ^{29}Si ЯМР-спектрах. Это в свою очередь позволяет отнести имеющиеся сигналы метоксисилильных групп к атомам кремния с одной или двумя силоксановыми связями. При интегрировании областей сигналов видно, что концевые атомы кремния с одной силоксановой связью в небольшом количестве характерны только для ЭОСС, полученного при синтезе **VIII** с полуторным избытком АсОН (сигнал при -48.58 м.д.) по отношению к алкокси-группам. Содержание T фрагментов увеличивается по мере разбавления системы АсОН, однако во всех случаях оно не превышает 44 мол.%. Это может обуславливаться отсутствием пространственной стабилизации и ориентации молекул водородными связями, которые при температуре кипения АсОН склонны к диссоциации, что затрудняет доступ соседних объемных молекул для образования силоксановой связи.

На кривых ГПХ (рисунок 27) для всех олигомеров **VIII–X** регистрировалась одна доминирующая фракция (ф1), тогда как содержание низкомолекулярной фракции (ф2) не превышало 5%.

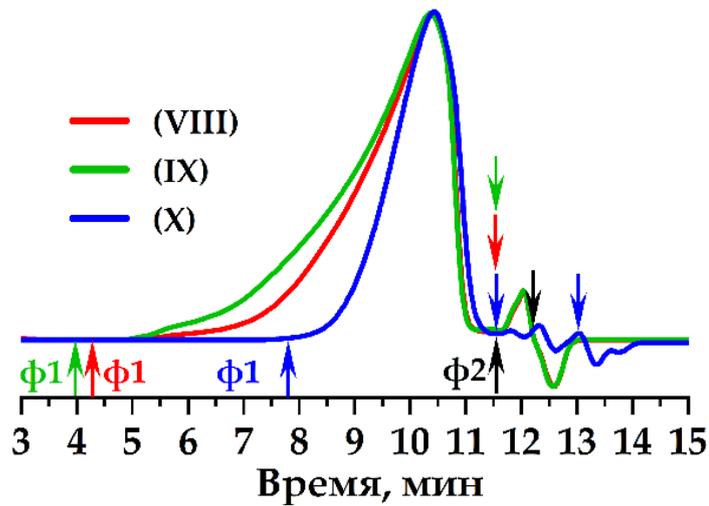


Рисунок 27 – Кривые ГПХ ЭОСС, полученных АГПК с различным соотношением исходных соединений

Существенных различий в структуре скелетов олигомеров VIII–X выявлено не было: во всех случаях преобладали короткие лестнично-подобные структуры T_2D_4 , T_4D_3 , а также открытые каркасы T_4D_2 и T_6D . Пики, соответствующие лестничным структурам T_4D_4 наблюдались исключительно для олигомера X.

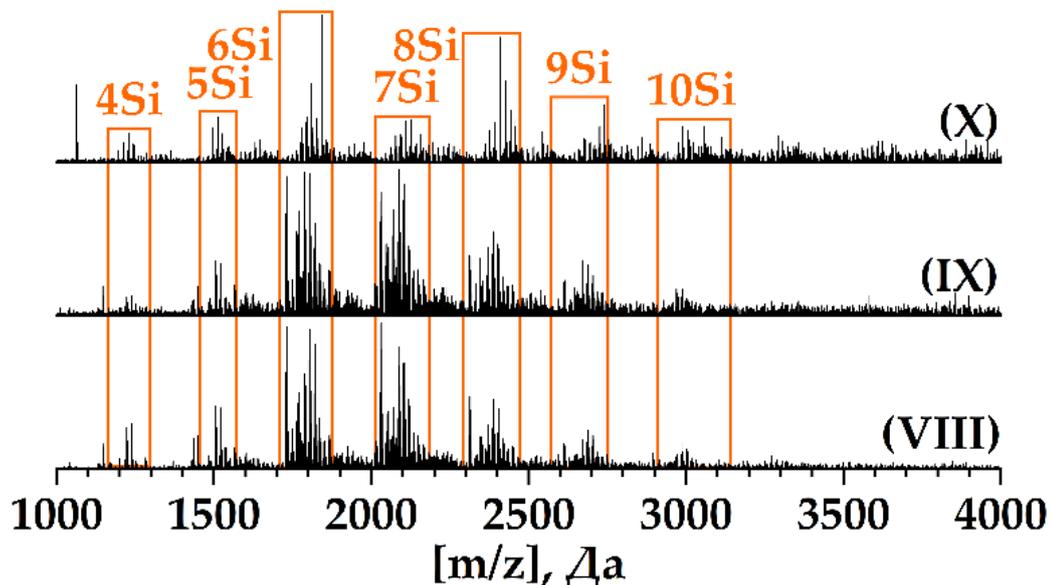
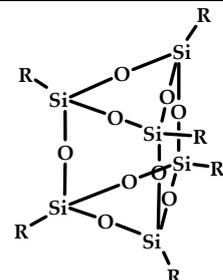
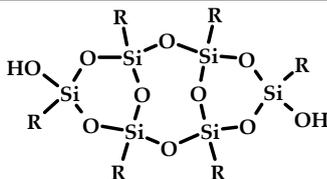
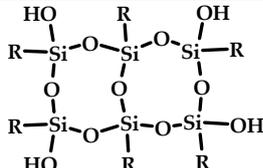
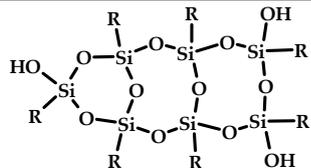
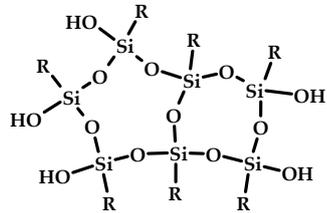
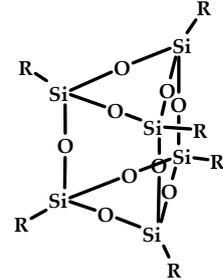
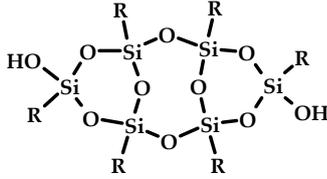
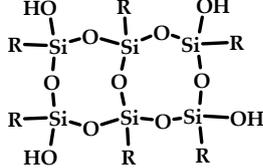


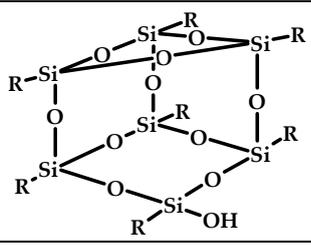
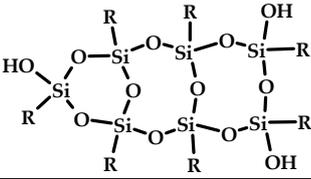
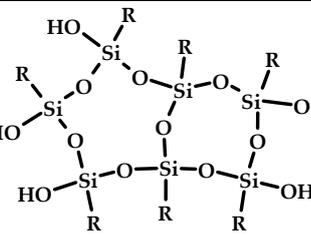
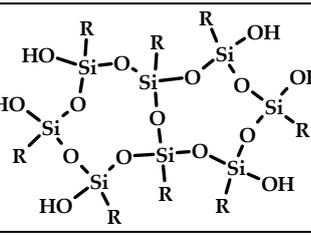
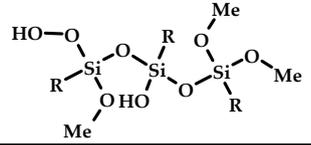
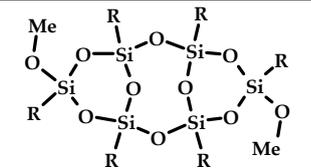
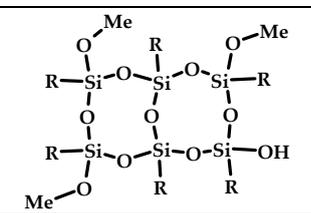
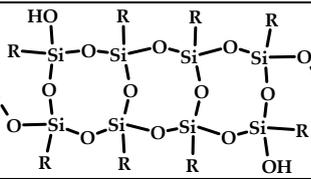
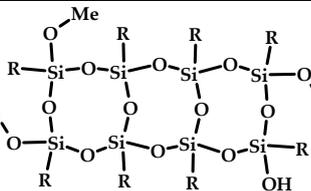
Рисунок 28 – MALDI-TOF масс-спектры ЭОСС, полученных АГПК с различным соотношением исходных соединений

Отнесения наиболее интенсивных сигналов MALDI-TOF масс-спектров к предполагаемым структурам приведено в таблице 5.

Таблица 5 – Отнесения сигналов MALDI-TOF масс-спектров ЭОСС, полученных АПК с различным соотношением EugSSi÷AcOH (R = C₁₃H₁₉O₂S)

Синтез	Эксп. m/z, Да	Отнесение		Расч. m/z, Да
VIII	1770	[T ₆ +Na] ⁺		1770
	1788 1804	[T ₄ D ₂ ^{OH} +Na] ⁺ [T ₄ D ₂ ^{OH} +K] ⁺		1788 1804
	1790 1806 1822	[T ₂ D ₄ ^{OH} +Li] ⁺ [T ₂ D ₄ ^{OH} +Na] ⁺ [T ₂ D ₄ ^{OH} +K] ⁺		1790 1806 1822
	2088 2104	[T ₄ D ₃ ^{OH} +Na] ⁺ [T ₄ D ₃ ^{OH} +K] ⁺		2088 2104
	2090 2106	[T ₂ D ₅ ^{OH} +Li] ⁺		2090 2106
	IX	1769	[T ₆ +Na] ⁺	
1788 1803		[T ₄ D ₂ ^{OH} +Na] ⁺		1788 1804
1805 1821		[T ₂ D ₄ ^{OH} +Na] ⁺ [T ₂ D ₄ ^{OH} +K] ⁺		1806 1822

Окончание таблицы 5

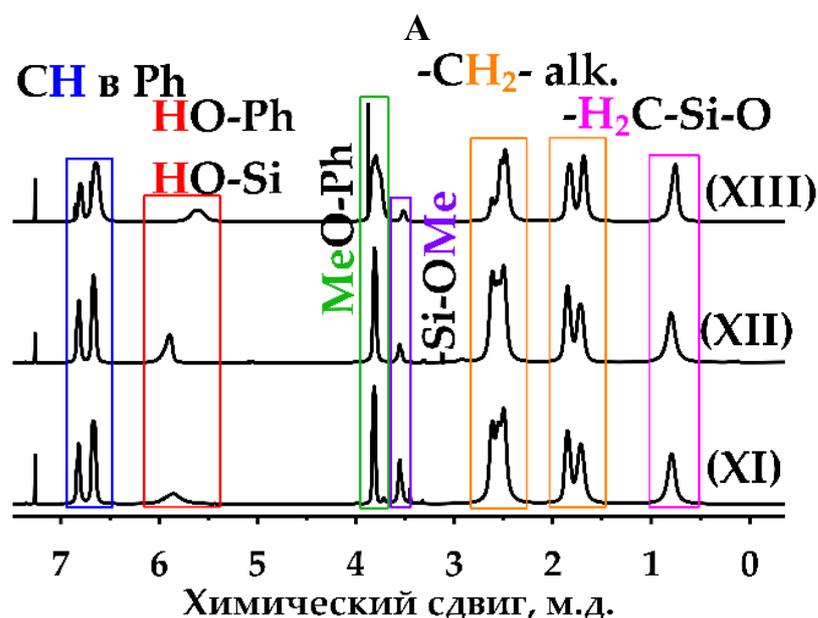
Синтез	Эксп. m/z, Да	Отнесение		Расч. m/z, Да
	2069 2085	$[T_6D^{OH+Na}]^+$ $[T_6D^{OH+K}]^+$		2070 2086
	2071 2087 2103	$[T_4D_3^{OH+Li}]^+$ $[T_4D_3^{OH+Na}]^+$ $[T_4D_3^{OH+K}]^+$		2072 2088 2104
	2089 2105	$[T_2D_5^{OH+Li}]^+$		2090 2106
	2388	$[T_2D_6^{OH+Li}]^+$		2390
X	1065	$[M_2^{OH(OMe)3}D^{OH+Ag}]^+$		1067
	1810	$[T_4D_2^{OMe+NH_4}]^+$		1811
	1843	$[T_2D_4^{OH(OMe)3+NH_4}]^+$		1843
	2409	$[T_4D_4^{(OH)2(OMe)2+NH_4}]^+$		2411
	2426	$[T_4D_4^{OH(OMe)3+NH_4}]^+$		2425

Видно, что в случае АГПК по сравнению с ГПК наблюдается более широкий спектр сигналов, соответствующих различным структурам в составе ЭОСС. Наиболее интенсивные сигналы в случае АГПК соответствуют более низкомолекулярным структурам с 6-8 атомами кремния, что слабо коррелирует с масс-спектрами продуктов синтеза V-VII, полученных в условиях ГПК. В целом принципиальной разницы между скелетами сформированных структур для образцов, полученных в результате синтезов VIII-X не наблюдается, за исключением напряженных каркасов T_6 и открытых каркасов T_6D^{OH} , характерных только для образцов VIII и IX, и различным окружением атомов кремния.

Таким образом анализ полученных результатов позволяет заключить, что увеличение соотношения $EugSSi \div AcOH$ приводит к ускорению генерации воды в системе, и увеличивает селективность АГПК.

2.2.2.2 Влияние продолжительности реакции

Для оценки влияния продолжительности реакции АГПК на состав ЭОСС синтезы проводили в течение 6 ч (синтез XI), 12 ч (синтез XII), 24 ч (синтез XIII) при постоянной температуре (117 °C) и соотношении исходных реагентов ($EugSSi \div AcOH = 1 \div 9$). Синтез X в эквивалентных условиях продолжительностью 48 часов был описан в предыдущем разделе. Спектры 1H и ^{29}Si ЯМР представлены на рисунке 29.



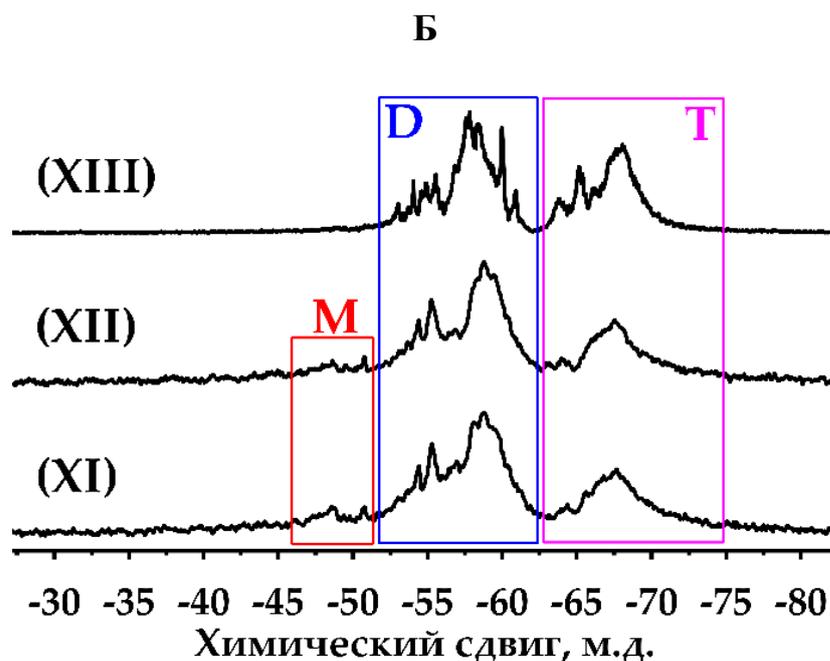


Рисунок 29 – Спектры ЯМР синтезированных ЭОСС с различной продолжительностью реакции АГПК EugSSi на ядрах ^1H (А) и ^{29}Si (Б)

Для ^1H ЯМР спектров видны четкие сигналы при $3.51\div 3.57$ м.д., соответствующие метоксисилильным группам, содержание которых, как и предполагалось, снижается при увеличении продолжительности синтеза (таблица 6) с 5.1 мол. % в **XI** до 0.3 мол. % в **X**. Интересно прослеживается и изменение содержания структурных единиц М, D, Т. Видно, что повышение продолжительности синтеза от 6 ч **XI** до 12 ч **XII**, равно как и от 24 ч **XIII** до 48 ч **X** практически не приводит к структурным изменениям из-за квазиравновесного характера протекания реакции конденсации в указанных временных интервалах. При этом заметно, что вода в условиях конденсационного квазиравновесия генерируется и расходуется на гидролиз метоксисильных групп. Это, в свою очередь, позволяет утверждать, что система помимо кинетических затруднений, выраженных квазиравновесием, испытывает и стерические. При переходе от 12 ч **XII** к 24 ч **XIII** структурные единицы М не обнаруживаются из-за дальнейшей конденсации до D и Т фрагментов.

Таблица 6 – Молекулярные характеристики ЭОСС, полученных при различной продолжительности АГПК EugSSi

Синтез	α	Расчетное содержание фрагментов ЭОСС, мол.% (^{29}Si ЯМР)			Расчетное содержание Si–OMe, мол.% (^1H ЯМР)	Молекулярно-массовые характеристики (ГПХ)		
		M	D	T		M_n , кДа	M_w , кДа	PDI
VIII	2.18	12	58	30	5.1	3.6	7.0	1.9
IX	2.23	8	61	31	2.4	3.6	7.0	1.9
X	2.45	нет	55	45	1.5	4.2	8.9	2.1

Характер кривых ГПХ (рисунок 30), молекулярные массы и PDI олигомеров **XI–XIII** были сопоставимы с олигомером **X**. Доля низкомолекулярной фракции не превышала 2.5 %.

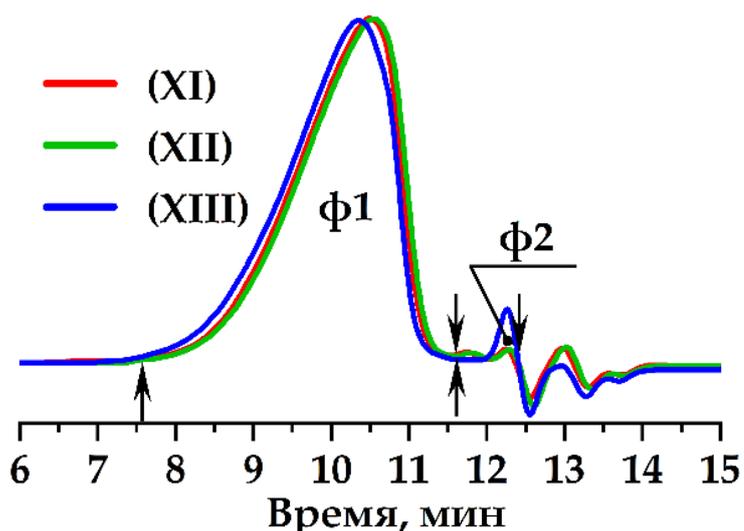


Рисунок 30 – Кривые ГПХ ЭОСС, полученных при различной продолжительности АГПК EugSSi

При анализе MALDI-TOF масс-спектров (рисунок 31) было обнаружено, что олигомеры **XI–XIII** характеризовались структурами с 3-7 атомами кремния, и состав был сопоставим с олигомером **X**. Для олигомеров **XI–XIII** наблюдались интенсивные сигналы тримеров MDM, которые являются строительными блоками для формирования более высокомолекулярных структур. Также олигомеры **XI, XII** характеризовались циклическими D_4 , бициклическими T_2D_3 , T_2D_5 , открытыми каркасными T_4D_2 структурами и T_2D_4 структурами лестничного типа с различным окружением атомов кремния. Увеличение продолжительности синтеза до 24 ч **XIII** приводило в основном к гидролизу $\equiv\text{Si–O–Me}$ групп в T_2D_4 , T_2D_5 и T_4D_3 структурах.

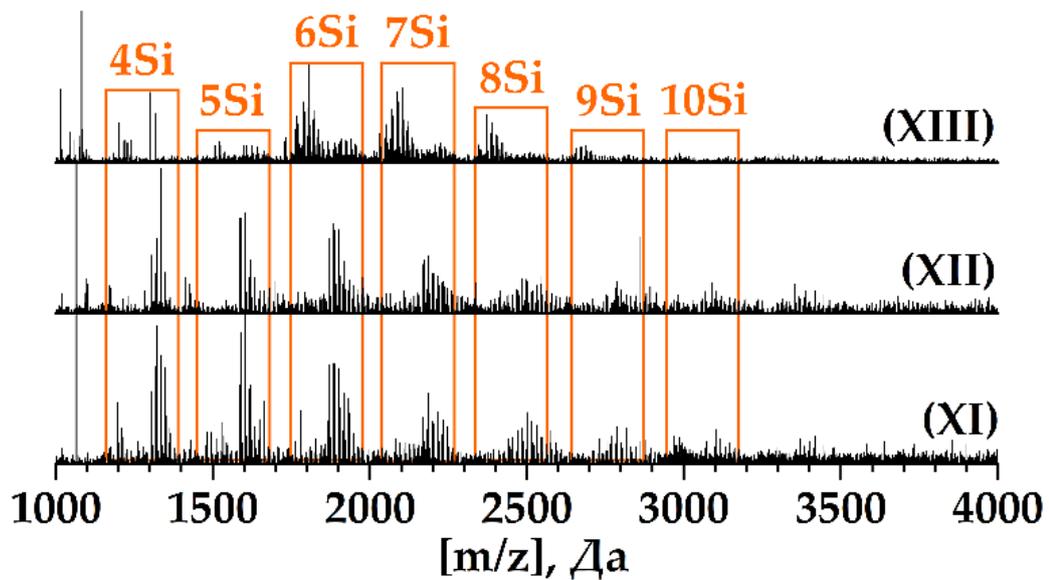
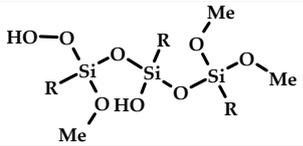
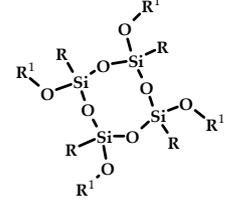
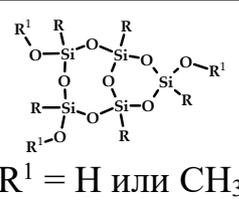
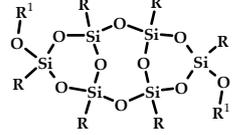


Рисунок 31– Масс-спектры MALDI-TOF ЭОСС, полученных при различной продолжительности АГПК EugSSi

Отнесения наиболее интенсивных сигналов MALDI-TOF масс-спектров к предполагаемым структурам приведены в таблице 7.

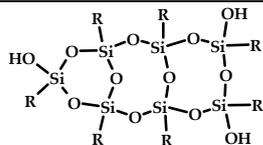
Таблица 7 – Отнесения сигналов MALDI-TOF масс-спектров ЭОСС, полученных при различной продолжительности АГПК EugSSi ($R = C_{13}H_{19}O_2S$)

Синтез	Эксп. m/z, Да	Отнесение	Расч. m/z, Да	
XI	1065	$[M_2^{OH(OMe)_3}D^{OH}+Ag]^+$	 1067	
	1307	$[D_4^{(OH)_x(OMe)_y}+Ag]^+$ x = 4, y = 0 x = 3, y = 1 x = 2, y = 2 x = 1, y = 3		1307
	1321			1321
	1335			1335
	1349			1349
			$R^1 = H \text{ или } CH_3$	
	1589	$[T_2D_3^{(OH)_x(OMe)_y}+Ag]^+$ x = 3, y = 0 x = 2, y = 1 x = 1, y = 2		1589
	1603			1603
	1617			1617
			$R^1 = H \text{ или } CH_3$	
1871	$[T_4D_2^{(OH)_x(OMe)_y}+Ag]^+$ x = 2, y = 0 x = 1, y = 1 x = 0, y = 2		1871	
1885			1885	
1901			1889	
		$R^1 = H \text{ или } CH_3$		

Продолжение таблицы 7

Синтез	Эксп. m/z, Да	Отнесение		Расч. m/z, Да
	1903	$[T_2D_4^{OH(OMe)_3+Ag}]^+$		1903
XII	1065	$[M_2^{OH(OMe)_3D^{OH+Ag}}]^+$		1067
	1321 1335	$[D_4^{(OH)_x(OMe)_y+Ag}]^+$ x = 3, y = 1 x = 2, y = 2		1321 1335
	1589 1603	$[T_2D_3^{(OH)_x(OMe)_y+Ag}]^+$ x = 3, y = 0 x = 2, y = 1		1589 1603
	1885	$[T_4D_2^{OH(OMe)+Ag}]^+$		1885
	1903	$[T_2D_4^{OH(OMe)_3+Ag}]^+$		1903
	2862	$[T_2D_7^{(OH)_2(OMe)_5+Ag}]^+$		2860
XIII	1082	$[M_2^{OMeD^{OH+Ag}}]^+$		1081
	1806	$[T_2D_4^{OH+Na}]^+$		1806
	2089	$[T_2D_5^{OH+Li}]^+$		2090

Окончание таблицы 7

Синтез	Эксп. m/z, Да	Отнесение		Расч. m/z, Да
	2104	$[T_4D_3^{OH+K}]^+$		2104

Из состава продуктов хорошо видно, что формирование соединений частично происходит за счет конденсации тримеров MDM с циклами D_4 . Корреляция экспериментальных и расчетных значений m/z высокая. Продукт синтеза **XI** характеризуется преимущественно циклическими D_4 и бициклическими T_2D_3 структурами, а также открытыми каркасами T_4D_2 с различным окружением атомов кремния. Увеличение продолжительности синтеза в 2 раза **XII** в значительной степени не влияет на состав и архитектуру образующихся ЭОСС, хотя видно, что за это время уже успевают сформироваться более высокомолекулярные бициклические структуры T_2D_7 . Дальнейшее увеличение продолжительности синтеза до 24 ч **XIII** приводит в основном к гидролизу метоксисилильных фрагментов сформированных структур и внутримолекулярной конденсации D фрагментов в T_2D_5 в T фрагменты в T_4D_3 .

2.2.2.3 Влияние температуры реакции

Одним из важных аспектов формирования структур ЭОСС предположительно является пространственная стабилизация системы внутри- и межмолекулярными водородными связями, которые, как было показано в работах [196,241], в значительной степени могут влиять на самосборку более низкомолекулярных структур в упорядоченные.

Поскольку ранее было показано, что модельная система не испытывает видимых затруднений в генерации воды, а состав и архитектура ЭОСС в большей степени определяются стерическим фактором, мы решили снизить температуру реакции АГПК до 95 °С на заключительном этапе синтетического раздела работы.

Предполагается, что снижение температуры реакции АГПК позволит не только предотвратить нежелательную при синтезе ЭОСС диссоциацию водородных связей, таким образом открыв доступ соседних молекул к конденсации, но и снизить концентрацию необходимых для этерификации и гидролиза метанола и воды в паровой фазе.

Синтез XIV проводили с учетом результатов ранее обсужденных результатов исследований при соотношении $\text{EugSSi} \div \text{AcOH} = 1 \div 9$ в изотермических условиях при 95 °С продолжительностью 48 ч. Спектры ЯМР олигомера XIV показаны на рисунке 32.

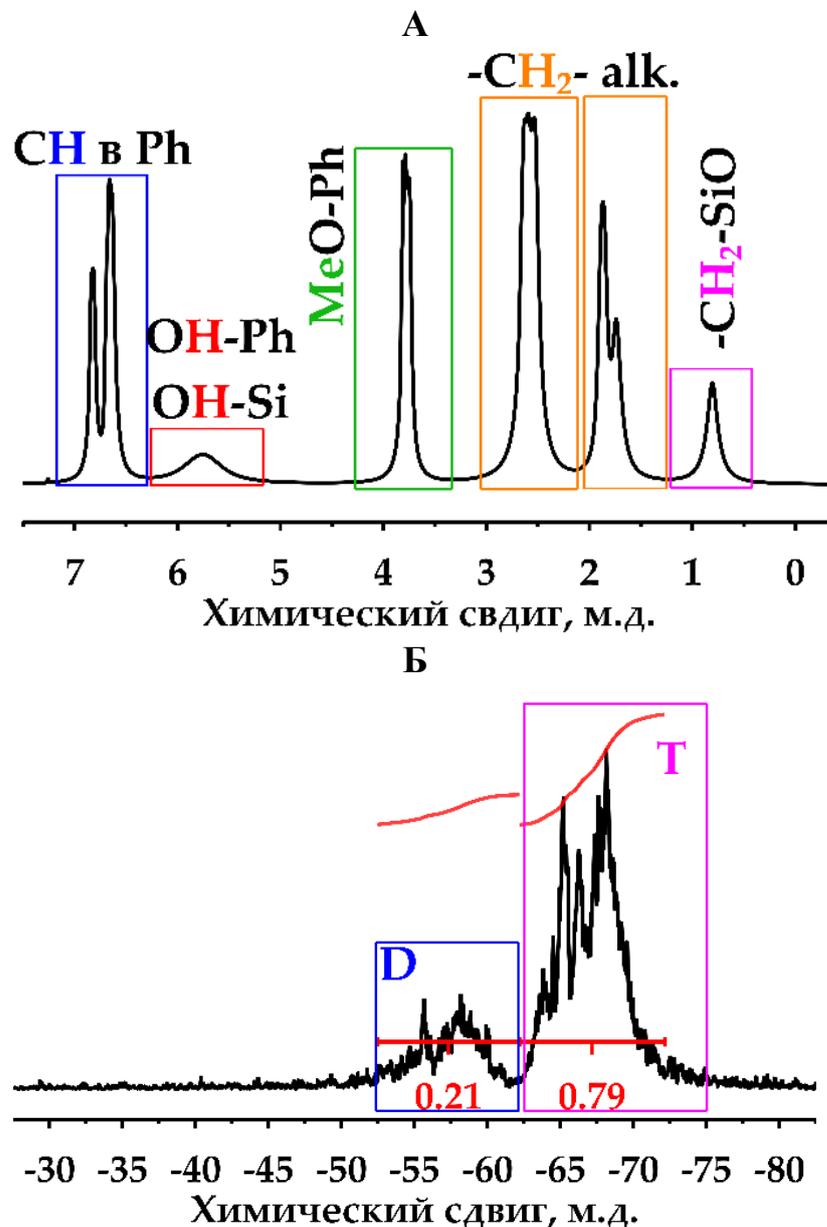


Рисунок 32 – ЯМР-спектры ЭОСС, полученного АГПК EugSSi при температуре 95 °С на ядрах ^1H (А) и ^{29}Si (Б)

При снижении температуры синтеза на ЯМР спектрах продукта обнаруживается не только количественное расходование метоксисилильных групп, но и значительное увеличение степени конденсации $\alpha = 2.79$, и соответственно доли Т фрагментов 79 мол. %, что не достигалось при проведении других синтезов ЭОСС по реакции АГПК EugSSi ($T = 30 \div 45$ мол.%). Эти результаты можно назвать сопоставимыми с результатами реакции ГПК EugSSi в кислой среде, катализируемой HCl (синтез VI) и в щелочной среде, катализируемой NH₄OH (синтез V), которые протекают при постоянном избытке воды в системе.

При этом на кривой ГПХ (рисунок 33) фиксировались две основные фракции: ф1 (13%): $M_n = 18$ кДа, $M_w = 19.8$ кДа, PDI = 1.1; ф2 (85%): $M_n = 3.8$ кДа, $M_w = 10.4$ кДа, PDI = 2.7.

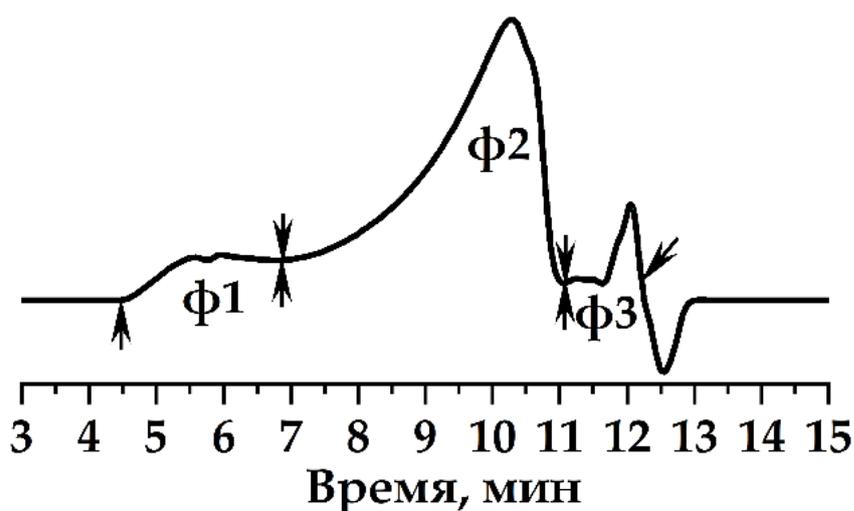


Рисунок 33 – Кривая ГПХ ЭОСС, полученного АГПК EugSSi при 95 °С

При этом на кривой ГПХ (рисунок 33) фиксировались две основные фракции: ф1 (13%): $M_n = 18$ кДа, $M_w = 19.8$ кДа, PDI = 1.1; ф2 (85%): $M_n = 3.8$ кДа, $M_w = 10.4$ кДа, PDI = 2.7.

При анализе масс-спектра MALDI-TOF (рисунок 34) наблюдалось и изменение архитектуры олигомеров, выраженное формированием сигналов открытых каркасов $T_6D_2^{OH}$ и T_6D^{OH} и структур T_4D_3 , T_4D_4 , T_6D_4 лестничного типа.

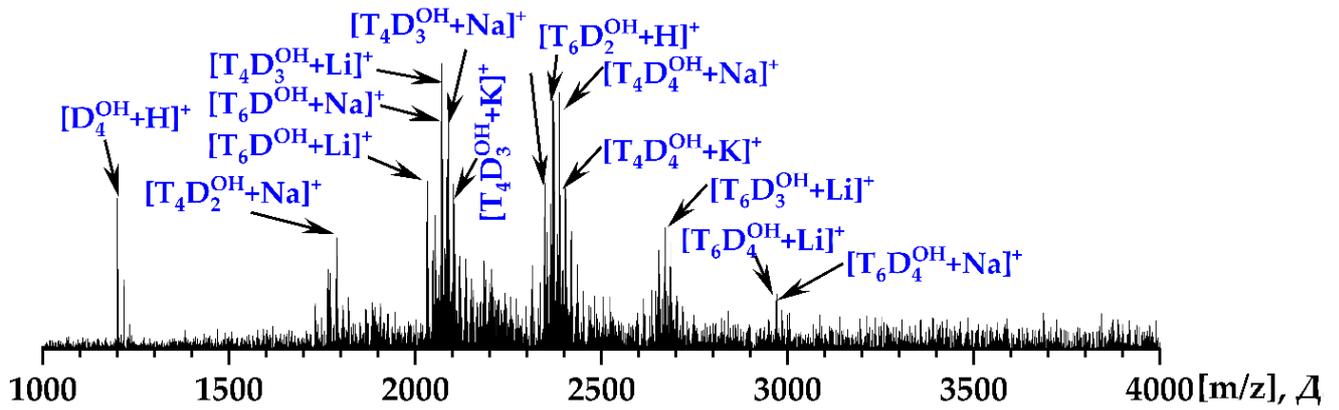
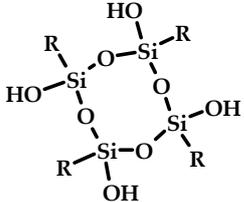
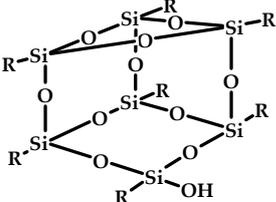
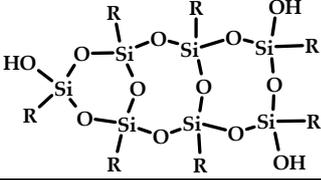
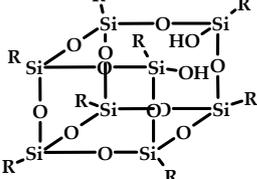
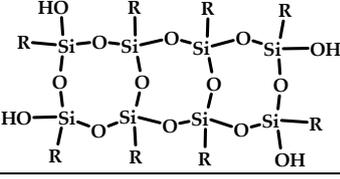


Рисунок 34 – MALDI-TOF масс-спектр ЭОСС, полученного АГПК EugSSi при температуре 95 °С

Отнесения наиболее интенсивных сигналов MALDI-TOF масс-спектров к предполагаемым структурам приведено в таблице 8.

Таблица 8 – Отнесения сигналов MALDI-TOF масс-спектров ЭОСС, полученных АГПК EugSSi при 95 °С (R = C₁₃H₁₉O₂S)

Синтез	Эксп. m/z, Да	Отнесение	Расч. m/z, Да	
XIV	1200	[D ₄ OH+H] ⁺		1201
	2070 2086	[T ₆ D ^{OH} +Na] ⁺ [T ₆ D ^{OH} +K] ⁺		2070 2086
	2073 2088 2104	[T ₄ D ₃ OH+Li] ⁺ [T ₄ D ₃ OH+Na] ⁺ [T ₄ D ₃ OH+K] ⁺		2073 2088 2104
	2348 2370	[T ₆ D ₂ OH+H] ⁺ [T ₆ D ₂ OH+Na] ⁺		2348 2370
	2372 2388 2404	[T ₄ D ₄ OH+Li] ⁺ [T ₄ D ₄ OH+Na] ⁺ [T ₄ D ₄ OH+K] ⁺		2372 2388 2404

Таким образом было показано, что снижение температуры реакции АГПК EugSSi позволяет получать более высокомолекулярные структуры, преимущественно открытого каркасного и лестнично-подобного строения. Предположительно это достигалось за счет пространственной стабилизации органических заместителей при атоме кремния водородными связями, которые менее склонны к диссоциации в мягких условиях. Однако стоит также учитывать и тот факт, что при температуре кипения вероятны высокие концентрации выделяющегося при ацетоксилировании метанола в паровой фазе, что может приводить к нежелательному смещению равновесия в реакции этерификации в сторону исходных компонентов.

2.3 Свойства синтезированных олигомеров

2.3.1 Термический анализ

Известно, что одним из факторов, определяющих термические свойства ОССК, помимо строения, является природа органического заместителя при атоме кремния. В качестве модельных были выбраны ЭОСС, синтезированные АГПК EugSSi (синтезы VIII-XIV) и ГПК EugSSi (синтез «0»).

Анализ кривых ДСК (рисунок 35) показал незначительные различия температур стеклования (T_g) от -10 до -5 °С при двух прогревах, разница которых обуславливается релаксацией напряжений и возможной внутри- или межмолекулярной конденсацией силанольных и метоксисилильных групп в М и D структурных единицах.

Эти же образцы (за исключением «0») были изучены методом ТГА (рисунок 36), который оказался довольно информативным для понимания процессов разложения ЭОСС.

В таблице 9 приведены результаты исследования олигомеров методами ДСК и ТГА.

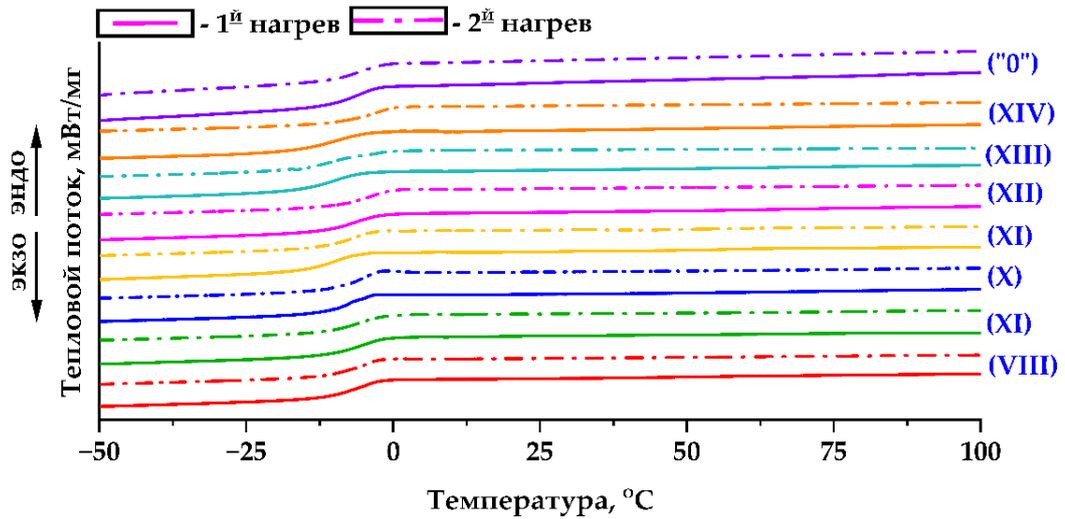


Рисунок 35 – Кривые ДСК синтезированных ЭОСС

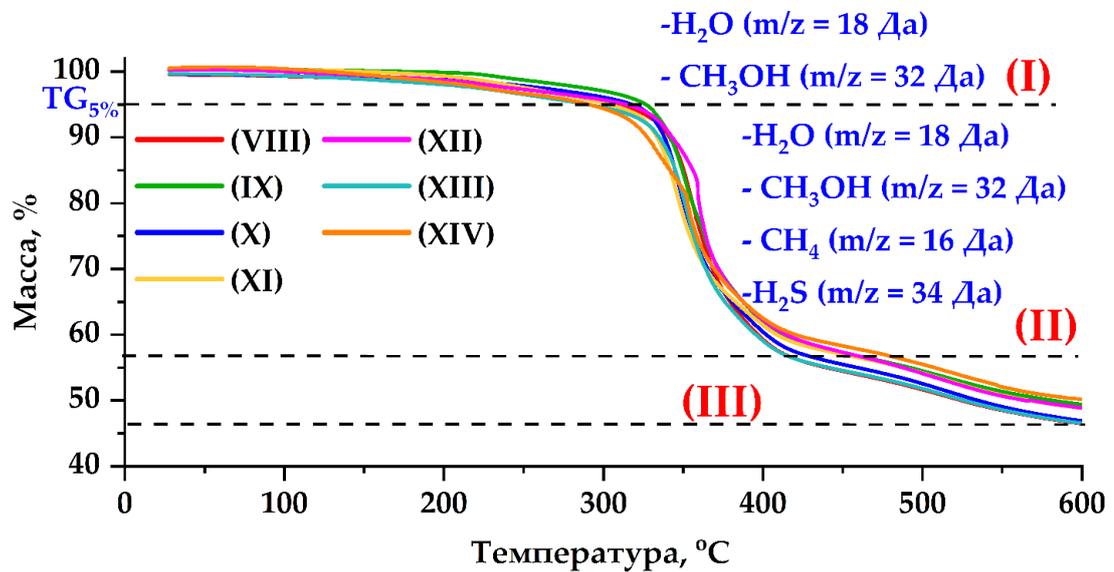


Рисунок 36 – Кривые ТГА образцов ЭОСС в атмосфере аргона

Таблица 9 – Термические характеристики ЭОСС

Образец	Температура стеклования	Температура стеклования	Термостойкость	Остаток при 600 °С, мас. %
	T_g , °С	T_g , °С		
	(1-й нагрев)	(2-й нагрев)	$T_{TG5\%}$, °С	
VIII	-7	-7	310	46
IX	-6	-6	327	49
X	-8	-7	319	47
XI	-11	-8	306	49
XII	-7	-5	316	49
XIII	-11	-10	293	47
XIV	-11	-5	293	50
«0»	-7	-7	—	—

Полученные данные показывают, что термостойкость ЭОСС ($T_{TG5\%}$), определенная как температура начала разложения (потеря массы равная 5 %), находится в диапазоне $293\div 327$ °С, что сопоставимо с длинноцепочечными алкильными заместителями $C_{10}\div C_{12}$ при атоме кремния [187].

Потеря массы происходит в три стадии, определенные как группы пиков на кривых dTG . Исследование пиролизных газов, выделяющихся в процессе разложения, позволило установить, что потеря массы на первой стадии (от 100 до 95%) обуславливается конденсацией обогащенных силанольными или метоксисилильными группами структур до более глубоких степеней с выделением воды ($m/z = 18$ Да) и метанола ($m/z = 32$ Да). На второй стадии (от 95% до 56 %) происходит пиролиз эвгенолсодержащего заместителя с выделением воды, метанола, метана ($m/z = 16$ Да) и коррозионно-активного сероводорода ($m/z = 34$ Да). Далее происходит карбонизация остатков органического заместителя и кремнийорганического скелета до нелетучих диоксида кремния и углерода вплоть до остаточных масс $46\div 50$ %. Это позволяет предложить следующую реакцию разложения синтезированных ЭОСС (схема 31).

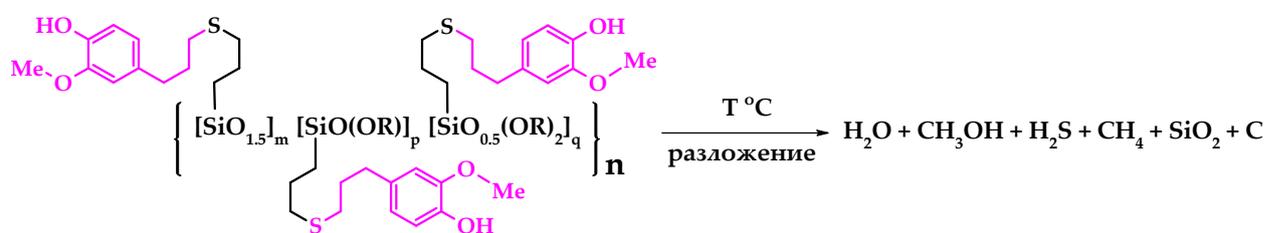


Схема 31 – Предполагаемая реакция разложения ЭОСС

2.3.2 Реологические характеристики

В качестве модельных были выбраны два образца ЭОСС, полученные по реакции ГПК EugSSi в кислой среде в течение 4 ч (синтез «0»), и в результате АГПК EugSSi в течение 24 ч с соотношением $\text{EugSSi}\div\text{AcOH} = 1\div 9$ и температуре 117 °С (синтез XIII).

Кривые вязкости и течения образцов получали во вращательном режиме при 25 °С в диапазоне скоростей сдвига от 0.01 до 10 c^{-1} (рисунок 37).

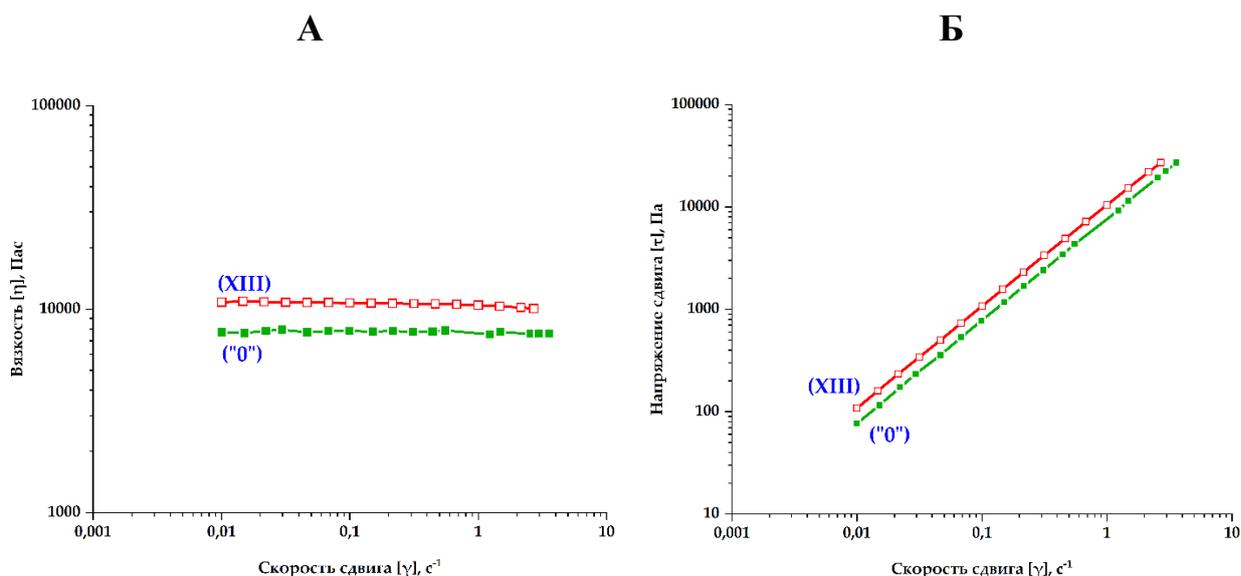


Рисунок 37 – Кривые вязкости (А) и течения (Б) ЭОСС

Образцы ЭОСС синтезов XIII и «0» демонстрируют ньютоновское поведение с величиной вязкости (η) ~ 10500 Па·с и 7600 Па·с, соответственно, значение которых согласуется с данными ГПХ по молекулярным массам и PDI. Следует отметить, что кривые удалось получить только в области низких скоростей сдвига по причине достижения максимального значения напряжения сдвига для используемой модели реометра.

Учитывая данные молекулярных характеристик синтезированных олигомеров, мы предполагаем, что полученные в результате реологических исследований данные будут наблюдаться и для остальных ЭОСС.

Далее были проведены исследования для выявления возможности отверждения модельных систем за счет поликонденсации до более глубоких степеней, тепловой эффект которой довольно мал для изучения методом ДСК.

На рисунке 38 представлены временные зависимости комплексной вязкости $|\eta^*|$ и модулей накопления (G') и потерь (G''), полученные в изотермическом режиме при температурах 150 , 170 и 190 °С. На полученных кривых нагрев образцов до рабочей температуры характеризуется падением и затем колебаниями значений $|\eta^*|$ и G', G'' до установления теплового равновесия в ячейке (5-10 мин от начала измерения).

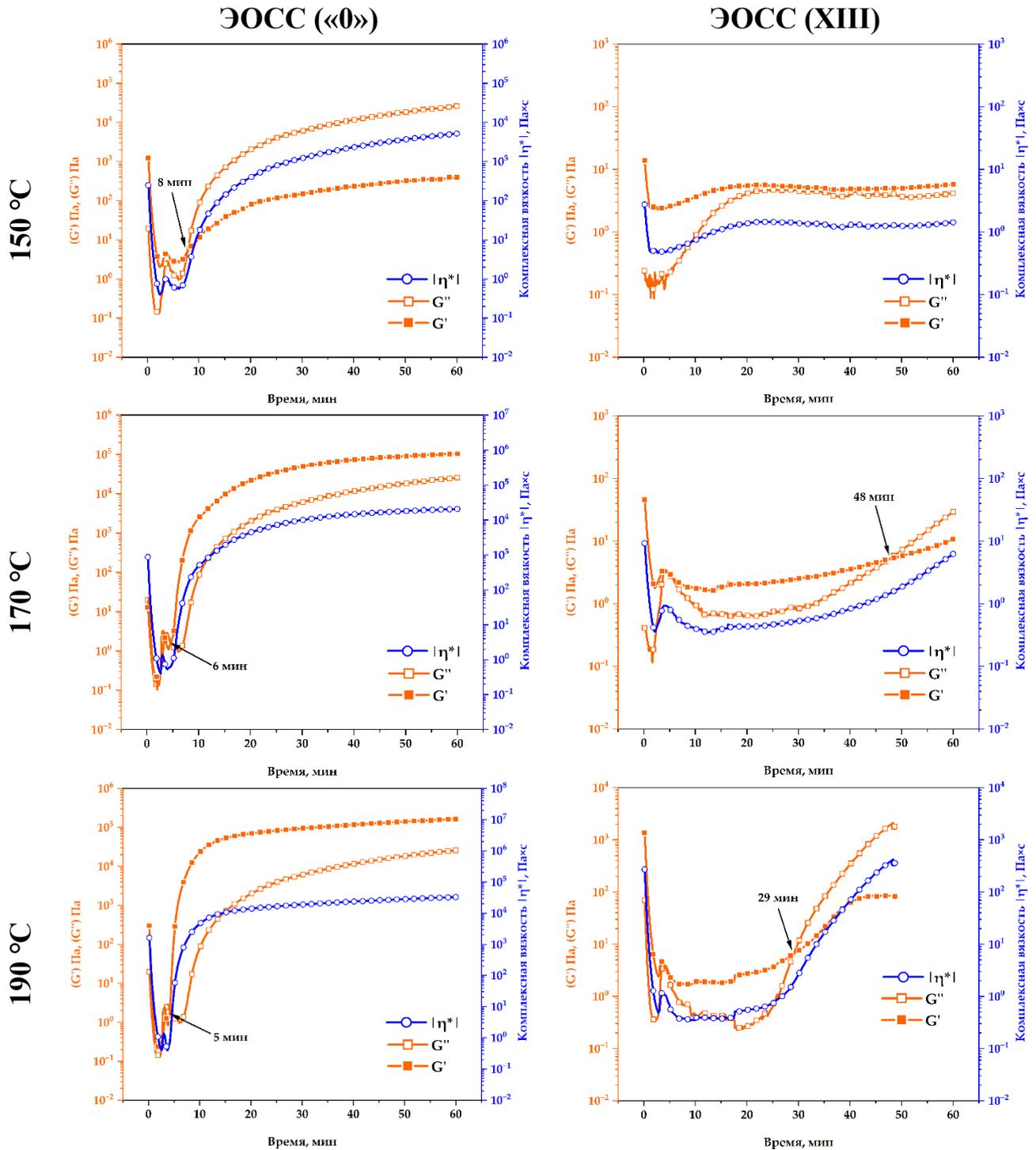


Рисунок 38 – Зависимость модулей накопления (G'), потерь (G'') и комплексной вязкости $|\eta^*|$ от продолжительности прогрева ЭОСС при различных температурах

Образец ЭОСС (XIII), прогретый при $T=150\text{ °C}$ не отверждается, о чем можно судить по отсутствию пересечения модулей G' и G'' – в течение всего измерения $G'' > G'$, образец оставался текучим, а его вязкость изменилась незначительно. Прогрев при $T=170\text{ °C}$ приводит к пересечению кривых G' , G'' через

48 мин после начала измерений. Олигомер за 1 ч набирает величину $|\eta^*|$ до 6.5 Па·с по сравнению с 1.4 Па·с для прогретого при 150 °С и, по-видимому, представляет собой гель с небольшим числом сшивок. При $T=190$ °С пересечение кривых G', G'' происходит быстрее (через 29 мин), а величина $|\eta^*|$ возрастает до 360 Па·с, что свидетельствует о более интенсивном процессе отверждения.

Образец ЭОСС («0») достаточно быстро отверждается уже при $T=150$ °С – пересечение G', G'' через 8 мин после начала измерений, величина $|\eta^*|$ возрастает до 5170 Па·с. Прогрев при 170 и 190 °С ускоряет процесс отверждения – точки пересечения 6 и 5 мин, а конечные значения $|\eta^*|$ составляют 20600 и 32800 Па·с, соответственно.

2.4 Получение и свойства гибридных эвгенолзамещенных эпоксикремнийорганических композиций и покрытий на их основе

Дальнейшее исследование было направлено на изучение возможности использования синтезированных олигомеров в качестве пленкообразующих материалов для получения покрытий, и их функциональные характеристики, определяющие возможные сферы их применения.

Учитывая полученные данные о строении и составе ЭОСС, для исследования мы выбрали промежуточный по содержанию D (21 мол.%) и T (79 мол. %) структурных единиц олигомер, полученный в результате синтеза XIV. В качестве соолигомера в композиции с ЭОСС использовали широко распространенную эпоксидиановую смолу марки ЭД-20, выбор которой обусловлен высоким содержанием эпоксидных групп и ее коммерческой доступностью.

Предполагалось, что эпоксидные группы ЭД-20 способны взаимодействовать с гидроксильными группами эвгенолсодержащих заместителей ЭОСС при высокотемпературном отверждении, аналогично эпоксифенольным олигомерам, с образованием пространственно-сшитых структур (схема 32). Таким образом в качестве модельных рассматриваются композиции ЭОСС÷ЭД-20 в концентрационном диапазоне от 90÷10 до 30÷70 мас. %.

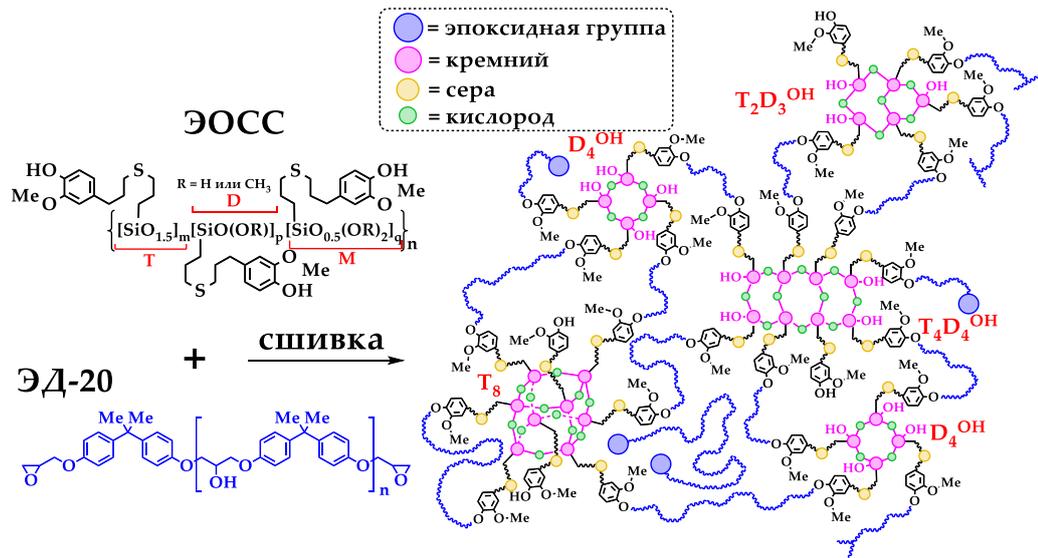


Схема 32 – Предполагаемая реакция сшивки ЭОСС (на примере структуры $T_4D_4^{OH}$) и ЭД-20 с раскрытием эпоксидного цикла

2.4.1 Исследование фазового состава композиций

Для начала была исследована совместимость компонентов модельной системы методом интерферометрии оптического клина в температурном диапазоне от 25 до 130 °С [242]. Результаты показаны на рисунке 39.

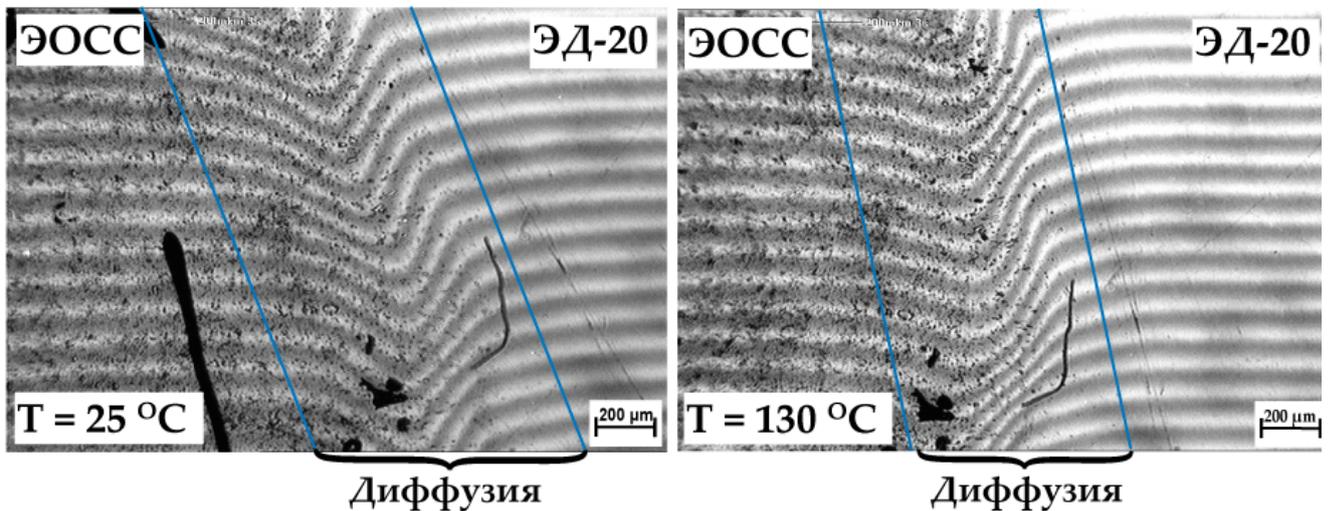


Рисунок 39 – Микрофотографии интерференционных картин диффузионной области бинарной смеси ЭОСС÷ЭД-20

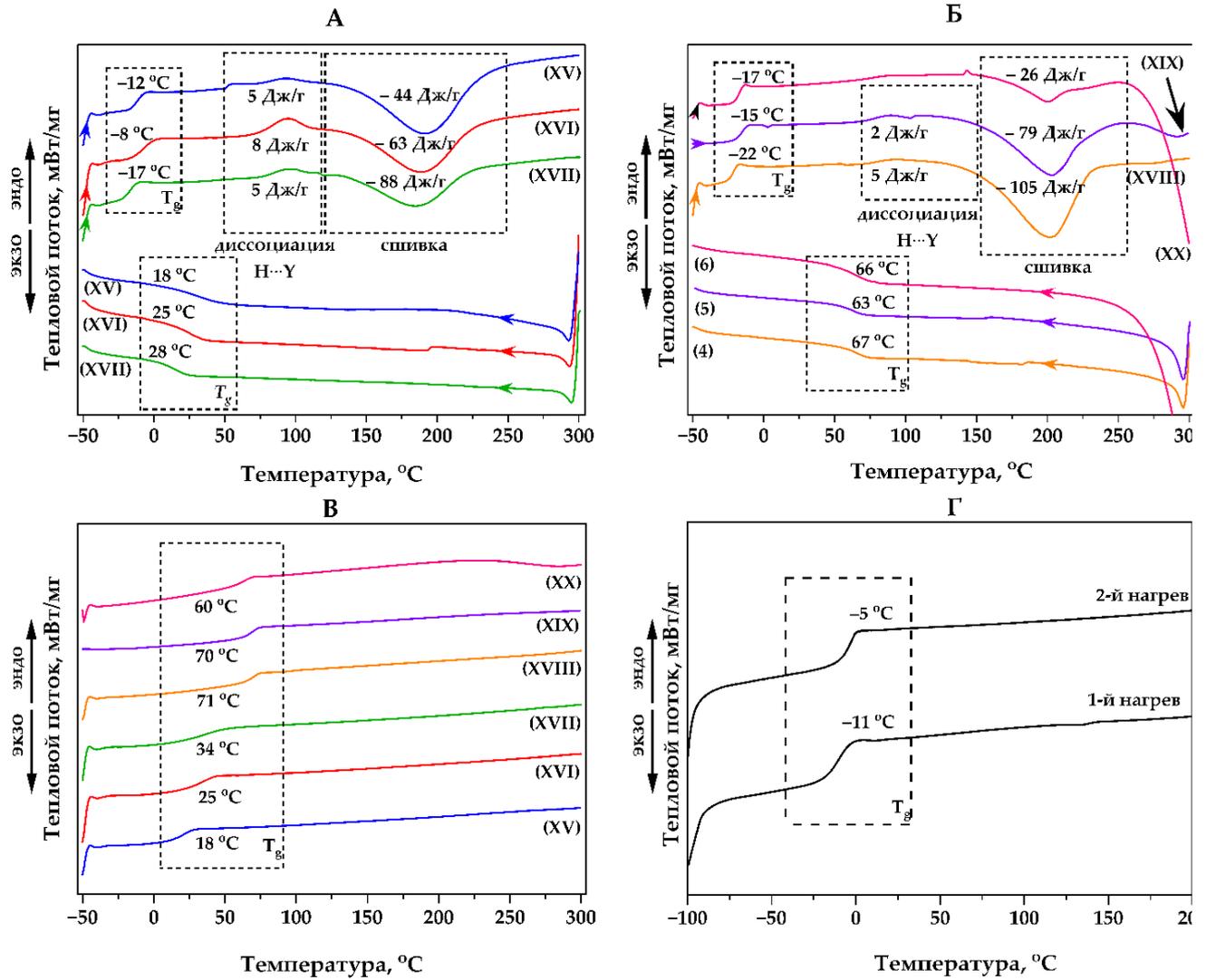
На микрофотографиях видно, что для чистого компонента ЭОСС наблюдаются регулярные флуктуации плотности, характерные для фазового распада, что наиболее вероятно вызвано наличием нерастворимых частей ЭОСС в

ее растворимой части. И поскольку такая картина наблюдается для всего диапазона температур вплоть до 130 °С, это позволяет исключить их кристаллическую природу, и связать эти флуктуации с наличием так называемых микрогеликов [243–245], не являющихся результатом взаимодействия ЭОСС и ЭД-20. Данные микрогелики находятся также и в диффузионной области двухкомпонентной системы, куда вероятно транспортируются вместе с растворимой частью ЭОСС.

При этом анализ столкновения полубесконечных сред показал, что растворимая часть ЭОСС не образует фазовую границу с ЭД-20 во всем концентрационном и температурном диапазоне (от 25 до 130 °С) модельной системы, что хорошо заметно по изгибу интерференционных линий (изменению показателя преломления). Модельная система является трехкомпонентной, наличие отдельной фазы микрогеликов в которой, не влияет на молекулярную совместимость ЭОСС и ЭД-20 в целом.

2.4.2 Исследование условий формирования сетчатых структур

Далее были приготовлены композиции ЭОСС÷ЭД-20 с соотношениями, мас. %: 90÷10 (XV), 80÷20 (XVI), 70÷30 (XVII), 60÷40 (XVIII), 50÷50 (XIX), 30÷70 (XX). Исследование полученных композиций XV÷XX проводили методом ДСК по следующей температурной программе: «нагрев (до 30 °С)» – «изотерма (30 мин)» – «охлаждение (до –50 °С)» – «изотерма (30 мин)» – «нагрев (до 300 °С)» – «охлаждение (до –50 °С)» – «изотерма (30 минут)» – «нагрев (до 300 °С)» – «охлаждение (до 30 °С)». На рисунке 40 показаны кривые ДСК стадий температурной программы, выделенных курсивом, а также представленные ранее кривые ДСК образца ЭОСС XIV. Экспериментальные данные представлены в таблице 10.



ЭОСС (XIV), 90÷10 (XV), 80÷20 (XVI), 70÷30 (XVII), 60÷40 (XVIII), 50÷50 (XIX), 30÷70 (XX)

Рисунок 40 – Кривые ДСК циклов нагрев-охлаждение (А, Б) и второй нагрев (В) композиций ЭОСС÷ЭД-20 и олигомера ЭОСС XIV (Г)

Таблица 10 – Экспериментальные данные ДСК композиций ЭОСС÷ЭД-20 (скорость нагрева и охлаждения 10 К/мин, N₂)

Композиция	Температура стеклования T _g , °C		Пиковая температура диссоциации водородных связей T _{d(H...Y)} , °C	Пиковая температуры сшивки T _c , °C
	1-й нагрев	2-й нагрев		
XIV	-11	-5	—	—
XV	-12	18	95	185
XVI	-8	25	95	188
XVII	-17	34	93	191
XVIII	-22	71	94	202
XIX	-15	70	90	203
XX	-17	60	—	200

Анализ термограмм ДСК полученных композиций XV÷XX показал широкий спектр термических переходов в диапазоне температур от -50 до 300 °С. Наблюдается аддитивный эффект температуры стеклования в диапазоне от -22 до -8 °С смеси олигомеров с разной жесткостью цепи, обладающих взаимной растворимостью. Для рассматриваемой модельной системы ЭД-20 можно классифицировать как активный разбавитель, снижающий вязкость композиций при смешении, приводящий к образованию гибридной полу-взаимопроникающей сетки при отверждении.

При увеличении концентрации ЭД-20 вплоть до 40 мас.%. условная плотность сшивок возрастает, что подтверждается увеличением теплового эффекта реакции, и связано с приближением к эквимолярному соотношения гидроксильных групп эвгенолсодержащего заместителя ЭОСС и эпоксидных циклов ЭД-20, участвующих в реакции. При дальнейшем увеличении концентрации ЭД-20 более 40 мас.% происходит пластифицирование избытком эпоксидной смолы сформированной пространственной сетки, характеризующееся закономерным понижением T_g сшитой системы при втором нагреве в XIX и XX. Это в свою очередь обуславливается исчерпыванием гидроксильных групп эвгенолсодержащего заместителя ЭОСС для формирования новых узлов, а также стерическими затруднениями. Более того концентрации ЭД-20 в бинарной смеси более 50 мас.% приводят к разложению избытка ЭД-20 при нагревании выше 250 °С.

Также было обнаружено, что сшивка модельных композиций протекает и при комнатной температуре без термического воздействия, что не свойственно для реагирующих групп, поскольку предполагаемое раскрытие эпоксидного цикла, аналогичное эпоксифенольным соолигомерам, протекает как правило при температурах более 150 °С в отсутствие катализаторов (в частности оснований Манниха). При этом T_g , отвержденных таким образом композиций, смещены в область более низких температур по сравнению с высокотемпературным отверждением (рисунок 41).

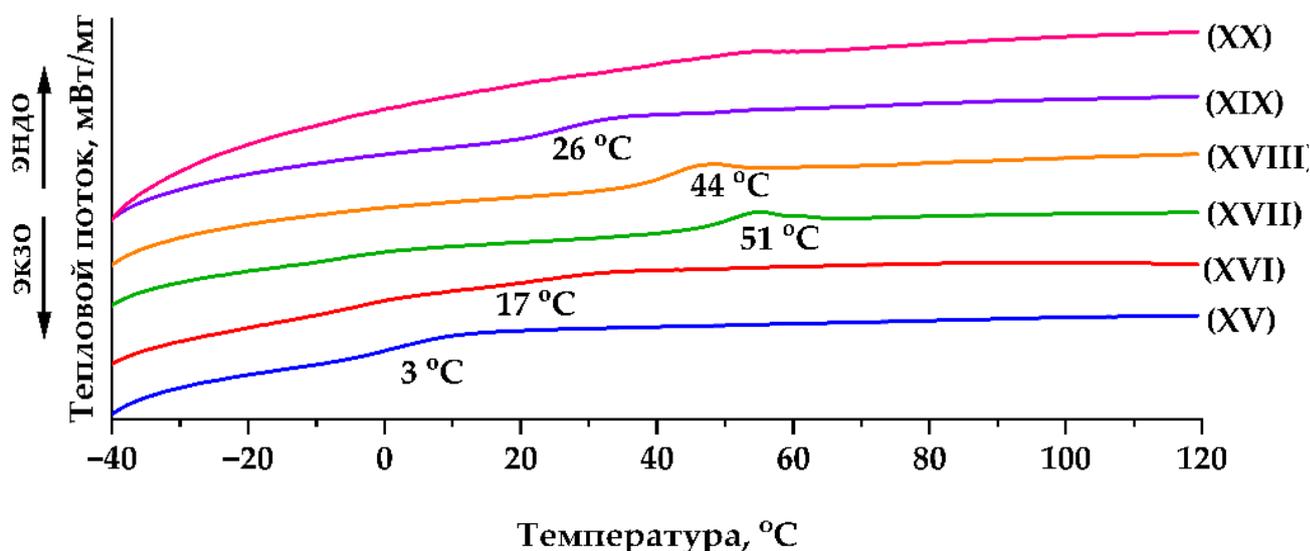
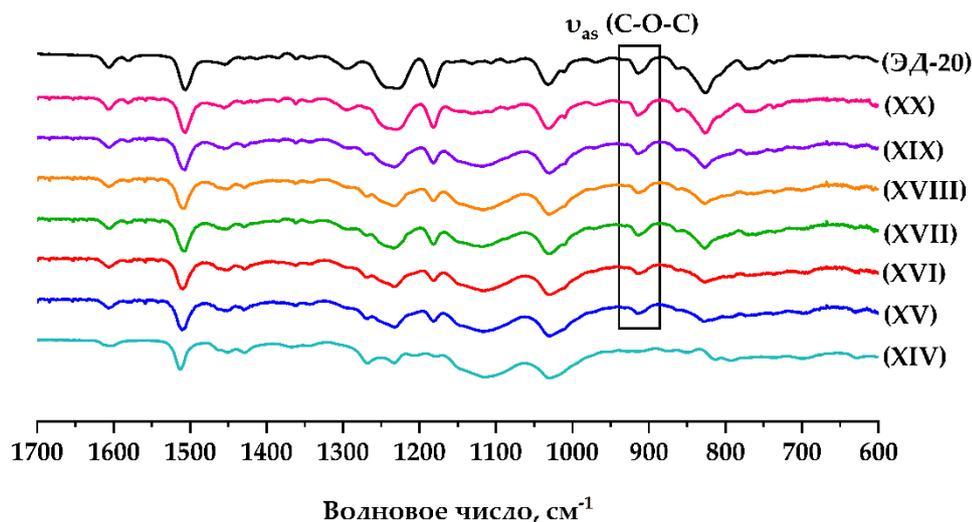


Рисунок 41 – Кривые ДСК композиций ЭОСС÷ЭД-20, полученных в результате холодного отверждения

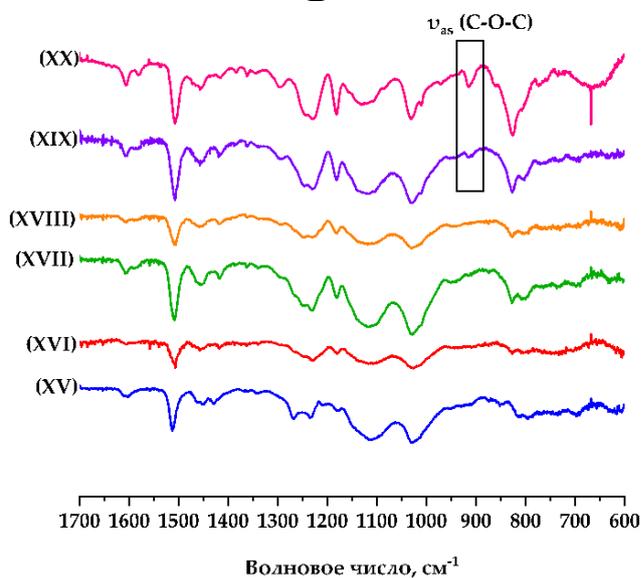
Вероятно, в процессе сшивки имеет место специфичный механизм раскрытия эпоксидного цикла с участием нуклеофильного полярного сульфида в составе эвгенолсодержащего заместителя, и возможное формирование физической сетки с топологическими узлами за счет межмолекулярных водородных взаимодействий [246], диссоциирующих при температурах более 90 °С, как было выявлено в ходе высокотемпературного отверждения.

На ИК спектрах показано (рисунок 42), что для сшитых при высокотемпературном отверждении композиций с содержанием до 50 мас.% ЭД-20 не наблюдаются пики при 914 см^{-1} , соответствующие $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ в эпоксидном цикле. Это в свою очередь характеризует их расходование на реакцию сшивки. Их раскрытие наблюдается и при «холодном» отверждении.

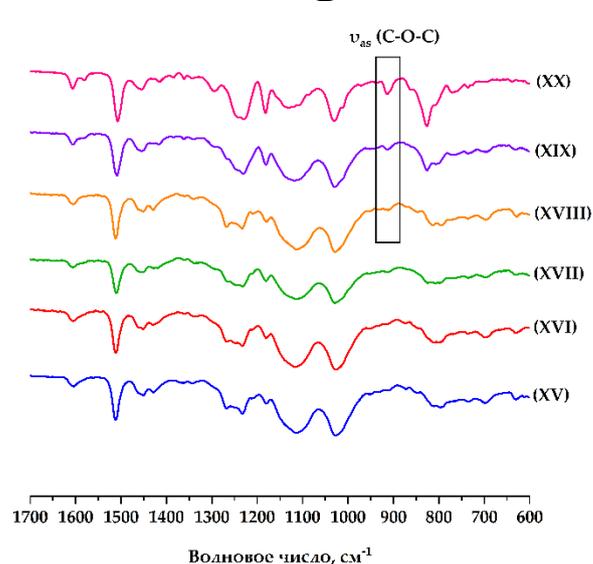
А



Б



В



(XIV) ЭОСС, (XV) 90÷10, (XVI) 80÷20, (XVII) 70÷30, (XVIII) 60÷40, (XIX) 50÷50, (XX) 30÷70

Рисунок 42 – Спектры ИК композиций ЭОСС÷ЭД-20 при смешении (А), в результате «горячего» при $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Б) и «холодного» при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (В) отверждения

Дальнейшие исследования были направлены на изучение эксплуатационных и функциональных свойств покрытий. Для получения покрытий растворяли композиции ЭОСС÷ЭД-20 в смесевом растворителе Р648 (концентрация смеси олигомеров 40 мас.%). Растворы наносили на подложки из стали марки 08пс ($\text{Sa}^{1/2}$), стеклянные пластины и пластины из белой луженой жести с использованием стержневого аппликатора (номинальный зазор = 30 мкм). Формирование покрытий производили в конвекционном шкафу в течение 30 минут при температуре 190 °С.

Для изотермической релаксации сформированные покрытия выдерживали при температуре 25 °С не менее 24 часов. Толщина сформированных покрытий составила 10-14 мкм.

2.4.3 Морфология поверхности покрытий

Ранее с использованием метода интерферометрии оптического клина было показано, что исследуемая модельная система имеет трёхфазный состав. Две фазы представлены соолигомерами (ЭОСС и ЭД-20), а третья состоит из микрогеликов, которые не совместимы ни с одним из соолигомеров. При этом исследования показали, что соолигомеры ЭОСС и ЭД-20 обладают объёмной совместимостью и молекулярной однородностью во всём концентрационном диапазоне вплоть до 130 °С.

Для оценки однородности распределения соолигомеров в отвержденных покрытиях использовали метод СЭМ с энергодисперсионным микроанализом.

Анализы микрофотографий и элементного картирования демонстрируют однородное пространственное распределение атомов кремния и серы на поверхности исследуемых покрытий (рисунок 43). Наблюдаемая гомогенность элементного состава на микроуровне свидетельствует об отсутствии фазовой сегрегации в процессе отверждения соолигомеров. Полученные данные коррелируют с результатами ранее проведенных исследований методом лазерной микроинтерферометрии, подтверждая формирование монолитной структуры покрытия без признаков макро- и микрогетерогенности, за исключением микрогеликов, наблюдаемых для всех исследованных образцов в виде включений до 7 мкм.

Кроме того, были исследованы межмолекулярные взаимодействия поверхности сформированных покрытий с низкомолекулярными жидкостями путем определения контактных углов (рисунок 44) и поверхностной энергии (таблица 11).

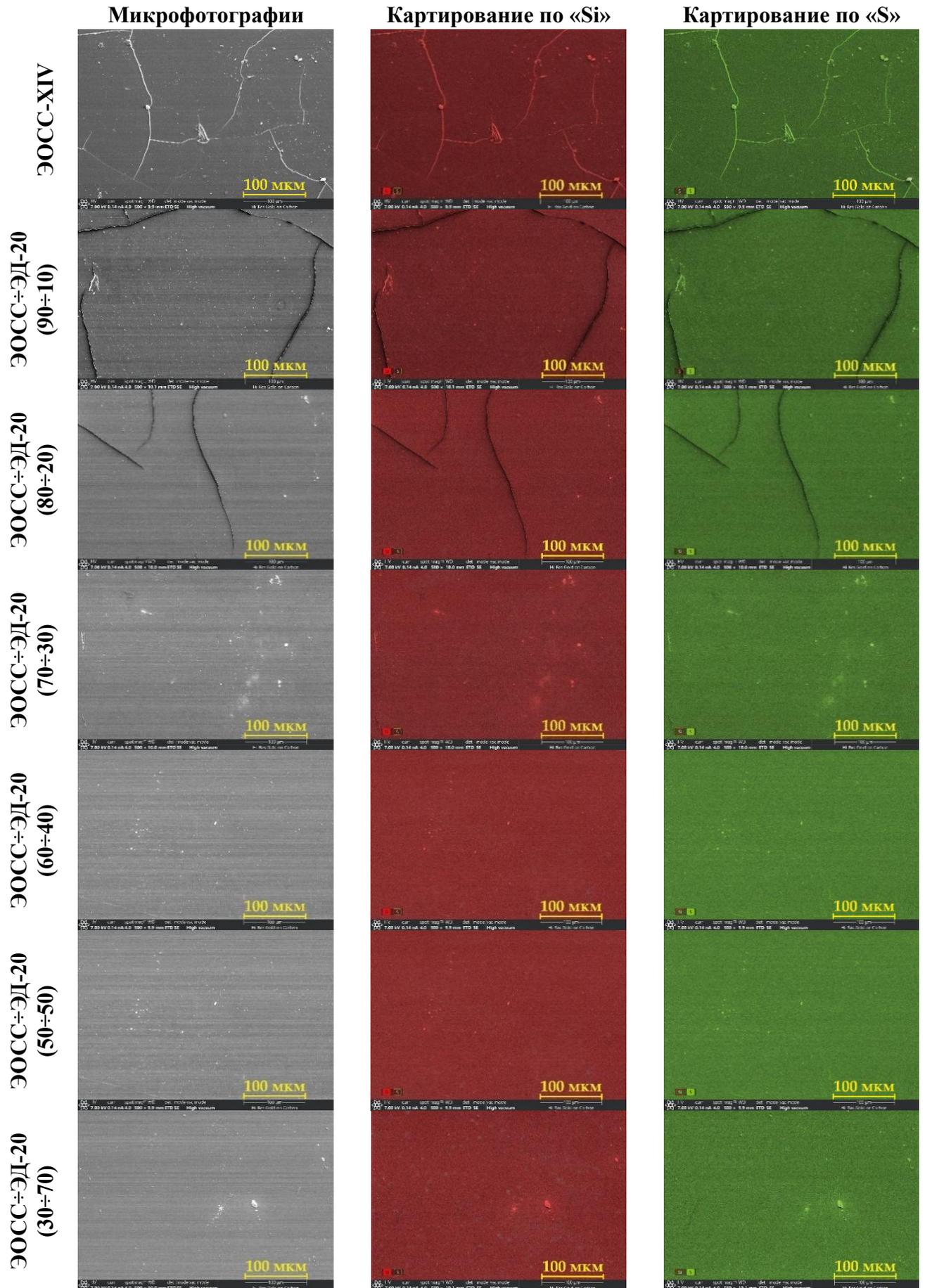


Рисунок 43 – Микрофотографии СЭМ поверхности покрытий (серый) и их элементные карты – Si (красный) и S (зеленый)

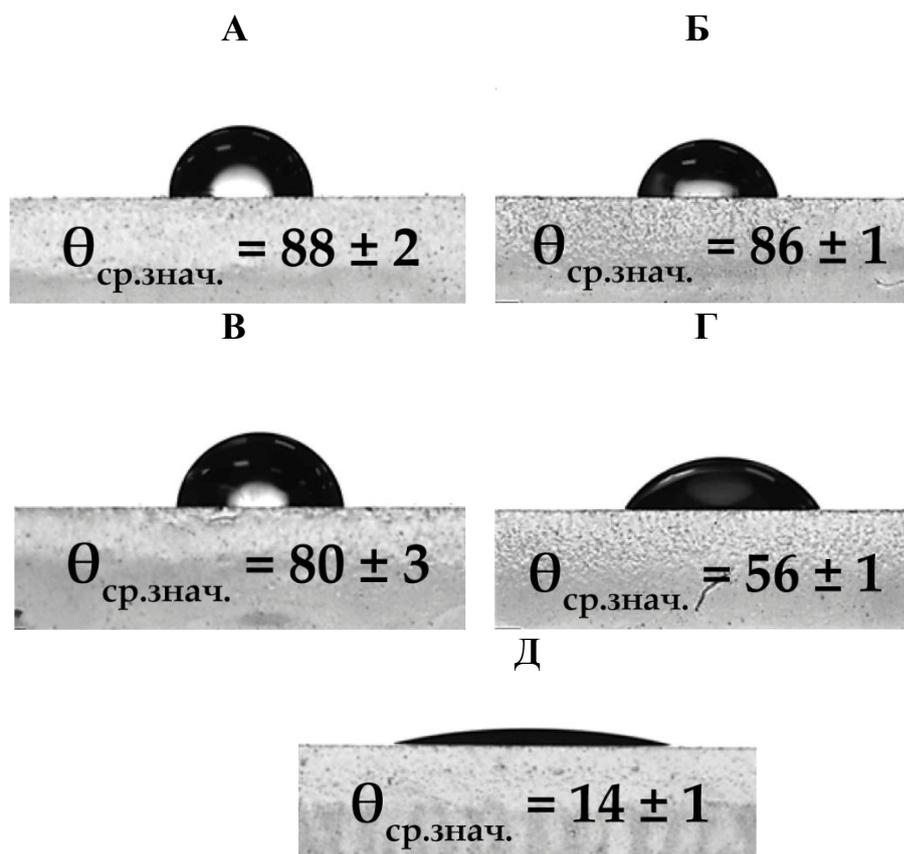


Рисунок 44 – Фотографии углов контакта покрытия ЭОСС-ХІV с водой (А), 3.5 мас.% раствором NaCl (Б), глицерином (В), этиленгликолем (Г) и этилцеллозольвом (Д)

Таблица 11 – Значения контактных углов и рассчитанных на их основе свободных энергий поверхности покрытий ЭОСС-ХІV÷ЭД-20 (модель ОВРК)

Покрытие ЭОСС÷ЭД-20	Средние значения контактного угла $\theta, ^\circ$					γ_s	γ_s^D	γ_s^P	R^2
	Вода	NaCl (3.5%)	Глиц.	ЭГ	ЭЦ				
100÷0	88±2	86±1	80±3	56±1	14±1	29.2	25.4	3.8	0.91
70÷30	82±2	85±1	74±2	54±1	7±1	29.4	22.2	7.2	0.98
60÷40	96±1	94±2	86±1	68±1	9±1	29.6	28.6	1.0	0.97
50÷50	87±2	85±1	79±1	56±1	10±2	29.3	25.2	4.1	0.94

Из представленных данных следует, что свободная энергия поверхности покрытий преимущественно обуславливается межмолекулярными взаимодействиями, поскольку дисперсионная составляющая вносит $\gamma_s^D = 75 \div 97$ % от полной свободной энергии. Во всех случаях свободная энергия поверхности покрытий сопоставима $29.2 \div 29.6$ мДж/см², однако взаимосвязь между полярной и дисперсионной составляющей и содержанием компонентов в покрытии не

прослеживается. Таким образом покрытия могут быть отнесены к малополярным с умеренно-пограничной гидрофобностью.

2.4.4 Эксплуатационные свойства покрытий

Оценка эксплуатационных свойств покрытий производилась в соответствии со стандартизированными методами испытаний лакокрасочных покрытий (таблица 12). Примеры внешнего вида покрытий на различных подложках представлены на рисунке 45.

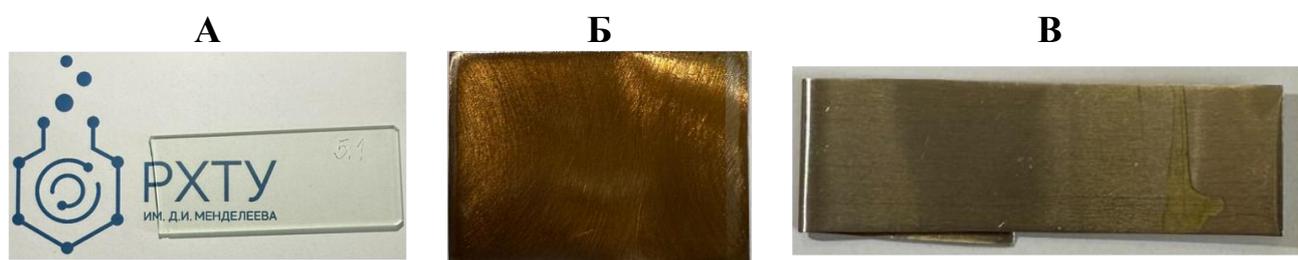


Рисунок 45 – Фотографии отвержденных покрытий на основе композиции ЭОСС÷ЭД-20 (60÷40 мас.%) на стеклянной (А), стальной 08 пс (Б), жестяной (В) подложках

Таблица 12 – Эксплуатационные характеристики покрытий ЭОСС÷ЭД-20 (толщина 10-14 мкм)

Соотношение ЭОСС÷ЭД-20 в покрытии	Гель-фракция, %	Адгезия, балл			Эластичность при изгибе, мм	Твердость, отн. ед. маятник А)
		Сталь 08пс	Силикатное стекло	Белая жесть		
100÷0	100	0	0	2	1	0.17
90÷10	98	0	0	0	1	0.19
80÷20	97	0	0	0	1	0.45
70÷30	96	0	0	0	1	0.86
60÷40	93	0	0	0	1	0.90
50÷50	79	0	0	0	1	0.77
30÷70	61	1	1	2	1	0.28

Результаты демонстрируют ярко выраженную зависимость эксплуатационных характеристик от соотношения компонентов в покрытии, и хорошо согласуются с теоретическими представлениями о структуре ЭОСС и ЭД-20. Высокие показатели эластичности обуславливаются высокой сегментальной

подвижностью и оптимальной длиной сегментов между узлами сшивки соолигомеров. Твердость покрытий демонстрирует четкую зависимость от содержания ЭД-20 в покрытиях. При концентрации ЭД-20 до 40 мас.% наблюдается линейный рост твердости, который достигает практически предельного значения. Стоит также заметить, что при концентрациях ЭД-20 выше 40 мас.% происходит значительное снижение гель-фракции и твердости покрытия. Высокая адгезия, в свою очередь, может быть обусловлена высоким содержанием гидроксильных групп в эпоксидных сегментах и силанольных групп в кремнийорганических каркасах, которые способны формировать устойчивые межфазные связи с активными центрами поверхности подложек.

2.4.5 Коррозионное поведение покрытий

Для изучения коррозионного поведения модельных систем полученные на стальных подложках покрытия были исследованы методом потенциодинамической поляризации в 3.5 мас.% растворе NaCl при температуре 25 °C. В качестве сравнительных образцов использовали не защищенные подложки 08пс, а также стальные подложки 08пс с покрытием на основе промышленно выпускаемого лака КО-08 (раствор полифенилсилсесквиоксана в толуоле). Поляризационные профили показаны на рисунке 46. Экспериментальные данные приведены в таблице 13.

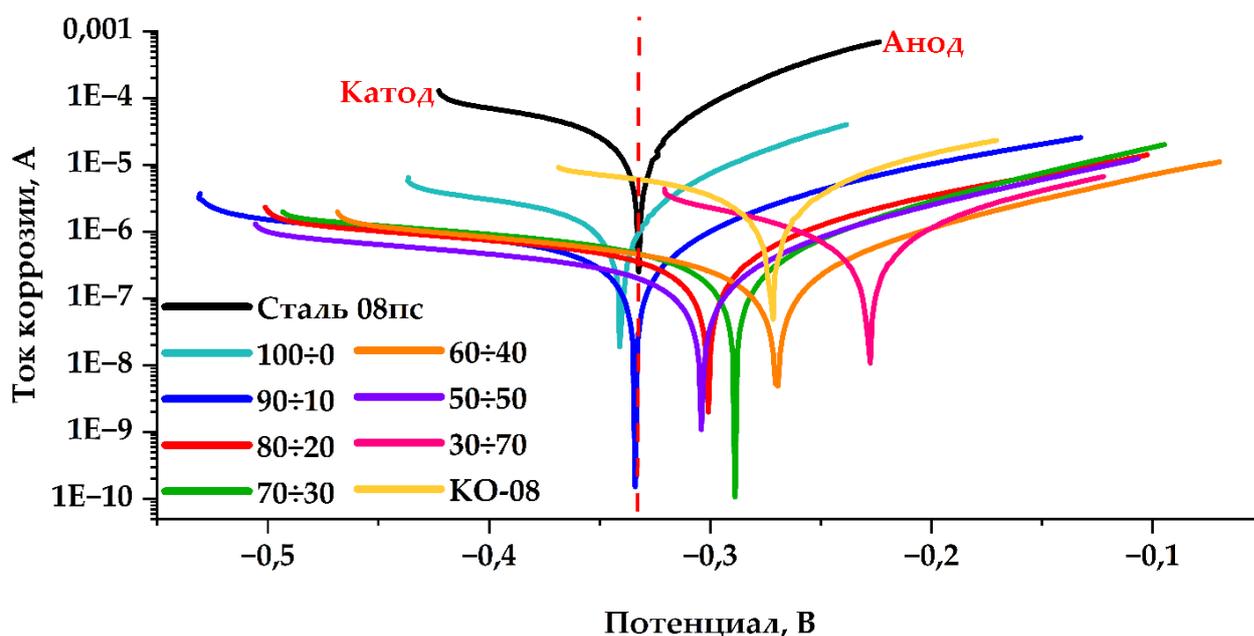


Рисунок 46 – Диаграммы Таффеля

Таблица 13 – Электрохимические параметры покрытий

Соотношение ЭОСС÷ЭД-20 в покрытии	i_{corr} , мкА/см ²	E_{corr} , В	Ω , Ом	ГПКор, мм/год	IE, %
Сталь 08пс	59.4	-0.333	573	1.38	–
100÷0	15.4	-0.341	9101	0.36	74.0
90÷10	9.22	-0.330	41460	0.094	84.5
80÷20	3.16	-0.301	60759	0.032	94.7
70÷30	0.72	-0.289	67143	0.0074	98.8
60÷40	0.48	-0.270	100270	0.0049	99.2
50÷50	0.61	-0.304	101690	0.0062	99.0
30÷70	1.66	-0.237	27738	0.039	97.2
КО-08	58.1	-0.272	7175	1.35	2.2

В результате сравнительных испытаний установлено, что все образцы покрытий ЭОСС÷ЭД-20, демонстрируют более высокие коррозионные потенциалы (от 3 до 96 В), и смещены в анодную сторону. Более низкие плотности тока коррозии (на 1-2 порядка), чем у не защищенной углеродистой стали 08пс, свидетельствует о повышении устойчивости к коррозионным процессам. Смещение потенциала покрытий на основе чистого ЭОСС в более отрицательную область показывает склонность к катодному ингибированию.

Для оценки механистической составляющей антикоррозийного поведения ингибиторов в литературных данных [247,248] широко распространен показатель отклонения потенциала более чем на 85 мВ от потенциала образца сравнения. Учитывая это можно заключить, что все покрытия, демонстрируют смешанный тип ингибирования (как катодных, так и анодных реакций) с некоторым доминированием анодного ингибирования, за исключением покрытия с содержанием ЭД-20 равным 70 мас.%, показывающего ингибирование исключительно реакций на аноде (пассивация) за счет образования оксидной пленки на металле. Напротив, покрытие на основе чистого ЭОСС демонстрирует смешанный тип ингибирования с доминирующей катодной эффективностью.

В целом использование покрытий на основе ЭОСС÷ЭД-20 для защиты стали 08пс позволяет снизить годовой показатель коррозии в 3.5-281 раз в зависимости от соотношения соолигомеров с эффективностью 74–99 % относительно незащищенной стали.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Исходные реагенты и материалы

4-аллил-2-метоксифенол (эвгенол) – $C_{10}H_{12}O_2$, CAS № 97-53-0, бесцветная прозрачная маслянистая жидкость с характерным душистым запахом, продукт компании «Dulberg Konzentra» GmbH (Германия), чистота 97.0 %, плотность (20 °C) = 1.068 г/см³, показатель преломления (20 °C) = 1.541, ММ = 164.20 г/моль, $T_{пл.}$ = –7,4 °C, $T_{кип.}$ (760 мм рт.ст.) = 254 °C, ¹H ЯМР (600.13 МГц, Хлороформ-*d*) δ (м.д.): 6.96 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 6.82 – 6.73 (m, 2H), 6.06 (ddt, J = 16.8, 10.1, 6.7 Hz, 1H), 5.89 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 5.23 – 5.11 (m, 2H), 3.90 (s, 3H), 3.41 (dtd, J = 6.7, 1.5, 0.7 Hz, 2H), ¹³C ЯМР (150.92 МГц, Хлороформ-*d*) δ (м.д.): 146.48, 143.86, 137.86, 131.84, 121.12, 115.44, 114.36, 111.15, 55.73, 39.83, масс спектр (ЭИ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): 164 [M]⁺ (100), 149 [M – Me]⁺ (28), 137 [M – Vi]⁺ (15), 131 [M – Me – OH]⁺ (18), 121 [M – Vi – OH]⁺ (13), 91 [M – Vi – OH – OCH₂]⁺ (14), 77 [M – Vi – OH – OCH₂ – CH₂]⁺ (21), 65 [C₅H₅]⁺ (7). Использовали без дополнительной очистки.

3-меркаптопропилтриметоксисилан (3-МПТМС) – $C_6H_{16}O_3SSi$, CAS № 4420-74-0, бесцветная прозрачная жидкость со специфическим запахом, продукт компании «JHSCHEM» Ltd. (Китай), чистота 98.0 %, плотность (20 °C) = 1.057 г/см³, показатель преломления (20 °C) = 1.445, ММ = 196.34 г/моль, $T_{кип.}$ (760 мм рт.ст.) = 213 °C, ¹H ЯМР (600.13 МГц, Хлороформ-*d*) δ (м.д.): 3.44 (d, J = 1.3 Hz, 9H), 2.41 (q, J = 7.4 Hz, 2H), 1.65 – 1.53 (m, 2H), 1.24 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 0.68 – 0.57 (m, 2H), ¹³C ЯМР (150.92 МГц, Хлороформ-*d*) δ (м.д.): 50.33, 27.38, 27.34, 8.06, масс спектр (ЭИ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): 196 [M]⁺ (1), 164 [M – 32]⁺ (86), 136 [M – 60]⁺ (21), 121 [M – 75]⁺ (100), 91 [M – 105]⁺ (57), 59 [M – 137]⁺ (17). Использовали без дополнительной очистки.

2-гидрокси-2-метилпропиофенон (НМРР, Darocure 1173) – $C_{10}H_{12}O_2$, CAS № 7473-98-5, бесцветная прозрачная жидкость, продукт компании «Suzhou Leba Chemical» Ltd. (Китай), чистота 97.0 %, плотность (25 °C) = 1.077 г/см³, показатель преломления (20 °C) = 1.533, ММ = 164.20 г/моль, $T_{пл.}$ = 4 °C, $T_{кип.}$ (760 мм рт.ст.) = 80 °C, ¹H ЯМР (600.13 МГц, Хлороформ-*d*) δ (м.д.): 7.99 – 7.94 (d, 2H), 7.57-7.55 (dd,

1H), 7.41 – 7.35 (m, 2H), 4.22 (s, 1H), 1.55-1.38 (d, 6H), ^{13}C ЯМР (150.92 МГц, Хлороформ-*d*) δ (м.д.): 204.26, 133.91, 132.38, 129.49, 127.92, 76.53, 27.87. Использовали без дополнительной очистки.

2,2'-Азобисизобутиронитрил (AIBN) – $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$, CAS № 78-67-1, кристаллический порошок белого цвета, продукт компании «Biolar» (Латвия), чистота 99.3%, $T_{\text{пл.}}$ (760 мм рт.ст.) = 100.2 °С, газовое число 143 см³/г, массовая доля веществ, нерастворимых в изопропиловом спирте не более 0.2 %, массовая доля влаги 0.15 %. Использовали без дополнительной очистки.

Триэтилсилан (Et₃SiH) – $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Si}$, CAS № 617-86-7, бесцветная прозрачная жидкость, продукт компании «Merck Sigma Aldrich» (Германия), чистота 99.0 %, плотность 0.728 г/см³, ММ = 116.28 г/моль, $T_{\text{кип.}}$ (760 мм рт.ст.) = 107 °С. Использовали без дополнительной очистки.

Трис(пентафторфенил)боран (BCF) – $\text{C}_{18}\text{F}_{15}\text{B}$, CAS № 1109-15-5, белый порошок, продукт компании «Thermo Scientific» (США), чистота 97.0 %, $T_{\text{пл.}}$ (760 мм рт.ст.) = 128 °С, ММ = 511.98 г/моль. Использовали без дополнительной очистки.

Ледяная уксусная кислота (AcOH) – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, CAS № 64-19-7, бесцветная прозрачная жидкость с резким неприятным запахом, продукт компании ООО «Русский химик» (Россия), чистота 99,8 %, плотность (25 °С) = 1.048 г/см³, показатель преломления (25 °С) = 1.372, ММ = 60.05 г/моль, $T_{\text{пл.}}$ = 16.6 °С, $T_{\text{кип.}}$ (760 мм рт.ст.) = 118 °С, рКа = 4.76, ^1H ЯМР (600.13 МГц, Хлороформ-*d*) δ (м.д.): 11.53 (s, 1H), 1.84 (s, 3H), ^{13}C ЯМР (150.92 МГц, Хлороформ-*d*) δ (м.д.): 176.45, 18.79. Использовали без дополнительной очистки.

Соляная кислота – HCl, CAS № 7647-01-0, бесцветная прозрачная жидкость с резким неприятным запахом, продукт компании АО «Вектон» (Россия), концентрация = 38 мас.%, плотность (20 °С) = 1.19 г/см³, ММ = 36.46 г/моль, рКа = –5.9, $T_{\text{пл.}}$ = –26 °С, $T_{\text{кип.}}$ (760 мм рт.ст.) = 48 °С. Использовали без дополнительной очистки.

Гидроксид аммония – NH_4OH , CAS № 1336-21-6, бесцветная прозрачная жидкость с резким неприятным запахом, продукт компании АО «Вектон» (Россия),

концентрация – 25 мас.%, плотность (25 °С) = 0,91 г/см³. Использовали без дополнительной очистки.

Циклогексанон – C₆H₁₀O, CAS № 108-94-1, бесцветная прозрачная маслянистая жидкость с резким запахом, продукт компании АО «ЭКОС-1» (Россия), плотность (25 °С) = 0.95 г/см³, показатель преломления (20 °С) = 1.448, ММ = 98.14 г/моль, T_{пл.} = -40.2 °С, T_{кип.} (760 мм рт.ст.) = 155.7 °С. Использовали без дополнительной очистки.

Хлороформ – CHCl₃, CAS № 67-66-3, продукт компании АО «ЭКОС-1» (Россия), бесцветная прозрачная жидкость со сладким запахом, плотность (20 °С) = 1.475 г/см³, показатель преломления (25 °С) = 1.447, ММ = 119.38 г/моль, T_{пл.} = -63.5 °С, T_{кип.} (760 мм рт.ст.) = 61.2 °С. Стабилизирован 0.6-1.0 мас.% этанола. Использовали без дополнительной очистки.

Хлороформ-d – CDCl₃, CAS № 865-49-6, продукт компании ООО «Сольвекс» (Россия), бесцветная прозрачная жидкость со сладким запахом, плотность (20 °С) = 1.50 г/см³, ММ = 120.38 г/моль, изотопная чистота = 99.8 %, химическая чистота = 99.9 %. Стабилизирован Ag. Использовали без дополнительной очистки.

Ацетон – C₃H₆O, CAS № 67-64-1, продукт компании АО «Вектон» (Россия), бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом, плотность (25 °С) = 0.790 г/см³, показатель преломления (25 °С) = 1.359, ММ = 58.08 г/моль, T_{кип.} (760 мм рт.ст.) = 56.1 °С. Использовали без дополнительной очистки.

Бутилацетат – C₆H₁₂O₂, CAS № 123-86-4, продукт компании АО «ЭКОС-1» (Россия), бесцветная прозрачная жидкость с грушевым запахом, плотность (20 °С) = 0.881 г/см³, показатель преломления (20 °С) = 1.394, ММ = 116.16 г/моль, T_{кип.} (760 мм рт.ст.) = 126.3 °С.

Этилацетат – C₄H₈O₂, CAS № 141-78-6, продукт компании АО «ЭКОС-1» (Россия), бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом, плотность (25 °С) = 0.902 г/см³, показатель преломления (25 °С) = 1.372, ММ = 88.11 г/моль, T_{кип.} (760 мм рт.ст.) = 77 °С.

n-Бутиловый спирт (BuOH) – C₄H₉OH, CAS № 71-36-3, продукт компании АО «ЭКОС-1» (Россия), бесцветная прозрачная жидкость со спиртовым запахом,

плотность (25 °С) = 0.81 г/см³, показатель преломления (20 °С) = 1.399, ММ = 74.12 г/моль, T_{кип.} (760 мм рт.ст.) = 117.4 °С.

Толуол (PhMe) – C₇H₈, CAS № 108-88-3, продукт компании АО «ЭКОС-1» (Россия), бесцветная прозрачная жидкость с ароматическим запахом, плотность (25 °С) = 0.867 г/см³, показатель преломления (20 °С) = 1.497, ММ = 92.14 г/моль, T_{кип.} (760 мм рт.ст.) = 110.6 °С.

Натрий сернокислый безводный – NaSO₄, CAS № 7757-82-6, продукт компании Panreac (Испания), бесцветные гигроскопичные кристаллы, плотность (25 °С) = 2.68 г/см³, ММ = 142.94 г/моль, T_{пл.} = 883 °С.

Смола эпоксидная ЭД-20 – CAS № 25068-38-6, продукт компании ООО «Русский химик» (Россия), бесцветная вязкая прозрачная жидкость со сладким запахом, плотность (25 °С) = 1.166 г/см³, динамическая вязкость (25 °С) = 13-20 Па·с, эпоксидный эквивалент = 195-216 г/моль, эпоксидное число = 20.0-22.5 %. Использовали без дополнительной очистки.

3.2 Методы исследования

ИК-спектры регистрировали на приборе «Jasco FT-IR-4600» (Япония) с Фурье-преобразованием, с использованием приставки НПВО (кристалл – сапфир) в диапазоне волновых чисел от 4500 до 500 см⁻¹ с функцией коррекции сигнала CO₂. Обработку спектров производили с использованием встроенного программного обеспечения и пакета «Origin» (OriginLab Corp., США).

ЯМР-спектры на ядрах ¹H и ¹³C регистрировали на приборе «Bruker WB Avance III» (Германия) с рабочей частотой 600.13 и 150.92 МГц соответственно. **ЯМР-спектры на ядре ²⁹Si** регистрировали на приборе Varian Inova 400 (США) с рабочей частотой 79.47 МГц с зондом One QUOTE 400 X/H-F-05. Калибровку шкалы химических сдвигов для ядер ¹H, ¹³C и ²⁹Si производили относительно ТМС (0 м.д.), с использованием остаточного сигнала дейтерорастворителя CDCl₃ (7.26 м.д. для ядра ¹H и 77.16 м.д. для ядра ¹³C). Накопление сигналов ядер ²⁹Si происходило в течении суток.

Анализ методом ГХ-МС производили на ондоквадрупольном приборе Thermo ISQ 7610 (США) с использованием капиллярной колонки Varian VF-5ms (длина = 30 м, внутренний диаметр = 0.25 мм, d_f = 0.25 мм). В качестве газ-носителя использовался гелий. Температура инжектора = 270 °С. Начальная температура печи хроматографа = 40 °С, скорость нагрева = 15 °С/мин до 300 °С, с последующей изотермой в течении 10 минут; параметры МС: ЭИ, энергия ионизации = 70 эВ, температура источника = 230 °С, диапазон масс = 10-800 Да, скорость сканирования = 2 скан/с.

MALDI-TOF масс спектры записывали на тандемном масс-спектрометре Shimadzu Biotech Axima Confidence time-of-flight (Япония) с азотным лазером (λ = 337 нм) и аксиальной ортогональной геометрией облучения. В качестве матрицы для эксперимента использовали матрицу DHB (2,5-дигидроксибензойная кислота) или DT (дитранол). Пробоподготовку проводили следующим образом: 8-10 мг аналитов растворяли в ТГФ, готовили растворы матриц с концентрацией 20 мг/мл в ТГФ. Далее по 20 мкл каждого раствора аналита смешивали с 20 мкл раствора матрицы DHB или DT + AgTFA. Полученные растворы наносили на подложки-мишени из нержавеющей стали, и высушивали до полного испарения растворителя.

Анализ методом ГПХ производили на приборе Shimadzu (Япония) с двумя детекторами – рефрактометром RID 20А, фотодиодной матрицей SPD-M20А, с использованием колонки Phenogel 500Å (размер 300x7.8 мм), калибровка по полистрирольным стандартам. В качестве элюента использовали ТГФ. Температура = 40 °С, скорость потока = 1 мл/мин.

Термограммы ДСК получали на приборе Netzsch 204 F1 «Phoenix» (Германия) со скоростью нагрева и охлаждения 10 К/мин с использованием алюминиевых тиглей. В качестве инертного газа использовали N₂. Расход газа = 40 мл/мин, расход защитного газа = 60 мл/мин на протяжении всех измерений. Перед исследованием все образцы были подвергнуты изотермической релаксации при 30 °С в течении 20 мин.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе Netzsch TG 209 F1 Iris с масс-спектрометрической приставкой QMS 403D Aëolos (Германия) в

атмосфере азота в диапазоне исследуемых температур от 50 до 600 °С со скоростью нагрева 10 К/мин, с использованием корундовых тиглей.

Реологические исследования осуществляли на реометре MCR92 Anton Paar (Австрия) в осциляционном режиме с использованием измерительной системы плоскость-плоскость диаметром 25 мм. Кривые вязкости и течения образцов получали во вращательном режиме при $T=25$ °С в диапазоне скоростей сдвига 0.01-100 с^{-1} . **Реокинетику отверждения** при различных температурах получали в осциляционном режиме при угловой частоте $\omega=5$ с^{-1} и амплитуде $\gamma=5$ %.

Анализ методом интерферометрии оптического клина проводили на приборе ОДА-2 ИФХЭ РАН (Россия) в диапазоне температур от 130 до 25 °С. Исследование проводили по следующей схеме: олигосилсесквиоксан ЭОСС помещали в диффузионную ячейку между стеклами, внутренние стороны которых были покрыты полупрозрачным слоем сплава Ni–Cr. Между стеклами устанавливали угол $\leq 2^\circ$, необходимый для появления интерференционной картины при прохождении лазерного луча с $\lambda = 635$ нм. Затем пространство между стеклами заполняли эпоксидиановым олигомером ЭД-20.

Потенциодинамические исследования коррозионной стойкости покрытий проводили с использованием прибора Metrohm AutoLAB PGSTAT302N (Нидерланды). В качестве коррозионно активной среды использовали 3.5 мас.% NaCl. Измерения производились в изотермических условиях при 25 °С без перемешивания в трехэлектродной системе с Ti в качестве противоиэлектрода, Ag/AgCl в качестве электрода сравнения и образцами покрытий в качестве рабочего электрода. Потенциал разомкнутой цепи (ОСР) контролировали в течении 60 минут для достижения его стабильности, после чего устанавливали линейную развертку вольтамперометрии на 100 мВ в катодной и анодной областях относительно ОСР. Плотность тока коррозии (i_{corr} , А/см²), потенциал коррозии (E_{corr} , В), поляризационное сопротивление (Ω , Ом) и глубинный показатель коррозии (ГПК, мм/год) определяли путем экстраполяции линейных областей Таффеля.

Микрофотографии поверхности образца получали аналогично методике [249] на сканирующем электронном микроскопе «Quattro C» Thermo Scientific

(США) в интерфейсе Microscope Control (User Interface (UI)) программного обеспечения хТ с применением SE-детектора R580 вторичных электронов Эверхарта-Торнли в режиме детектирования вторичных электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ, зондовом токе 2.5 нА, размере диафрагмы 30 мкм, в высоком вакууме. На поверхности образцов предварительно напыляли 10 нм токопроводящего слоя углерода, для ликвидации помех в виде вспышек и ярких полос характерных для непроводящих образцов.

Энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ (EDX) осуществляли аналогично методике [249] по поверхности образца (до 1 млн. импульсов) в режиме высокого вакуума с применением спектрометра с аналитическим Si-детектором рентгеновских лучей UltraDry EDS компании Thermo Scientific. Диапазон определяемых элементов от ${}^4\text{Be}$ до ${}_{92}\text{U}$. Спектр рентгеновского излучения элементов регистрировали при ускоряющем напряжении электронного пучка 30 кВ, при токе пучка, обеспечивавшем скорость счета от 30000 до 50000 импульсов/с и «dead time» (время, в течение которого система не способна зарегистрировать новый фотон из-за обработки результата воздействия предыдущего) в диапазоне от 4 до 7%. Анализ спектров характеристического рентгеновского излучения элементов проводили с помощью программного обеспечения хТ с возможностью автоматической идентификацией пиков.

Краевые углы смачивания поверхности покрытий определяли по методу «сидячей капли» при температуре 25°C и относительной влажности 53 % на приборе Kruss DSA20 Easy Drop (Германия). Для нанесения капель на поверхности использовали шприцы с диаметром капилляра 0.25 мм. Объем капель составлял 3-4 мкл. **Свободную энергию поверхности покрытий** (γ_s), ее дисперсионную (γ_s^D) и полярную (γ_s^P) составляющие, определяли в соответствии с моделью ОВРК ($R^2 = 0.91 \div 0.98$), с использованием в качестве тестовых жидкостей дистиллированной воды ($\gamma_s = 72.2$ мДж/см², $\gamma_s^D = 22.0$ мДж/см², $\gamma_s^P = 50.2$ мДж/см²), глицерина ($\gamma_s = 64.0$ мДж/см², $\gamma_s^D = 30.0$ мДж/см², $\gamma_s^P = 34.0$ мДж/см²), этиленгликоля ($\gamma_s = 48.3$ мДж/см², $\gamma_s^D = 29.3$ мДж/см², $\gamma_s^P = 19.0$ мДж/см²) и этилцеллозольва ($\gamma_s = 28.6$

мДж/см², $\gamma_s^D = 23.6$ мДж/см², $\gamma_s^P = 5.0$ мДж/см²). Фотосъемку капель на поверхности производили не позднее чем через две секунды после ее соприкосновения с поверхностью.

Адгезию покрытий к стальным и стеклянным подложкам определяли методом решетчатых надрезов по методике, описанной в ГОСТ 31149-2014 (ISO 2409:2013), с использованием ножа-адгезиметра Константа КН1 (Россия), при температуре 25 °С и относительной влажности 53 %. Зазор между лезвиями = 1 мм. Обработку результатов производили визуально путем сравнения с классификацией результатов испытаний (таблица 1, ГОСТ 31149-2014). Перед испытанием все исследуемые образцы проходили стадию изотермической релаксации при температуре 25 °С в течении не менее 24 часов.

Твердость покрытий определяли с использованием твердомера Точприбор ТМЛ 2124 (Россия) маятникового типа по методике, описанной в ГОСТ 5233-2021, при температуре 25 °С и относительной влажности 53%. Маятника типа А (Кенига) с периодом колебаний 1.4 с. Перед испытанием все исследуемые образцы проходили стадию изотермической релаксации при температуре 25 °С в течении не менее 24 часов.

Толщину покрытий на металлических подложках определяли с использованием многофункционального электромагнитного толщиномера Константа К5 (Россия) с вихретоковым частотным (параметрическим) преобразователем ПД0 по методике описанной в ГОСТ 31993-2013 (метод 7D).

Толщину покрытий на стеклянных подложках определяли с использованием цифрового электронного микрометра МКЦ-25 0.001 КЛБ (Россия) по методике, описанной в ГОСТ 31993-2013 (метод 4А). Перед определением все исследуемые образцы проходили стадию изотермической релаксации при температуре 25 °С в течении не менее 24 часов.

Эластичность покрытий определяли методом изгиба с использованием прибора Константа ШГ1 (Россия) по методике описанной в ГОСТ 6806-2024 при температуре 25 °С и относительной влажности 53 %. Перед определением все

исследуемые образцы проходили стадию изотермической релаксации при температуре 25 °С в течении не менее 24 часов.

Определение гель-золь фракции адгезионных покрытий на стеклянных подложках проводили с использованием аппарата Сокслета. Экстракцию проводили в течении 24 часов при температуре кипения экстрагента (ацетон, $T_{\text{кип.}}$ (760 мм рт.ст.) = 56.1 °С). Перед испытанием пластины с покрытиями выдерживали в течении 12 часов в экстрагенте при температуре 25 °С. Взвешивание пластин проводили с использованием аналитических весов Ohaus Pioneer PR224 (США) с дискретностью 0.1 мг.

3.3 Методики синтеза соединений

3.3.1 Синтез S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропил триметоксисилана (EugSSi)

3.3.1.1 УФ-инициированное гидротииолирование эвгенола

В колбу из кварцевого стекла последовательно вводили 0.1 моль (16.42 г) эвгенола, 0.1 моль (19.63 г) 3-МПТМС и 0.002 моль (0.33 г) НМРР. Колбу со смесью помещали на магнитную мешалку, включали УФ-лампу (395 нм, 600 Вт, 1100 мДж/см²) и вели синтез при непрерывном перемешивании в изотермических условиях при 25 °С в течение 48 часов. Синтезированный продукт EugSSi (**I**) представлял собой прозрачную маслянистую жидкость с желтым оттенком и сладковатым запахом. Протекание реакции контролировали ИК-спектроскопией по уменьшению полосы $\nu(\text{C}=\text{C})$ в $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ при 1638 см⁻¹. Продукт получен с количественным выходом.

Спектр ¹H ЯМР (600.13 МГц, Хлороформ-*d*), δ (м.д.): 6.78 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 6.68 – 6.59 (m, 2H), 5.83 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 3.86 – 3.78 (m, 3H), 3.59 – 3.51 (m, 9H), 2.60 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 2.48 (dt, J = 11.1, 7.3 Hz, 4H), 1.83 (p, J = 7.3 Hz, 2H), 1.75 – 1.58 (m, 2H), 0.79 – 0.67 (m, 2H).

Спектр ¹³C ЯМР (150.92 МГц, Хлороформ-*d*), δ (м.д.): 146.39, 143.69, 133.32, 120.82, 114.25, 110.98, 55.67, 50.42, 34.86, 34.34, 31.38, 31.06, 22.88, 8.44.

Спектр ^{29}Si ЯМР (119.25 МГц, Хлороформ-d), δ (м.д.): -39.24 (s).

Спектр ИК (НПВО, сапфир), ν (cm^{-1}): 3430, 2940, 2840, 1605, 1514, 1455, 1428, 1362, 1266, 1233, 1188, 1149, 1075, 1033, 792, 762, 632, 559.

Масс спектр (ЭИ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 360 $[\text{M}]^+$ (15), 328 $[\text{M} - 32]^+$ (8), 296 $[\text{M} - 64]^+$ (1), 191 $[\text{M} - 169]^+$ (3), 179 $[\text{M} - 181]^+$ (4), 164 $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_3\text{SSi}]^+$ (100), 149 $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_3\text{SSi} - \text{Me}]^+$ (18), 137 $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_3\text{SSi} - \text{Vi}]^+$ (25), 131 $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_3\text{SSi} - \text{Me} - \text{OH}]^+$ (15), 121 $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_3\text{SSi} - \text{Vi} - \text{OH}]^+$ (32), 104 $[\text{M} - 256]^+$ (4), 91 121 $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_3\text{SSi} - \text{Vi} - \text{OH} - \text{OCH}_2]^+$ (18), 77 $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_3\text{SSi} - \text{Vi} - \text{OH} - \text{OCH}_2 - \text{CH}_2]^+$ (4), 61 $[\text{M} - 299]^+$ (4).

3.3.1.2 Термоиницированное гидротииолирование эвгенола

В двухгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и термометром последовательно вводили 0.1 моль (16.42 г) эвгенола, 0.1 моль (19.63 г) 3-МПТМС и 0.002 моль (0.33 г) АИБН. Синтез (II) проводили при непрерывном перемешивании при температуре 80 °С в течение 48 часов.

Спектр ^1H ЯМР (600.13 МГц, Хлороформ-d), δ (м.д.): 6.86 – 6.76 (m, 1H), 6.65 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 6.01 – 5.87 (m, 1H), 5.81 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1H), 5.10 – 4.99 (m, 1H), 3.88 – 3.79 (m, 3H), 3.61 – 3.51 (m, 9H), 3.29 (dt, $J = 6.7, 1.5$ Hz, 2H), 2.55 – 2.44 (m, 2H), 1.92 – 1.61 (m, 2H), 1.33 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 0.80 – 0.70 (m, 2H).

3.3.2 Блокирование эвгенола

Блокирование эвгенола триэтилсианом (III) осуществляли по реакции Пирса-Рубинштайна, описанной в методике [165]. В двухгорлую колбу предварительно осушенную в пламени горелки, снабженную обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой вводили 0.015 моль (2.46 г) эвгенола и $5.9 \cdot 10^{-5}$ моль (0.03 г) VCF. Катализатор растворяли при перемешивании в течение 10 минут, после чего медленно в течение одного часа вводили 0.03 моль (3.49 г) триэтилсилана из капельной воронки. Маркером протекания реакции после непродолжительного индукционного периода являлось интенсивное выделение

газов. Синтез вели в токе аргона в течение 24 часов при температуре 25 °С. По окончании синтеза пропускали реакционную массу через колонку с алюминиевой пудрой (в качестве элюента использовали ДХМ), после чего упаривали ДХМ в вакууме в течение суток. Полученный продукт представлял собой прозрачную маслянистую жидкость со слабым бледно-желтым оттенком.

Спектр ^1H ЯМР (600.13 МГц, Хлороформ-*d*), δ (м.д.): 6.81 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 6.68 (dt, $J = 1.9, 1.0$ Hz, 1H), 6.55 (ddt, $J = 8.3, 1.8, 1.0$ Hz, 1H), 5.07 (dt, $J = 9.8, 1.0$ Hz, 2H), 3.34 (m, $J = 10.0, 1.0$ Hz, 2H), 0.92 (q, $J = 5.5$ Hz, 18H), 0.66 (qd, $J = 5.5, 3.6$ Hz, 13H).

3.3.3 Термоиницированное гидротиирование ((4-аллил-1,2-фенилен)бис(окси))бис(триэтилсилана)

В двухгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и термометром последовательно вводили 0.015 моль (5.9 г) ((4-аллил-1,2-фенилен)бис(окси))бис(триэтилсилана), 0.015 моль (2.95 г) 3-МПТМС и 0.003 моль (0.49 г) АИБН. Синтез (IV) проводили при непрерывном перемешивании при температуре 80 °С в течение 48 часов. Синтезированный продукт представлял собой прозрачную маслянистую жидкость с бледно-желтым оттенком.

Спектр ^1H ЯМР (600.13 МГц, Хлороформ-*d*), δ (м.д.): 6.81 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 6.55 – 6.38 (m, 2H), 3.54 (s, 9H), 2.60 (tt, $J = 11.1, 1.1$ Hz, 2H), 2.51 – 2.45 (m, 4H), 1.83 (tt, $J = 11.0, 7.5$ Hz, 2H), 1.66 (tt, $J = 10.5, 8.7$ Hz, 2H), 0.92 (q, $J = 5.5$ Hz, 18H), 0.73 (t, $J = 10.5$ Hz, 2H), 0.66 (qd, $J = 5.6, 3.6$ Hz, 13H).

3.3.4 Синтез олиго-S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропил силсесквиоксанов (ЭОСС)

Мономер EugSSi использовали без дополнительной очистки для синтеза продуктов ЭОСС традиционными способами гидролитической (в избытке воды) и ацидогидролитической (в избытке уксусной кислоты) поликонденсации.

Гетерогенная гидролитическая поликонденсация

Синтез «0» проводили в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, капельной воронкой и термометром. В колбу добавляли воду (18.9 г, 1.05 моль), н-бутанол (16.31 г, 0.22 моль) и HCl (3.65 г, 0.1 моль) и перемешивали в течение 15 минут. Далее готовили раствор мономера EugSSi (36.11 г, 0.1 моль) в толуоле (17.51 г, 0.19 моль), загружали в капельную воронку и добавляли по каплям в течение 2 часов с постоянной скоростью. Температуру реакционной массы поддерживали в диапазоне 5-10 °С в течение всего синтеза. По завершении введения раствора из капельной воронки реакционную массу перемешивали в течение 1 часа при температуре 25 °С. По окончании синтеза реакционную смесь растворяли в ацетоне (50 об.%), и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции pH = 7 по универсальному индикатору. Полученный раствор осушали от остатков воды над NaSO₄ в течение не менее 12 часов, который затем отфильтровывали. Отфильтрованный раствор упаривали на ротормном испарителе при температуре 50 °С и разряжении 750 мм рт.ст. до полного удаления растворителя. Для удаления следовых количеств растворителя полученные олигомеры выдерживали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 25 °С и разряжении 675 мм рт.ст. в течении суток.

Спектр ¹H ЯМР (600.13 МГц, Хлороформ-*d*), δ (м.д.): 6.87–6.74 (СН в Ph), 6.73–6.59 (СН в Ph), 5.61 (ОН), 3.91–3.73 (MeO-Ph), 2.69–2.35 (СН₂), 1.95–1.79 (СН₂), 1.74–1.60 (СН₂), 0.73 (–H₂C–Si–O).

Спектр ²⁹Si ЯМР (79.47 МГц, Хлороформ-*d*), δ (м.д.): –53.51, –54.19, –56.30, –58.20, –59.06, –60.44, –61.28, –65.57, –68.76.

ГПХ: ф1 (99 %) – M_n = 4.7 кДа, M_w = 7.3 кДа, PDI = 1.6; ф2 (1 %) – M_n = 0.5 кДа, M_w = 0.5 кДа, MM = 1.0.

Гомогенная гидролитическая поликонденсация. Общая методика

Дистиллированную воду, катализатор (при необходимости) вводили в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и

магнитной мешалкой. Мономер EugSSi растворяли в циклогексаноне и вводили в колбу по достижении температуры 60 °С со скоростью 0.2 мл/мин с использованием перистальтического насоса. Синтез вели при непрерывном перемешивании при 60 °С в течение 24 часов. По окончании синтеза реакционную смесь растворяли в хлороформе (50 об.%), и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции $\text{pH} = 7$ по универсальному индикатору. Полученный раствор осушали от остатков воды над NaSO_4 в течение не менее 12 часов, который затем отфильтровывали. Отфильтрованный раствор упаривали на роторном испарителе при температуре 50 °С и разряжении 750 мм рт.ст. до полного удаления растворителя. Для удаления следовых количеств растворителя полученные олигомеры выдерживали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 25 °С и разряжении 675 мм рт.ст. в течение суток.

Синтез V. В колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, вводили 0.45 моль (8.1 г) дистиллированной воды, 0.015 моль (0.52 г) гидроксида аммония, и нагревали. По достижении температуры 60 °С вводили раствор 0.05 моль (18.03 г) EugSSi в 0.18 моль (18.03 г) циклогексанона со скоростью 0.2 мл/мин. Синтез вели при непрерывном перемешивании при 60 °С в течение 24 часов. После выделения выход продукта составил 81 %. Синтезированный олигомер представлял собой темно-коричневую малоподвижную смолоподобную жидкость.

Спектр ^1H ЯМР (600.13 МГц, Хлороформ-*d*), δ (м.д.): 6.81–6.78 (СН в Ph), 6.66–6.60 (СН в Ph), 5.98 (ОН), 3.79–3.76 (MeO-Ph), 2.61–2.49 (СН₂), 1.85–1.81 (СН₂), 1.69–1.66 (СН₂), 0.75 (–H₂C–Si–O).

Спектр ^{29}Si ЯМР (79.47 МГц, Хлороформ-*d*), δ (м.д.): –56.55, –57.08, –58.26, –64.79, –65.84, –66.13, –66.71, –67.09, –67.82, –68.01, –68.50, –68.93, –69.77.

ГПХ: ф1 (71 %) – $M_n = 4.8$ кДа, $M_w = 5.8$ кДа, PDI = 1.2; ф2 (24%) – $M_n = 2.0$ кДа, $M_w = 2.0$ кДа, PDI = 1.04; ф3 (5 %) – $M_n = 0.031$ кДа, $M_w = 0.036$ кДа, PDI = 1.1;

Масс-спектр MALDI-TOF, m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)), матрица DHB: найдено m/z 2345.923 $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$ (66), вычислено для $\text{C}_{104}\text{H}_{152}\text{O}_{28}\text{S}_8\text{Si}_8(\text{NH}_4)^+$ (T_8NH_4^+) 2346.672; найдено m/z 2668.196 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (69), вычислено для $\text{C}_{117}\text{H}_{174}\text{O}_{33}\text{S}_9\text{Si}_9\text{Na}^+$ ($\text{T}_6\text{D}_3^{\text{OHNa}^+}$)

2669.723; найдено m/z 2928.954 $[M + NH_4]^+$ (84), вычислено для $C_{130}H_{190}O_{35}S_{10}Si_{10}NH_4^+$ ($T_{10}NH_4^+$) 2928.832; найдено m/z 2968.141 $[M + Na]^+$ (100), вычислено для $C_{130}H_{194}O_{37}S_{10}Si_{10}Na^+$ ($T_6D_4^{OH}Na^+$) 2969.809; найдено m/z 2983.942 $[M + NH_4]^+$ (49), вычислено для $C_{130}H_{196}O_{38}S_{10}Si_{10}NH_4^+$ ($T_4D_6^{OH}NH_4^+$) 2982.864; найдено m/z 3250.914 $[M + Na]^+$ (46), вычислено для $C_{143}H_{212}O_{40}S_{11}Si_{11}Na^+$ ($T_8D_3^{OH}Na^+$) 3251.883; найдено m/z 3531.917 $[M + K]^+$ (35), вычислено для $C_{156}H_{228}O_{42}S_{12}Si_{12}K^+$ ($T_{12}K^+$) 3531.921.

Синтез VI. В колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, вводили 0.45 моль (8.1 г) дистиллированной воды, 0.015 моль (1.52 г) соляной кислоты, и нагревали. По достижении температуры 60 °С вводили раствор 0.05 моль (18.03 г) EugSSi в 0.18 моль (18.03 г) циклогексанона со скоростью 0.2 мл/мин. Синтез вели при непрерывном перемешивании при 60 °С в течении 24 часов. После выделения выход продукта составил 83 %. Синтезированный олигомер представлял собой желтую малоподвижную смолоподобную жидкость.

Спектр 1H ЯМР (600.13 МГц, Хлороформ-*d*), δ (м.д.): 6.81–6.79 (СН в Ph), 6.65–6.62 (СН в Ph), 6.04–6.02 (ОН), 3.78–3.75 (MeO-Ph), 2.60–2.58 (СН₂), 2.52–2.47 (СН₂), 1.85–1.81 (СН₂), 1.69–1.67 (СН₂), 0.76 (–H₂C–Si–O).

Спектр ^{29}Si ЯМР (79.47 МГц, Хлороформ-*d*), δ (м.д.): –54.19, –55.57, –56.06, –56.23, –56.44, –56.65, –56.90, –57.10, –58.12, –60.21, –64.40, –64.59, –64.82, –65.27, –65.58, –65.84, –66.12, –66.18, –66.51, –66.61, –66.97, –67.09, –67.33, –67.80, –67.99, –68.45.

ГПХ: ф1 (93%) – $M_n = 2.1$ кДа, $M_w = 2.5$ кДа, PDI = 1.2; ф2 (97%) – $M_n = 0.023$ кДа, $M_w = 0.028$ кДа, PDI = 1.2.

Масс-спектр MALDI-TOF, m/z ($I_{отн}$ (%)), матрица ДНВ: найдено m/z 1779.942 $[M + H]^+$ (19), вычислено для $C_{79}H_{118}O_{22}S_6Si_6H^+$ ($T_4D_2^{OH(OMe)}H^+$) 1779.512; найдено m/z 2078.636 $[M + NH_4]^+$ (34), вычислено для $C_{92}H_{136}O_{25}S_7Si_7NH_4^+$ ($T_6D^{OMe}NH_4^+$) 2078.613; найдено m/z 2345.513 $[M + NH_4]^+$ (67), вычислено для $C_{104}H_{152}O_{28}S_8Si_8(NH_4)^+$ ($T_8NH_4^+$) 2346.672; найдено m/z 2361.291 $[M + H]^+$ (100), вычислено для $C_{105}H_{156}O_{29}S_8Si_8H^+$ ($T_6D_2^{OH(OMe)}H^+$) 2361.672; найдено m/z 2644.129 $[M + H]^+$ (20), вычислено для $C_{118}H_{174}O_{32}S_9Si_9H^+$ ($T_8D^{OMe}H^+$) 2643.747.

Синтез VII. В колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, вводили 0.45 моль (8.1 г) дистиллированной воды и нагревали. По достижении температуры 60 °С вводили раствор 0.05 моль (18.03 г) EugSSi в 0.18 моль (18.03 г) циклогексанона со скоростью 0.2 мл/мин. Синтез вели при непрерывном перемешивании при 60 °С в течении 24 часов. После выделения выход продукта составил 86 %. Синтезированный олигомер представлял собой прозрачную вязкую смолоподобную жидкость с бледно-желтым оттенком.

Спектр ^1H ЯМР (600.13 МГц, Хлороформ-*d*), δ (м.д.): 6.80–6.77 (СН в Ph), 6.66–6.60 (СН в Ph), 6.01 (ОН), 3.79–3.76 (MeO-Ph), 2.60–2.46 (СН₂), 1.84–1.79 (СН₂), 1.72–1.65 (СН₂), 0.80–0.75 (–H₂C–Si–O).

Спектр ^{29}Si ЯМР (79.47 МГц, Хлороформ-*d*), δ (м.д.): –48.68, –54.44, –55.71, –56.45, –57.01, –57.27, –58.05, –60.92, –65.58, –66.63, –67.94.

ГПХ: $\phi 1$ (98%) – $M_n = 2.6$ кДа, $M_w = 6.1$ кДа, PDI = 2.3; $\phi 2$ (2%) – $M_n = 0.037$ кДа, $M_w = 0.039$ кДа, PDI = 1.1.

Масс-спектр MALDI-TOF, m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)), матрица DT+AgTFA: найдено m/z 698.423 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (11), вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_9\text{S}_2\text{Si}_2\text{Na}^+$ ($\text{M}_2^{\text{OMeNa}^+}$) 697.232; найдено m/z 1307.231 $[\text{M} + \text{Ag}]^+$ (62), вычислено для $\text{C}_{52}\text{H}_{80}\text{O}_{16}\text{S}_4\text{Si}_4\text{Ag}^+$ ($\text{D}_4^{\text{OHAg}^+}$) 1307.245; найдено m/z 1889.870 $[\text{M} + \text{Ag}]^+$ (100), вычислено для $\text{C}_{78}\text{H}_{118}\text{O}_{23}\text{S}_6\text{Si}_6\text{Ag}^+$ ($\text{T}_2\text{D}_4^{\text{OHAg}^+}$) 1889.404; найдено m/z 2172.613 $[\text{M} + \text{Ag}]^+$ (43), вычислено для $\text{C}_{91}\text{H}_{136}\text{O}_{26}\text{S}_7\text{Si}_7\text{Ag}^+$ ($\text{T}_4\text{D}_3^{\text{OHAg}^+}$) 2171.479; найдено m/z 2190.343 $[\text{M} + \text{Ag}]^+$ (56), вычислено для $\text{C}_{91}\text{H}_{138}\text{O}_{27}\text{S}_7\text{Si}_7\text{Ag}^+$ ($\text{T}_2\text{D}_5^{\text{OHAg}^+}$) 2189.490; найдено m/z 2472.906 $[\text{M} + \text{Ag}]^+$ (42), вычислено для $\text{C}_{104}\text{H}_{156}\text{O}_{30}\text{S}_8\text{Si}_8\text{Ag}^+$ ($\text{T}_4\text{D}_4^{\text{OHAg}^+}$) 2471.564; найдено m/z 2490.765 $[\text{M} + \text{Ag}]^+$ (29), вычислено для $\text{C}_{104}\text{H}_{158}\text{O}_{31}\text{S}_8\text{Si}_8\text{Ag}^+$ ($\text{T}_2\text{D}_6^{\text{OHAg}^+}$) 2489.575; найдено m/z 2773.447 $[\text{M} + \text{Ag}]^+$ (37), вычислено для $\text{C}_{117}\text{H}_{174}\text{O}_{33}\text{S}_9\text{Si}_9\text{Ag}^+$ ($\text{T}_4\text{D}_5^{\text{OHAg}^+}$) 2771.650; найдено m/z 2791.152 $[\text{M} + \text{Ag}]^+$ (29), вычислено для $\text{C}_{117}\text{H}_{178}\text{O}_{35}\text{S}_9\text{Si}_9\text{Ag}^+$ ($\text{T}_2\text{D}_7^{\text{OHAg}^+}$) 2789.660; найдено m/z 3074.088 $[\text{M} + \text{Ag}]^+$ (29), вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{196}\text{O}_{38}\text{S}_{10}\text{Si}_{10}\text{Ag}^+$ ($\text{T}_4\text{D}_6^{\text{OHAg}^+}$) 3071.734.

Ацидогидролитическая поликонденсация. Общая методика

Продукт EugSSi и AcOH вводили в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой. Синтез проводили при постоянном перемешивании и нагревании в течение заданного времени. По окончании синтеза реакционную смесь растворяли в хлороформе (50 об.%) и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции $\text{pH} = 7$ по универсальному индикатору. После промывки раствор олигомера осушали от остатков воды над NaSO_4 в течение не менее 12 часов, который затем отфильтровывали. Растворители удаляли на ротонном испарителе при $40\text{ }^\circ\text{C}$ и разряжении 750 мм рт. ст. Для удаления следовых количеств растворителя полученные олигомеры выдерживали в вакуумном сушильном шкафу при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ и разряжении 675 мм рт.ст. в течении суток. Все синтезированные олигомеры представляли собой желтые малоподвижные смолоподобные продукты.

Синтез VIII. 0.1 моль (36.054 г) EugSSi и 0.45 моль (27.02 г) AcOH вводили в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой. Синтез вели при непрерывном перемешивании при температуре $117\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 48 часов. После выделения выход продукта составил 71 %.

Спектр ^1H ЯМР (600.13 МГц, Хлороформ-*d*), δ (м.д.): 6.84–6.81 (CH в Ph), 6.69–6.64 (CH в Ph), 6.01–5.90 (OH), 3.84–3.79 (MeO-Ph), 3.57–3.54 (MeO-Si), 2.60 (CH₂), 2.51–2.49 (CH₂), 1.87–1.84 (CH₂), 1.72 (CH₂), 0.80 (–H₂C–Si–O).

Спектр ^{29}Si ЯМР (79.47 МГц, Хлороформ-*d*), δ (м.д.): –48.58, –53.03, –54.05, –54.81, –55.50, –57.76, –58.50, –59.36, –59.98, –60.86, –63.79, –65.15, –67.51.

ГПХ: ф1 (97%) – $M_n = 3.8$ кДа, $M_w = 10.7$ кДа, PDI = 2.8; ф2 (93%) – $M_n = 0.1$ кДа, $M_w = 0.2$ кДа, PDI = 2.0

Масс-спектр MALDI-TOF m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)), матрица DHB: найдено m/z 1223.591 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (29), вычислено для $\text{C}_{52}\text{H}_{80}\text{O}_{16}\text{S}_4\text{Si}_4\text{Na}^+$ ($\text{D}_4^{\text{OH}}\text{Na}^+$ или $\text{TD}_2^{\text{OH}}\text{M}^{\text{OH}}\text{Na}^+$) 1223.329; найдено m/z 1239.517 $[\text{M} + \text{K}]^+$ (32); вычислено для $\text{C}_{52}\text{H}_{80}\text{O}_{16}\text{S}_4\text{Si}_4\text{K}^+$ ($\text{D}_4^{\text{OH}}\text{K}^+$ или $\text{TD}_2^{\text{OH}}\text{M}^{\text{OH}}\text{K}^+$) 1239.303; найдено m/z 1505.587 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (43), вычислено для $\text{C}_{65}\text{H}_{98}\text{O}_{19}\text{S}_5\text{Si}_5\text{Na}^+$ ($\text{T}_2\text{D}_3^{\text{OH}}\text{Na}^+$ или $\text{T}_3\text{D}^{\text{OH}}\text{M}^{\text{OH}}\text{Na}^+$) 1505.404; найдено m/z 1521.572 $[\text{M} + \text{K}]^+$ (42), вычислено для $\text{C}_{65}\text{H}_{98}\text{O}_{19}\text{S}_5\text{Si}_5\text{K}^+$ ($\text{T}_2\text{D}_3^{\text{OH}}\text{K}^+$ или

$T_3D^{OH}M^{OH}K^+$) 1521.378; найдено m/z 1747.594 $[M + H]^+$ (25), вычислено для $C_{78}H_{114}O_{21}S_6Si_6H^+$ (T_6H^+) 1747.486; найдено m/z 1765.560 $[M + H]^+$ (46), вычислено для $C_{78}H_{116}O_{22}S_6Si_6H^+$ ($T_4D_2^{OH}H^+$) 1765.470; найдено m/z 1769.657 $[M + Na]^+$ (53), вычислено для $C_{78}H_{114}O_{21}S_6Si_6Na^+$ (T_6Na^+) 1769.468; найдено m/z 1787.590 $[M + Na]^+$ (56), вычислено для $C_{78}H_{116}O_{22}S_6Si_6Na^+$ ($T_4D_2^{OH}Na^+$) 1787.478; найдено m/z 1789.587 $[M + Li]^+$ (57), вычислено для $C_{78}H_{118}O_{23}S_6Si_6Li^+$ ($T_2D_4^{OH}Li^+$ или $T_3D_2^{OH}M^{OH}Li^+$) 1789.515; найдено m/z 1803.531 $[M + K]^+$ (75), вычислено для $C_{78}H_{116}O_{22}S_6Si_6K^+$ ($T_4D_2^{OH}K^+$); найдено m/z 1805.546 $[M + Na]^+$ (96), вычислено для $C_{78}H_{118}O_{23}S_6Si_6Na^+$ ($T_2D_4^{OH}Na^+$ или $T_3D_2^{OH}M^{OH}Na^+$) 1805.489; найдено m/z 1821.546 $[M + K]^+$ (85), вычислено для $C_{78}H_{118}O_{23}S_6Si_6K^+$ ($T_2D_4^{OH}K^+$ или $T_3D_2^{OH}M^{OH}K^+$) 1821.463; найдено m/z 2047.570 $[M + H]^+$ (19), вычислено для $C_{91}H_{134}O_{25}S_7Si_7H^+$ ($T_6D^{OH}H^+$) 2047.571; найдено m/z 2053.604 $[M + Li]^+$ (40), вычислено для $C_{91}H_{134}O_{25}S_7Si_7Li^+$ ($T_6D^{OH}Li^+$) 2053.579; найдено m/z 2069.539 $[M + Na]^+$ (28), вычислено для $C_{91}H_{134}O_{25}S_7Si_7Na^+$ ($T_6D^{OH}Na^+$) 2069.553; найдено m/z 2071.520 $[M + Li]^+$ (42), вычислено для $C_{91}H_{136}O_{26}S_7Si_7Li^+$ ($T_4D_3^{OH}Li^+$ или $T_5D^{OH}M^{OH}Li^+$) 2071.590; найдено m/z 2085.500 $[M + K]^+$ (35), вычислено для $C_{91}H_{134}O_{25}S_7Si_7K^+$ ($T_6D^{OH}K^+$) 2085.527; найдено m/z 2087.508 $[M + Na]^+$ (68), вычислено для $C_{91}H_{136}O_{26}S_7Si_7Na^+$ ($T_4D_3^{OH}Na^+$ или $T_5D^{OH}M^{OH}Na^+$) 2087.564; найдено m/z 2089.504 $[M + Li]^+$ (84), вычислено для $C_{91}H_{138}O_{27}S_7Si_7Li^+$ ($T_4D^{OH}M_2^{OH}Li^+$ или $T_3D_3^{OH}M^{OH}Li^+$ или $T_2D_5^{OH}Li^+$) 2089.600; найдено m/z 2103.472 $[M + K]^+$ (73), вычислено для $C_{91}H_{136}O_{26}S_7Si_7K^+$ ($T_4D_3^{OH}K^+$ или $T_5D^{OH}M^{OH}K^+$) 2103.538; найдено m/z 2105.503 $[M + Na]^+$ (73), вычислено для $C_{91}H_{138}O_{27}S_7Si_7Na^+$ ($T_4D^{OH}M_2^{OH}Na^+$ или $T_3D_3^{OH}M^{OH}Na^+$ или $T_2D_5^{OH}Na^+$) 2105.574; найдено m/z 2121.491 $[M + K]^+$ (43), вычислено для $C_{91}H_{138}O_{27}S_7Si_7K^+$ ($T_4D^{OH}M_2^{OH}K^+$ или $T_3D_3^{OH}M^{OH}K^+$ или $T_2D_5^{OH}K^+$) 2121.548; найдено m/z 2347.414 $[M + H]^+$ (23), вычислено для $C_{104}H_{154}O_{29}S_8Si_8H^+$ ($T_6D_2^{OH}H^+$ или $T_7M^{OH}H^+$) 2347.656; найдено m/z 2369.444 $[M + Na]^+$ (24), вычислено для $C_{104}H_{154}O_{29}S_8Si_8Na^+$ ($T_6D_2^{OH}Na^+$ или $T_7M^{OH}Na^+$) 2369.638; найдено m/z 2371.458 $[M + Li]^+$ (31), вычислено для $C_{104}H_{156}O_{30}S_8Si_8Li^+$ ($T_4D_4^{OH}Li^+$) 2371.675; найдено m/z 2385.424 $[M + K]^+$ (28), вычислено для $C_{104}H_{154}O_{29}S_8Si_8K^+$ ($T_6D_2^{OH}K^+$ или $T_7M^{OH}K^+$) 2385.612; найдено m/z 2387.432 $[M + Na]^+$ (34), вычислено для $C_{104}H_{156}O_{30}S_8Si_8Na^+$ ($T_4D_4^{OH}Na^+$) 2387.649;

найдено m/z 2389.423 $[M + Li]^+$ (39), вычислено для $C_{104}H_{158}O_{31}S_8Si_8Li^+$ ($T_4D_2^{OH}M_2^{OH}Li^+$) 2389.686; найдено m/z 2403.406 $[M + K]^+$ (43), вычислено для $C_{104}H_{156}O_{30}S_8Si_8K^+$ ($T_4D_4^{OH}K^+$) 2403.623; найдено m/z 2671.362 $[M + Na]^+$ (20), вычислено для $C_{117}H_{174}O_{33}S_9Si_9Na^+$ ($T_6D_3^{OH}Na^+$) 2669.723; найдено m/z 2687.329 $[M + Na]^+$ (21), вычислено для $C_{117}H_{176}O_{34}S_8Si_8Na^+$ ($T_4D_5^{OH}Na^+$ или $T_5D_3^{OH}M^{OH}Na^+$ или $T_6D^{OH}M_2^{OH}Na^+$) 2687.734; найдено m/z 2703.328 $[M + K]^+$ (24), вычислено для $C_{117}H_{176}O_{34}S_8Si_8K^+$ ($T_4D_5^{OH}K^+$ или $T_5D_3^{OH}M^{OH}K^+$ или $T_6D^{OH}M_2^{OH}K^+$) 2703.708; найдено m/z 2987.255 $[M + K]^+$ (19), вычислено для $C_{130}H_{196}O_{38}S_{10}Si_{10}K^+$ ($T_4D_6^{OH}K^+$ или $T_5D_4^{OH}M^{OH}K^+$ или $T_6D_2^{OH}M_2^{OH}K^+$).

Синтез IX. 0.1 моль (36.054 г) EugSSi и 0.6 моль (36.03 г) AcOH вводили в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой. Синтез вели при непрерывном перемешивании при температуре 117 °С в течение 48 часов. После выделения выход продукта составил 67 %.

Спектр 1H ЯМР (600.13 МГц, Хлороформ- d), δ (м.д.): 6.84–6.81 (СН в Ph), 6.69–6.64 (СН в Ph), 6.01–5.90 (ОН), 3.84–3.79 (MeO-Ph), 3.57–3.53 (MeO-Si), 2.60 (СН₂), 2.51–2.49 (СН₂), 1.87–1.84 (СН₂), 1.72 (СН₂), 0.80 (–H₂C–Si–O).

Спектр ^{29}Si ЯМР (79.47 МГц, Хлороформ- d), δ (м.д.): –53.57, –54.24, –55.27, –56.23, –57.88, –58.71, –59.62, –60.35, –61.21, –64.20, –67.66.

ГПХ: ϕ_1 (99.4%) $M_n = 3.7$ кДа, $M_w = 15.3$ кДа, PDI = 4.1; ϕ_2 (0.6%) $M_n = 0.051$ кДа, $M_w = 0.063$ кДа, PDI = 1.2.

Масс-спектр MALDI-TOF m/z ($I_{отн}$ (%)), матрица DHB: найдено m/z 1223.377 $[M + Na]^+$ (13), $C_{52}H_{80}O_{16}S_4Si_4Na^+$ ($D_4^{OH}Na^+$ или $TD_2^{OH}M^{OH}Na^+$) 1223.329; найдено m/z 1239.329 $[M + K]^+$ (14); вычислено для $C_{52}H_{80}O_{16}S_4Si_4K^+$ ($D_4^{OH}K^+$ или $TD_2^{OH}M^{OH}K^+$) 1239.303; ; найдено m/z 1505.352 $[M + Na]^+$ (38), вычислено для $C_{65}H_{98}O_{19}S_5Si_5Na^+$ ($T_2D_3^{OH}Na^+$ или $T_3D^{OH}M^{OH}Na^+$) 1505.404; найдено m/z 1521.317 $[M + K]^+$ (36), вычислено для $C_{65}H_{98}O_{19}S_5Si_5K^+$ ($T_2D_3^{OH}K^+$ или $T_3D^{OH}M^{OH}K^+$) 1521.378; найдено m/z 1747.340 $[M + H]^+$ (24), вычислено для $C_{78}H_{114}O_{21}S_6Si_6H^+$ (T_6H^+) 1747.486; найдено m/z 1769.309 $[M + Na]^+$ (71), вычислено для $C_{78}H_{114}O_{21}S_6Si_6Na^+$ (T_6Na^+) 1769.468; найдено m/z 1785.316 $[M + K]^+$ (30), вычислено для $C_{78}H_{114}O_{21}S_6Si_6K^+$ (T_6K^+) 1785.442; найдено m/z 1788.292 $[M + Na]^+$ (98),

вычислено для $C_{78}H_{116}O_{22}S_6Si_6Na^+$ ($T_4D_2^{OH}Na^+$) 1787.478; найдено m/z 1803.238 [$M + K$]⁺ (93), вычислено для $C_{78}H_{116}O_{22}S_6Si_6Na^+$ ($T_4D_2^{OH}K^+$) 1803.452; найдено m/z 1805.257 [$M + Na$]⁺ (97), вычислено для $C_{78}H_{118}O_{23}S_6Si_6Na^+$ ($T_2D_4^{OH}Na^+$ или $T_3D_2^{OH}M^{OH}Na^+$) 1805.489; найдено m/z 1821.260 [$M + K$]⁺ (63), вычислено для $C_{78}H_{118}O_{23}S_6Si_6K^+$ ($T_2D_4^{OH}K^+$ или $T_3D_2^{OH}M^{OH}K^+$) 1821.463; найдено m/z 2047.323 [$M + H$]⁺ (49), вычислено для $C_{91}H_{134}O_{25}S_7Si_7H^+$ ($T_6D^{OH}H^+$) 2047.571; найдено m/z 2053.253 [$M + Li$]⁺ (47), вычислено для $C_{91}H_{134}O_{25}S_7Si_7Li^+$ ($T_6D^{OH}Li^+$) 2053.579; найдено m/z 2069.218 [$M + Na$]⁺ (55), вычислено для $C_{91}H_{134}O_{25}S_7Si_7Na^+$ ($T_6D^{OH}Na^+$) 2069.553; найдено m/z 2071.217 [$M + Li$]⁺ (72), вычислено для $C_{91}H_{136}O_{26}S_7Si_7Li^+$ ($T_4D_3^{OH}Li^+$ или $T_5D^{OH}M^{OH}Li^+$) 2071.590; найдено m/z 2085.164 [$M + K$]⁺ (51), вычислено для $C_{91}H_{134}O_{25}S_7Si_7K^+$ ($T_6D^{OH}K^+$) 2085.527; найдено m/z 2087.171 [$M + Na$]⁺ (100), вычислено для $C_{91}H_{136}O_{26}S_7Si_7Na^+$ ($T_4D_3^{OH}Na^+$ или $T_5D^{OH}M^{OH}Na^+$) 2087.564; найдено m/z 2089.178 [$M + Li$]⁺ (93), вычислено для $C_{91}H_{138}O_{27}S_7Si_7Li^+$ ($T_4D^{OH}M_2^{OH}Li^+$ или $T_3D_3^{OH}M^{OH}Li^+$ или $T_2D_5^{OH}Li^+$) 2089.600; найдено m/z 2103.137 [$M + K$]⁺ (79), вычислено для $C_{91}H_{136}O_{26}S_7Si_7K^+$ ($T_4D_3^{OH}K^+$ или $T_5D^{OH}M^{OH}K^+$) 2103.538; найдено m/z 2105.177 [$M + Na$]⁺ (70), вычислено для $C_{91}H_{138}O_{27}S_7Si_7Na^+$ ($T_4D^{OH}M_2^{OH}Na^+$ или $T_3D_3^{OH}M^{OH}Na^+$ или $T_2D_5^{OH}Na^+$) 2105.574; найдено m/z 2119.161 [$M + H$]⁺ (47), вычислено для $C_{91}H_{142}O_{29}S_7Si_7H^+$ ($TD_3^{OH}M_3^{OH}H^+$ или $T_2D^{OH}M_4^{OH}H^+$ или $D_5M_2^{OH}H^+$) 2119.613; найдено m/z 2347.082 [$M + H$]⁺ (40), вычислено для $C_{104}H_{154}O_{29}S_8Si_8H^+$ ($T_6D_2^{OH}H^+$ или $T_7M^{OH}H^+$) 2347.656; найдено m/z 2353.068 [$M + Li$]⁺ (24), вычислено для $C_{104}H_{154}O_{29}S_8Si_8Li^+$ ($T_6D_2^{OH}Li^+$ или $T_7M^{OH}Li^+$) 2353.664; найдено m/z 2370.057 [$M + Na$]⁺ (46), вычислено для $C_{104}H_{154}O_{29}S_8Si_8Na^+$ ($T_6D_2^{OH}Na^+$ или $T_7M^{OH}Na^+$) 2369.638; найдено m/z 2371.071 [$M + Li$]⁺ (46), вычислено для $C_{104}H_{156}O_{30}S_8Si_8Li^+$ ($T_4D_4^{OH}Li^+$) 2371.675; найдено m/z 2383.053 [$M + H$]⁺ (20), вычислено для $C_{104}H_{158}O_{31}S_8Si_8H^+$ ($T_4D_2^{OH}M_2^{OH}H^+$) 2383.677; найдено m/z 2386.034 [$M + Na$]⁺ (42), вычислено для $C_{104}H_{156}O_{30}S_8Si_8Na^+$ ($T_4D_4^{OH}Na^+$) 2387.649; найдено m/z 2388.033 [$M + Li$]⁺ (57), вычислено для $C_{104}H_{158}O_{31}S_8Si_8Li^+$ ($T_4D_2^{OH}M_2^{OH}Li^+$) 2389.686; найдено m/z 2401.997 [$M + H$]⁺ (49), вычислено для $C_{104}H_{160}O_{32}S_8Si_8H^+$ ($T_2D_4^{OH}M_2^{OH}H^+$ или $T_3D_2^{OH}M_3^{OH}H^+$ или $T_4M_4^{OH}H^+$) 2401.688; найдено m/z 2404.050 [$M + K$]⁺ (45), вычислено для $C_{104}H_{156}O_{30}S_8Si_8K^+$ ($T_4D_4^{OH}K^+$) 2403.623; найдено m/z

2647.026 $[M + H]^+$ (19), вычислено для $C_{117}H_{174}O_{33}S_9Si_9Na^+$ ($T_6D_3^{OH}H^+$) 2647.741; найдено m/z 2670.895 $[M + Na]^+$ (20), вычислено для $C_{117}H_{174}O_{33}S_9Si_9Na^+$ ($T_6D_3^{OH}Na^+$) 2669.723; найдено m/z 2685.885 $[M + K]^+$ (22), вычислено для $C_{117}H_{174}O_{33}S_9Si_9Na^+$ ($T_6D_3^{OH}Na^+$) 2685.697; найдено m/z 2687.896 $[M + Na]^+$ (35), вычислено для $C_{117}H_{176}O_{34}S_8Si_8Na^+$ ($T_4D_5^{OH}Na^+$ или $T_5D_3^{OH}M^{OH}Na^+$ или $T_6D^{OH}M_2^{OH}Na^+$) 2687.734; найдено m/z 2703.927 $[M + K]^+$ (28), вычислено для $C_{117}H_{176}O_{34}S_8Si_8K^+$ ($T_4D_5^{OH}K^+$ или $T_5D_3^{OH}M^{OH}K^+$ или $T_6D^{OH}M_2^{OH}K^+$) 2703.708; найдено m/z 2969.830 $[M + Na]^+$ (19), вычислено для $C_{130}H_{194}O_{37}S_{10}Si_{10}Na^+$ ($T_6D_4^{OH}Na^+$ или $T_7D_2^{OH}M^{OH}Na^+$ или $T_8M_2^{OH}Na^+$) 2987.798; найдено m/z 2987.732 $[M + K]^+$ (18), вычислено для $C_{130}H_{196}O_{38}S_{10}Si_{10}K^+$ ($T_4D_6^{OH}K^+$ или $T_5D_4^{OH}M^{OH}K^+$ или $T_6D_2^{OH}M_2^{OH}K^+$).

Синтез X. 0.1 моль (36.054 г) EugSSi и 0.9 моль (54.05 г) AcOH вводили в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой. Синтез вели при непрерывном перемешивании при температуре 117 °С в течение 48 часов. После выделения выход продукта составил 72 %.

Спектр 1H ЯМР (600.13 МГц, Хлороформ-*d*), δ (м.д.): 6.84–6.81 (CH в Ph), 6.69–6.64 (CH в Ph), 5.80 (OH), 3.85–3.77 (MeO-Ph), 3.55 (MeO-Si), 2.64–2.49 (CH₂), 1.89–1.83 (CH₂), 1.75–1.67 (CH₂), 0.78 (–H₂C–Si–O).

Спектр ^{29}Si ЯМР (79.47 МГц, Хлороформ-*d*), δ (м.д.): –53.67, –54.24, –55.28, –56.39, –58.73, –60.44, –65.91, –66.47, –67.72.

ГПХ: ϕ_1 (99.3%) – $M_n = 3.7$ кДа, $M_w = 6.3$ кДа, PDI = 1.7; ϕ_2 (0.7%) – $M_n = 0.14$ кДа, $M_w = 0.14$ кДа, PDI = 1.0.

Масс-спектр MALDI-TOF m/z ($I_{отн}$ (%)), матрица DHB: найдено m/z 1064.515 $[M + Ag]^+$ (53), вычислено для $C_{42}H_{68}O_{13}S_3Si_3Ag^+$ ($M_2^{OH(OMe)_3}D^{OH} Ag^+$) 1067.217; найдено m/z 1230.122 $[M + H]^+$ (20), вычислено для $C_{54}H_{84}O_{16}S_4Si_4H^+$ ($D_4^{(OH)_2(OMe)_2}H^+$) 1229.379; найдено m/z 1496.368 $[M + H]^+$ (24), вычислено для $C_{65}H_{98}O_{19}S_5Si_5H^+$ ($T_2D_3^{(OH)_2OMe}H^+$) 1497.438; найдено m/z 1512.144 $[M + H]^+$ (31), вычислено для $C_{66}H_{100}O_{19}S_5Si_5H^+$ ($T_2D_3^{OH(OMe)_2}H^+$) 1497.438; найдено m/z 1796.130 $[M + NH_4]^+$ (31), вычислено для $C_{79}H_{118}O_{22}S_6Si_6Ag^+$ ($T_4D_2^{OH(OMe)}NH_4^+$) 1796.539; найдено m/z 1810.322 $[M + NH_4]^+$ (54), вычислено для $C_{80}H_{120}O_{22}S_6Si_6 NH_4^+$

($T_4D_2^{OMe}NH_4^+$) 1810.554; найдено m/z 1842.628 [$M + NH_4^+$] (100), вычислено для $C_{81}H_{124}O_{23}S_6Si_6NH_4^+$ ($T_2D_4^{OH(OMe)^3}NH_4^+$) 1842.581; найдено m/z 2126.053 [$M + NH_4^+$] (29), вычислено для $C_{94}H_{142}O_{26}S_7Si_7NH_4^+$ ($T_4D_3^{OMe}NH_4^+$) 2124.655; найдено m/z 2409.265 [$M + NH_4^+$] (85), вычислено для $C_{106}H_{160}O_{30}S_8Si_8NH_4^+$ ($T_4D_4^{(OH)^2(OMe)^2}NH_4^+$) 2410.725; найдено m/z 2425.545 [$M + NH_4^+$] (56), вычислено для $C_{106}H_{160}O_{30}S_8Si_8NH_4^+$ ($T_4D_4^{OH(OMe)^3}NH_4^+$) 2424.740; найдено m/z 2740.699 [$M + NH_4^+$] (39), вычислено для $C_{121}H_{184}O_{34}S_9Si_9NH_4^+$ ($T_4D_5^{OH(OMe)^4}NH_4^+$) 2738.825;

Синтез XI. 0.1 моль (36.054 г) EugSSi и 0.9 моль (54.05 г) AcOH вводили в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой. Синтез вели при непрерывном перемешивании при температуре 117 °C в течение 6 часов. После выделения выход продукта составил 75 %.

Спектр 1H ЯМР (600.13 МГц, Хлороформ- d), δ (м.д.): 6.84–6.81 (CH в Ph), 6.69–6.65 (CH в Ph), 5.86 (OH), 3.83–3.80 (MeO-Ph), 3.55 (MeO-Si), 2.63–2.48 (CH₂), 1.87–1.82 (CH₂), 1.73–1.69 (CH₂), 0.79 (–H₂C–Si–O).

Спектр ^{29}Si ЯМР (79.47 МГц, Хлороформ- d), δ (м.д.): –48.59, –50.78, –54.42, –55.29, –56.96, –58.75, –64.38, –67.83.

ГПХ: ϕ_1 (99%) $M_n = 3.6$ кДа, $M_w = 7.0$ кДа, PDI = 1.9; ϕ_2 (1%) $M_n = 0.2$ кДа, $M_w = 0.3$ кДа, PDI = 1.5.

Масс-спектр MALDI-TOF m/z ($I_{отн}$ (%)), матрица DT+AgTFA: найдено m/z 1064.916 [$M + Ag^+$] (99), вычислено для $C_{42}H_{68}O_{13}S_3Si_3Ag^+$ ($M_2^{OH(OMe)^3}D^{OH} Ag^+$) 1067.217; найдено m/z 1306.717 [$M + Ag^+$] (72), вычислено для $C_{52}H_{80}O_{16}S_4Si_4Ag^+$ ($D_4^{OH}Ag^+$) 1307.245; найдено m/z 1320.696 [$M + Ag^+$] (92), вычислено для $C_{53}H_{82}O_{16}S_4Si_4Ag^+$ ($D_4^{(OH)^3OMe}Ag^+$) 1321.260; найдено m/z 1334.737 [$M + Ag^+$] (92), вычислено для $C_{54}H_{84}O_{16}S_4Si_4Ag^+$ ($D_4^{(OH)^2(OMe)^2}Ag^+$) 1335.276; найдено m/z 1348.806 [$M + Ag^+$] (92), вычислено для $C_{55}H_{86}O_{16}S_4Si_4Ag^+$ ($D_4^{OH(OMe)^3}Ag^+$) 1349.292; найдено m/z 1588.818 [$M + Ag^+$] (88), вычислено для $C_{65}H_{98}O_{19}S_5Si_5Ag^+$ ($T_2D_3^{OH}Ag^+$) 1589.319; найдено m/z 1602.680 [$M + Ag^+$] (100), вычислено для $C_{66}H_{100}O_{19}S_5Si_5Ag^+$ ($T_2D_3^{(OH)^2OMe} Ag^+$) 1603.335; найдено m/z 1616.807 [$M + Ag^+$] (50), вычислено для $C_{67}H_{102}O_{19}S_5Si_5Ag^+$ ($T_2D_3^{OH(OMe)^2}Ag^+$) 1617.351; найдено m/z 1662.819 [$M + Ag^+$] (42), вычислено для $C_{69}H_{108}O_{20}S_5Si_5Ag^+$ ($D_5^{OH(OMe)^4}Ag^+$) 1663.392; найдено m/z 1870.857

$[M + Ag]^+$ (66), вычислено для $C_{78}H_{116}O_{22}S_6Si_6Ag^+$ ($T_4D_2^{OH}Ag^+$) 1871.394; найдено m/z 1884.778 $[M + Ag]^+$ (67), вычислено для $C_{79}H_{118}O_{22}S_6Si_6Ag^+$ ($T_4D_2^{OH(OMe)}Ag^+$) 1885.409; найдено m/z 1888.858 $[M + Ag]^+$ (45), вычислено для $C_{79}H_{118}O_{23}S_6Si_6Ag^+$ ($T_2D_4^{OH}Ag^+$) 1889.404; найдено m/z 1900.819 $[M + Ag]^+$ (52), вычислено для $C_{80}H_{120}O_{22}S_6Si_6Ag^+$ ($T_4D_2^{OMe}Ag^+$) 1899.425; найдено m/z 1902.816 $[M + Ag]^+$ (64), вычислено для $C_{79}H_{120}O_{23}S_6Si_6Ag^+$ ($T_2D_4^{(OH)3OMe}Ag^+$) 1903.420; найдено m/z 1916.879 $[M + Ag]^+$ (47), вычислено для $C_{80}H_{122}O_{23}S_6Si_6Ag^+$ ($T_2D_4^{(OH)2(OMe)2}Ag^+$) 1917.436; найдено m/z 1932.816 $[M + Ag]^+$ (44), вычислено для $C_{81}H_{124}O_{23}S_6Si_6Ag^+$ ($T_2D_4^{OH(OMe)3}Ag^+$) 1931.451; найдено m/z 2186.922 $[M + Ag]^+$ (47), вычислено для $C_{92}H_{138}O_{26}S_7Si_7Ag^+$ ($T_4D_3^{(OH)3OMe}Ag^+$) 2185.495;

Синтез XII. 0.1 моль (36.054 г) EugSSi и 0.9 моль (54.05 г) AcOH вводили в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой. Синтез вели при непрерывном перемешивании при температуре 117 °С в течение 12 часов. После выделения выход продукта составил 69 %.

Спектр 1H ЯМР (600.13 МГц, Хлороформ-*d*), δ (м.д.): 6.82 (СН в Ph), 6.67 (СН в Ph), 5.89 (ОН), 3.80 (MeO-Ph), 3.56 (MeO-Si), 2.63–2.49 (CH₂), 1.84 (CH₂), 1.72 (CH₂), 0.80 (–H₂C–Si–O).

Спектр ^{29}Si ЯМР (79.47 МГц, Хлороформ-*d*), δ (м.д.): –48.63, –50.77, –54.42, –55.25, –58.78, –67.53.

ГПХ: ф1 (99%) $M_n = 3.6$ кДа, $M_w = 7.0$ кДа, $MM = 1.9$; ф2 (1%) $M_n = 0.2$ кДа, $M_w = 0.3$ кДа, $PDI = 1.5$.

Масс-спектр MALDI-TOF m/z ($I_{отн}$ (%)), матрица DT+AgTFA: найдено m/z 1064.968 $[M + Ag]^+$ (100), вычислено для $C_{42}H_{68}O_{13}S_3Si_3Ag^+$ ($M_2^{OH(OMe)3D^{OH}}Ag^+$) 1067.217; найдено m/z 1306.868 $[M + Ag]^+$ (49), вычислено для $C_{52}H_{80}O_{16}S_4Si_4Ag^+$ ($D_4^{OH}Ag^+$) 1307.245; найдено m/z 1320.885 $[M + Ag]^+$ (50), вычислено для $C_{53}H_{82}O_{16}S_4Si_4Ag^+$ ($D_4^{(OH)3OMe}Ag^+$) 1321.260; найдено m/z 1334.949 $[M + Ag]^+$ (96), вычислено для $C_{54}H_{84}O_{16}S_4Si_4Ag^+$ ($D_4^{(OH)2(OMe)2}Ag^+$) 1335.276; найдено m/z 1588.916 $[M + Ag]^+$ (53), вычислено для $C_{65}H_{98}O_{19}S_5Si_5Ag^+$ ($T_2D_3^{OH}Ag^+$) 1589.319; найдено m/z 1602.948 $[M + Ag]^+$ (67), вычислено для $C_{66}H_{100}O_{19}S_5Si_5Ag^+$ ($T_2D_3^{(OH)2OMe}Ag^+$) 1603.335; найдено m/z 1871.058 $[M + Ag]^+$ (49), вычислено для $C_{78}H_{116}O_{22}S_6Si_6Ag^+$

($T_4D_2^{OH}Ag^+$) 1871.394; найдено m/z 1885.077 [$M + Ag$] $^+$ (59), вычислено для $C_{79}H_{118}O_{22}S_6Si_6Ag^+$ ($T_4D_2^{OH(OMe)}Ag^+$) 1885.409; найдено m/z 1903.082 [$M + Ag$] $^+$ (56), вычислено для $C_{79}H_{120}O_{23}S_6Si_6Ag^+$ ($T_2D_4^{(OH)3OMe}Ag^+$) 1903.420; найдено m/z 2172.196 [$M + Ag$] $^+$ (35), вычислено для $C_{91}H_{136}O_{26}S_7Si_7Ag^+$ ($T_4D_3^{OH}Ag^+$) 2171.479; найдено m/z 2188.188 [$M + Ag$] $^+$ (39), вычислено для $C_{91}H_{138}O_{27}S_7Si_7Ag^+$ ($T_2D_5^{OH}Ag^+$) 2189.490; найдено m/z 2487.353 [$M + Ag$] $^+$ (30), вычислено для $C_{104}H_{158}O_{31}S_8Si_8Ag^+$ ($T_2D_6^{OH}Ag^+$) 2489.575; найдено m/z 2547.321 [$M + Ag$] $^+$ (25), вычислено для $C_{108}H_{166}O_{31}S_8Si_8Ag^+$ ($T_2D_6^{(OH)2(OMe)4}Ag^+$) 2545.637; найдено m/z 2862.340 [$M + Ag$] $^+$ (51), вычислено для $C_{122}H_{188}O_{35}S_9Si_9Ag^+$ ($T_2D_7^{(OH)2(OMe)5}Ag^+$) 2859.738;

Синтез XIII. 0.1 моль (36.054 г) EugSSi и 0.9 моль (54.05 г) AcOH вводили в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой. Синтез вели при непрерывном перемешивании при температуре 117 °С в течение 24 часов. После выделения выход продукта составил 70 %.

Спектр 1H ЯМР (600.13 МГц, Хлороформ- d), δ (м.д.): 6.85–6.78 (СН в Ph), 6.69–6.62 (СН в Ph), 5.61 (ОН), 3.87–3.79 (MeO-Ph), 3.53–3.51 (MeO-Si), 2.62–2.46 (СН₂), 1.82 (СН₂), 1.68 (СН₂), 0.76 (–H₂C–Si–O).

Спектр ^{29}Si ЯМР (79.47 МГц, Хлороформ- d), δ (м.д.): –53.04, –54.06, –54.90, –55.55, –57.82, –58.41, –60.00, –60.91, –63.82, –65.17, –66.15, –68.05.

ГПХ: ф1 (97%) $M_n = 4.2$ кДа, $M_w = 8.9$ кДа, PDI = 2.1; ф2 (3%) $M_n = 0.2$ кДа, $M_w = 0.2$ кДа, PDI = 1.0.

Масс-спектр MALDI-TOF m/z ($I_{отн}$ (%)), матрица DHB: найдено m/z 1200.501 [$M + H$] $^+$ (26), $C_{52}H_{80}O_{16}S_4Si_4H^+$ ($D_4^{OH}H^+$ или $TD_2^{OH}M^{OH}H^+$) 1201.347; найдено m/z 1239.939 [$M + K$] $^+$ (15), $C_{52}H_{80}O_{16}S_4Si_4K^+$ ($D_4^{OH}K^+$ или $TD_2^{OH}M^{OH}K^+$) 1239.303; найдено m/z 1765.106 [$M + H$] $^+$ (31), вычислено для $C_{78}H_{116}O_{22}S_6Si_6H^+$ ($T_4D_2^{OH}H^+$) 1765.497; найдено m/z 1789.121 [$M + Li$] $^+$ (40), вычислено для $C_{78}H_{118}O_{23}S_6Si_6Li^+$ ($T_2D_4^{OH}Li^+$ или $T_3D_2^{OH}M^{OH}Li^+$) 1789.515; найдено m/z 1803.097 [$M + K$] $^+$ (48), вычислено для $C_{78}H_{116}O_{22}S_6Si_6K^+$ ($T_4D_2^{OH}K^+$) 1803.452; найдено m/z 1805.124 [$M + Na$] $^+$ (64), вычислено для $C_{78}H_{118}O_{23}S_6Si_6Na^+$ ($T_2D_4^{OH}Na^+$ или $T_3D_2^{OH}M^{OH}Na^+$) 1805.489; найдено m/z 1821.122 [$M + K$] $^+$ (34), вычислено для $C_{78}H_{118}O_{23}S_6Si_6K^+$ ($T_2D_4^{OH}K^+$ или $T_3D_2^{OH}M^{OH}K^+$) 1821.463; найдено m/z 2047.147 [$M + H$] $^+$ (16),

вычислено для $C_{91}H_{134}O_{25}S_7Si_7H^+$ ($T_6D^{OH}H^+$) 2047.571; найдено m/z 2053.166 $[M + Li]^+$ (25), вычислено для $C_{91}H_{134}O_{25}S_7Si_7Li^+$ ($T_6D^{OH}Li^+$) 2053.579; найдено m/z 2069.115 $[M + Na]^+$ (33), вычислено для $C_{91}H_{134}O_{25}S_7Si_7Na^+$ ($T_6D^{OH}Na^+$) 2069.553; найдено m/z 2071.110 $[M + Li]^+$ (39), вычислено для $C_{91}H_{136}O_{26}S_7Si_7Li^+$ ($T_4D_3^{OH}Li^+$ или $T_5D^{OH}M^{OH}Li^+$) 2071.590; найдено m/z 2085.110 $[M + K]^+$ (25), вычислено для $C_{91}H_{134}O_{25}S_7Si_7K^+$ ($T_6D^{OH}K^+$) 2085.527; найдено m/z 2089.111 $[M + Li]^+$ (60), вычислено для $C_{91}H_{138}O_{27}S_7Si_7Li^+$ ($T_4D^{OH}M_2^{OH}Li^+$ или $T_3D_3^{OH}M^{OH}Li^+$ или $T_2D_5^{OH}Li^+$) 2089.600; найдено m/z 2103.119 $[M + K]^+$ (50), вычислено для $C_{91}H_{136}O_{26}S_7Si_7K^+$ ($T_4D_3^{OH}K^+$ или $T_5D^{OH}M^{OH}K^+$) 2103.538; найдено m/z 2105.098 $[M + Na]^+$ (41), вычислено для $C_{91}H_{138}O_{27}S_7Si_7Na^+$ ($T_4D^{OH}M_2^{OH}Na^+$ или $T_3D_3^{OH}M^{OH}Na^+$ или $T_2D_5^{OH}Na^+$) 2105.574; найдено m/z 2119.104 $[M + H]^+$ (27), вычислено для $C_{91}H_{142}O_{29}S_7Si_7H^+$ ($TD_3^{OH}M_3^{OH}H^+$ или $T_2D^{OH}M_4^{OH}H^+$ или $D_5M_2^{OH}H^+$) 2119.613; найдено m/z 2369.100 $[M + Na]^+$ (18), вычислено для $C_{104}H_{154}O_{29}S_8Si_8Na^+$ ($T_6D_2^{OH}Na^+$ или $T_7M^{OH}Na^+$) 2369.638; найдено m/z 2371.126 $[M + Li]^+$ (31), вычислено для $C_{104}H_{156}O_{30}S_8Si_8Li^+$ ($T_4D_4^{OH}Li^+$) 2371.675; найдено m/z 2387.101 $[M + Na]^+$ (27), вычислено для $C_{104}H_{156}O_{30}S_8Si_8Na^+$ ($T_4D_4^{OH}Na^+$) 2387.649; найдено m/z 2403.082 $[M + K]^+$ (18), вычислено для $C_{104}H_{156}O_{30}S_8Si_8K^+$ ($T_4D_4^{OH}K^+$) 2403.623;

Синтез XIV. 0.1 моль (36.054 г) EugSSi и 0.9 моль (54.05 г) AcOH вводили в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой. Синтез вели при непрерывном перемешивании при температуре 95 °C в течение 48 часов. После выделения выход продукта составил 83 %.

Спектр 1H ЯМР (600.13 МГц, Хлороформ-*d*), δ (м.д.): 6.84–6.81 (CH в Ph), 6.66–6.63 (CH в Ph), 5.75 (OH), 3.80–3.75 (MeO-Ph), 2.64–2.53 (CH₂), 1.88–1.85 (CH₂), 1.74 (CH₂), 0.81 (–H₂C–Si–O).

Спектр ^{29}Si ЯМР (79.47 МГц, Хлороформ-*d*), δ (м.д.): –55.79, –58.30, –63.95, –64.62, –65.34, –66.38, –67.45, –67.74, –68.15.

ГПХ: ф1 (13%) – $M_n = 18$ кДа, $M_w = 19.8$ кДа, PDI = 1.1; ф2 (85%) – $M_n = 3.8$ кДа, $M_w = 10.4$ кДа, PDI = 2.7; ф3 (2%) – $M_n = 0.11$ кДа, $M_w = 0.14$ кДа, PDI = 1.3.

Масс-спектр MALDI-TOF m/z ($I_{отн}$ (%)), матрица DHB: найдено m/z 907.304 $[M + Li]^+$ (16), $C_{39}H_{60}O_{12}S_3Si_3Li^+$ ($D_3^{OH}Li^+$) 907.270; найдено m/z 1200.214 $[M + H]^+$ (53), $C_{52}H_{80}O_{16}S_4Si_4H^+$ ($D_4^{OH}H^+$ или $TD_2^{OH}M^{OH}H^+$) 1201.347; найдено m/z 1765.800

$[M + H]^+$ (28), вычислено для $C_{78}H_{116}O_{22}S_6Si_6H^+$ ($T_4D_2^{OH}H^+$) 1765.497; найдено m/z 1769.809 $[M + Na]^+$ (27), вычислено для $C_{78}H_{114}O_{21}S_6Si_6Na^+$ (T_6Na^+) 1769.468; найдено m/z 1788.828 $[M + Na]^+$ (39), вычислено для $C_{78}H_{116}O_{22}S_6Si_6Na^+$ ($T_4D_2^{OH}Na^+$) 1787.478; найдено m/z 1790.771 $[M + Li]^+$ (33), вычислено для $C_{78}H_{118}O_{23}S_6Si_6Li^+$ ($T_2D_4^{OH}Li^+$ или $T_3D_2^{OH}M^{OH}Li^+$) 1789.494; найдено m/z 1805.784 $[M + Na]^+$ (18), вычислено для $C_{78}H_{118}O_{23}S_6Si_6Na^+$ ($T_2D_4^{OH}Na^+$ или $T_3D_2^{OH}M^{OH}Na^+$) 1805.489; найдено m/z 2047.773 $[M + H]^+$ (28), вычислено для $C_{91}H_{134}O_{25}S_7Si_7H^+$ ($T_6D^{OH}H^+$) 2047.571; найдено m/z 2053.830 $[M + Li]^+$ (47), вычислено для $C_{91}H_{134}O_{25}S_7Si_7Li^+$ ($T_6D^{OH}Li^+$) 2053.579; найдено m/z 2069.797 $[M + Na]^+$ (80), вычислено для $C_{91}H_{134}O_{25}S_7Si_7Na^+$ ($T_6D^{OH}Na^+$) 2069.553; найдено m/z 2071.110 $[M + Li]^+$ (100), вычислено для $C_{91}H_{136}O_{26}S_7Si_7Li^+$ ($T_4D_3^{OH}Li^+$ или $T_5D^{OH}M^{OH}Li^+$) 2071.590; найдено m/z 2085.747 $[M + K]^+$ (67), вычислено для $C_{91}H_{134}O_{25}S_7Si_7K^+$ ($T_6D^{OH}K^+$) 2085.527; найдено m/z 2087.767 $[M + Na]^+$ (56), вычислено для $C_{91}H_{136}O_{26}S_7Si_7Na^+$ ($T_4D_3^{OH}Na^+$ или $T_5D^{OH}M^{OH}Na^+$) 2087.564; найдено m/z 2089.800 $[M + Li]^+$ (71), вычислено для $C_{91}H_{138}O_{27}S_7Si_7Li^+$ ($T_4D^{OH}M_2^{OH}Li^+$ или $T_3D_3^{OH}M^{OH}Li^+$ или $T_2D_5^{OH}Li^+$) 2089.600; найдено m/z 2103.780 $[M + K]^+$ (79), вычислено для $C_{91}H_{136}O_{26}S_7Si_7K^+$ ($T_4D_3^{OH}K^+$ или $T_5D^{OH}M^{OH}K^+$) 2103.538; найдено m/z 2335.760 $[M + Li]^+$ (24), вычислено для $C_{104}H_{152}O_{28}S_8Si_8Li^+$ (T_8Li^+) 2335.654; найдено m/z 2347.758 $[M + H]^+$ (58), вычислено для $C_{104}H_{154}O_{29}S_8Si_8H^+$ ($T_6D_2^{OH}H^+$ или $T_7M^{OH}H^+$) 2347.656; найдено m/z 2353.784 $[M + Li]^+$ (32), вычислено для $C_{104}H_{154}O_{29}S_8Si_8Li^+$ ($T_6D_2^{OH}Li^+$ или $T_7M^{OH}Li^+$) 2353.664; найдено m/z 2367.760 $[M + K]^+$ (30), вычислено для $C_{104}H_{152}O_{28}S_8Si_8K^+$ (T_8K^+) 2367.602; найдено m/z 2369.780 $[M + Na]^+$ (88), вычислено для $C_{104}H_{154}O_{29}S_8Si_8Na^+$ ($T_6D_2^{OH}Na^+$ или $T_7M^{OH}Na^+$) 2369.638; найдено m/z 2371.071 $[M + Li]^+$ (87), вычислено для $C_{104}H_{156}O_{30}S_8Si_8Li^+$ ($T_4D_4^{OH}Li^+$) 2371.675; найдено m/z 2385.754 $[M + K]^+$ (44), вычислено для $C_{104}H_{156}O_{30}S_8Si_8K^+$ ($T_4D_4^{OH}K^+$) 2385.612; найдено m/z 2387.727 $[M + Na]^+$ (75), вычислено для $C_{104}H_{156}O_{30}S_8Si_8Na^+$ ($T_4D_4^{OH}Na^+$) 2387.649; найдено m/z 2403.798 $[M + K]^+$ (45), вычислено для $C_{104}H_{156}O_{30}S_8Si_8K^+$ ($T_4D_4^{OH}K^+$) 2403.623; найдено m/z 2653.743 $[M + Li]^+$ (34), вычислено для $C_{117}H_{174}O_{33}S_9Si_9Li^+$ ($T_6D_3^{OH}Li^+$) 2653.750; найдено m/z 2670.806 $[M + Na]^+$ (43), вычислено для $C_{117}H_{174}O_{33}S_9Si_9Li^+$ ($T_6D_3^{OH}Li^+$) 2669.723; найдено m/z 2685.777 $[M + K]^+$ (38), вычислено для $C_{117}H_{174}O_{33}S_9Si_9K^+$ ($T_6D_3^{OH}K^+$) 2685.697; найдено m/z 2954.802 $[M +$

$\text{Li}]^+$ (21), вычислено для $\text{C}_{130}\text{H}_{194}\text{O}_{37}\text{S}_{10}\text{Si}_{10}\text{Na}^+$ ($\text{T}_6\text{D}_4^{\text{OH}}\text{Li}^+$ или $\text{T}_7\text{D}_2^{\text{OH}}\text{M}^{\text{OH}}\text{Na}^+$ или $\text{T}_8\text{M}_2^{\text{OH}}\text{Na}^+$) 2953.835; найдено m/z 2970.697 [$\text{M} + \text{Na}]^+$ (20), вычислено для $\text{C}_{130}\text{H}_{194}\text{O}_{37}\text{S}_{10}\text{Si}_{10}\text{Na}^+$ ($\text{T}_6\text{D}_4^{\text{OH}}\text{Na}^+$ или $\text{T}_7\text{D}_2^{\text{OH}}\text{M}^{\text{OH}}\text{Na}^+$ или $\text{T}_8\text{M}_2^{\text{OH}}\text{Na}^+$) 2969.809.

3.4 Методика получения композиций

Композиции на основе олигосилсесквиоксана ЭОСС и эпоксидианового олигомера ЭД-20 получали простым смешением при температуре 25 °С и относительной влажности 53 %. Концентрационный диапазон соолигомеров ЭОСС ÷ ЭД-20 ограничивался в пределах от 100 ÷ 0 до 30 ÷ 70 мас.% соответственно, с шагом 10 мас.% вплоть до концентрации 50 ÷ 50 мас.%. Полученные композиции соолигомеров дегазировали от пузырьков воздуха в вакуумном сушильном шкафу в изотермических условиях при температуре 25 °С и разряжении 725 мм рт.ст. в течение 30 минут. Композиции представляли собой желтые прозрачные вязкие малоподвижные жидкости. После дегазации незамедлительно подвергали образцы исследованиям.

3.5 Методика получения покрытий

Приготавливали смесевой растворитель Р648, представляющий собой смесь 50 мас.% бутилацетата, 10 мас.% этилацетата, 20 мас.% н-бутанола и 20 мас.% толуола. Композиции ЭОСС ÷ ЭД-20 растворяли в смесевом растворителе Р648 до концентрации 40 мас.% при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Перед нанесением подготавливали подложки: стеклянные и жестяные пластины обезжиривали ацетоном, а стальные пластины 08пс подвергали пескоструйной обработке до степени $S_a^{1/2}$ (абразив – купершлак, фракция 0.1-0.6 мм) с последующим обеспыливанием и обезжириванием ацетоном. Покрытия получали с использованием стержневого аппликатора АП-101 (ООО «К.И.Д.», Россия) с номинальным зазором стержня 30 мкм по методике описанной в ГОСТ 8832-76 (п. 4.5) при температуре 25 °С и относительной влажности 53 %. Формирование покрытий осуществляли в конвекционном шкафу ЭКРОС ES-4610 (Россия) при температуре 190 °С в течении 30 минут. Толщина сформированных покрытий была

сопоставимой, и составила 10–14 мкм. Перед испытаниями полученные покрытия выдерживали при температуре 25 °С в течении не менее 24 часов для изотермической релаксации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам диссертационной работы можно сделать следующие выводы:

1. Реакцией гидротиолирования эвгенола 3-меркаптопропилтриметоксисиланом впервые синтезирован и охарактеризован мономер S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилтриметоксисилан. Установлены оптимальные условия его синтеза, заключающиеся в проведении реакции под действием УФ-излучения с использованием фотоинициаторов. Было показано, что количественная конверсия эвгенола достигается после 24 часов протекания УФ-инициированной реакции гидротиолирования.

2. На основе полученного мономера впервые синтезированы и охарактеризованы олиго-S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилсилсесквиоксаны. Показано, что такие условия как метод поликонденсации, pH среды, концентрация мономера, температура и продолжительность реакции синтеза оказывают существенное влияние на состав и архитектуру образующихся олигомеров, что согласуется с общими представлениями о влиянии указанных условий на особенности синтеза широкой номенклатуры олигосилсесквиоксанов. Установлено, что при гидролитической поликонденсации с кислотностью среды $\text{pH} > 7$ в основном формируются структуры лестничного и каркасного типов; с $\text{pH} < 7$ формируются преимущественно каркасные структуры; в отсутствие катализатора $\text{pH} \sim 7$ образуются обогащенные силанольными группами структуры гомологичного ряда $T_m D_p$ ($m = 2 \div 4$, $p = 3 \div 6$). Выявлено, что при проведении ацидогидролитической поликонденсации в большей степени на строение и степень конденсации оказывает влияние температура протекания реакции, снижение которой со 117°C до 95°C приводит к формированию более высокомолекулярных соединений. Выдвинуто предположение о значительном влиянии водородных связей на пространственную стабилизацию объемных эвгенолсодержащих заместителей при атоме кремния, способствующих протеканию реакции конденсации.

3. Впервые получены и охарактеризованы композиции и покрытия на основе синтезированного олигомера и эпоксидной смолы ЭД-20. Установлена

молекулярная совместимость олигомеров как при смешении, так и в сформированных покрытиях во всем концентрационном диапазоне. Выявлено, что основной вклад в свободную энергию поверхности покрытий $29.2 \div 29.6$ мДж/см² вносит дисперсионная составляющая, а покрытия характеризуются пограничной гидрофобностью (контактный угол $82 \div 96^\circ$). Показана возможность отверждения полученных эпоксикремнийорганических покрытий как высокотемпературным способом в диапазоне температур от 150 до 205 °С, так и без нагревания, предположительно, с формированием физической сетки.

4. Варьирование концентрации олигомеров в эпоксикремнийорганических композициях позволяет управлять эксплуатационными и антикоррозийными свойствами покрытий. Выявлена способность полученных покрытий олигосилсесквиоксанов к ингибированию коррозионных процессов смешанного типа с анодным доминированием. Показано, что использование покрытий на основе композиций с ЭД-20 с концентрацией олигосилсесквиоксана 60 мас.% позволяет эффективно снизить глубинный показатель коррозии более чем в 280 раз по сравнению с незащищенной сталью.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$|\eta^*|$ – комплексная вязкость [Па·с];

3-МПТМС – 3-меркаптопропилтриметоксисилан;

AgTFA – трифторацетат серебра ($F_3C-C(O)OAg$);

АИБН – азобисизобутиронитрил;

D (T^2) – структурная единица олигоорганосилсесквиоксана общей формулой $[RSiO(OR^1)]_p$ (R – органический заместитель, $R^1 = H$ или Alk);

DHB – 2,5-дигидроксибензойная кислота;

DT – дитранол (антрацен);

E_{corr} – коррозионный потенциал [В];

EugSSi – S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилтриметоксисилан;

G' – модуль накопления [Па];

G'' – модуль потерь [Па];

HMPP – 2-гидрокси-2-метилпропиофенон;

i_{corr} – плотность тока коррозии [А/см²];

IE – эффективность ингибирования коррозионных процессов относительно стали марки 08пс [%];

I_{отн.} (I) – относительная интенсивность [%];

m/z – отношение массы к заряду [Да];

MALDI-TOF – времяпролетная матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация;

m-CPBA – м-хлорнадбензойная кислота;

M_n – среднечисловая молекулярная масса;

M_w – средневесовая молекулярная масса;

PDI – индекс полидисперсности;

R² – коэффициент детерминации;

T_{d(H...Y)} – температура диссоциации водородных связей [°С];

T_g – температура стеклования [°С];

TG_{5%} – термостойкость, определенная как потеря 5% массы образцом;

γ – скорость сдвига [с^{-1}];

γ_s – свободная энергия [$\text{мДж}/\text{см}^2$];

γ_s^D – дисперсионная составляющая свободной энергии [$\text{мДж}/\text{см}^2$];

γ_s^P – полярная составляющая свободной энергии [$\text{мДж}/\text{см}^2$];

η – вязкость [$\text{Па}\cdot\text{с}$];

τ – напряжение сдвига [Па];

Ω – поляризационное сопротивление [Ом];

АГПК – ацидогидролитическая поликонденсация;

ГМФК – гомофункциональная конденсация;

ГПК – гидролитическая поликонденсация;

ГПКор – глубинный показатель скорости коррозии [$\text{мм}/\text{год}$];

ГПХ – гелпроникающая хроматография;

ГТФК – гетерофункциональная конденсация;

ГХ-МС – газовая хромато-масс спектрометрия;

ДГЭБА – диглицидиловый эфир бисфенола А;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ДХМ – дихлорметан;

КОС – кремнийорганические соединения;

КУС – контактный (краевой) угол смачивания;

M (T^1) – структурная единица олигоорганосилсесквиоксана общей формулой $[\text{RSiO}_{0.5}(\text{OR}^1)_2]_q$ (R – органический заместитель, $R^1 = \text{H}$ или Alk);

ММ – молекулярная масса;

ОССК – олигоорганосилсесквиоксан;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

ПДМС – полидиметилсилоксан;

ПКМ – полимерный композиционный материал;

ПМС – полиметилсилоксан;

T (T^3) – структурная единица олигоорганосилсесквиоксана общей формулой $[\text{RSiO}_{1.5}]_m$ (R – органический заместитель);

ТГ (TG) – термогравиметрия;

ТГА – термогравиметрический анализ;

ТГФ – тетрагидрофуран;

$T_{\text{кип.}}$ – температура кипения [$^{\circ}\text{C}$];

$T_{\text{пл.}}$ – температура плавления [$^{\circ}\text{C}$];

T_c – температура сшивки [$^{\circ}\text{C}$];

УФ – ультрафиолет;

ЭОСС – олиго-S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилсил-

Сескви-оксан;

ЯМР – ядерный магнитный резонанс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IARC Working Group on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans., International Agency for Research on Cancer. Allyl compounds, aldehydes, epoxides, and peroxides. World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, 1985. 369 p.
2. Kamatou G.P., Vermaak I., Viljoen A.M. Eugenol - From the remote Maluku Islands to the international market place: A review of a remarkable and versatile molecule // *Molecules*. 2012. Vol. 17, № 6. P. 6953–6981.
3. Morales-Cerrada R., Molina-Gutierrez S., Lacroix-Desmazes P. Eugenol, a promising building block for biobased polymers with cutting-edge properties // *Biomacromolecules*. 2021. Vol. 22, № 9.
4. Kouznetsov V. V., Vargas Méndez L.Y. Synthesis of eugenol-based monomers for sustainable epoxy thermoplastic polymers // *Journal of Applied Polymer Science*. John Wiley and Sons Inc, 2022. Vol. 139, № 22.
5. Kowalewska A., Majewska-Smolarek K. Eugenol-Based Polymeric Materials—Antibacterial Activity and Applications // *Antibiotics*. MDPI AG, 2023. Vol. 12, № 11. P. 1570.
6. Rojo L. et al. Intrinsically antibacterial materials based on polymeric derivatives of eugenol for biomedical applications // *Biomacromolecules*. 2008. Vol. 9, № 9. P. 2530–2535.
7. Rojo L. et al. From natural products to polymeric derivatives of “Eugenol”: A new approach for preparation of dental composites and orthopedic bone cements // *Biomacromolecules*. 2006. Vol. 7, № 10. P. 2751–2761.
8. Chen G. et al. Eugenol-modified polysiloxanes as effective anticorrosion additives for epoxy resin coatings // *RSC Adv*. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 7, № 88. P. 55967–55976.
9. Priyantha N., Jayasingha J.M.S., Wijesooriya W.M.G.S. Inhibitive Action of Selected Model Compounds of Eugenol on Mild Steel Corrosion in Salty Medium //

Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. Pleiades journals, 2021. Vol. 57, № 2. P. 412–421.

10. Furtado L.B. et al. Green Eugenol Oligomers as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in 1M HCl // Materials Research. Universidade Federal de Sao Carlos, 2022. Vol. 25.

11. Yoshimura T. et al. Bio-based polymer networks by thiol-ene photopolymerizations of allyl-etherified eugenol derivatives // Eur Polym J. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 67. P. 397–408.

12. Decostanzi M. et al. Eugenol-based thermally stable thermosets by Alder-ene reaction: From synthesis to thermal degradation // Eur Polym J. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 117. P. 337–346.

13. Jianglei Q., Ruixue C. Eugenol epoxy resin and preparing method and application therefor: pat. CN105924623A . China, 2016.

14. Hu L.F. et al. Alternating and regioregular copolymers with high refractive index from COS and biomass-derived epoxides // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 7, № 78. P. 49490–49497.

15. Li C. et al. Biobased Epoxy Resin with Low Electrical Permissivity and Flame Retardancy: From Environmental Friendly High-Throughput Synthesis to Properties // ACS Sustain Chem Eng. American Chemical Society, 2018. Vol. 6, № 7. P. 8856–8867.

16. Behrouz S. et al. Design, synthesis, and in silico studies of novel eugenoloxy propanol azole derivatives having potent antinociceptive activity and evaluation of their β -adrenoceptor blocking property // Mol Divers. Springer International Publishing, 2019. Vol. 23, № 1. P. 147–164.

17. Maiorana A. et al. Structure–property relationships of a bio-based reactive diluent in a bio-based epoxy resin // J Appl Polym Sci. John Wiley and Sons Inc., 2016. Vol. 133, № 45.

18. Zago E. et al. Synthesis of bio-based epoxy monomers from natural allyl- and vinyl phenols and the estimation of their affinity to the estrogen receptor α by

molecular docking // *New Journal of Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 40, № 9. P. 7701–7710.

19. Neda M., Okinaga K., Shibata M. High-performance bio-based thermosetting resins based on bismaleimide and allyl-etherified eugenol derivatives // *Mater Chem Phys*. Elsevier Ltd, 2014. Vol. 148, № 1–2. P. 319–327.

20. Shibata M. et al. Bio-based thermosetting resins composed of aliphatic polyol-derived polymaleimides and allyleugenol // *React Funct Polym*. Elsevier, 2015. Vol. 97. P. 69–76.

21. Guzmán D. et al. Novel thermal curing of cycloaliphatic resins by thiol–epoxy click process with several multifunctional thiols // *Polym Int*. John Wiley and Sons Ltd, 2017. Vol. 66, № 12. P. 1697–1707.

22. Guzmán D. et al. Preparation of new biobased coatings from a triglycidyl eugenol derivative through thiol-epoxy click reaction // *Prog Org Coat*. Elsevier B.V., 2018. Vol. 114. P. 259–267.

23. Jiang T.S. et al. DDQ-mediated oxidation of allylarenes: Expedient access to cinnamaldehyde-containing phenylpropanoids // *Synthesis* (Germany). Georg Thieme Verlag, 2018. Vol. 50, № 23. P. 4611–4616.

24. Li G. et al. Divergent synthesis of oxacyclophenylpropanoids from biomass-derived eugenol // *Tetrahedron Lett*. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 60, № 22. P. 1501–1504.

25. Charan Raja M.R. et al. Eugenol derived immunomodulatory molecules against visceral leishmaniasis // *Eur J Med Chem*. Elsevier Masson SAS, 2017. Vol. 139. P. 503–518.

26. Debnath Joy et al. Compositions of Eugenol Derivatives for Treatment of Visceral Leishmaniasis: pat. WO2019030643A1. WO: SASTRA UNIV, 2019.

27. Llevot A. et al. Highly efficient Tsuji-Trost allylation in water catalyzed by Pd-nanoparticles // *Chemical Communications*. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 53, № 37. P. 5175–5178.

28. Rios de Anda A. et al. Multiscale Structural Characterization of Biobased Diallyl-Eugenol Polymer Networks // *Macromolecules*. 2020. Vol. 53, № 6. P. 2187–2197.

29. Cheng C. et al. Self-healing polymers based on eugenol via combination of thiol-ene and thiol oxidation reactions // *Journal of Polymer Research*. Springer Netherlands, 2016. Vol. 23, № 6.
30. Malherbe F. et al. Alkoxylation reaction catalysed by layered double hydroxides // *Applied Clay Science*. 1998. Vol. 13. 451–466 p.
31. Shrestha M.L., Ionescu M. Aliphatic–Aromatic Polyols by Thiol–Ene Reactions // *J Polym Environ*. Springer New York LLC, 2018. Vol. 26, № 6. P. 2257–2267.
32. Lee S., Kim C.H. Eugenol derivatives and its use: pat. 20120124084A. KR: Kal Cell Korea, 2012. P. 1–17.
33. Al-Odayni A.B. et al. New monomer based on eugenol methacrylate, synthesis, polymerization and copolymerization with methyl methacrylate-characterization and thermal properties // *Polymers (Basel)*. MDPI AG, 2020. Vol. 12, № 1.
34. Lipscomb C.E., Lewandowski K.M. Allyl Acrylate Crosslinkers for PSAS: pat. 2016040773A1. WO, 2016. P. 1–48.
35. Molina-Gutiérrez S. et al. Eugenol: A Promising Building Block for Synthesis of Radically Polymerizable Monomers // *Macromol Chem Phys*. Wiley-VCH Verlag, 2019. Vol. 220, № 14.
36. Molina-Gutiérrez S. et al. Radical Aqueous Emulsion Copolymerization of Eugenol-Derived Monomers for Adhesive Applications // *Biomacromolecules*. American Chemical Society, 2020. Vol. 21, № 11. P. 4514–4521.
37. Active Energy-Ray Curable Ink Composition And Printed Material: pat. 7075533B1. JP, 2022.
38. Zeng X. et al. Eugenol-derived Organic Liquids as an In-Situ CO₂ Capturing and Conversion System for Eugenol-based Polycarbonate Synthesis // *Chem Asian J*. John Wiley and Sons Ltd, 2022. Vol. 17, № 19.
39. Roig A. et al. Dual-cured thermosets based on eugenol derivatives and thiol chemistry // *Eur Polym J*. Elsevier Ltd, 2023. Vol. 200.

40. Bao J. et al. Biomass polymeric microspheres containing aldehyde groups: Immobilizing and controlled-releasing amino acids as green metal corrosion inhibitor // *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 2018. Vol. 341. P. 146–156.
41. Deng J. et al. Renewable eugenol-based polymeric oil-absorbent microspheres: Preparation and oil absorption ability // *ACS Sustain Chem Eng*. American Chemical Society, 2015. Vol. 3, № 4. P. 599–605.
42. Wan Y. et al. Living/Controlled Polymerization of Renewable Lignin-Based Monomers by Lewis Pairs // *Macromolecules*. American Chemical Society, 2023.
43. Sha J. et al. Eco-friendly self-polishing antifouling coating via eugenol ester hydrolysis // *Prog Org Coat*. Elsevier B.V., 2022. Vol. 172.
44. Zhang L. et al. A sustainable waterborne vanillin-eugenol-acrylate miniemulsion with suitable antibacterial properties as a substitute for the styrene-acrylate emulsion // *Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 23, № 19. P. 7576–7588.
45. Yao J. et al. Lignin nanoparticle-enhanced biobased resins for digital light processing 3D printing: Towards high resolution and tunable mechanical properties // *Eur Polym J*. Elsevier Ltd, 2023. Vol. 194.
46. Liu K., Madbouly S.A., Kessler M.R. Biorenewable thermosetting copolymer based on soybean oil and eugenol // *Eur Polym J*. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 69. P. 16–28.
47. Zhang Y. et al. Bio-based reactive diluents as sustainable replacements for styrene in MAESO resin // *RSC Adv*. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 8, № 25. P. 13780–13788.
48. Zhang Y. et al. High-performance thermosets with tailored properties derived from methacrylated eugenol and epoxy-based vinyl ester // *Polym Int*. John Wiley and Sons Ltd, 2018. Vol. 67, № 5. P. 544–549.
49. Reddy K.S.K. et al. Degradation of Thermal-Mechanically Stable Epoxy Thermosets, Recycling of Carbon Fiber, and Reapplication of the Degraded Products // *ACS Sustain Chem Eng*. American Chemical Society, 2021. Vol. 9, № 15. P. 5304–5314.

50. Jaswal S., Gaur B. Structure-property correlation study of bio-based multifunctional vinyl ester resin in presence of methacrylated lignin model compounds // *Polymer Science - Series B. Maik Nauka-Interperiodica Publishing*, 2015. Vol. 57, № 5. P. 417–433.
51. Morrison D.J., Piers W.E. Weaker lewis acid, better catalytic activity: Dual mechanisms in perfluoroarylborane-catalyzed allylstannation reactions // *Org Lett*. 2003. Vol. 5, № 16. P. 2857–2860.
52. Laengert S.E. et al. Sequential Functionalization of a Natural Crosslinker Leads to Designer Silicone Networks // *Chem Asian J. John Wiley and Sons Ltd*, 2017. Vol. 12, № 11. P. 1208–1212.
53. Chen X. et al. A Low-Dielectric Polymer Derived from a Biorenewable Phenol (Eugenol) // *ACS Sustain Chem Eng. American Chemical Society*, 2018. Vol. 6, № 10. P. 13518–13523.
54. Zuo L. et al. An efficient method for demethylation of aryl methyl ethers // *Tetrahedron Lett*. 2008. Vol. 49, № 25. P. 4054–4056.
55. Sang D. et al. Anchimerically Assisted Cleavage of Aryl Methyl Ethers by Aluminum Chloride-Sodium Iodide in Acetonitrile // *ChemistrySelect. Wiley-Blackwell*, 2018. Vol. 3, № 35. P. 10103–10107.
56. Larsen C.R., Grotjahn D.B. Stereoselective alkene isomerization over one position // *J Am Chem Soc. American Chemical Society*, 2012. Vol. 134, № 25. P. 10357–10360.
57. Larsen C.R. et al. A Facile, Convenient, and Green Route to (E)-Propenylbenzene Flavors and Fragrances by Alkene Isomerization // *Synlett. Georg Thieme Verlag*, 2015. Vol. 26, № 17. P. 2462–2466.
58. Yongzhou S., Flavours & Fragrances Corp. Preparation method of isoeugenol: pat. 111170834A. CN: 2020.
59. Tian D. et al. Method for preparing vanillin by extracting eugenol from syringa. CN: 2017.

60. Kuntz E. Organic ethylene compound isomerization using nickel(0) complexes: pat. 9726233A1 . WO: RHODANIENNE DE TRANSACTIONS IM; KUNTZ EMILE, 2017.

61. Elgendy E.M., Khayyat S.A. Oxidation reactions of some natural volatile aromatic compounds: Anethole and eugenol // Russian Journal of Organic Chemistry. 2008. Vol. 44, № 6. P. 823–829.

62. Genc Bilgili H. et al. Novel propanolamine derivatives attached to 2-metoxifenol moiety: Synthesis, characterization, biological properties, and molecular docking studies // Bioorg Chem. Academic Press Inc., 2020. Vol. 101.

63. Mani S., Gulzar A.B., Darensbourg D.J. Explorations into the sustainable synthesis of cyclic and polymeric carbonates and thiocarbonates from eugenol-derived monomers and their reactions with CO₂, COS, or CS₂ // Green Chemistry. 2022. Vol. 24, № 6. P. 2535–2541.

64. Liang J.Y. et al. Self-healing and mechanical properties of thermoplastic polyurethane/eugenol-based phenoxy resin blends via exchange reactions // Polymers (Basel). MDPI AG, 2020. Vol. 12, № 5.

65. Cheng C. et al. Eugenol-based non-isocyanate polyurethane and polythiourethane // Iranian Polymer Journal (English Edition). Springer London, 2017. Vol. 26, № 11. P. 821–831.

66. Pepper J.M., Sundaram G.S., Dyson G. Lignin and Related Compounds. 111. An Improved Synthesis of 3-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-propanol and 3-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-1-propanol // Canadian Journal of Chemistry. 1971. Vol. 49. 3394 p.

67. García-Muñoz S. et al. Benzo[f][1,2]oxasilepines in the synthesis of dihydro[b]benzofuran neolignans // Synlett. 2005. № 19. P. 3011–3013.

68. Zhang H., Huang J., Meng F. Cobalt-catalyzed diastereo- and enantioselective allyl addition to aldehydes and α -ketoesters through allylic C–H functionalization // Cell Rep Phys Sci. Cell Press, 2021. Vol. 2, № 5.

69. Hemelaere R., Carreaux F., Carboni B. A Diastereoselective Route to trans-2-Aryl-2,3-dihydrobenzofurans through Sequential Cross-

Metathesis/Isomerization/Allylboration Reactions: Synthesis of Bioactive Neolignans // *European J Org Chem*. John Wiley and Sons Inc, 2015. Vol. 2015, № 11. P. 2470–2481.

70. Dalko M., Hitce J. Novel 1-Phenylmono- or -Polyhydroxypropane Compounds, Compositions And Cosmetic Uses Thereof: pat. 2016092074A1. WO: Oreal, 2016.

71. Lee U.J. et al. Rationally Designed Eugenol-Based Chain Extender for Self-Healing Polyurethane Elastomers // *ACS Omega*. American Chemical Society, 2021. Vol. 6, № 43. P. 28848–28858.

72. Jia X. et al. Synthesis of Four Eugenol Metabolites // *Lett Org Chem*. 2021. Vol. 18, № 5. P. 415–418.

73. Dalko M., Hitce J. Nouveaux Composes 1-Phenyl Mono ou Polyhydroxypropane, Compositions Et Utilisation En Cosmetique: pat. 3029910A1. FR: Oreal, 2016.

74. Yadav Y. et al. Synthesis and evaluation of antiproliferative activity of a novel series of hydroxychavicol analogs // *Eur J Med Chem*. 2014. Vol. 75. P. 1–10.

75. Eey S.T.C., Lear M.J. A bismuth(III)-catalyzed friedel-crafts cyclization and stereocontrolled organocatalytic approach to (-)-platensimycin // *Org Lett*. 2010. Vol. 12, № 23. P. 5510–5513.

76. de Almeida L.D. et al. Recent Advances in Catalytic Hydrosilylations: Developments beyond Traditional PlatinumCatalysts // *Angewandte Chemie - International Edition*. Wiley-VCH Verlag, 2021. Vol. 60, № 2. P. 550–565.

77. Sinha A.K., Equbal D. Thiol–Ene Reaction: Synthetic Aspects and Mechanistic Studies of an Anti-Markovnikov-Selective Hydrothiolation of Olefins // *Asian Journal of Organic Chemistry*. Wiley-VCH Verlag, 2019. Vol. 8, № 1. P. 32–47.

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

79. Degirmenci I. Role of Initiator Structure on Thiol-Ene Polymerization: A Comprehensive TheoreticalStudy // *JOTCSA*. 2022. Vol. 9, № 1. P. 149–162.

80. Caillol S., Boutevin B., Auvergne R. Eugenol, a developing asset in biobased epoxy resins // *Polymer (Guildf)*. 2021. Vol. 223. P. 123663.

81. Hu K. et al. Polyesters derived from bio-based eugenol and 10-undecenoic acid: synthesis, characterization, and structure–property relationships // RSC Adv. 2015. Vol. 5, № 105. P. 85996–86005.
82. Hu Y. et al. Synthesis of Eugenol-Based Polyols via Thiol–Ene Click Reaction and High-Performance Thermosetting Polyurethane Therefrom // ACS Sustain Chem Eng. 2020. Vol. 8, № 10. P. 4158–4166.
83. Lenardão E.J. et al. Glycerol as a promoting and recyclable medium for catalyst-free synthesis of linear thioethers: new antioxidants from eugenol // Green Chem Lett Rev. 2013. Vol. 6, № 4. P. 269–276.
84. Montagut A.M. et al. Antibiotic protected silver nanoparticles for microbicidal cotton // Tetrahedron. 2019. Vol. 75, № 1. P. 102–108.
85. Cardullo N. et al. Synthesis of bisphenol neolignans inspired by honokiol as antiproliferative agents // Molecules. MDPI AG, 2020. Vol. 25, № 3.
86. Petitjean L. et al. Quantum Chemistry Analysis of Reaction Thermodynamics for Hydrogenation and Hydrogenolysis of Aromatic Biomass Model Compounds // ACS Sustain Chem Eng. American Chemical Society, 2017. Vol. 5, № 11. P. 10371–10378.
87. Anjali K. et al. Rhodium porphyrin molecule-based catalysts for the hydrogenation of biomass derived levulinic acid to biofuel additive γ -valerolactone // New Journal of Chemistry. Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 44, № 26. P. 11064–11075.
88. Liu X. et al. Selective Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Phenols to Cyclohexanols over Co-Based Catalysts // ACS Sustain Chem Eng. American Chemical Society, 2017. Vol. 5, № 10. P. 8594–8601.
89. Yu Z. et al. Silica of varied pore sizes as supports of copper catalysts for hydrogenation of furfural and phenolics: Impacts of steric hindrance // Int J Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 45, № 4. P. 2720–2728.
90. Kundra M. et al. Continuous Flow Hydrogenation of Flavorings and Fragrances Using 3D-Printed Catalytic Static Mixers // Ind Eng Chem Res. American Chemical Society, 2021. Vol. 60, № 5. P. 1989–2002.

91. Tortajada Palmero P.J. et al. Electrochemical Reduction of Alkenes over a Nickel Foam Guided by Life Cycle, Safety and Toxicological Assessments. 2023.
92. Fujisawa S., Kadoma Y. Effect of phenolic compounds on the polymerization of methyl methacrylate // *Dent Mater.* 1992. Vol. 8. 324–326 p.
93. Fujisawa S., Kadoma Y. Action of eugenol as a retarder against polymerization of methyl methacrylate by benzoyl peroxide // *Biomaterials.* 1997. Vol. 18. 701–703 p.
94. Fujisawa S. et al. Antioxidant and prooxidant action of eugenol-related compounds and their cytotoxicity // *Toxicology.* 2002. Vol. 177. 39–54 p.
95. Alrahlah A. et al. Influence of Eugenol and Its Novel Methacrylated Derivative on the Polymerization Degree of Resin-Based Composites // *Polymers (Basel).* MDPI, 2023. Vol. 15, № 5.
96. Prasetya N.B.A. et al. Synthesis and study of antibacterial activity of polyeugenol // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* Institute of Physics Publishing, 2019. Vol. 509, № 1.
97. Rahim E.A. et al. Antibacterial and antioxidant activities of polyeugenol with high molecular weight // *Indonesian Journal of Chemistry.* Gadjah Mada University, 2020. Vol. 20, № 3. P. 722–728.
98. Ngadiwiyana et al. Synthesis and characterization of sulfonated poly(eugenol-co-allyleugenol) membranes for proton exchange membrane fuel cells // *Heliyon.* Elsevier Ltd, 2022. Vol. 8, № 12.
99. Djunaidi M.C. et al. Polysulfone influence on au selective adsorbent imprinted membrane synthesis with sulfonated polyeugenol as functional polymer // *Membranes (Basel).* MDPI AG, 2020. Vol. 10, № 12. P. 1–13.
100. Rezaei M., Mehdinia A., Shemirani F. Magnetic Polyeugenol Nanoparticles as a New Sorbent for Solid-Phase Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Water and Food Samples // *ChemistrySelect.* John Wiley and Sons Inc, 2023. Vol. 8, № 11.

101. Prasetya N.B.A. et al. Polyeugenol-gum arabic/graphene oxide composite coating for high performance anticorrosion material // *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. Elsevier Ltd, 2024. Vol. 9.
102. Prasetya N.B.A. et al. A polyeugenol/graphene composite with excellent anti-corrosion coating properties // *Mater Adv*. Royal Society of Chemistry, 2023. Vol. 4, № 1. P. 248–255.
103. Molina-Gutiérrez S. et al. Emulsion Polymerization of Dihydroeugenol-, Eugenol-, and Isoeugenol-Derived Methacrylates // *Ind Eng Chem Res*. American Chemical Society, 2019. Vol. 58, № 46. P. 21155–21164.
104. Molina-Gutiérrez S. et al. Photoinduced polymerization of eugenol-derived methacrylates // *Molecules*. MDPI AG, 2020. Vol. 25, № 15.
105. Zhang Y. et al. Synthesis and Characterization of Methacrylated Eugenol as a Sustainable Reactive Diluent for a Maleinated Acrylated Epoxidized Soybean Oil Resin // *ACS Sustain Chem Eng*. American Chemical Society, 2017. Vol. 5, № 10. P. 8876–8883.
106. Zhang Y. et al. Bio-based reactive diluents as sustainable replacements for styrene in MAESO resin // *RSC Adv*. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 8, № 25. P. 13780–13788.
107. Modjinou T. et al. Antibacterial and antioxidant photoinitiated epoxy co-networks of resorcinol and eugenol derivatives // *Mater Today Commun*. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 12. P. 19–28.
108. François C. et al. Design and synthesis of biobased epoxy thermosets from biorenewable resources // *Comptes Rendus Chimie*. Elsevier Masson SAS, 2017. Vol. 20, № 11–12. P. 1006–1016.
109. Stanzione J., La Scala J. Sustainable polymers and polymer science: Dedicated to the life and work of Richard P. Wool // *Journal of Applied Polymer Science*. John Wiley and Sons Inc., 2016. Vol. 133, № 45.
110. Ruiz Q. et al. New eco-friendly synthesized thermosets from isoeugenol-based epoxy resins // *Polymers (Basel)*. MDPI AG, 2020. Vol. 12, № 1. P. 1–15.

111. Shibata M., Sugane K., Satoh A. Photo-thermally cured eugenol-derived epoxy resins by simultaneous thiol-ene/thiol-epoxy/thiol-maleimide triple “click” reactions // *Journal of Polymer Research*. Springer Netherlands, 2018. Vol. 25, № 11.
112. Miao J.T. et al. Biobased bismaleimide resins with high renewable carbon content, heat resistance and flame retardancy via a multi-functional phosphate from clove oil // *Mater Chem Front*. Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 3, № 1. P. 78–85.
113. Li C. et al. Eugenol-Derived Molecular Glass: A Promising Biobased Material in the Design of Self-Healing Polymeric Materials // *ACS Sustain Chem Eng*. American Chemical Society, 2020. Vol. 8, № 9. P. 3553–3560.
114. Hu K. et al. Bio-based aromatic copoly(ether ester)s with enhanced toughness and degradability: Influence of insertion of phenoxy-ether linkage and eugenol-derived composition on properties // *J Polym Sci A Polym Chem*. John Wiley and Sons Inc., 2016. Vol. 54, № 14. P. 2171–2183.
115. Hu K. et al. Polyesters derived from bio-based eugenol and 10-undecenoic acid: Synthesis, characterization, and structure-property relationships // *RSC Adv*. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 5, № 105. P. 85996–86005.
116. Hu K. et al. Synthesis and properties of polyesters derived from renewable eugenol and α,ω -diols via a continuous overheating method // *Polym Chem*. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 6, № 40. P. 7138–7148.
117. Hu K., Wu G., Ma J. Aromatic copolyesters with enhanced crystallizability and mechanical properties by adding the renewable nipagin-based composition // *RSC Adv*. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 6, № 26. P. 21555–21563.
118. Hu K. Bio-based aromatic copolyesters: Influence of chemical Microstructures on thermal and crystalline properties // *Polymers (Basel)*. MDPI AG, 2020. Vol. 12, № 4.
119. Kathalewar M.S. et al. Non-isocyanate polyurethanes: From chemistry to applications // *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry, 2013. Vol. 3, № 13. P. 4110–4129.

120. Li Y., Luo F., Cheng C. Preparation of eugenol-based polyurethane // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Institute of Physics Publishing, 2018. Vol. 322, № 2.
121. Alinejad M. et al. Lignin-based polyurethanes: Opportunities for bio-based foams, elastomers, coatings and adhesives // *Polymers*. MDPI AG, 2019. Vol. 11, № 7.
122. Liang J.Y. et al. Characteristics of self-healable copolymers of styrene and eugenol terminated polyurethane prepolymer // *Polymers (Basel)*. MDPI AG, 2019. Vol. 11, № 10.
123. Hu Y. et al. Synthesis of Eugenol-Based Polyols via Thiol-Ene Click Reaction and High-Performance Thermosetting Polyurethane Therefrom // *ACS Sustain Chem Eng*. American Chemical Society, 2020. Vol. 8, № 10. P. 4158–4166.
124. Maisonneuve L. et al. Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s // *Chemical Reviews*. American Chemical Society, 2015. Vol. 115, № 22. P. 12407–12439.
125. Sakamoto C. et al. Synthesis of New Novolacs from Natural Phenolic Compounds // *J. Network Polym. Jpn.* 2006. Vol. 27, № 4. P. 218–220.
126. Li C. et al. Novel silicon-modified phenolic novolacs and their biofiber-reinforced composites: Preparation, characterization and performance // *Compos Sci Technol*. 2013. Vol. 87. P. 189–195.
127. Shibata M. et al. Bio-based thermosetting bismaleimide resins using eugenol, bieugenol and eugenol novolac // *React Funct Polym*. Elsevier B.V., 2013. Vol. 73, № 8. P. 1086–1095.
128. Thirukumaran P. et al. Synthesis and characterization of new polybenzoxazines from renewable resources for bio-composite applications // *Polym Compos*. John Wiley and Sons Inc., 2016. Vol. 37, № 6. P. 1821–1829.
129. Amarnath N., Shukla S., Lochab B. Harvesting the Benefits of Inherent Reactive Functionalities in Fully Biosourced Isomeric Benzoxazines // *ACS Sustain Chem Eng*. American Chemical Society, 2018. Vol. 6, № 11. P. 15151–15161.

130. Dumas L. et al. Eugenol-based benzoxazine: From straight synthesis to taming of the network properties // *J Mater Chem A Mater*. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 3, № 11. P. 6012–6018.
131. Thirukumaran P., Shakilaparveen A., Sarojadevi M. Eugenol-Based Polybenzoxazines // *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology*. Elsevier Inc., 2017. P. 523–531.
132. Periyasamy T. et al. Development of sustainable and antimicrobial film based on polybenzoxazine and cellulose // *Int J Biol Macromol*. Elsevier B.V., 2021. Vol. 170. P. 664–673.
133. Thirukumaran P., Shakila A., Muthusamy S. Synthesis and characterization of novel bio-based benzoxazines from eugenol // *RSC Adv*. 2014. Vol. 4, № 16. P. 7959–7966.
134. Lligadas G. et al. Polybenzoxazines: New players in the bio-based polymer arena // *Polymer Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 5, № 23. P. 6636–6644.
135. Thirukumaran P. et al. Sustainability and antimicrobial assessments of bio based polybenzoxazine film // *Eur Polym J*. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 109. P. 248–256.
136. Thirukumaran P., Parveen A.S., Sarojadevi M. Synthesis and copolymerization of fully biobased benzoxazines from renewable resources // *ACS Sustain Chem Eng*. American Chemical Society, 2014. Vol. 2, № 12. P. 2790–2801.
137. Candido Júnior J.R. et al. Antioxidant activity of eugenol and its acetyl and nitroderivatives: the role of quinone intermediates—a DFT approach of DPPH test // *J Mol Model*. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2022. Vol. 28, № 5.
138. Adefegha S.A., Okeke B.M., Oboh G. Antioxidant properties of eugenol, butylated hydroxyanisole, and butylated hydroxyl toluene with key biomolecules relevant to Alzheimer's diseases—In vitro // *J Food Biochem*. Blackwell Publishing Ltd, 2021. Vol. 45, № 3.

139. Damasceno R.O.S. et al. Anti-Inflammatory and Antioxidant Activities of Eugenol: An Update // *Pharmaceuticals*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2024. Vol. 17, № 11.

140. Ulanowska M., Olas B. Biological properties and prospects for the application of eugenol—a review // *International Journal of Molecular Sciences*. MDPI, 2021. Vol. 22, № 7.

141. Swamy M.K., Akhtar M.S., Sinniah U.R. Antimicrobial properties of plant essential oils against human pathogens and their mode of action: An updated review // *Evidence-based Complementary and Alternative Medicine*. Hindawi Publishing Corporation, 2016. Vol. 2016.

142. Silva M.V. et al. Clove essential oil and eugenol: A review of their significance and uses // *Food Bioscience*. Elsevier Ltd, 2024. Vol. 62.

143. Breijyeh Z., Karaman R. Antibacterial activity of medicinal plants and their role in wound healing // *Futur J Pharm Sci*. Springer Science and Business Media LLC, 2024. Vol. 10, № 1.

144. Sonnier R. et al. Development of novel flame-retardant polymers based on eugenol // *Bio-Based Flame-retardant Technology for Polymeric Materials*. Elsevier, 2022. P. 227–254.

145. Chen G. et al. Preparation and properties of eugenol based flame-retarding epoxy resin // *React Funct Polym*. Elsevier B.V., 2024. Vol. 201.

146. Furtado L.B. et al. Green Eugenol Oligomers as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in 1M HCl // *Materials Research*. Universidade Federal de Sao Carlos, 2022. Vol. 25.

147. Chen G. et al. Eugenol-modified polysiloxanes as effective anticorrosion additives for epoxy resin coatings // *RSC Adv*. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 7, № 88. P. 55967–55976.

148. Priyantha N., Jayasingha J.M.S., Wijesooriya W.M.G.S. Inhibitive Action of Selected Model Compounds of Eugenol on Mild Steel Corrosion in Salty Medium // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. Pleiades journals, 2021. Vol. 57, № 2. P. 412–421.

149. Cui J. et al. An eugenol-based siloxane resin with low viscosity, low dielectric constant, and high mechanical properties // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, 2024. Vol. 137. P. 480–490.

150. Gan H. et al. A DOPO-eugenol linear siloxane as a highly effective liquid flame retardant also imparting improved mechanical properties to an epoxy amine network // *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 2024. Vol. 498.

151. Wu Q. et al. Partially Bio-Based and fluorinated polysiloxane with high transparency and low dielectric constant // *Eur Polym J*. Elsevier Ltd, 2023. Vol. 194.

152. Pan Z. et al. Study of Karstedt's Catalyst for Hydrosilylation of a Wide Variety of Functionalized Alkenes with Triethoxysilane and Trimethoxysilane // *Chin J Chem*. Shanghai Institute of Organic Chemistry, 2017. Vol. 35, № 8. P. 1227–1230.

153. Li J. et al. Hydrosilylation reactions catalyzed by rhodium complexes with phosphine ligands functionalized with imidazolium salts // *J Organomet Chem*. 2011. Vol. 696, № 1. P. 263–268.

154. Drozdov F. V., Cherkaev G. V., Muzafarov A.M. Synthesis of new functional siloxane derivatives of limonene. Part I: Combination of hydrosilylation and hydrothiolation reactions // *J Organomet Chem*. Elsevier B.V., 2019. Vol. 880. P. 293–299.

155. Bartlewicz O., Jankowska-Wajda M., Maciejewski H. Highly Efficient and Reusable Alkyne Hydrosilylation Catalysts Based on Rhodium Complexes Ligated by Imidazolium-Substituted Phosphine // *Catalysts*. MDPI, 2020. Vol. 10, № 6.

156. de Almeida L.D. et al. Recent Advances in Catalytic Hydrosilylations: Developments beyond Traditional Platinum Catalysts // *Angewandte Chemie - International Edition*. Wiley-VCH Verlag, 2021. Vol. 60, № 2. P. 550–565.

157. Faglioni F. et al. Heterogeneous inhibition of homogeneous reactions: Karstedt catalyzed hydrosilylation // *Journal of Physical Chemistry B*. 2002. Vol. 106, № 7. P. 1714–1721.

158. Nakajima Y., Shimada S. Hydrosilylation reaction of olefins: Recent advances and perspectives // RSC Advances. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 5, № 26. P. 20603–20616.
159. Lukin R.Y. et al. Platinum-catalyzed hydrosilylation in polymer chemistry // Polymers. MDPI AG, 2020. Vol. 12, № 10.
160. Sokolnicki T. et al. Synthesis of Bio-Based Silane Coupling Agents by the Modification of Eugenol // Adv Synth Catal. John Wiley and Sons Inc, 2021. Vol. 363, № 24. P. 5493–5500.
161. Liu Y. et al. Eugenol-Based Siloxane-Containing Recyclable Epoxy Resins with Tunable Dynamic Properties, Reprocessability, and Degradability // ACS Sustain Chem Eng. 2024. Vol. 12, № 46. P. 16976–16985.
162. Chen P. et al. Eugenol-Containing Siloxane Synthesized Via Heterogeneous Catalytic Hydrosilylation and its Application in Preparation of Superb Viscoelastic Low Modulus Gels // Silicon. Springer Science and Business Media B.V., 2023. Vol. 15, № 3. P. 1123–1131.
163. Nowacka M. et al. Hybrid Bio-Based Silicone Coatings with Anti-adhesive Properties // Materials. MDPI, 2023. Vol. 16, № 4.
164. Lusterio A., Brook M.A. Naturally derived silicone surfactants based on saccharides and cysteamine // Molecules. MDPI AG, 2021. Vol. 26, № 16.
165. Chapala P.P. et al. Synthesis of 3,4-dihydroxyphenyl-containing polymeric materials from 1,2-polybutadiene and eugenol via thiol-ene addition // Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya. 2016. Vol. 65, № 4. P. 1061–1066.
166. Zhang Z. et al. Synthesis of eugenol-functionalized polyhedral oligomer silsesquioxane for low-k bismaleimide resin combined with excellent mechanical and thermal properties as well as its composite reinforced by silicon fiber // Chemical Engineering Journal. Elsevier B.V., 2022. Vol. 439.
167. Barry A.J. et al. Crystalline Organosilsesquioxanes // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77, № 16.

168. Sprung M.M., Guenther F.O. The Partial Hydrolysis of Methyltriethoxysilane // 2. atiorp. atinl. Chcin. John Wiley and Sons, Inc, 1955. Vol. 77, № 15. P. 3990.

169. Sprung M.M., Guenther F.O. The Partial Hydrolysis of Ethyltriethoxysilane // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77, № 15. P. 3996–4002.

170. Kirila T. et al. Structure and conformation of ladder-like polyphenylsilsesquioxane obtained in ammonia // J Mol Struct. Elsevier B.V., 2025. Vol. 1335.

171. Shakirova A.R. et al. Synthesis and Properties of Ladder Polyphenylsilsesquioxanes Obtained from cis-Hexaphenylcyclohexasiloxanehexaol and Phenylsilanetriol // INEOS OPEN. 2024. Vol. 7, № 1–3. P. 91–93.

172. Stakhanov A.I. et al. Synthesis of poly(arylate-siloxane)s in supercritical carbon dioxide // Polymer Science - Series B. Maik Nauka-Interperiodica Publishing, 2008. Vol. 50, № 1–2. P. 11–15.

173. Sizov V.E. et al. Organosilicone Compounds in Supercritical Carbon Dioxide // Polymers. MDPI, 2022. Vol. 14, № 12.

174. Li J. et al. Molecular dynamics simulation of solvation behavior and thickening properties of modified siloxanes in supercritical carbon dioxide under different pressure and temperature. 2024.

175. Kalinina A.A. et al. Synthesis of Multifunctional Oligomethylsilsesquioxanes by Catalyst-Free Hydrolytic Polycondensation of Methyltrimethoxysilane under Microwave Radiation // Polymers (Basel). MDPI, 2023. Vol. 15, № 2.

176. Bredov N.S. et al. Modern Approaches to Obtaining Organofunctional Silsesquioxanes // Высокомолекулярные соединения С. The Russian Academy of Sciences, 2023. Vol. 65, № 2. P. 193–209.

177. Asmussen S. V. et al. Synthesis of silsesquioxanes based in (3-methacryloyloxypropyl)- trimethoxysilane using methacrylate monomers as reactive solvents // Eur Polym J. 2010. Vol. 46, № 9. P. 1815–1823.

178. Eisenberg P. et al. Silsesquioxanes derived from the bulk polycondensation of [3-(methacryloxy)propyl]trimethoxysilane with concentrated formic acid: Evolution of molar mass distributions and fraction of intramolecular cycles // *Macromolecules*. 2002. Vol. 35, № 4. P. 1160–1174.
179. Ken I. et al. Characterization of 3-Aminopropyl Oligosilsesquioxane // *Anal Chem*. 2016.
180. Tamaki R., Choi J., Laine R.M. A polyimide nanocomposite from octa(aminophenyl)silsesquioxane // *Chemistry of Materials*. 2003. Vol. 15, № 3. P. 793–797.
181. Tamaki R. et al. Octa(aminophenyl)silsesquioxane as a nanoconstruction site // *Journal of the American Chemical Society*. 2001. Vol. 123, № 49. P. 12416–12417.
182. Shaltout R.M., Loy D.A., Wheeler D.R. Maleimide functionalized siloxane resins // *MRS Online Proceedings Library*. 1999. Vol. 576. P. 15–20.
183. Shi C. et al. Glycidyl polyhedral oligomeric silsesquioxane-enhanced flexible aminosiloxanes to protect sandstone monuments // *Prog Org Coat*. Elsevier B.V., 2024. Vol. 196.
184. Lei Z. et al. Curing behavior and microstructure of epoxy-POSS modified novolac phenolic resin with different substitution degree // *Polymer (Guildf)*. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 178.
185. Borovin E. et al. Mechanism and Kinetics of Oligosilsesquioxane Growth in the in Situ Water Production Sol-Gel Route: Dependence on Water Availability // *Eur J Inorg Chem*. Wiley-VCH Verlag, 2016. Vol. 2016, № 13–14. P. 2166–2174.
186. Borovin E. et al. Influence of sol-gel conditions on the growth of thiol-functionalized silsesquioxanes prepared by in situ water production // *J Nanosci Nanotechnol*. American Scientific Publishers, 2016. Vol. 16, № 3. P. 3030–3038.
187. Pohl S., Kickelbick G. Influence of alkyl groups on the formation of softenable polysilsesquioxanes // *J Solgel Sci Technol*. Springer, 2023. Vol. 107, № 2. P. 329–346.

188. Prado L.A.S.D.A. et al. Poly(phenylsilsesquioxane)s: Structural and morphological characterization // *J Polym Sci A Polym Chem*. John Wiley & Sons Inc, 2000. Vol. 38, № 9. P. 1580–1589.
189. Loy D.A. Sol–Gel Processing of Hybrid Organic–Inorganic Materials Based on Polysilsesquioxanes // *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications* / ed. KICKELBICK G. Wiley - VCH, 2007. P. 225–254.
190. Lickiss P.D., Rataboul F. Chapter 1 Fully Condensed Polyhedral Oligosilsesquioxanes (POSS): From Synthesis to Application // *Advances in Organometallic Chemistry*. Academic Press Inc., 2008. Vol. 57. P. 1–116.
191. Deetz J.D., Faller R. Reactive modeling of the initial stages of alkoxy silane polycondensation: Effects of precursor molecule structure and solution composition // *Soft Matter*. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 11, № 34. P. 6780–6789.
192. Loy D.A. et al. Substituent effects on the sol-gel chemistry of organotrialkoxysilanes // *Chemistry of Materials*. 2000. Vol. 12, № 12. P. 3624–3632.
193. Issa A.A., Luyt A.S. Kinetics of alkoxy silanes and organoalkoxy silanes polymerization: A review // *Polymers*. MDPI AG, 2019. Vol. 11, № 3.
194. Issa A.A., El-Azazy M., Luyt A.S. Polymerization of organoalkoxy silanes: Kinetics of the polycondensation progress and the effect of solvent properties and salts addition // *Chem Phys*. Elsevier B.V., 2020. Vol. 530.
195. Egorova E. V. et al. Polycondensation of alkoxy silanes in an active medium as a versatile method for the preparation of polyorganosiloxanes // *Doklady Chemistry*. 2009. Vol. 424, № 1. P. 15–18.
196. Władyczyn A., John Ł. Silsesquioxane Cages under Solvent Regimen: The Influence of the Solvent on the Hydrolysis and Condensation of Alkoxy silane // *Inorg Chem*. American Chemical Society, 2024. Vol. 63, № 20. P. 9145–9155.
197. Dirè S., Borovin E., Ribot F. Architecture of silsesquioxanes // *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications*. Springer International Publishing, 2018. P. 3119–3151.
198. Sztorch B. et al. Trimming flow, plasticity, and mechanical properties by cubic silsesquioxane chemistry // *Sci Rep*. Nature Research, 2023. Vol. 13, № 1.

199. Karpova E.A. et al. Influence of solvent on the porous structure of degradable phosphazene-siloxane hypercross-linked polymers // *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*. 2024. Vol. 73, № 2. 461–463 p.

200. Soldatov M., Wang Y., Liu H. Preparation of Porous Polymers Based on the Building Blocks of Cyclophosphazene and Cage-like Silsesquioxane and Their Use as Basic Catalysts for Knoevenagel Reactions // *Chem Asian J. John Wiley and Sons Ltd*, 2021. Vol. 16, № 14. P. 1901–1905.

201. Soldatov M., Liu H. Hybrid porous polymers based on cage-like organosiloxanes: synthesis, properties and applications // *Progress in Polymer Science. Elsevier Ltd*, 2021. Vol. 119.

202. Johk, Brown '. Double Chain Polymers and Nonrandom Crosslinking // *Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. 1963. Vol. 1, № 1. P. 83–9783–97 p.

203. Ершова Т.О. Синтез лестничных полифенилсилсесквиоксанов в среде аммиака и исследование их свойств. дис. ... канд. хим. наук: 1.4.7.: защищена 15.02.2022.

204. Brunet F. Polymerization reactions in methyltriethoxysilane studied through ^{29}Si NMR with polarization transfer // *J Non Cryst Solids*. 1998. Vol. 231, № 1–2. P. 58–77.

205. Xu X. et al. Preparation, structure characterization, and thermal performance of phenyl-modified MQ silicone resins // *J Appl Polym Sci. John Wiley and Sons Inc.*, 2013. Vol. 128, № 6. P. 4189–4200.

206. Echeverría J.C. et al. Kinetics of the acid-catalyzed hydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS) by ^{29}Si NMR spectroscopy and mathematical modeling // *J Solgel Sci Technol. Springer New York LLC*, 2018. Vol. 86, № 2. P. 316–328.

207. Wallace W.E., Guttman C.M., Antonucci J.M. Molecular Structure of Silsesquioxanes Determined by Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry // *J Am Soc Mass Spectrom*. 1999. Vol. 10, № 3. P. 224–230.

208. Brochier Salon M.C., Belgacem M.N. Competition between hydrolysis and condensation reactions of trialkoxysilanes, as a function of the amount of water and the

nature of the organic group // *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* Elsevier, 2010. Vol. 366, № 1–3. P. 147–154.

209. Choi S.S. et al. Structural Control of Fully Condensed Polysilsesquioxanes: Ladderlike vs Cage Structured Polyphenylsilsesquioxanes // *Macromolecules.* American Chemical Society, 2015. Vol. 48, № 17. P. 6063–6070.

210. Kaneko Y. et al. Hexagonal-structured polysiloxane material prepared by sol-gel reaction of aminoalkyltrialkoxysilane without using surfactants // *Chemistry of Materials.* 2004. Vol. 16, № 18. P. 3417–3423.

211. Nowacka M., Kowalewska A., Gadzinowska K. Alkali-Metal-Directed Hydrolytic Condensation of 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane // *Silicon.* Kluwer Academic Publishers, 2015. Vol. 7, № 2. P. 147–153.

212. Jiang Y., Wan Q.H. Separation and identification of oligomeric phenylethoxysiloxanols by liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry // *J Chromatogr A.* Elsevier B.V., 2015. Vol. 1394. P. 95–102.

213. Солдатов М. А. Фторкремнийорганические сополимеры и процессы формирования поверхностных структур на их основе. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06.: защищена 24.03.2016.

214. Brochier Salon M.C. et al. Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy // *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* Elsevier, 2008. Vol. 312, № 2–3. P. 83–91.

215. Milenin S.A. et al. Synthesis of diethoxy(phenyl)silane and its polycondensation in acetic acid // *Russ Chem Bull.* 2013. Vol. 62, № 3. P. 705–709.

216. Kalinina A. et al. Polycondensation of Diethoxydimethylsilane in Active Medium // *Silicon.* Kluwer Academic Publishers, 2015. Vol. 7, № 2. P. 95–106.

217. Shimojima A., Sugahara Y. Inorganic–Organic Layered Materials Derived via the Hydrolysis and Polycondensation of Trialkoxy(alkyl)silanes // *Bull Chem Soc Jpn.* 1997. Vol. 70, № 11.

218. Калинина А.А. Поликонденсация диорганодиалкоксисиланов в активной среде. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06.: защищена 23.05.2013.

219. Andrianov K.A., Izmaylov B.A. Hydrolytic polycondensation of higher alkyltrichlorosilanes // *J Organomet Chem.* 1967. Vol. 8, № 3. P. 435–441.
220. Molodtsova Y.A. et al. Hydrolytic condensation of trialkoxysilanes in the presence of alkali metal and copper(II) ions. Influence of the reaction conditions on the structure of Cu/M organosiloxanes // *Russian Chemical Bulletin.* 2003. Vol. 52, № 12. P. 2722–2731.
221. Shevchenko V. V. et al. The effect of terminal groups on the structure and properties of oligosilsesquioxanes // *Polymer Science - Series B.* 2009. Vol. 51, № 1–2. P. 46–54.
222. Frigione M.E., Mascia L., Acierno D. Oligomeric and polymeric modifiers for toughening of epoxy resins // *Eur. Polym. J.* 1995. Vol. 31, № 11. P. 1021–1029.
223. Полуниин С.В. Связующие для композиционных материалов с повышенной теплостойкостью на основе эпоксидных олигомеров. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.06.: защищена 21.06.2023.
224. Hildebrand J.H. A Critique of the Theory of Solubility of Non-Electrolytes. // *Chem Rev.* 1949. Vol. 44, № 1. P. 37–45.
225. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition. Hansen, C. M. Boca Raton, FL (USA): Taylor & Francis Group, 2007. 546 p.
226. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. Москва: Янус-К, 1998. 216 p.
227. Щербина А.А., Чалых А.Е. Адгезия и Аутогезия полимеров. Переходные зоны. Фазовые равновесия. Взаимо- и самодиффузия. Москва: ООО “Сам Полиграфист,” 2018. 352 с.
228. Krutskikh D. V. et al. Modification of Epoxy Coatings with Fluorocontaining Organosilicon Copolymers // *Polymers (Basel).* Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2024. Vol. 16, № 11.
229. Wang C. et al. Phenyl propyl polysiloxane modified epoxy resin I: The content, phase structures and macroproperties // *Polymer (Guildf).* Elsevier Ltd, 2024. Vol. 308.

230. Liu Y. et al. Enhancement of polysiloxane/epoxy resin compatibility through an electrostatic and van der Waals potential design strategy // *Polym Test*. Elsevier Ltd, 2023. Vol. 117.

231. Xu Z., Zheng S. Morphology and thermomechanical properties of nanostructured thermosetting blends of epoxy resin and poly(ϵ -caprolactone)-block-polydimethylsiloxane-block-poly(ϵ -caprolactone) triblock copolymer // *Polymer (Guildf)*. Elsevier BV, 2007. Vol. 48, № 20. P. 6134–6144.

232. Krizhanovskiy I. et al. The Use of the Thiol-Ene Addition Click Reaction in the Chemistry of Organosilicon Compounds: An Alternative or a Supplement to the Classical Hydrosilylation? // *Polymers*. MDPI, 2022. Vol. 14, № 15.

233. Karaca N. The synthesis and characterization of polyorganosiloxane nanoparticles from 3-mercaptopropyltrimethoxysilane for preparation of nanocomposite films via photoinitiated thiol-ene polymerization // *Turk J Chem*. TUBITAK, 2021. Vol. 45, № 3. P. 761–774.

234. Temnikov M.N. et al. Simple and fast method for producing flexible superhydrophobic aerogels by direct formation of thiol-ene networks in scCO₂ // *Polymer (Guildf)*. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 138. P. 255–266.

235. Cole M.A., Bowman C.N. Synthesis and characterization of thiol-ene functionalized siloxanes and evaluation of their crosslinked network properties // *J Polym Sci A Polym Chem*. 2012. Vol. 50, № 20. P. 4325–4333.

236. Крижановский И.Н. Метод последовательного гидротииолирования и гидросилилирования – универсальный инструмент синтеза полифункциональных кремнийорганических соединений и полимеров различной архитектуры. дис. ... канд. хим. наук: 1.4.7.: защищена 28.01.2025.

237. Ageenkov A.D. et al. Synthesis of Novel Eugenol-Containing Polysilsesquioxanes with a Flexible Spacer and Their Use for Functional Anticorrosive Coatings // *ChemistrySelect*. John Wiley and Sons Inc, 2024. Vol. 9, № 37.

238. Ageenkov A.D. et al. The Influence of Conditions of Polycondensation in Acid Medium on the Structure of Oligosilsesquioxanes with a Novel Eugenol-Containing Substituent // *Polymers (Basel)*. 2024. Vol. 16, № 20. P. 2951.

239. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. Москва: “Химия,” 1973. 400 с.
240. Grabowsky S., Beckmann J., Luger P. The nature of hydrogen bonding involving the siloxane group // *Aust J Chem*. 2012. Vol. 65, № 7. P. 785–795.
241. Kostina J. V., Lapshin A.N. Role of Polymer–Solvent Noncovalent Bonds in Formation of Conformational Order in the Elementary Unit of Copolymers // *Polymer Science, Series A*. 2020. Vol. 62, № 5. P. 445–457.
242. Ageenkov A.D. et al. Compatibility and thermal transitions of novel eugenol-containing эпоху-organosilicon composites // *Russian Chemical Bulletin*. 2025. Vol. 74, № 2. P. 554–557.
243. Вольнский А.Л. и др. Структурный подход к исследованию механизма деформации аморфных полимеров // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*. 2007. Т. 49, № 12. С. 2063–2084.
244. Вольнский А.Л., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. Визуализация структурных перестроек, сопровождающих деформацию аморфных полимеров // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*. 2011. Т. 53, № 10. С. 1683–1713.
245. Будылин Н.Ю. и др. Молекулярно-массовые характеристики аддуктов эпоксидных олигомеров // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16. С. 122–125.
246. Иржак В.И. Релаксационные свойства полимеров и модель физической сетки // *Успехи химии*. 2000. Т. 69, № 3. С. 283–301.
247. Ashassi-Sorkhabi H., Asghari E., Ejbari P. Electrochemical Studies of Adsorption and Inhibitive Performance of Basic Yellow 28 Dye on Mild Steel Corrosion in Acid Solutions // *Acta Chim. Slov*. 2011. Vol. 58. 270–277 p.
248. Kadhum A.A.H. et al. Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by new coumarin // *Materials*. MDPI AG, 2014. Vol. 7, № 6. P. 4335–4348.
249. Shloma O.A. et al. Anticorrosive Zr-containing Sol-gel Coatings on AA5056 Aluminum Alloy // *Practice of Anticorrosive Protection*. 2024. Vol. 29, № 4. P. 6–17.