

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

На правах рукописи



Бредов Николай Сергеевич

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
НОВЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ СИЛСЕСКВИОКСАНОВ,
ФОСФАЗЕНОВ И СИЛОКСАНФОСФАЗЕНОВ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Научный консультант:

д.х.н., профессор Киреев В.В.

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 Органофункциональные олигомерные и полимерные силсесквиоксаны	14
1.2 Силсесквиоксан-силоксановые соолигомеры	32
1.3 Линейные олиго- и полифосфазены	39
1.4 Олигомерные силоксанфосфазены с силоксановыми и фосфазеновыми фрагментами	62
1.5 Олигомеры с силсесквиоксановыми и циклотрифосфазеновыми фрагментами	79
1.6 Заключение	83
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	84
2.1 Введение	84
2.2 Гидролитическая поликонденсация органотриалкоксисиланов с различными функциональными группами в органических радикалах	87
2.2.1 ГПК 3-аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9)	87
2.2.2 Совместная гидролитическая поликонденсация АГМ-9 и фенилтриметоксисилана (ФТМС)	91
2.2.3 Совместная гидролитическая поликонденсация 3-аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9) и 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174)	94
2.2.4 Синтез олигомерных силсесквиоксанов совместной ГПК 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана и органотриэтоксисиланов, содержащих в органических радикалах трифосфазеновые циклы	106
2.2.5 Гидролитическая поликонденсация метакрилатсодержащих триэтоксисиланов П-61 и П-62	110
2.2.6 Гидролитическая сополиконденсация П-61 и ФТМС	115
2.3 Ацидогидролитическая поликонденсация триалкоксисиланов (АГПК)	120
2.3.1 АГПК 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) и его смесей с фенилтриметоксисиланом (ФТМС)	121

2.3.2	Ацидогидролитическая поликонденсация триметоксисилана А-174 в среде метакрилатов	128
2.3.3	Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и ФТМС в среде бисметакрилатов	136
2.3.4	Синтез олигомерных метакрилоксисилсесквиоксанов на основе смесей А-174 с диорганодиалкоксисиланами	140
2.3.5	Совместная ацидогидролитическая поликонденсация триэтоксисиллил(фосфазо)фосфониллов и 3-метакрилокси-пропилтриметоксисилана (А-174)	146
2.4	Применение функциональных олигосилсесквиоксанов	155
2.4.1	Влияние добавок метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов на молекулярно-массовые характеристики полиметил-метакрилатов	155
2.4.2	Аминосодержащие отвердители эпоксидных смол	159
2.4.3	Стоматологические композиции, модифицированные функциональными олигосилсесквиоксанами	161
2.5	Синтез функционализированных олигофосфазенов	168
2.5.1	Мономеры для синтеза фосфазеновых олигомеров и полимеров	168
2.5.2	Живая катионная полимеризация N-триметилсиллилтрихлорфосфоранимина	169
2.5.3	Поликонденсация трихлорфосфазодихлорфосфонилла (ТХДФ)	182
2.5.4	Поликонденсация трихлорфосфазодихлорфосфонилла с участием живых катионизированных цепей	187
2.5.5	Синтез функционализированных фосфазенов на основе трихлорфосфазодихлорфосфонилла $Cl_3P=N-POCl_2$	191
2.5.5.1	Синтез метакрилатсодержащих фосфазофосфониллов	191
2.5.5.2	Реакция трихлорфосфазодихлорфосфонилла с фенолятами натрия различного строения	210

2.5.5.3	Метакрилатсодержащие фосфонилы, полученные модификацией арилоксипроизводных трихлорфосфазодихлорфосфонила	221
2.5.6	Синтез олигомерных линейных арилоксифосфазенов	229
2.6	Применение линейных олигомерных фосфазанфосфонилов	244
2.7	Синтез олиго- и полисилоксанфосфазенов	247
2.7.1	Синтез триэтоксисилилсодержащих фосфазофосфонилов реакцией гидросилилирования	247
2.7.2	Синтез гибридных олигомеров с циклическими фосфазеновыми и линейными силоксановыми фрагментами реакцией гидросилилирования	253
3	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	268
3.1	Характеристики исходных соединений	268
3.2	Методики синтеза	273
3.3	Методы анализа	286
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	289
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	292
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	295

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Элементоорганические кремний- и фосфорсодержащие олигомеры и полимеры приобретают все возрастающее значение и находят применение практически во всех областях народного хозяйства – от машиностроения и электроники до медицины и сельского хозяйства. В первую очередь это относится к полисилоксанам и полифосфазенам, на основе которых получены и производятся полимерные композиционные материалы с высокими диэлектрическими характеристиками, огне- и термостойкостью, радиопрозрачностью, биоинертностью.

Ранее на кафедре химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева были разработаны простые и эффективные методы синтеза олигомерных органосилесквиоксанов (ОССО) и олигомерных циклических фосфазенов (ОЦФ), содержащих в присоединенных к атомам кремния и фосфора органических радикалах различные функциональные группы. Эти олигомеры нашли применение в качестве связующих и модификаторов органических полимеров (акриловых, эпоксидных и др.) с целью придания повышенных физико-химических и механических характеристик композиционных материалов на основе указанных полимеров.

В процессе этих исследований выявилась необходимость регулирования состава и свойств указанных олигомеров для использования в конкретных областях применения.

Специфической особенностью ОССО и ОЦФ является их полифункциональность: содержание функциональных групп в молекуле может превышать 10, что при включении силесквиоксановых или фосфазеновых циклов в структуру образующейся при отверждении трехмерной сетки приводит к существенному изменению физико-механических свойств полимерных материалов.

Возможными вариантами регулирования свойств таких композиций является изменение природы и числа функциональных групп в используемых ОССО и ОЦФ,

а также введение между жесткими фрагментами силсесквиоксанов и циклофосфазенов гибких линейных силоксановых или фосфазеновых развязок.

Степень разработанности темы. К моменту начала настоящей работы достигнуты большие научные и практические успехи в области синтеза и анализа кремний- и фосфорорганических олигомеров и полимеров. Однако, отсутствуют данные по путям регулирования строения и состава функциональных олигосилсесквиоксанов, в частности, сополимеров, содержащих силсесквиоксановые и линейные силоксановые блоки. Практически не изучены методы синтеза и свойства линейных функционализированных олигофосфазенов.

Целью диссертационной работы является разработка методов синтеза функционализированных олигосилсесквиоксанов, линейных олигофосфазенов и полисилоксанфосфазенов, установление их состава, строения и возможных направлений использования для получения полимерных композиционных материалов с улучшенными свойствами.

Достижение указанной цели потребовало решения ряда конкретных **задач**:

- выявления оптимальных условий гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации органотриалкоксисиланов, исключающих как вероятность образования трехмерных полимеров, так и побочные реакции функциональных групп;
- установления состава, строения и путей регулирования свойств образующихся олигосилсесквиоксанов;
- синтеза новых функционализированных линейных олигофосфазенов с регулируемой длиной фосфазеновой цепи;
- разработки методов синтеза олиго- и полисилоксанфосфазенов реакцией гидросилилирования олигофосфазенов с аллильными группами в связанных с атомами фосфора органических радикалах.

Научная новизна:

1. Разработаны методы синтеза новых органосилсесквиоксановых и линейных фосфазеновых олигомеров, в составе которых идентифицировано более 100 индивидуальных соединений.
2. Установлены оптимальные условия гидролитической и ацидогидролитической гомо- и сополиконденсации органотриалкоксисиланов с аминными, метакриловыми и фосфазеновыми группами в органических заместителях. Показана независимость стадий ацидолиза и гидролиза от природы указанных заместителей, но существенное их влияние на завершенность поликонденсации и состав образующихся олигосилсесквиоксанов, суммарное содержание лестничных и клеткоподобных фрагментов в которых может достигать 95%.
3. В процессе гидролитической сополиконденсации соответствующих триалкоксисиланов выявлены побочные реакции метакриловых групп с аминными типа реакции Михаэля, частичного гидролиза сложноэфирных групп и образования цвиттер-ионных структур.
4. Разработаны методы синтеза линейных олигодихлорфосфазенов с регулируемой длиной цепи живой катионной полимеризацией N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина при нормальной температуре или равновесной поликонденсацией трихлорфосфазодихлорфосфонила при температуре 250°C. Предложены наиболее вероятные механизмы этих реакций, включающих образование переходных четырех-центровых состояний.
5. Выведено уравнение, связывающее мольное соотношение N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина и PCl_5 , позволяющее точно рассчитать значение молекулярной массы образующихся олиго- или полидихлорфосфазенов.
6. Реакцией аллилсодержащих олигофосфазенов с гидрид- и α,ω -дигидридсилоксанами синтезированы и охарактеризованы

полисилоксанфосфазены, способные к образованию трехмерных структур с регулируемой частотой сетки и размерами межузловых участков цепей.

7. В условиях реакции гидросилилирования аллильных групп органического дифосфонилamina в присутствии катализатора Карстедта обнаружена реакция силилирования NH-группы триэтоксисиланом с образованием связи кремний–азот.

Теоретическая и практическая значимость. Установленные закономерности реакций образования олигосилсесквиоксанов, линейных олигофосфазенов и полисилоксанфосфазенов открывают новые возможности для синтеза соединений подобного класса и значительно расширяют существующие представления в области химии полисилоксанов и полифосфазенов.

Синтезированные олигомеры успешно использованы в качестве модификаторов и компонентов связующих полимерных композиционных материалов с улучшенными характеристиками; они представляют интерес в качестве материалов биомедицинского назначения (имплантаты, носители лекарственных веществ), ионообменных смол и экстрагентов для редких и рассеянных элементов.

Обнаружен ряд известных, но неочевидных для элементоорганических соединений химических реакций, например, взаимодействие содержащихся в присоединенных к атомам кремния органических радикалах amino- и метакриловых групп по типу реакции Михаэля.

Методология и методы исследования, степень достоверности результатов основаны на использовании комплекса современных методов физико-химического анализа: ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P ЯМР спектроскопии, в том числе твердотельной ^{29}Si ЯМР спектроскопии, ИК-спектроскопии, матрично-активированной лазерной десорбционно-ионизационной (MALDI-TOF) масс-спектрометрии, гелепроникающей хроматографии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГА), элементного анализа, стандартизированных методик определения механических характеристик. Оценка

свойств функционализированных олигомерных силсесквиоксанов, силсесквиоксан-силоксанов, линейных фосфазенов, гибридных силоксан-фосфазенов и композиционных материалов на их основе осуществлена в соответствии с системой государственных стандартов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработка методов синтеза функционализированных олигосилсесквиоксанов, линейных олигомерных фосфазенов и силоксанфосфазенов.
2. Результаты исследования строения, состава и свойств указанных соединений.
3. Сопоставление закономерностей образования олигомеров различного типа, определение спектральных характеристик синтезированных неописанных ранее соединений и их смесей, оценка физико-химических характеристик полученных олигомеров и полимеров.
4. Выявление наиболее перспективных направлений использования синтезированных олигомеров и полимеров в качестве модификаторов и связующих полимерных композиционных материалов.

Личный вклад автора. Вклад автора заключается в выборе направления исследования, постановке цели и задач, определении экспериментальных методов и подходов, разработке способов выделения полученных индивидуальных соединений, олигомеров и полимеров, систематизации и анализе полученных экспериментальных данных, установлении и описании научных фактов, явлений и закономерностей, написании публикаций.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на Международных и Всероссийских конференциях:

XX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Самара, Россия, 2024 г.), XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Суздаль, Россия, 2022 г.), XVIII, XX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (п. Эльбрус, Россия, 2022, 2024 гг.),

Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, Россия, 2023 г.), VIII Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, Россия, 2023 г.), 7-й и 16-й Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, Россия, 2012, 2022 гг.), II Коршаковской Всероссийской с международным участием конференции «Поликонденсационные процессы и полимеры» (Москва, Россия, 2021 г.), XXVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, Россия, 2020 г.), XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Черноголовка, Россия, 2017 г.), 7-th International IUPAC Conference on Green Chemistry (Москва, Россия, 2017 г.), VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017» (Москва, Россия, 2017 г.), V Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров (Волгоград, Россия, 2015 г.), XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Ярославль, Россия, 2013 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 научных работ, в том числе 15 статей в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 15 работ в материалах всероссийских и международных конференций. Получено 4 патента РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из следующих разделов: введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальная часть, заключение, список сокращений и условных обозначений, а также список литературы. Общий объем работы составляет 318 страниц, включая 84 рисунка и 43 таблицы. Список литературы содержит 245 наименований.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

К настоящему моменту в области кремнийорганической химии достигнуты большие научные и практические успехи. Полисилоксаны являются основным классом кремнийорганических соединений, имеющих наиболее широкое практическое использование в различных отраслях промышленности и народного хозяйства. Олиго- и полисилсесквиоксаны исторически занимали и занимают более скромное место, что объясняется как их специфическими свойствами, так и более умеренными масштабами использования. Тем не менее, практическая востребованность в этих соединениях имеет устойчивый рост, отлично коррелирующий с возрастающим числом научных публикаций в области синтеза и применения олиго- и полисилсесквиоксанов. Сложившаяся ситуация вызвана объективными причинами, первоочередной из которых является сложность объектов исследования, химическая структура которых может сочетать большое разнообразие кремнийсодержащих фрагментов, критически влияющих на свойства материала. Общая формула олиго- и полисилсесквиоксанов, $[\text{RSiO}_{1,5}]_n$, не должна вводить своей простотой в заблуждение. Сочетаниями указанных звеньев могут быть сформированы соединения различного строения: от клеткоподобных до линейных двутяжевых (лестничных). И те, и другие имеют жесткую структуру. В случае присутствия не полностью конденсированных $-\text{[RSi(OH)O]}-$ фрагментов, описание значительно усложняется. Даже сейчас, несмотря на огромное число физико-химических методов анализа, строение и состав олиго- и полисилсесквиоксанов определены со значительной погрешностью. Причем число методов, представленных в конкретных публикациях, не всегда свидетельствуют о полноте характеристики продуктов. В некоторых публикациях можно заметить некую «распыленность» исследований при нереализованной потенциальной возможности глубокого анализа данных наиболее востребованными методами определения химического строения соединений, например, ^{29}Si ЯМР спектроскопии или масс-спектральных характеристик.

Сочетание жестких двутяжевых (лестничных) и гибких линейных блоков при образовании полимерных структур позволяет создавать уникальные материалы, например, термоэластопласты. Очевидно, что определение строения таких материалов затруднено еще в большей степени.

В еще большей степени ограничено число публикаций, касающихся другого интересного и структурно-родственного класса элементоорганических соединений, в которых неорганические цепи обрамлены органическими заместителями, – линейных и циклических органоксифосфазеновых олигомеров и полимеров. Особенно редко встречаются работы по линейным органоксифосфазеновым олигомерам. Гибкость линейных силоксановых и фосфазеновых цепей является сопоставимой и рекордно высокой по сравнению с подавляющим большинством полимеров, что не совсем очевидно для фосфазеновых цепей, содержащих кратную $-PR_2=N-$ связь. Природа фосфазеновой связи рассмотрена с точки зрения ряда моделей, имеющих как преимущества, так и недостатки при ее описании. Так или иначе, кратная связь практически не затрудняет вращения ближайших заместителей вокруг нее в основных цепях, что отражается в низком потенциальном барьере вращения. Этот факт является второй причиной, которая сближает органофосфазены и силоксаны, как родственные классы соединений органо-неорганической природы. Однако научные исследования в области линейных короткоцепных, олигомерных и полимерных фосфазенов безнадежно отстали в сравнении с полисилоксанами, что обусловлено, в том числе, сложностью синтетических подходов и интерпретации полученных результатов. Тем не менее, авторы публикаций оценивают высокий потенциал применения фосфазеновых соединений и быстрый рост числа использующих их отраслей в ближайшем будущем.

Таким образом, накопившиеся в научных работах неточности, погрешности, а также открывающиеся возможности выявления новых закономерностей при разработке подходов к синтезу и анализу полученных результатов в области обозначенных выше классов фосфазеновых и силсесквиоксановых олигомеров и их

сочетаний требуют комплексного подхода к изучению с учетом современных возможностей физико-химического анализа.

В данной диссертационной работе рассмотрено влияние условий синтеза на состав и строение образующихся продуктов при получении:

- жесткоцепных олигомерных органосилсесквиоксанов,
- олигомерных силсесквиоксан-силоксанов, содержащих жесткие силсесквиоксановые и гибкие линейные силоксановые блоки,
- линейных гибких короткоцепных и олигомерных фосфазенов,
- олигомерных силоксанфосфазенов, сочетающих гибкие линейные силоксановые и жесткие циклические фосфазеновые фрагменты,
- олигомерных силоксанфосфазенов, сочетающих жесткие лестничные силсесквиоксановые и жесткие циклические фосфазеновые фрагменты,
- олигомерных силоксанфосфазенов, сочетающих жесткие лестничные силсесквиоксановые и гибкие фосфазеновые фрагменты.

Один из разделов работы посвящен уже упомянутым выше олигомерным и полимерным фосфазенам [1]. Подавляющее число публикаций в данной области касается синтеза и анализа химического строения либо олигомерных циклических, либо линейных высокомолекулярных фосфазенов [2–5], однако остаются практически неизученными методы синтеза и свойства линейных функциональных олигофосфазенов.

Важным аспектом синтеза указанных олигомеров является получение промежуточных линейных хлорфосфазенов, которые могут образоваться в результате термической полимеризации гексахлорциклотрифосфазена [6, 7] или его теломеризации в присутствии PCl_5 [8, 9] с последующей обработкой образующегося олигомера диоксидом серы [10, 11], живой катионной полимеризации N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ [12, 13] либо термической поликонденсацией трихлорфосфазодихлорфосфонила $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$ [4, 11, 14]. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. Более перспективными, вероятно из-за меньшей изученности, являются процессы

живой катионной полимеризации и поликонденсации соответствующих мономеров.

Отдельной задачей данного диссертационного исследования являлось по возможности исчерпывающее рассмотрение и обобщение литературных данных, касающихся методов ^{29}Si и ^{31}P ЯМР спектроскопии при интерпретации строения кремний- и фосфорсодержащих олигомеров.

1.1 Органофункциональные олигомерные и полимерные силсесквиоксаны

К настоящему времени в научной литературе имеется множество публикаций, в том числе обзорных, касающихся синтеза и свойств олигомерных и полимерных силсесквиоксанов с различными функциональными группами в связанных с атомами кремния органических радикалах [15–19]. Тем не менее, разработать общий синтетический подход, обеспечивающий контроль физико-химических свойств образующихся продуктов, пока не удается, так как даже используемые коммерчески доступные силсесквиоксаны часто не имеют конкретных данных, касающихся их химического строения, молекулярной массы, функциональности, и, соответственно, взаимосвязь «строение–свойства» не может быть определена в явном виде. Для устранения этих недостатков значительная часть исследований посвящена синтезу олигосилсесквиоксанов (ОССО), имеющих точно определенную полностью конденсированную клеткоподобную структуру, например, $(\text{RSiO}_{1,5})_8$, $(\text{RSiO}_{1,5})_{10}$, $(\text{RSiO}_{1,5})_{12}$ и т.д., где R = H или органический радикал [20–26], либо представляет работы, в которых они используются в качестве исходных продуктов.

Как известно, наиболее распространенным методом синтеза силсесквиоксанов и силоксанов небольшой молекулярной массы является процесс гидролитической поликонденсации хлор- и алкоксисиланов. Поликонденсация три- и тетрафункциональных силанов в зависимости от условий процесса может приводить к большому разнообразию образующихся структур, включающих

линейные, циклические, лестничные, клеткоподобные и другие фрагменты (Рисунок 1).

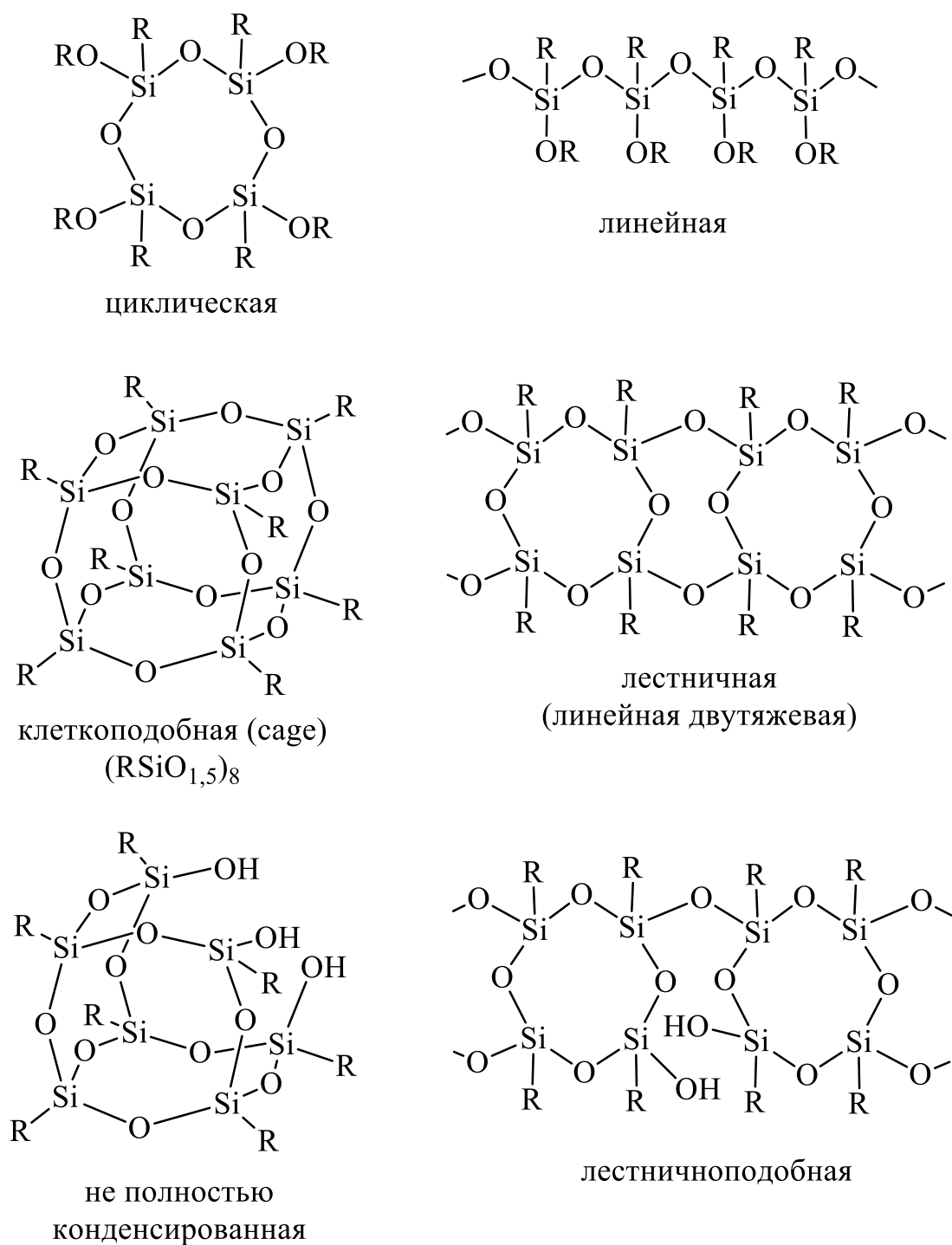
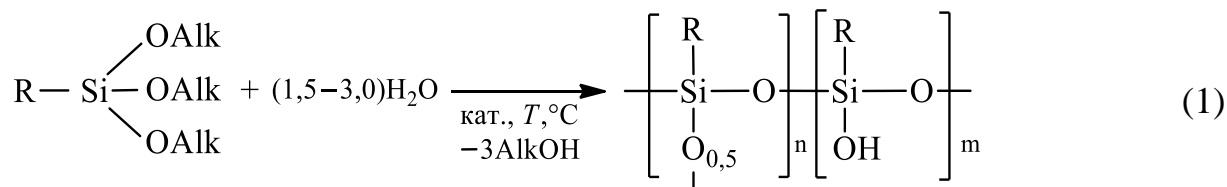


Рисунок 1 – Различные силоксановые и силсесквиоксанные структуры

Применительно к кремнийорганической химии понятие «функциональная группа» сильно зависит от контекста. Так, рассматривая процесс гидролитической

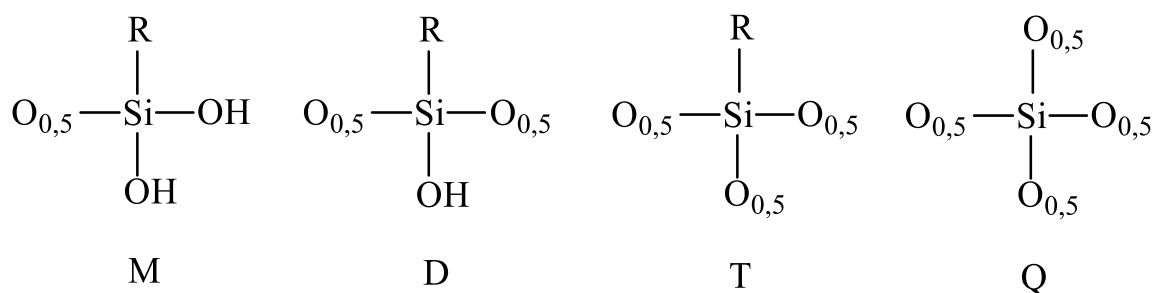
поликонденсации (ГПК), например, трифункциональных алкоксисиланов, представленный на схеме 1, авторы имеют ввиду, что три алкоксигруппы силана могут участвовать или участвуют в реакциях гидролиза на начальных этапах процесса.



Однако, «функциональный» в словосочетании «синтез функциональных олигосилсесквиоксанов», также характеризующий схему (1), как правило, не имеет отношения к алкоксисилановым группам, а указывает на наличие какой-либо функциональной группы в органическом заместителе R (например, метакрилатной, эпоксидной, аминной), которая является таковой для иных превращений и будет использоваться в дальнейших реакциях.

Свойства **клеткоподобных** ОССО (Рисунок 1) зависят как от химического строения неорганического ядра, так и природы связанных с атомами кремния органических заместителей, которые, в свою очередь, могут содержать функциональные группы для дальнейших химических превращений [27].

Для упрощения написания формул использованы условные обозначения составных кремнийсодержащих звеньев:



^{29}Si ЯМР спектроскопия является наиболее эффективным методом идентификации индивидуальных силоксановых и силсесквиоксановых соединений, а также определения состава олигомерных смесей. Различие в химических сдвигах сигналов атомов кремния в ^{29}Si ЯМР спектрах кремнийорганических олигомеров и полимеров позволяют оценить не только

наличие или отсутствие соответствующих заместителей (органических, алкокси-, ацилокси-, гидроксигрупп), но и определить строение сформированного кремнийорганического скелета по сигналам кремния в различных структурных фрагментах.

В [28] приведены химические сдвиги в ^{29}Si ЯМР спектрах для гидролизующихся и конденсирующихся продуктов гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана. Как видно из Рисунок 2, замена этоксигрупп у атомов кремния на гидроксильные смещает сигналы в область слабого поля (влево), в то время как рост числа соседних SiO-звеньев смещает сигналы атомов кремния в область сильного поля (вправо), и эти сдвиги являются более ярко выраженными. Таким образом, можно выделить соответствующие области в ^{29}Si ЯМР спектрах, отвечающих гидроксиэтоксисиланам, а также олигомерным и полимерным продуктам, содержащим M, D, T и Q-звенья.

На химический сдвиг атомов кремния в силанольных звеньях помимо прочего оказывает влияние природа растворителя. Так для $(\text{трет-BuO})_3\text{SiOH}$ при съемке в высокополярном ДМСО- d_6 химический сдвиг ($\delta_{\text{Si}} = -86,1$ м.д.) смещен в область слабого поля на 4 м.д. по сравнению со съемкой в растворе слабополярного CDCl_3 ($\delta_{\text{Si}} = -90,4$ м.д.) [29]. С другой стороны, для силанолов $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ и $\text{HO}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_6\text{H}$ в ДМСО- d_6 наблюдаются более сильнополюсные сигналы ($\delta_{\text{Si}} = -34,6$ и $-15,1$ м.д.) в сравнении с CDCl_3 ($\delta_{\text{Si}} = -30,7$ и $-10,5$ м.д.) [30]. Предполагается, что это связано со сдвигом в электронном окружении силанольных групп, поскольку растворители могут препятствовать образованию внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей.

Еще одним интересным фактом является различие между более слабополюсными сигналами атомов кремния в напряженных циклотрисилоксанах ($\delta_{\text{Si}} = -8,7$ м.д. для гексаметилциклотрисилоксана – циклометил- D_3 [31]) и напряженных T_6 и Q_6 клеткоподобных структурах по сравнению с циклотетрасилоксанами ($\delta_{\text{Si}} = -19,0$ м.д. для циклометил- D_4 [31]) и не напряженными T_8 - и Q_8 -структурами.

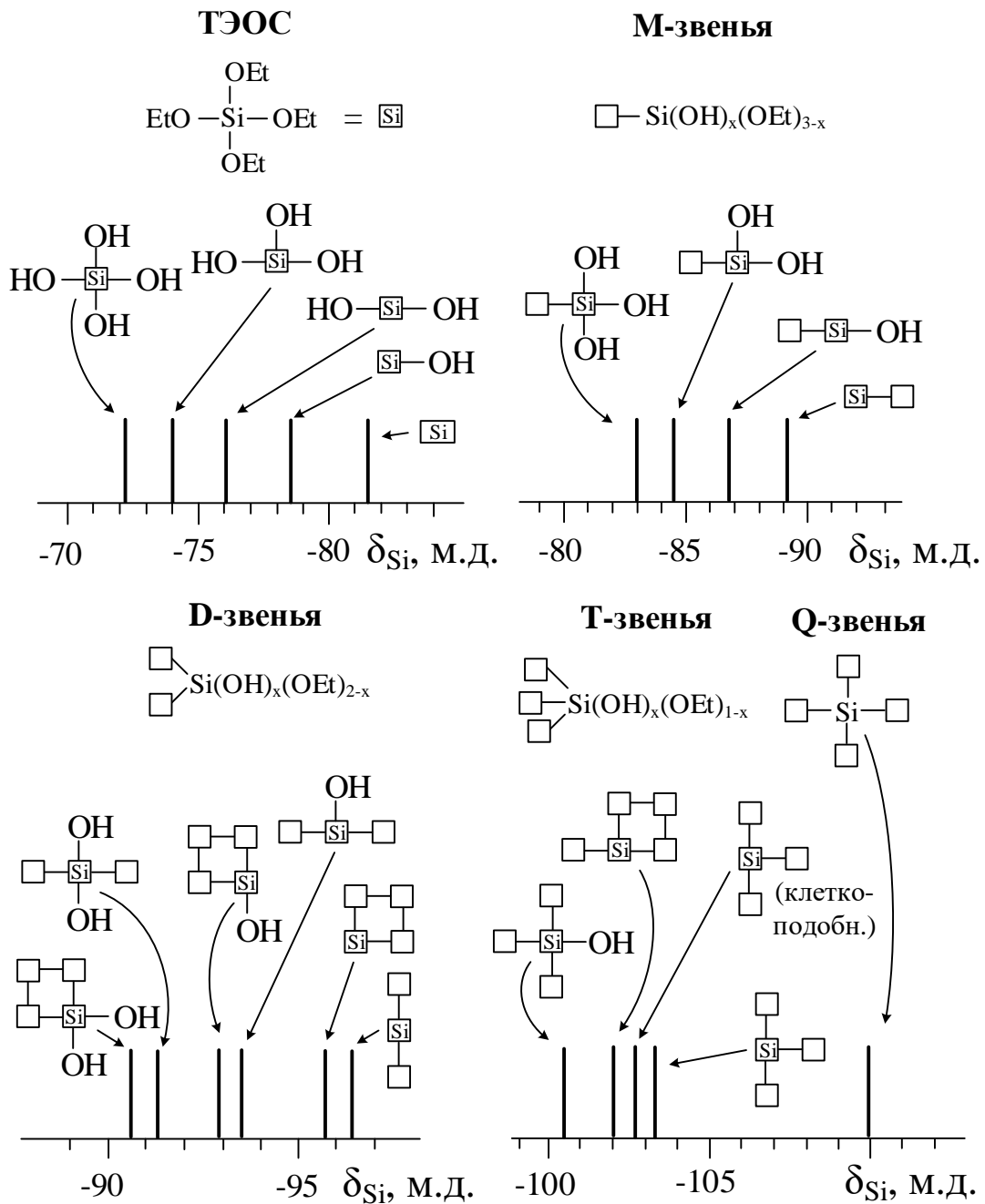


Рисунок 2 – Некоторые области ^{29}Si ЯМР спектров с сигналами продуктов гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана

Циклизация способствует уменьшению значений валентных углов O–Si–O и, соответственно, плотности положительного заряда на атоме кремния, что приводит к смещению сигналов циклических продуктов конденсации по сравнению с линейными соединениями в область слабого поля в ^{29}Si ЯМР спектре.

Из-за указанных факторов, расшифровка ^{29}Si ЯМР спектров олигомерных соединений значительно усложняется, так как сигналы атомов кремния в Т-звеньях наблюдаются в двух основных областях. Первая область с химическими сдвигами $\delta_{\text{Si}} = -54 \div -58$ м.д. соответствует напряженным циклическим Т₃-звеньям (Т_{напряж}) в клеткоподобных структурах. Очень часто сигналы с такими характеристическими сдвигами ошибочно относят к не полностью конденсированным D-звеньям (D-область) с $\delta_{\text{Si}} = -54 \div -61$ м.д. вследствие перекрывания ими указанного выше диапазона. При условии, что мольное содержание Т_{напряж}-звеньев в олигосилсесквиоксанах может достигать 30 мол. % и выше, а приписывают их к D-звеньям, это является существенным упущением в идентификации образующихся структур [32–36].

Приведем химические сдвиги в ^{29}Si ЯМР спектрах некоторых выделенных в чистом виде силсесквиоксанов с напряженной полностью конденсированной структурой Т₆, подтвержденной также данными рентгеноструктурного анализа:

- 54,16 м.д. (CDCl₃) для изопропил-Т₆ [37] (в этой же работе изопропил-Т₈: –66,26 м.д. (CDCl₃));
- 55,0 м.д. (ТГФ-d₈) [38], –54,3 м.д. (C₆D₆) для трет-бутил-Т₆ [39];
- 55,1 м.д. (C₆D₆) для 1,1,2-триметилпропил-Т₆ [39];
- 56,3 м.д. (DMCO-d₆) для циклопентил-Т₆ [40].

Вторая область химических сдвигов атомов кремния в ^{29}Si ЯМР спектре, характеризующая Т-звенья в ненапряженных фрагментах (Т_{ненапр}) типа Т₃D, Т₄, Т₄D и т.д., отвечает сигналам с $\delta_{\text{Si}} = -64 \div -68$ м.д. [15]. Клеткоподобные силсесквиоксаны с различными заместителями у атомов кремния R-Т_n (R – органический заместитель) были выделены в чистом виде для соединений с n = 6, 8, 10, 12 и 18. В [15] обобщены данные ^{29}Si ЯМР спектроскопии для R-Т₈ и R₇R'-Т₈. R-Т₈ вследствие магнитной эквивалентности ядер кремния имеют синглетный сигнал при съемке ^{29}Si ЯМР спектра в растворителе с $\delta_{\text{Si}} = -65 \div -70$ м.д. (R = алкил) или $\delta_{\text{Si}} = -77 \div -83$ м.д. (R = арил). R-Т₆ и R-Т₁₀ также имеют синглетные сигналы. Октасилсесквиоксанам со смешанными заместителями R₇R'-Т₈ отвечают 3 сигнала

с интегральными интенсивностями 3:3:1 [28]. R-T₁₂ имеет два сигнала, характеризующие изомеры с различной симметрией [41].

Увеличение угла Si–O–Si связи вызывает смещение δ_{Si} в ²⁹Si ЯМР спектре в область сильного поля и прослеживается в том числе для клеткоподобных R-T_n. Обобщенные данные по химическим сдвигам в ²⁹Si ЯМР спектрах коммерчески доступных клеткоподобных силсесквиоксанов R-T_n (n = 8, 10, 12) представлены в таблице 1.

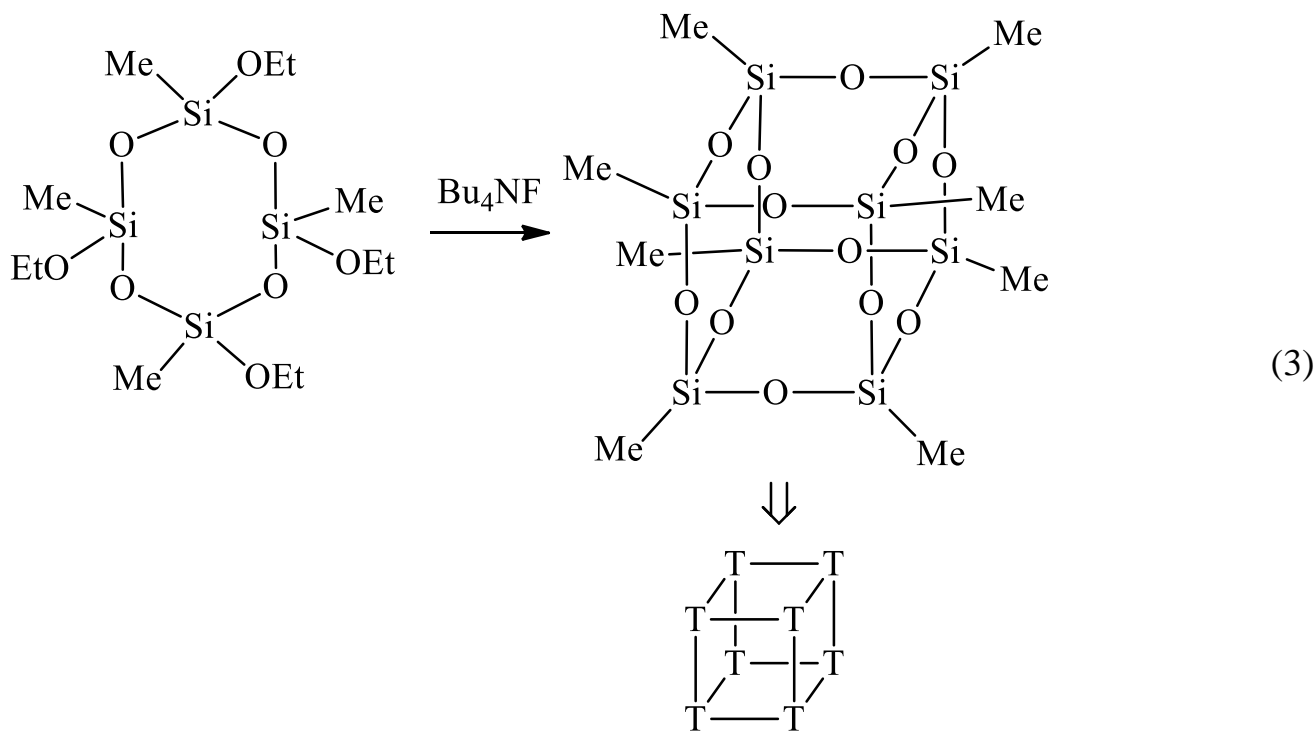
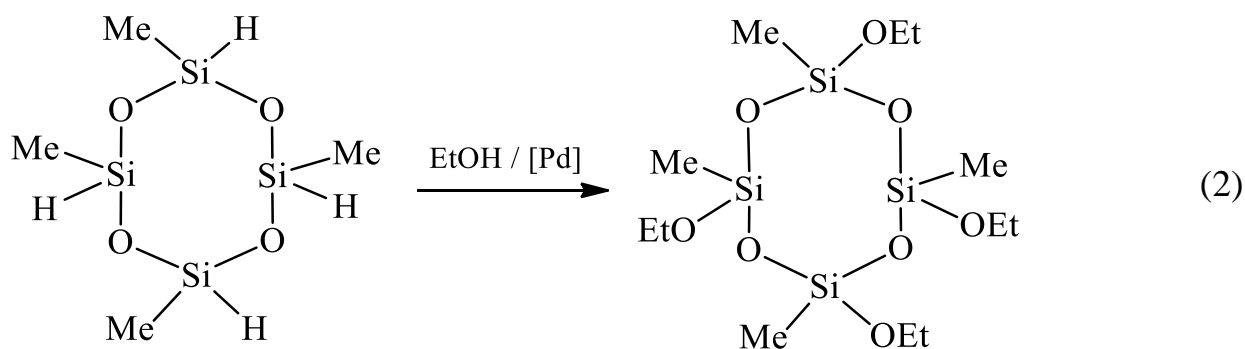
Клеткоподобный ОССО с метильными группами у атомов кремния (метил-T₈), несмотря на простоту его химического строения, чрезвычайно тяжело получить гидролизом трихлор- или триалкоксисиланов [42–44]. Выход метил-T₈ не превышает 5% из-за недостаточного стерического эффекта метильной группы, которая бы «направляла» процесс, формируя октаэдрические структуры.

Таблица 1 – ²⁹Si ЯМР химические сдвиги клеткоподобных силсесквиоксанов R-T_n (n = 8, 10, 12)

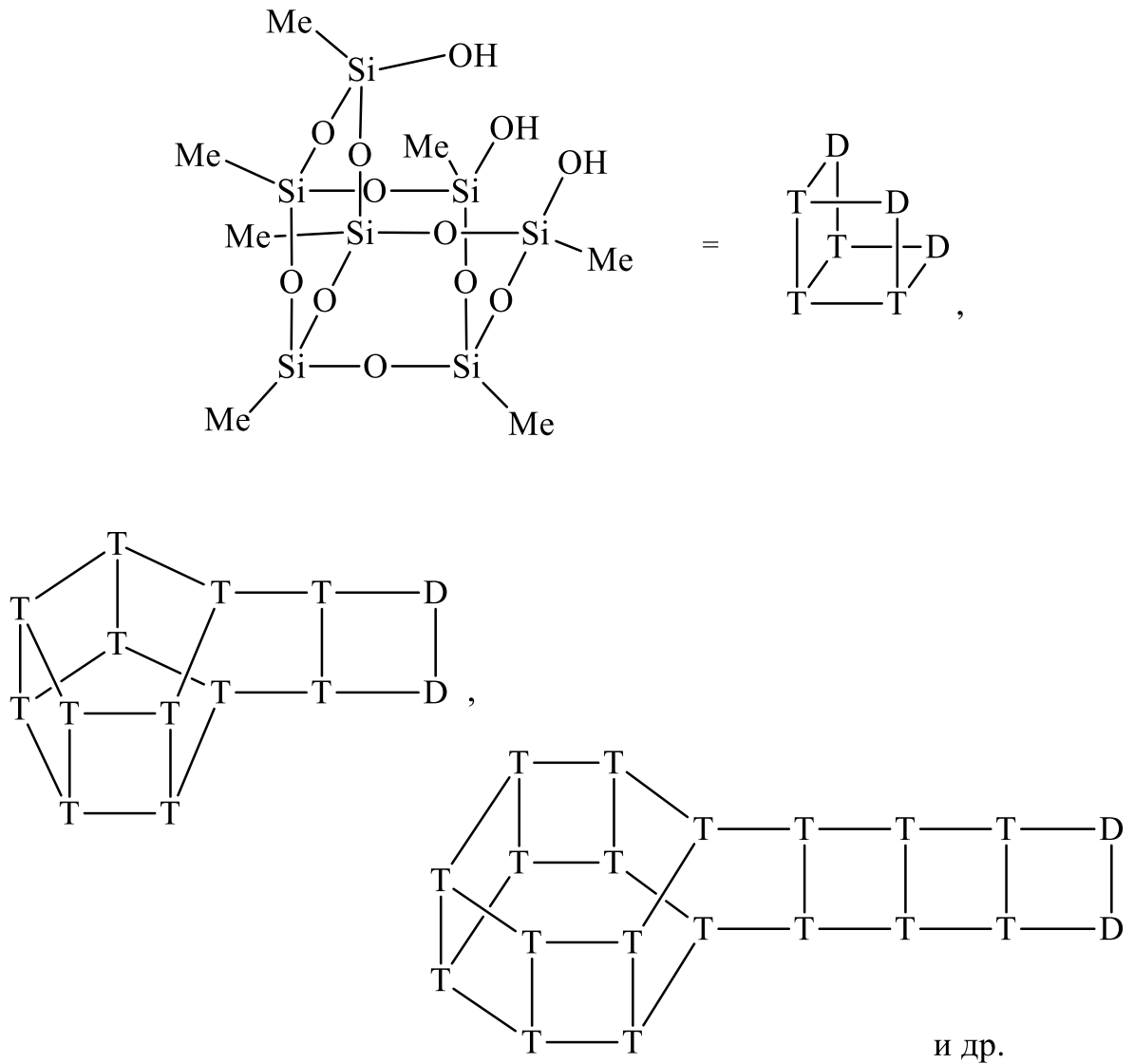
R	δ_{Si} (n = 8)	δ_{Si} (n = 10)	δ_{Si} (n = 12)	Литература
–H	–84,5	–86,3	–85,5, –87,8	[45]
–Et	–65,7	–67,6	–67,5, –69,8	[46]
–Pr	–67,2	–69,2		[46]
–(CH ₂) ₃ NH ₂	–66,5	–68,4	–67,3, –70,8	[47, 48]
–(CH ₂) ₃ Cl	–67,1	–69,0	–67,3, –70,8	[46]
–Ph	–78,4	–79,6	–77,0, –80,6	[49, 50]
–CH=CH ₂	–80,2	–81,5	–81,32, –81,33	[51, 52]
–OSi(CH ₃) ₃	–109,3	–110,2		[53]

Даже при попытке синтеза в присутствии катализатора (n-Bu)₄NF, высокоэффективного для получения циклопентил-T₈ и циклогексил-T₈, выход метил-T₈ не превышал 1% [26, 54].

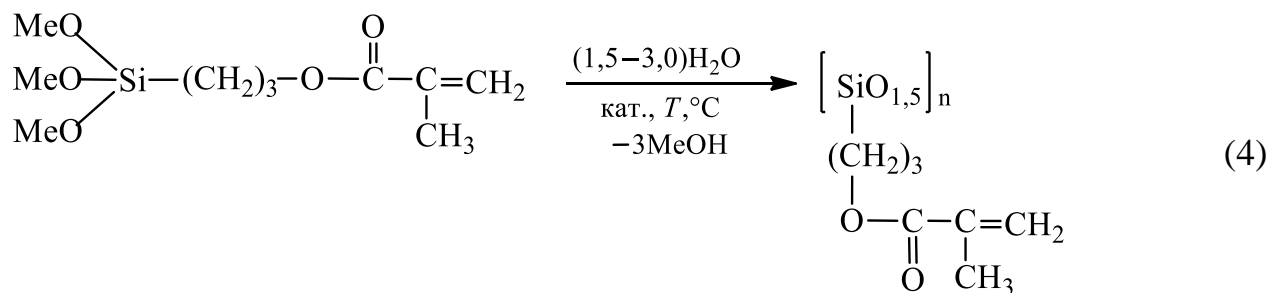
Интересный подход был представлен в [55], где кристаллический метил-Т₈ получали из MeSi(OEt)₃ в набухшем поли(2-гидроксиэтил)метакрилате с выходом 23%. В работе [56] метил-Т₈ (твердотельный ²⁹Si ЯМР, δ_{Si} = -65,8 м.д., синглет, выход 51%) получали в две стадии: на первой осуществляли синтез циклического алкоксиметилсилоксана O₄Si₄Me₄(OEt)₄ (схема 2), на второй проводили его взаимодействие в ТГФ с (n-Bu)₄NF, содержащим 5% воды для процесса ГПК (схема 3).



С другой стороны, органические радикалы длинноцепочечного или разветвленного строения не позволяют сформировать полностью конденсированные структуры T_8 , T_{10} , T_{12} и др. со значимым выходом в процессах ГПК соответствующих трихлор- или триалкоксисиланов, а продукты представляют собой смеси соединений, имеющие не полностью конденсированные клеткоподобные и лестничные фрагменты [57, 58]:



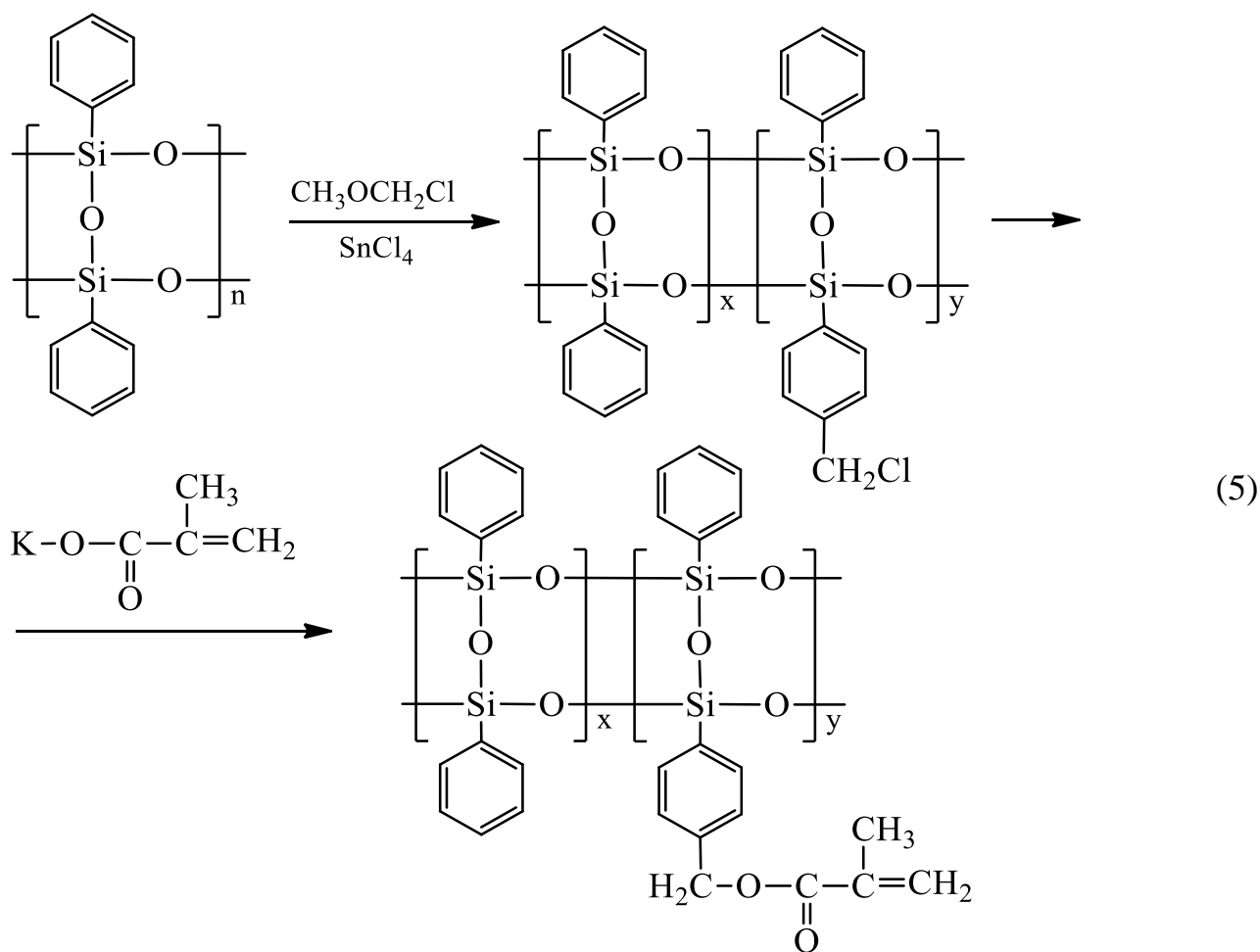
Такая картина, например, наблюдается для процесса ГПК 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) (схема 4):



Процесс ГПК А-174, как правило, проводят в присутствии кислотных (CH_3COOH , HCl , HF , $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$) [58] или щелочных (NMe_4OH [59, 60], NBu_4F [61], KOH [57]) катализаторов, либо солей (KF , NH_4F , ZnCl_2 [58]). Выход силсесквиоксанов при применении щелочных катализаторов как правило, снижен (58–72%) по сравнению с кислотными (76–98%) [62]. В случае щелочного катализа KOH отмечают протекание побочного процесса гидролиза сложноэфирных групп в органических радикалах у атомов кремния [57].

Так как получить методом ГПК А-174 индивидуальные клеткоподобные ОССО типа T_8 , T_{10} , T_{12} не удастся, применяют иной подход. Для этого предварительно формируют ОССО типа T_8 , T_{10} , T_{12} с трихлорпропильными заместителями у атомов кремния и модифицируют взаимодействием с метакрилатом натрия [63, 64]. Полученный таким образом октакис(3-метакрилоксипропил)октасилсесквиоксан представляет собой бесцветные кристаллы с температурой плавления $66,7\text{--}67,2^\circ\text{C}$, а его гомологи T_{10} и T_{12} являются бесцветными вязкими жидкостями при комнатной температуре [64].

Похожий на вышеуказанный подход использовали для синтеза метакрилоксифункционального полифенилсилсесквиоксана, применяемого в качестве негативного фоторезиста (с высокой чувствительностью в ближней УФ-области и высокой стойкостью к ионному травлению кислородом). На первом этапе полифенилсилсесквиоксан хлорметилировали метоксиметиленхлоридом в присутствии хлорида олова, а затем обрабатывали метакрилатом калия (схема 5) [65]:



Стоит отметить, что в определенных условиях ГПК А-174, в частности при значительной продолжительности синтеза, в смесях OCCO удается идентифицировать конденсированные структуры вплоть до фуллереноподобных [66]. Авторы указывали, что продукт ГПК по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии содержал три основные фракции с m/z 1413 (T_8), 4539 (T_{20}) и 16260 (T_{60} , Рисунок 3).

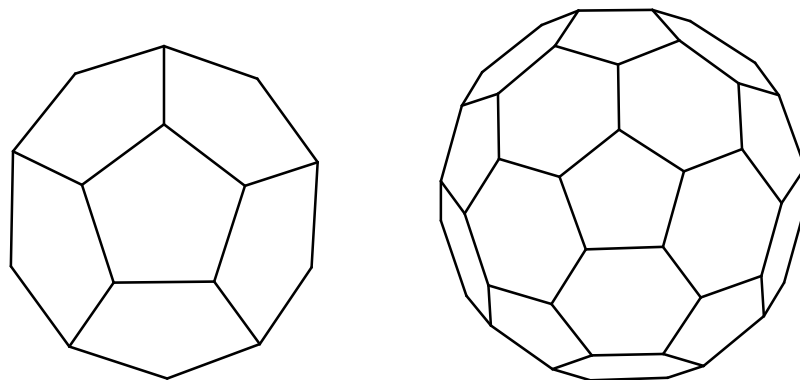


Рисунок 3 – Полностью конденсированные силсесквиоксаны T_{20} и T_{60}

В [18] описаны композиции, содержащие поли(3-метакрилоксипропил-со-метил)силсесквиоксаны, применяемые в качестве герметизирующих материалов анаэробного отверждения. Наличие в составе такой композиции гидроперекиси кумола не вызывает отверждения метакриловых групп в присутствии кислорода воздуха, но при удалении последнего отверждение происходит.

Аминосодержащие ОССО находят применение как для модификации поверхностей силикатных стекол, наполнителей и волокон, так и могут быть использованы для введения в органические заместители у атомов кремния других функциональных групп известными реакциями конденсации различных типов с образованием оснований Шиффа и Манниха, реакциями Кабачника–Филдса, Мёдритцера–Ирани, нуклеофильного замещения, аза-реакциями присоединения по Михаэлю, реакциями с участием ангидридов дикарбоновых кислот и т.д. [35, 47, 50, 67–78].

В зависимости от природы функциональных групп ОССО могут быть использованы в качестве гибридных материалов для биомедицины и систем доставки лекарств [79–81], стоматологии [82–87], тканевой инженерии [88], в материалах с антимикробными свойствами и обладающих биосовместимостью, системах доставки лекарств, в составе нанокомпозитов, фотоактивных материалов, функциональных поверхностей, в том числе пористых, катализаторов [89] и т.д. При наличии соответствующих органических заместителей ОССО используют как нанонаполнители для повышения термостойкости, огнестойкости и других свойств материалов [77,90].

В органических заместителях клеткоподобных ОССО для дальнейшей их модификации наиболее удобны в использовании следующие функциональные группы: аминные [91–93], метакриловые [94], эпоксидные [95], меркаптопропильные [96], мономалеамидные [97]. В качестве нефункциональных заместителей часто выступают метильные [98], фенильные [99, 100], изобутильные [98,101] и циклопентильные [99] группы. При использовании в биомедицине для доставки лекарств часто применяют аминопропильные [102],

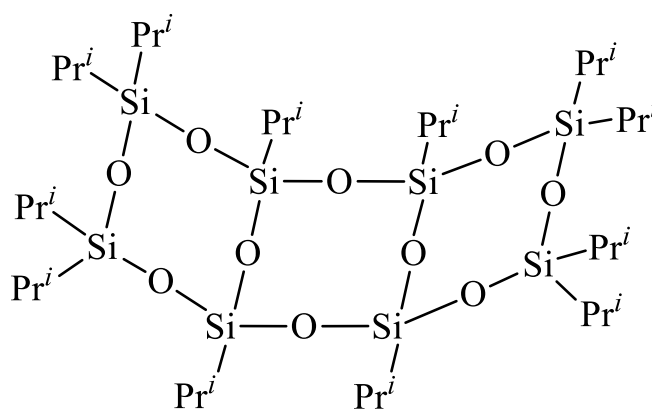
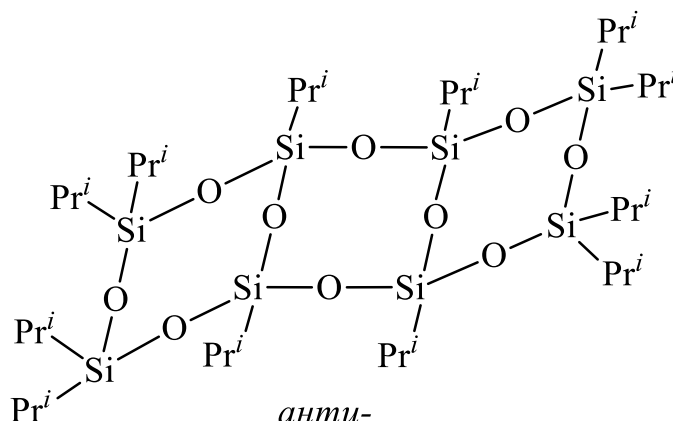
хлоридаммонийпропильные [103], азидопропильные [104, 105], малеимидные [106], винильные [107, 108] группы, для стоматологии – метакриловые [82, 83]. Добавки ОССО в полимерные стоматологические пломбировочные композиции способствуют улучшению физико-механических свойств отвержденных композитов на их основе.

Реакциями с участием функциональных клеткоподобных ОССО были модифицированы свойства отвержденных эпоксидных смол [109], поли(мет)акрилатов [82, 83, 91, 110], полиамидов [101], полиуретанов [93, 98], ненасыщенных полиэфиров [92], бутадиен-стирольных сополимеров [111], углеродных волокон [95, 97, 112].

Физико-химические свойства полистирола [99], полиметилметакрилата [96], полиэфирэфиркетонов [100] и полифениленсульфида [100] могут быть улучшены с использованием добавок ОССО в качестве наноагентов без химических превращений с участием функциональных групп. В [96, 98, 99] такие добавки способствовали совместимости композиции и повышали ее термостойкость, либо выступали в качестве нуклеирующего агента, снижая вязкости расплавов при переработке полимеров [100].

Тем не менее, введение клеткоподобных ОССО в полимерную матрицу может сопровождаться их агрегированием и приводить к хрупкости модифицированных ими материалов [113]. Этого недостатка удастся избежать при использовании **не полностью конденсированных** ОССО. Такие ОССО могут быть использованы в качестве полупродуктов для получения силсесквиоксанных полимеров и силсесквиоксан-силоксановых сополимеров точно определенной структуры [56, 114], добавок при переработке полифениленсульфидов [100] и полиэфирэфиркетонов [100], компонентов эмульсий для придания гидрофобности [94], оптически прозрачных композитных пленок [115] и т.д. Наполнители в виде силикатных частиц или стекловолокна эффективно связываются не полностью конденсированными ОССО за счет взаимодействия остаточных силанольных групп, что способствует улучшению физико-механических свойств композита.

Отдельно стоит рассмотреть ОССО, имеющие **лестничную** (линейную двутяжевую) структуру, благодаря которой они отличаются высокой химической и термической стабильностью [25, 116–118]. В [25] приведены данные о наблюдаемых в ^{29}Si ЯМР спектрах химических сдвигах для некоторых индивидуальных лестничных олигомеров и полимеров с алкильными заместителями у атомов кремния, большинство из которых находятся в диапазоне δ_{Si} от $-64,1$ до $-67,2$ м.д. Так, например, для Т-звеньев в трициклических лестничных олигомерах для изомера с *син*-конфигурацией $\delta_{\text{Si}} = -67,2$ м.д., а для *анти*-конфигурации $\delta_{\text{Si}} = -66,8$ м.д.:

*син-**анти-*

В работе [118] представлен способ получения лестничного высокомолекулярного ОССО с фенильными заместителями ($M_w = 20450$ (светорассеяние)), имеющего четко определенную регулярную структуру, из 1,3-дифенилтетрагидроксидисилоксана. В ^{29}Si ЯМР спектре такого лестничного ОССО

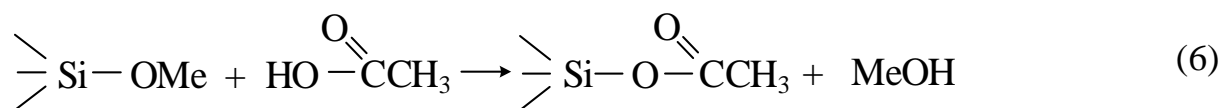
наблюдается синглетный узкий сигнал с $\delta_{\text{Si}} = -78,5$ м.д., имеющий ширину 2,5 м.д. на полувысоте этого пика.

Таким образом, химические сдвиги в ^{29}Si ЯМР спектрах лестничных ОССО имеют практически те же значения δ_{Si} , характеризующие клеткоподобные T_8 -структуры.

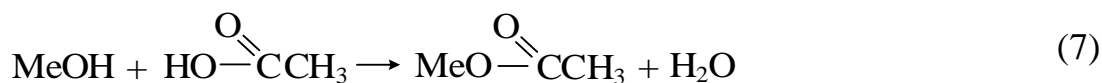
Наряду с гидролитической поликонденсацией (ГПК) триалкоксисиланов для синтеза ОССО может быть успешно использован и альтернативный процесс ацидогидролитической поликонденсации (АГПК) алкоксисиланов [119, 120], в основных аспектах схожий с методом гидролитической поликонденсации в активной среде (ГПК-АС) [121–127]. Преимущества указанных альтернативных методов синтеза функциональных ОССО, а также влияние химической природы органических заместителей в органоалкоксисиланах на строение образующихся продуктов отражено в литературе слабо или не представлено вовсе. Определение указанных аспектов на процессы ГПК, АГПК и ГПК-АС, а также совместной конденсации алкоксисиланов с различными функциональными группами в связанных с атомами кремния органических радикалах представляется чрезвычайно важным для совершенствования методов синтеза кремнийорганических олигомеров и полимеров.

Основной особенностью процесса АГПК органоалкоксисиланов под действием карбоновых кислот в присутствии каталитических количеств сильной неорганической кислоты является образование воды в реакционной системе при взаимодействии исходных реагентов и промежуточных продуктов на начальных этапах процесса, а не введение ее извне. Реакционная смесь на протяжении всего процесса является гомогенной.

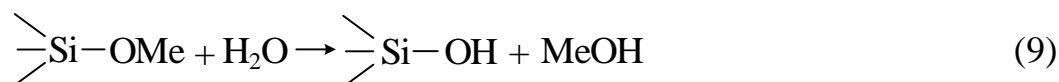
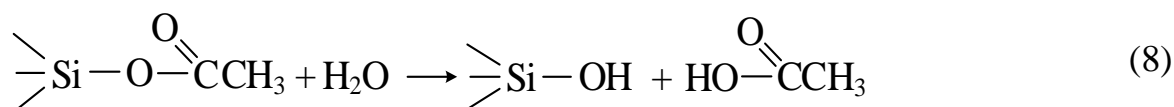
Первой стадией процесса является нуклеофильное замещение метоксигруппы в молекуле силана на ацетоксигруппу с выделением метанола (схема б):



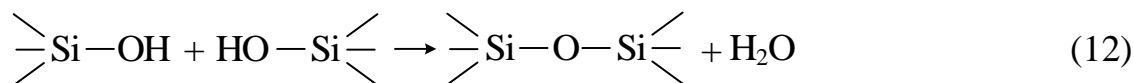
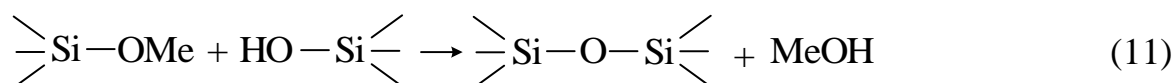
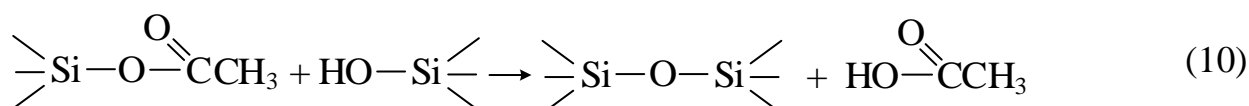
Образующийся метанол участвует в реакции с уксусной кислотой в присутствии каталитических количеств сильной неорганической кислоты (как правило, $\text{HCl}_{\text{конц.}}$) с образованием метилацетата и воды (схема 7):



Далее молекула воды может участвовать в реакциях гидролиза с участием ацетоксисилановых или метоксисилановых групп, в результате которых образуются силанольные группы (схемы 8 и 9):



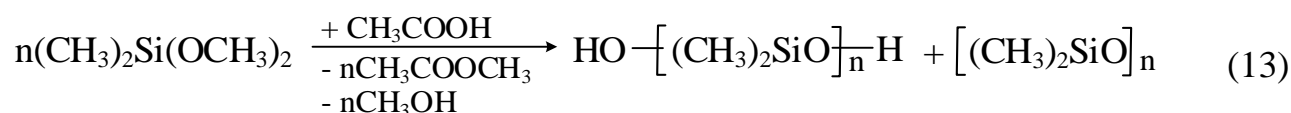
Уксусная кислота и метанол, образующиеся в реакциях 8 и 9 также могут участвовать в процессе этерификации 7. На завершающих этапах процесса силанольные группы взаимодействуют главным образом с ацетокси- и метоксисилановыми группами по реакции гетерофункциональной конденсации. (схемы 10 и 11). Реакция гомофункциональной конденсации силанолов не является основной (схема 12):



Последовательное протекание вышеуказанных стадий процесса АГПК выражается в его значительно более высокой скорости (выше на 2–3 порядка) по сравнению с ГПК алкоксисиланов [128]. Содержание умеренных количеств воды в карбоновых кислотах (до 10 мас. %) не оказывает существенного влияния на скорость АГПК алкоксисиланов. Авторы отмечают увеличение скорости процесса в зависимости от рКа карбоновой кислоты, возрастающей в ряду: HCOOH (рКа = 3,75) < Cl_2HCCOOH (рКа = 1,29) < F_3CCOOH (рКа = 0,23). В присутствии более

слабых кислот с $pK_a > 4,0$ (для акриловой кислоты $pK_a = 4,25$, для уксусной $pK_a = 4,75$) скорость процесса АГПК снижена примерно на два порядка. Однако, в [129] авторы отмечают, что АГПК с участием уксусной кислоты протекает быстрее, чем для других кислот (муравьиной и т.д.).

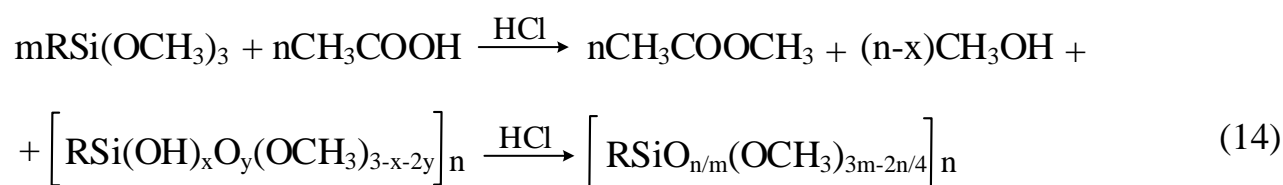
Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в активной среде (ГПК-АС) представляет собой процесс АГПК органоалкоксисиланов в избытке ледяной уксусной кислоты. В указанном процессе уксусная кислота одновременно выполняет функции реагента и растворителя для исходных веществ и продуктов реакции. В [130] показано, что в процессе ГПК-АС диметилдиметоксисилана достигается полная конверсия алкоксисилановых групп (схема 13):



Состав образующихся продуктов остается практически идентичным при замене метоксигрупп на этокси- и бутокси группы. В процессе ГПК-АС мономеров $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ и $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ происходит формирование полиметилсилсесквиоксановых цепей с высоким содержанием силанольных групп [130].

В [130, 131] отмечена высокая эффективность и универсальность метода ГПК-АС алкоксисиланов, обеспечивающая полную гомогенность реакционной смеси, количественную конверсию алкоксильных групп, в том числе для алкоксисиланов с различной реакционной способностью.

Процесс АГПК фенил- и метилтриметоксисиланов $\text{RSi}(\text{OMe})_3$ в присутствии недостатка уксусной кислоты изучали в [119, 120, 132] (схема 14):



Были определены оптимальные параметры процесса АГПК: $T = 90 \div 95^\circ\text{C}$, мольное соотношение $\text{HCl}_{(\text{конц.})} : \text{RSi}(\text{OMe})_3 = 0,007:1$. В ходе реакции наблюдалось снижение температуры реакционной смеси до 60°C за счет удаления из нее побочных метанола и метилацетата. Строение полученных ОССО варьировалось в зависимости от условий АГПК: от лестничных и не полностью конденсированных клеткоподобных структур до высокоразветвленной случайной [119].

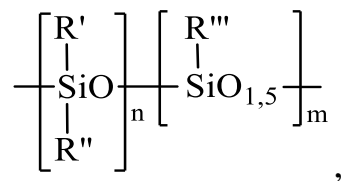
В работе [44] АГПК метилтриэтоксисилана в присутствии трифторуксусной кислоты получали нанокристаллические гели и ксерогели, в структуре которых не наблюдалось образования напряженных циклотрисилсесквиоксановых звеньев, присутствующих в значительной степени в продуктах ГПК метилтриметоксисилана (катализатор – $\text{HCl}_{(\text{конц.})}$).

В [133] проводили АГПК 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) при мольных соотношениях силан : $\text{HCOOH} = 1:3$ и $1:6$ при 50 и 70°C . Авторы изучали изменение состава продуктов как в процессе синтеза (48 ч), так и после него при хранении в течение нескольких месяцев. Было показано, что в интервале 3–9 месяцев происходило увеличение молекулярной массы олигомеров в 7–10 раз.

В [134] описана АГПК А-174 в среде метакриловых мономеров – 2,2-бис[4-(2-метакрилоксиэтокси)фенол]пропана (Бис-ЕМА) и 1,6-бис(метакрилокси-2-этокси-карбониламино)-2,4,4-триметилгексана (УДМА). Продукты представляли собой смеси не полностью конденсированных метакрилатсодержащих силсесквиоксановых олигомеров, содержащих 1–2 силанольные группы: T_4D_2 , T_6D , T_6D_2 , T_8D и др.

1.2 Силсесквиоксан-силоксановые сополимеры

Общую брутто-формулу силсесквиоксан-силоксановых сополимеров можно представить следующим образом:



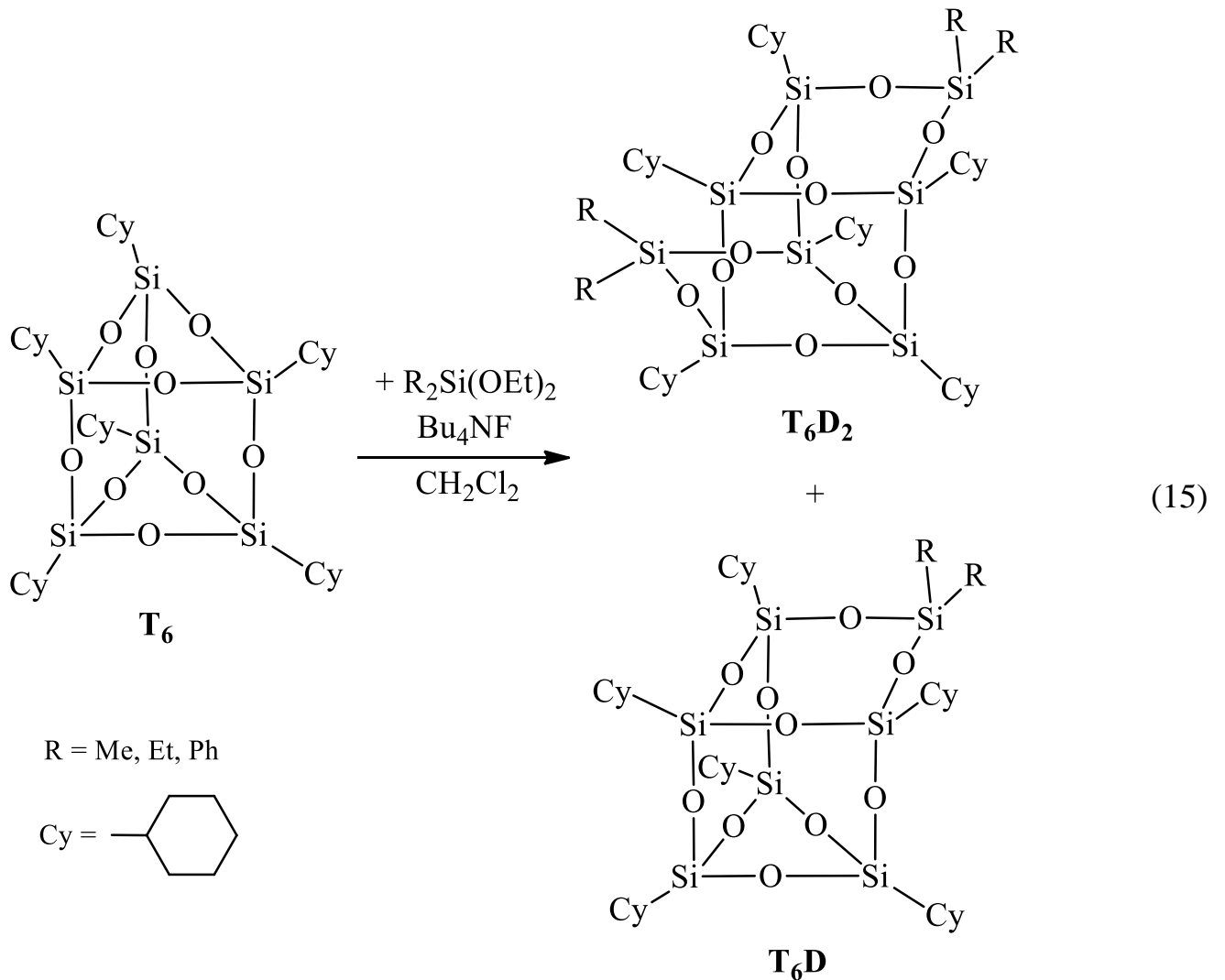
где R', R'' и R''' представляют собой заместители органической природы, H и др.

Данные по синтезу и характеристикам силсесквиоксан-силоксановых сополимеров отражены в отечественной научной литературе весьма ограниченно. Здесь наблюдается типичная картина для узкоспециализированного успешного в прикладном смысле направления, для которого имеется небольшое число патентов. В этих патентах представлены характеристики композитов на основе ряда силсесквиоксан-силоксановых сополимеров, а также некоторое число коммерческих продуктов, выпускаемых 1–2 НИИ, но полностью отсутствует информация о методиках синтеза и характеристиках силсесквиоксан-силоксановых сополимеров [135, 136].

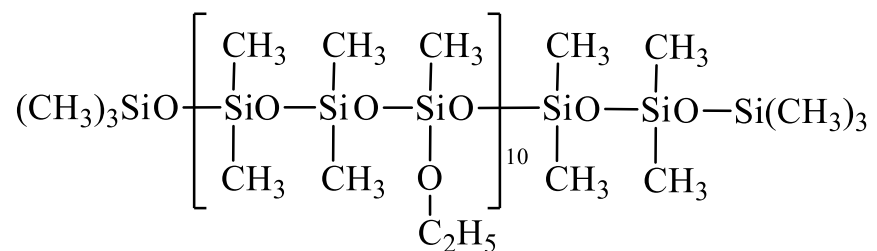
В зарубежной литературе наоборот представлено большее число подходов к синтезу указанных олигомеров и полимеров различного строения [26, 56, 114, 137–144].

Низкомолекулярные индивидуальные силсесквиоксан-силоксаны были синтезированы из соответствующих алкоксисиланов в присутствии тетрабутиламмонийфторида, содержащего 5% воды. Фторид-ион на промежуточных этапах процесса взаимодействует с водородом силанольных групп, повышая таким образом нуклеофильность кислорода, атакующего другие молекулы силанов с образованием Si–O–Si-связи. Такого рода взаимодействия позволяют осуществить перегруппировку звеньев в полностью конденсированной T₆ структуре гекса(циклогексил)гексасилсесквиоксана с участием диалкил- или диарилдиэтоксисиланов, что приводит к образованию полностью

конденсированных клеткоподобных силсесквиоксан-силоксанов T_6D и T_6D_2 (схема 15, таблица 2) [26, 138]:



Алкоксипроизводные линейных олигометилсилоксанов $M(D_2D^{OEt})_{10}D_2M$ и $M(D_2D^{OEt_2})_{10}D_2M$, а также силоксановые олигомеры со случайным распределением звеньев $MeSiOEt$ (D^{OEt}) вдоль основной силоксановой цепи $MD_{(1-x)}D^{OEt}_xM$ ($x = 0,3, 0,5$ или $1,0$) были использованы в качестве промежуточных субстратов для получения лестничных полимерных силсесквиоксан-силоксановых материалов [140]:



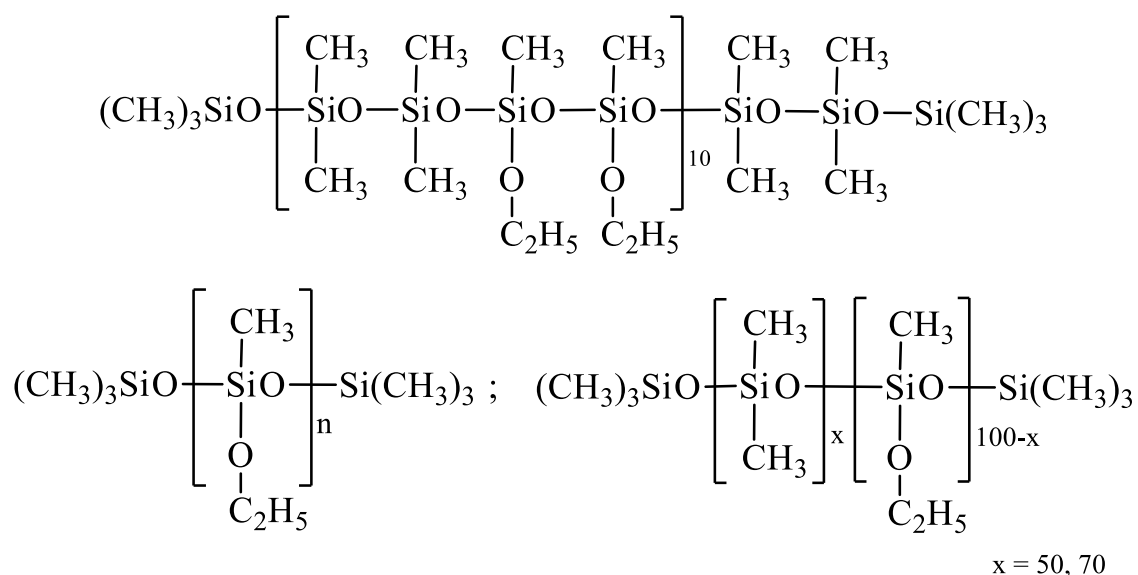


Таблица 2 – Данные ^{29}Si ЯМР спектроскопии низкомолекулярных силсесквиоксан-силоксанов

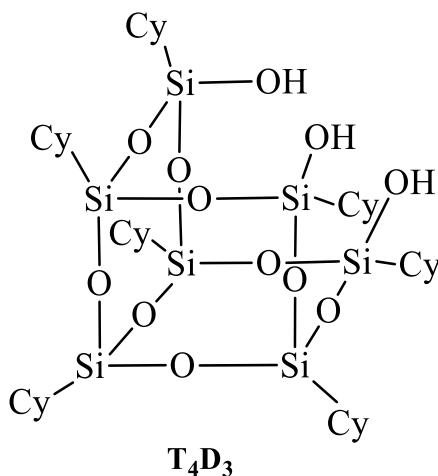
Структура	Химические сдвиги δ_{Si} ЯМР (CDCl_3) для кремнийсодержащего фрагмента, м.д.		
	R_2SiO	$\text{C}_y\text{SiO}_{1,5}$	
		трисилоксановое кольцо	тетрасилоксановое кольцо
T_6D (R = Me)	-17,84	-56,18, -58,65	-66,76, -67,30
T_6D_2 (R = Me)	-17,73	–	-65,95, -67,85, -68,24
T_6D_2 (R = Et)	-18,10	–	-66,00, -68,03, -68,74
T_6D_2 (R = Ph)	-46,03	–	-65,71, -67,70, -68,00

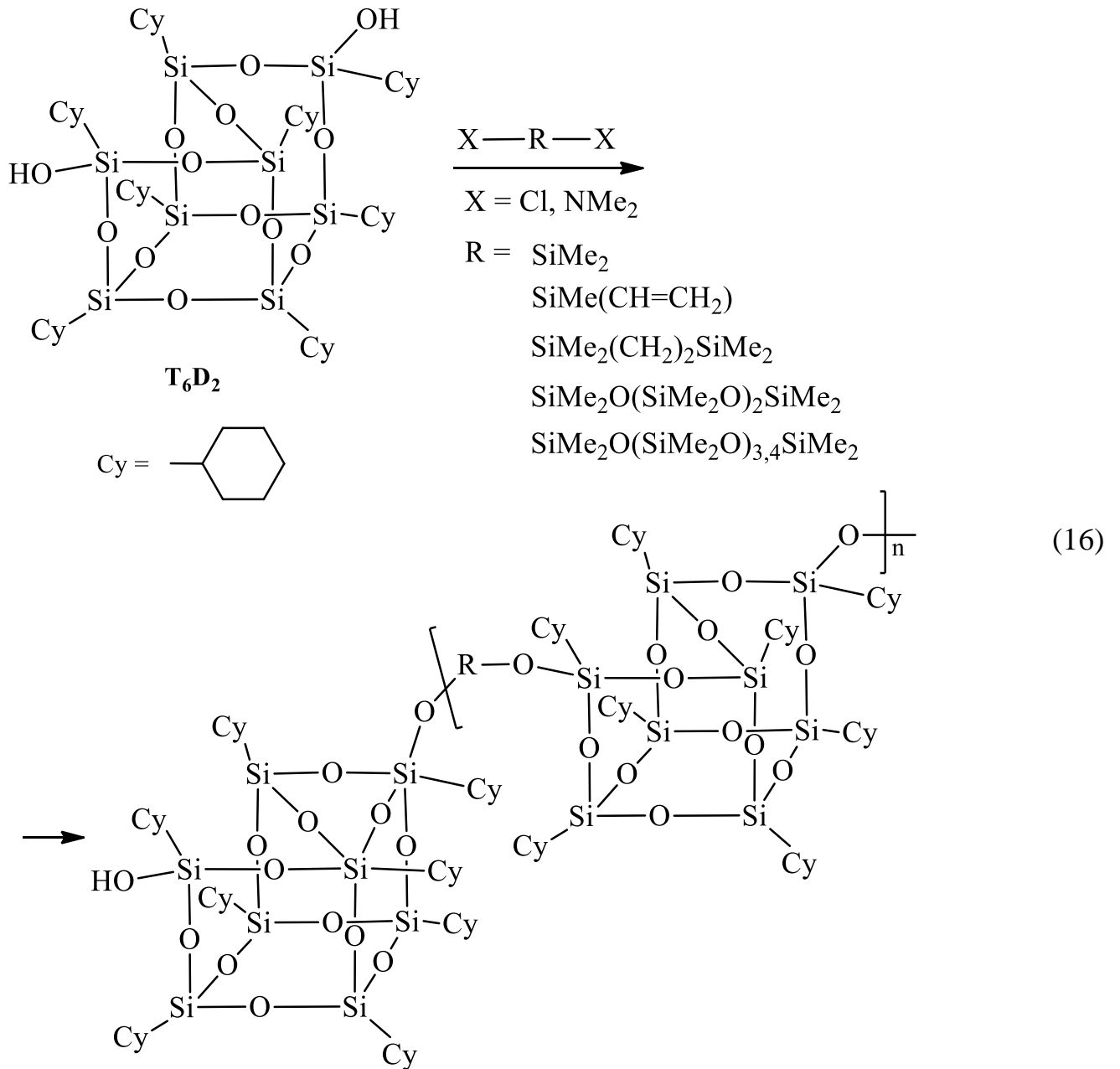
В условиях ГПК (катализ под действием Bu_4NF , Bu_4NOH ; либо гидролиз в присутствии $\text{HCl}_{\text{конц.}}$, а затем введение NH_4OH на стадии конденсации) указанные алкоксиолигомеры образовывали сшитые силсесквиоксан-силоксаны, имеющие лестничные фрагменты между основными силоксановыми цепями. В твердотельном ^{29}Si ЯМР спектре продукта ГПК MD^{OEtM} (катализ $\text{HCl}/\text{NH}_4\text{OH}$) преобладали резонансы с $\delta_{\text{Si}} = -65,7$ и $-58,0$ м.д., отнесенных, соответственно, к звеньям $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OSi})_3$ (T) и $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OEt})$ (D). Для продукта ГПК MD^{OEtM} ,

полученного в присутствии Bu_4NF , в его твердотельном ^{29}Si ЯМР спектре наблюдали единственный сигнал с $\delta_{\text{Si}} = -65,7$ м.д. Сигналы атомов кремния в концевых группах $\text{Me}_3\text{SiO}-$ (звенья М) наблюдали в области 9,0 м.д., а в диметилсилоксановых звеньях D в области $\delta_{\text{Si}} = -20$ м.д. Низкоинтенсивные сигналы в области -80 м.д. свидетельствовали о присутствии некоторого количества различных типов Q-звеньев, например, -110 м.д. ($\text{Si}(\text{OSi})_4$, звено Q) и -101 м.д. ($\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OEt})$, звено T^{OEt}).

В [114] предложен метод синтеза силсесквиоксан-силоксановых сополимеров взаимодействием силсесквиоксана не полностью конденсированной структуры, имеющего две силанольные группы, с силановыми или силоксановыми сомономерами, содержащими связи $\text{Si}-\text{Cl}$ или $\text{Si}-\text{NMe}_2$ (схема 16).

Синтез и выделение в индивидуальном виде исходного силсесквиоксана с двумя силанольными группами (T_6D_2 , схема 16) гидролитической поликонденсацией циклогексилтрихлорсилана описаны в [145]. В ^{29}Si ЯМР спектре наблюдались следующие сигналы ($\text{CDCl}_3/\text{Et}_3\text{N}$), м.д.: $-60,16$, $-67,99$, $-69,54$ (с, 3:1:3). В этой же работе одним из продуктов ГПК являлся силсесквиоксан не полностью конденсированной структуры с тремя силанольными группами T_4D_3 ; ^{29}Si ЯМР (пиридин/ C_6D_6 9:1 (об./об.)), δ_{Si} , м.д.: $-58,46$, $-65,66$, $-67,51$, $-68,58$ (с, 2:2:2:2):



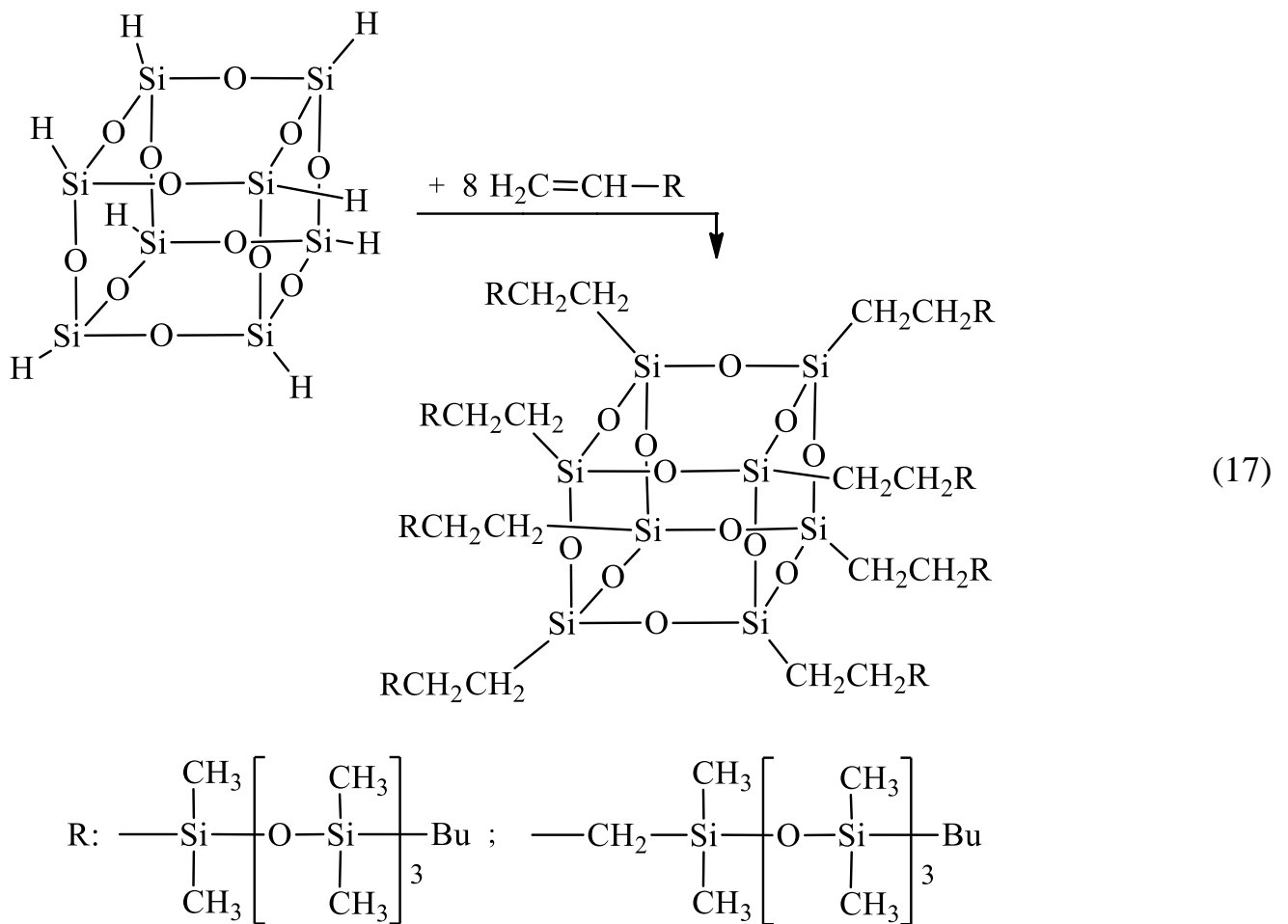


Еще один выделенный в индивидуальном виде продукт представлял собой гексациклогексилгексасилсесквиоксан T_6 , пространственное строение которого показано на схеме 15; ^{29}Si ЯМР ($CDCl_3/Et_3N$), $\delta_{Si} = -56,23$ м.д. [145]. Из данных ^{29}Si ЯМР спектроскопии наглядно видно, что химические сдвиги для D-звеньев сдвинуты в область более отрицательных значений на 2–4 м.д., относительно сигналов атомов кремния в напряженных T-звеньях.

Для сополимера с $R = SiMe_2O(SiMe_2O)_2SiMe_2$, полученного по схеме 16, представлены данные ^{29}Si ЯМР ($CDCl_3$), м.д.: $-69,46$ (с, 2 Si), $-68,20$ (с, 4 Si), $-66,34$

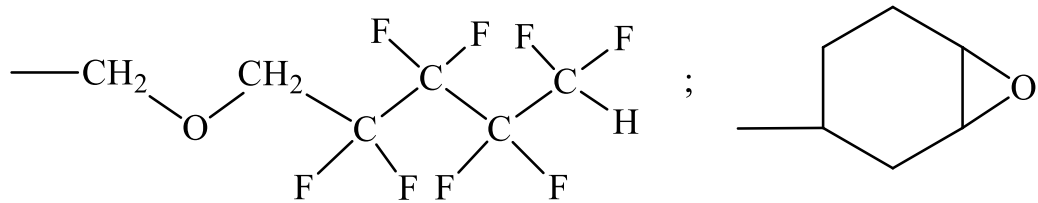
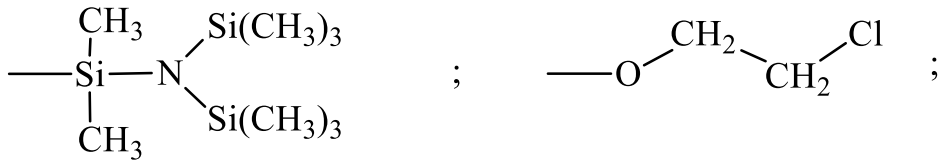
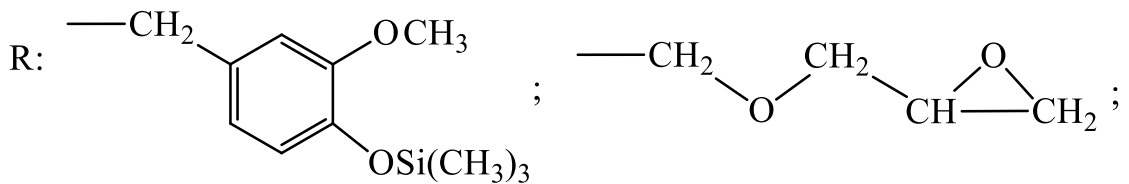
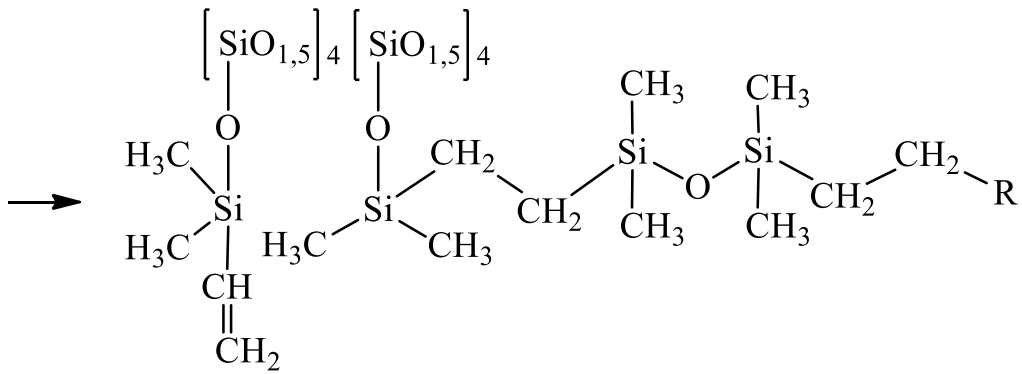
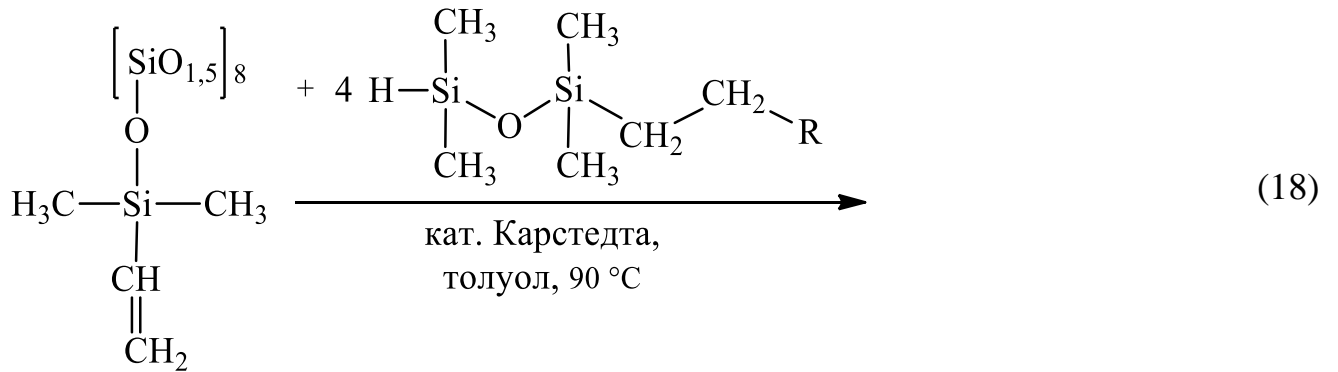
(с, 2Si) , -21,59 (с, 2Si), -21,31 (с, 2Si), 8,15 (с, 0,34 Si). В зависимости от строения линейных фрагментов M_w сополимеров находились в диапазоне $(15,5 \div 203) \times 10^3$, коэффициент полидисперсности M_w/M_n варьировался в диапазоне $1,34 \div 4,35$. Термостойкость, найденная по данным 10% потери массы (ТГА), для сополимеров с линейными фрагментами из Si–O-звеньев достигала 490–510°C. Более подробно термолит подобных сополимеров изучен в [137].

Методики синтеза и возможности применения некоторых сшитых силсесквиоксан-силоксановых эластомеров описаны в [142, 143]. Для синтеза звездообразных молекул с восемью силоксановыми лучами удобно использовать процесс гидросилилирования линейных винил- или аллилсодержащих силоксанов взаимодействием с предварительно сформированным гидридсилсесквиоксаном (схема 17) [139]:



Для синтеза полифункциональных разветвленных силсесквиоксан-силоксанов гидросилилированию может подвергаться винилсодержащий

силсесквиоксан $(\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{O})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ [144]; в этом случае на одном конце молекула линейного силоксана имеет гидридсилановую группу, а на другом – иную функциональную группу для дальнейшей модификации (схема 18):



1.3 Линейные олиго- и полифосфазены

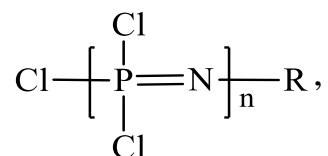
Синтез полиорганофосфазенов находится в той области исследований, которая включает чрезвычайно большое число проведенных экспериментов. У этого факта есть несколько совершенно разнообразных причин, начиная с таких как высокая стоимость исходных продуктов для их синтеза и заканчивая сложностями тщательного контроля проведения процесса для получения олигомеров и полимеров с заданными молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением.

Низкомолекулярные фосфазены (в первую очередь, циклические тример и тетрамер, а также некоторые линейные короткоцепные фосфазены) находятся в фокусе фундаментальных исследований с 1950-х гг., которые до недавнего времени фактически являлись самоцелью. Сейчас стало очевидно, что низкомолекулярная химия фосфазенов является уникальной платформой для более продвинутого направления работы с высокомолекулярными соединениями. Низкомолекулярные вещества легко синтезировать, очищать и охарактеризовывать широким спектром методов физико-химического анализа в отличие от полимерных. Это способствует более глубокому пониманию особенностей молекулярного строения таких соединений (в особенности рентгеноструктурные данные), которые трудно исследовать на полимерных объектах. Механизмы реакций также проще изучать на низкомолекулярном уровне. Опыт исследователей в области фосфазенов показывает, что новые направления на высокомолекулярном уровне должны быть предварительно выполнены на низкомолекулярных циклических или линейных фосфазенах. Подавляющее число таких исследований выполнено для циклических фосфазенов, которые достаточно далеки по физико-химическим свойствам от полифосфазенов. И именно изучение линейных короткоцепных и олигомерных соединений могло бы помочь в развитии химии высокомолекулярных фосфазенов. Однако малое число публикаций мешает движению в данном направлении и обусловлено довольно простым обстоятельством: исследования фосфазеновых

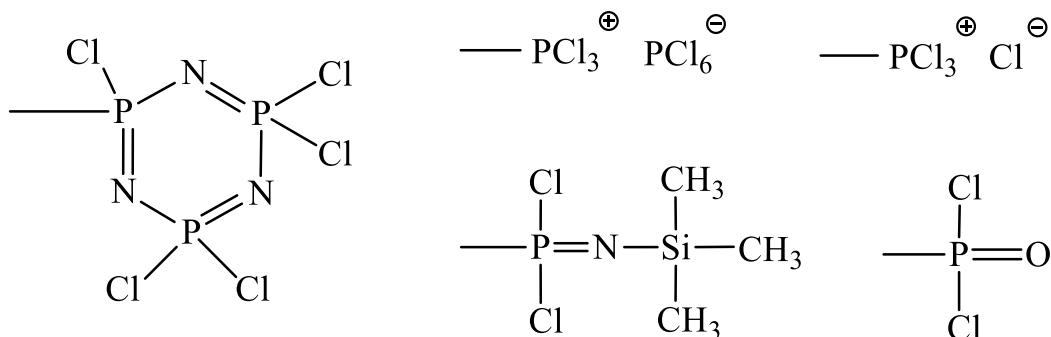
олигомеров очень сложны как в препаративном смысле, так и в анализе полученных продуктов.

С другой стороны, будущее химии фосфазенов зависит не только от согласованных исследований низкомолекулярных и полимерных соединений, но также от роста числа коммерческих продуктов, используемых промышленностью. Этот аспект часто не берут во внимание в академических кругах, хотя лишь единичные области фундаментальной науки выживают в течение длительного периода без коммерческого использования. И хотя за 70 последних лет получены некоторые экономически целесообразные и востребованные в промышленном масштабе фосфазеновые продукты, недостаточность фундаментальных исследований, касающихся линейных олигомеров, сдерживает дальнейшее развитие химии фосфазенов в целом. Линейные олигомеры являются интересными с практической точки зрения продуктами, потенциально применимыми во множестве отраслей народного хозяйства.

Линейные олиго- и полихлорфосфазены могут быть описаны общей формулой

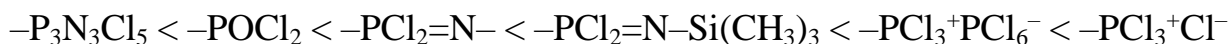


в которой концевой радикал R в зависимости от метода получения может быть представлен следующими фрагментами:



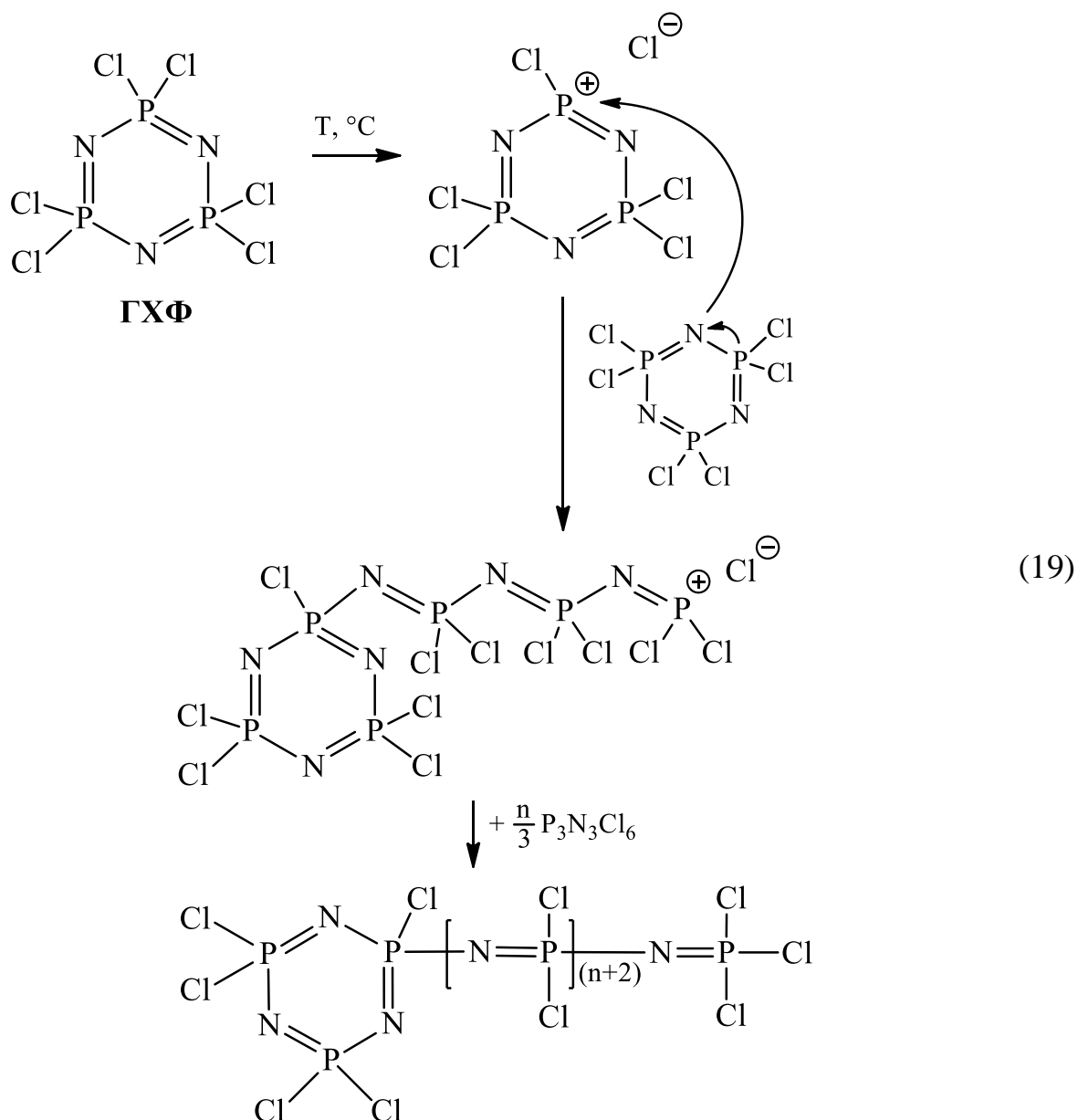
Концевая группа $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-$ более реакционноспособна по отношению к нуклеофильным агентам в сравнении со срединными звеньями $-\text{PCl}_2=\text{N}-$.

Реакционная способность концевых групп R значительно варьируется в зависимости от их химического строения и может быть представлена рядом:



Очевидно, что природа концевых групп линейных хлоролигомеров будет оказывать влияние на процесс синтеза органофосфазенов на их основе, причем более сильное при получении низкомолекулярных олигомеров.

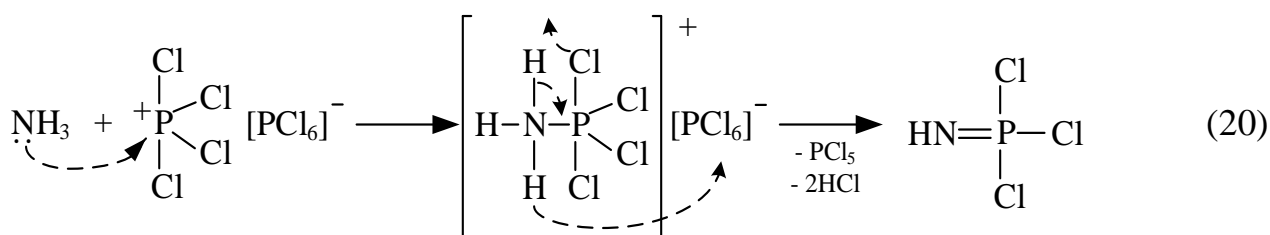
Как известно, полидихлорфосфазены успешно получают реакцией термической полимеризации гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) [6, 7]. Формально этот процесс можно использовать и для синтеза олигофосфазенов (схема 19).



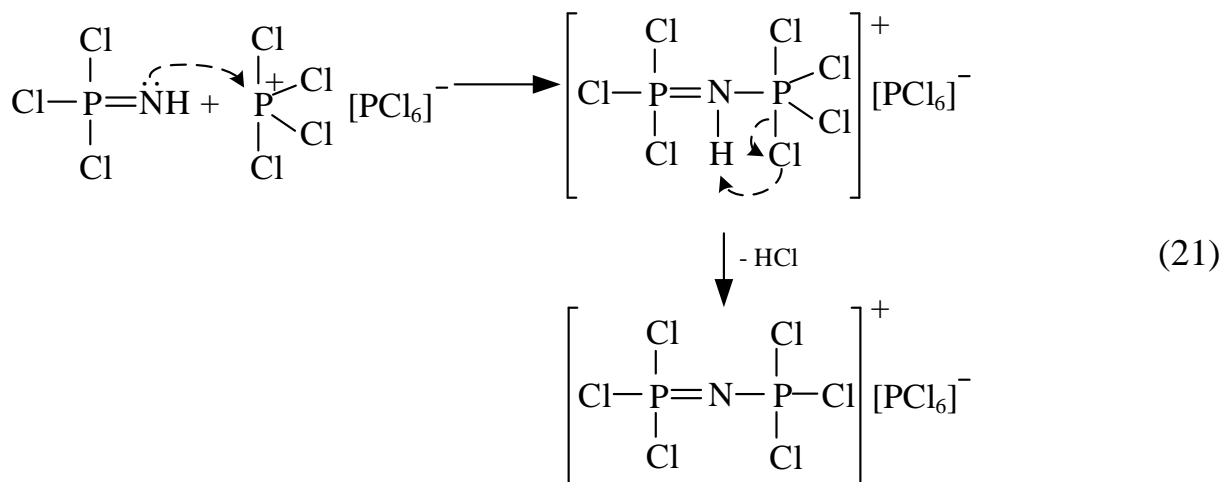
Образование гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) при его синтезе взаимодействием пентахлорида фосфора с хлоридом аммония в растворителе (хлорбензол, симм-тетрахлорэтан, пиридин) включает превращения с участием линейных олигомерных соединений [146, 147]. При проведении процесса в безводном пиридине выход ГХФ составляет ~80% (время реакции менее 1 ч). Отметим, что хлорид аммония практически не растворим в указанных растворителях, поэтому взаимодействие происходит на поверхности реагирующих веществ [146].

В соответствии с механизмом, предложенным в [148], пентахлорид фосфора присутствует в реакционной смеси в виде ионной пары $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$, а хлорид аммония претерпевает разложение с образованием NH_3 и HCl .

Далее происходит нуклеофильная атака молекулы аммиака на тетрахлорфосфониевый катион (схема 20):



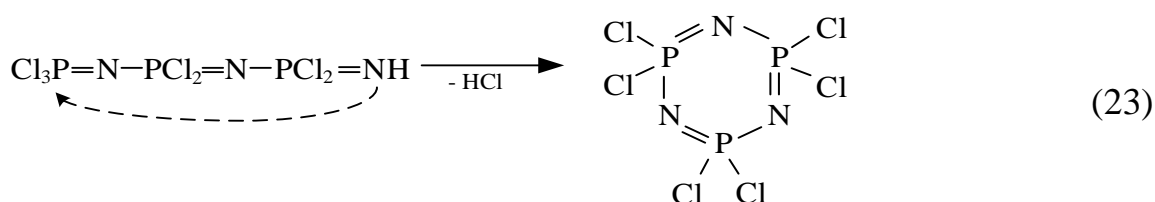
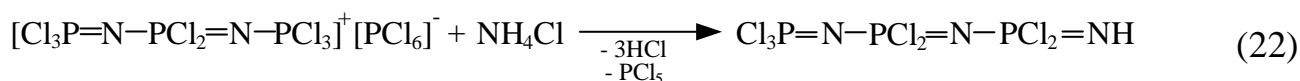
В результате образуется высоко реакционноспособный трихлормонофосфазен $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$, который взаимодействует со следующей ионной парой $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ (схема 21):



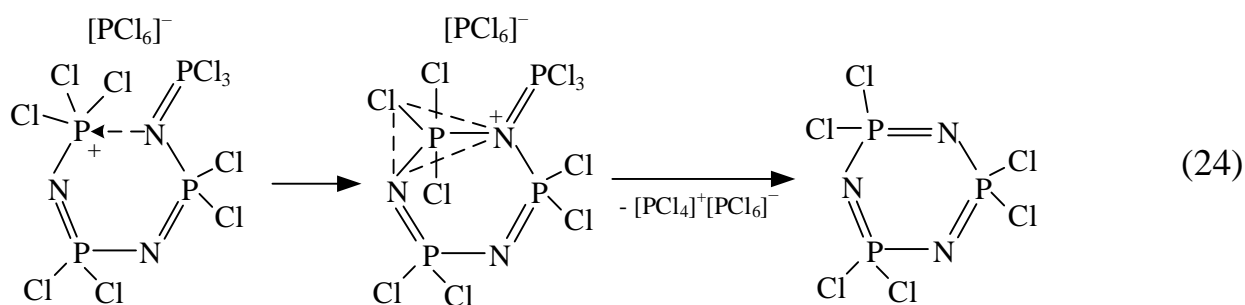
Гексахлорфосфат трихлорфосфазотрихлорфосфония $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$, образующийся на начальных этапах процесса и стабильный в безводной среде, был выделен в кристаллическом виде. В ^{31}P ЯМР спектре этого соединения присутствуют два синглетных сигнала с $\delta_{\text{P}} = +21$ ($\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3^+$) и -300 м.д. (PCl_6^-) (их относительные интенсивности 2:1) [149].

Далее $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ взаимодействует с молекулой аммиака аналогично схеме 20. Реакции более высокомолекулярных трихлорфосфоний-гексахлорфосфатных солей с аммиаком протекают в растворе ввиду их растворимости.

Циклизация линейных олигофосфазенов с образованием ГХФ происходит с участием все того же хлорида аммония, согласно схемам 22 и 23:



В [149] авторы предлагают иной механизм циклизации без участия NH_4Cl , но с отщеплением ионной пары $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ (схема 24):

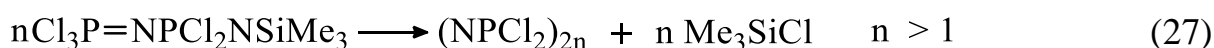
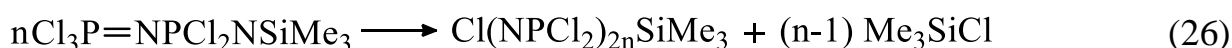
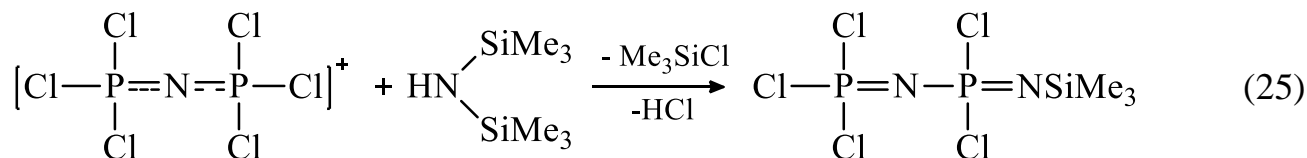


В [150] осуществляли взаимодействие солей $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ и $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$ с гексаметилдисилазаном (ГМДС) в различных условиях. Так, в ^{31}P ЯМР спектре продукта реакции равномольных количеств $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ и ГМДС наблюдаются сигналы $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ ($\delta_{\text{P}} = 20$ м.д.), $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_8$

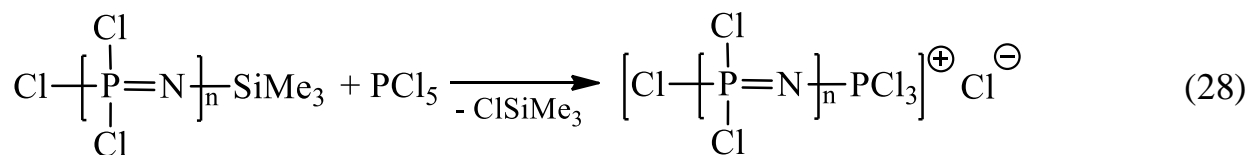
($\delta_P = -7$ м.д.), $P_5N_5Cl_{10}$ ($\delta_P = -17,8$ м.д.), $P_6N_6Cl_{12}$ ($\delta_P = -15,9$ м.д.) и высших циклов ($\delta_P = -18,5$ м.д.).

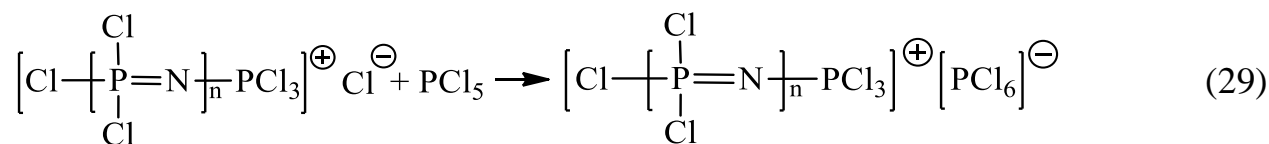
Однако, в [151] методами ^{31}P ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии с ионизацией электроспреем (ESI-MS) и рентгеновской кристаллографии были охарактеризованы выделенные в чистом виде хлорциклофосфазены: $P_5N_5Cl_{10}$ ($\delta_P = -15,1$ м.д.), $P_6N_6Cl_{12}$ ($\delta_P = -15,3$ м.д.), $P_7N_7Cl_{14}$ ($\delta_P = -17,0$ м.д.), $P_8N_8Cl_{16}$ ($\delta_P = -17,7$ м.д.), $P_9N_9Cl_{18}$ ($\delta_P = -17,7$ м.д.). Как видно из представленных данных, здесь прослеживается четкое смещение химического сдвига хлорциклофосфазенов в область сильного поля по мере увеличения размера их цикла, но только до $\delta_P = -17,7$ м.д.

В этой же работе предполагается образование связи $=N-SiMe_3$ при взаимодействии ГМДС и катиона с концевой $-PCl_3^+$ -группой (схема 25). Далее возможно протекание межмолекулярного конденсационного процесса с образованием линейных олигомерных и полимерных цепей, либо внутримолекулярного, результатом которого является формирование циклических соединений (схемы 26, 27).

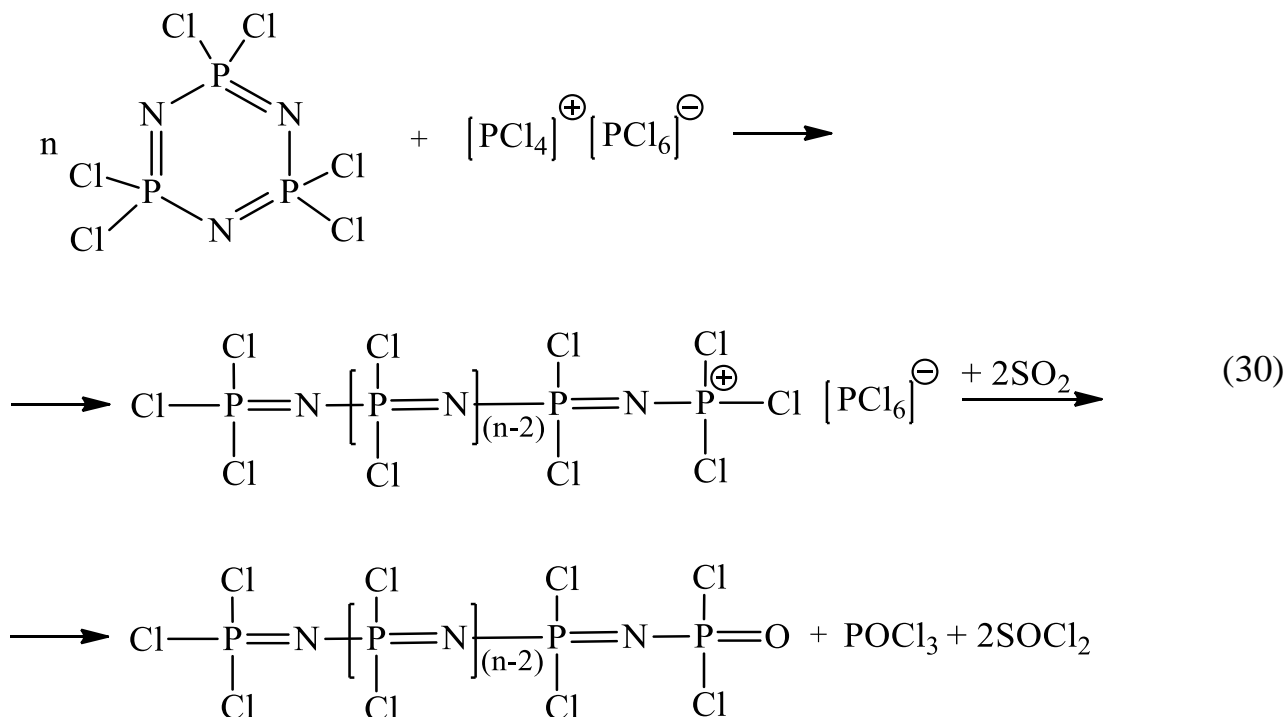


Однако протекание указанных реакций представлено лишь с позиции предположения одного из этапов процесса взаимодействия $HN(SiMe_3)_2$ и PCl_5 в избытке последнего, приводящего к макрокатионизированным солевым формам концевых групп [150]:



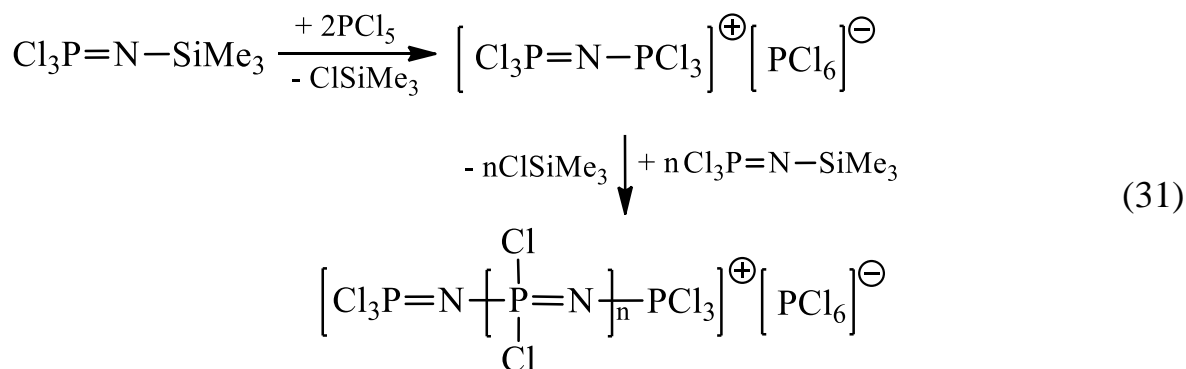


Линейные олигодихлорфосфазены с концевыми группами $-\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ также получают теломеризацией гексахлорциклотрифосфазена в присутствии PCl_5 [8, 9], последующая обработка которых SO_2 сопровождается образованием концевых дихлорфосфонильных групп $-\text{PCl}_2\text{O}$ [10, 11] (схема 30):

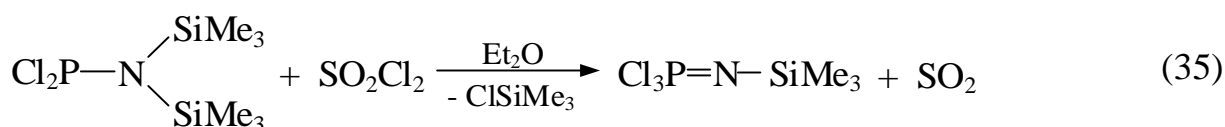
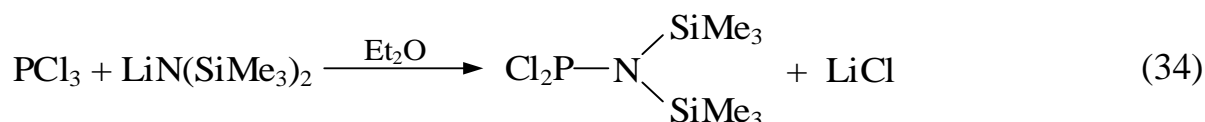


Этот метод позволяет в известных пределах регулировать молекулярную массу образующегося олигодихлорфосфазена.

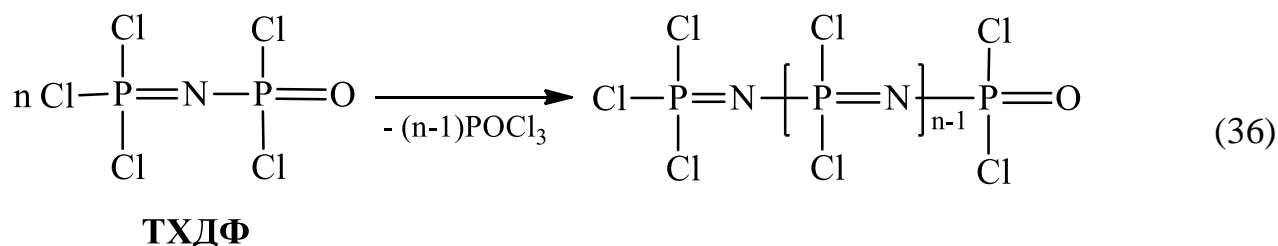
Более широко известен синтез линейных олигомеров методом живой катионной полимеризации монофосфазена $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ в присутствии PCl_5 в массе либо в растворителе (CH_2Cl_2 , толуол, ацетонитрил, циклогексан, ТГФ, нитрометан) (схема 31) [12, 13]. В [13] показана возможность получить полифосфазены небольшой молекулярной массы ($M_n = (21,8 \div 22,8) \times 10^3$) с чрезвычайно низким коэффициентом полидисперсности $M_w/M_n = 1,01$, либо высокомолекулярные с $M_n = 1,2 \times 10^3$ и $M_w/M_n = 1,8$.



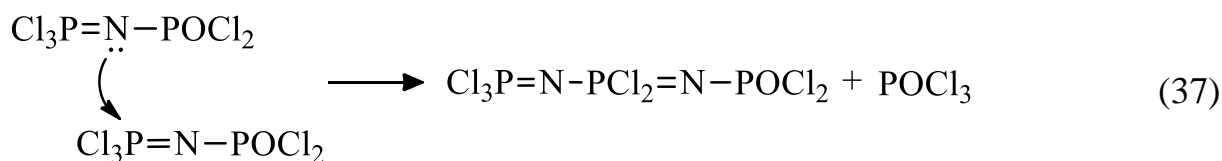
Монофосфазен $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ может быть получен при взаимодействии пентахлорида фосфора с $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ [152], с $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ [153] либо реакцией PCl_3 с $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ и последующей обработкой SO_2Cl_2 (схемы 32–35) [154]:



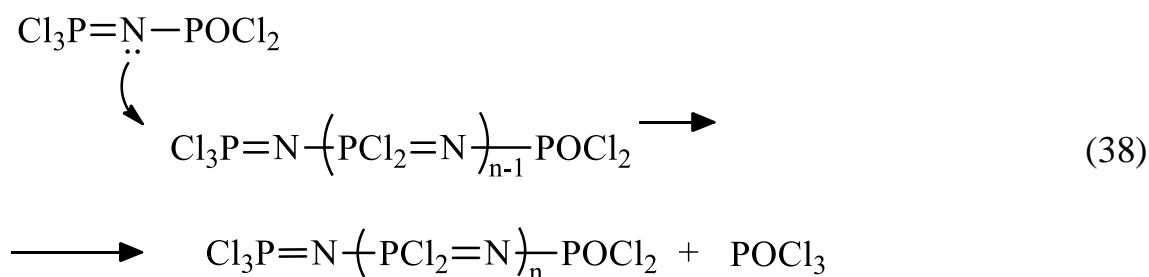
Многообещающим подходом для синтеза олиго- и полидихлорфосфазенов является поликонденсационный процесс с участием дихлорфосфиноилиминотрихлорфосфорана $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$ (схема 36) [4, 11, 14]. Последний также называют в литературе как Р-трихлор-N-(дихлорфосфорил)монофосфазен [155], дихлорфосфинилфосфорилимида трихлорид [156], N-дихлорфосфорил-Р-трихлорфосфазен [157] или трихлорфосфазодихлорфосфонил (ТХДФ) [158] (такое название использовано нами в дальнейшем).



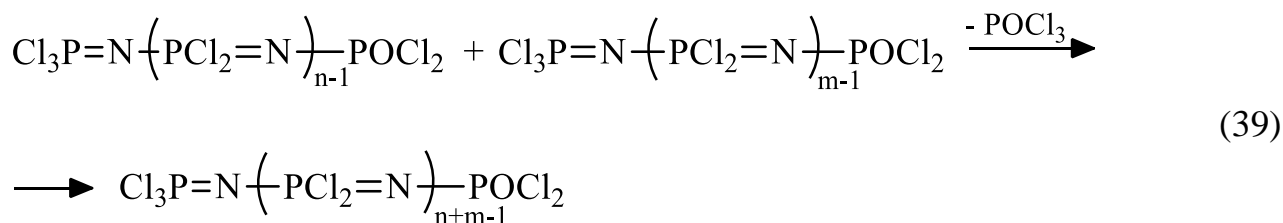
Первым этапом процесса поликонденсации ТХДФ является нуклеофильная атака атома фосфора в трихлорфосфазо-группе ($-\text{N}=\text{PCl}_3$) атомом азота другой молекулы (сравнительно медленная стадия, схема 37) [159]:



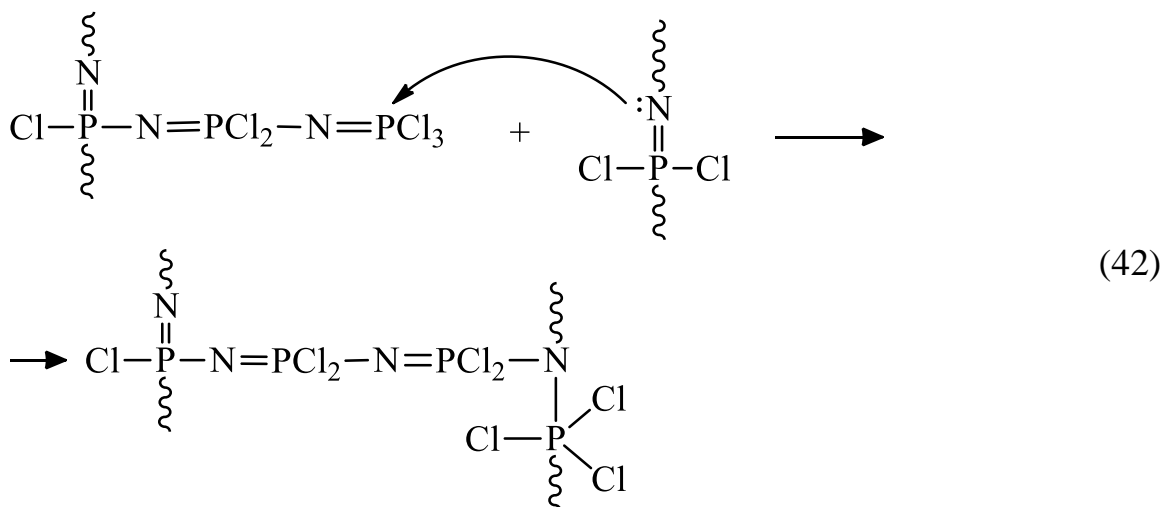
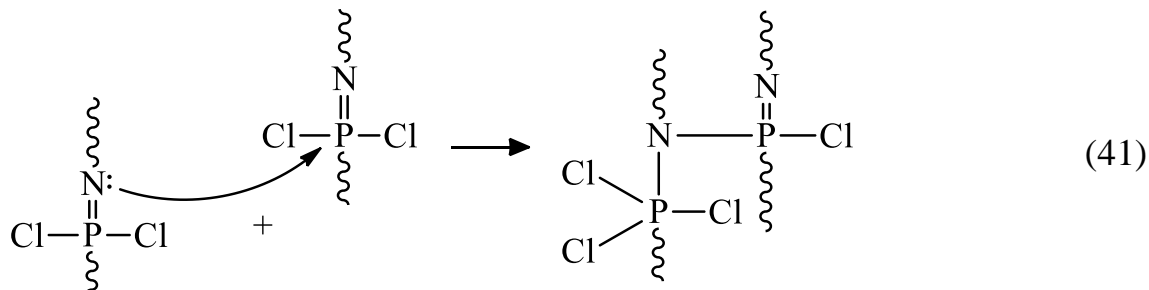
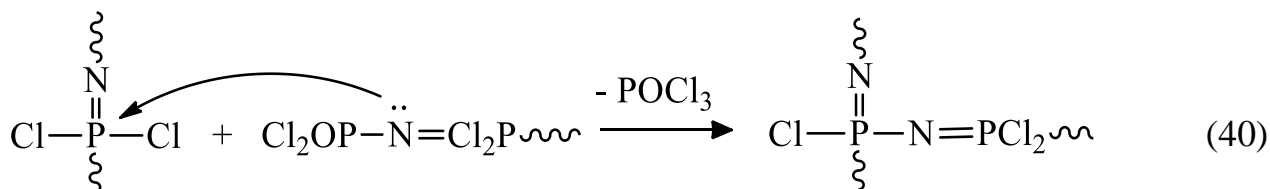
Взаимодействие ТХДФ с олигомерной цепью происходит с более высокой скоростью (схема 38):



По мере роста цепи реакционная способность концевых групп выравнивается при достижении 65%-ной конверсии. На завершающем этапе процесса олигомерные цепи взаимодействуют друг с другом статистически (схема 39):



Одновременно с поликонденсацией могут происходить и другие процессы, приводящие к разветвлению и сшиванию фосфазеновых цепей. При поликонденсации в массе диффузия функциональных групп является ее лимитирующим фактором. В этих условиях реакции сшивания могут стать приоритетными. Процесс разветвления можно объяснить нуклеофильной атакой атома азота концевой группы $=\text{N}-\text{POCl}_2$ на атом фосфора $-\text{PCl}_2=\text{N}-$ внутренних звеньев цепи, а также протеканием межмолекулярных реакций в соответствии со схемами 40–42.



Полидихлорфосфазен, полученный поликонденсацией ТХДФ, как правило, имеет широкое молекулярно-массовое распределение, а в случае блочной полимеризации его молекулярная масса не превышает 200 000 [159]. Присутствие различного рода примесей, например продуктов гидролиза мономера, как правило, приводит к разветвлению цепей или образованию сшитых продуктов [155]. Такие примеси как PCl_5 или $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ наоборот ингибируют процесс полимеризации и препятствуют сшиванию [11]. В [4] растворимые полидихлорфосфазены линейного строения получали поликонденсацией ТХДФ двухстадийным способом: в массе, а затем в растворителе.

Химические сдвиги атомов фосфора в ^{31}P ЯМР спектрах в концевых и предконцевых группировках олигомеров существенно отличаются. в зависимости от их химического строения. Это позволяет проводить идентификацию как

индивидуальных олигомерных соединений, так и их смесей. Некоторые ^{31}P ЯМР спектральные характеристики фосфонитрилхлоридов представлены в таблице 3.

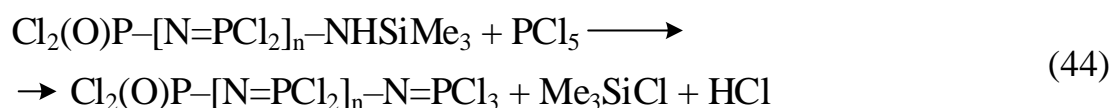
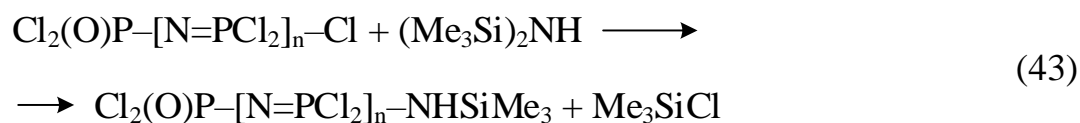
Таблица 3 – ^{31}P ЯМР химические сдвиги циклических и линейных фосфонитрилхлоридов

Молекула или ион	^{31}P ЯМР: δ_{P} , м.д.*	Литература
$\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3^+$	+21,6 (с)	[160, 161]
$\text{Cl}_3\text{P}_\alpha=\text{N}-\text{P}_\beta\text{Cl}_2=\text{N}-\text{P}_\alpha\text{Cl}_3^+$	+12,7±1 (д, α), -13,8 (т, β)	[161]
$\text{Cl}_3\text{P}_\alpha=\text{N}-(\text{P}_\beta\text{Cl}_2=\text{N})_2-\text{P}_\alpha\text{Cl}_3^+$	+9,9 (д, α), -12,8 (т, β)	[162, 163]
$\text{Cl}_3\text{P}_\alpha=\text{N}-\text{P}_\beta\text{OCl}_2$	-0,1 (д, α), -14,2 (д, β)	[163]
$\text{Cl}_3\text{P}_\alpha=\text{N}-\text{P}_\beta\text{Cl}_2=\text{N}-\text{P}_\gamma\text{OCl}_2$	+7,1 (д, α), -20,0 (т, β), -13,4 (д, γ)	[158]
	+7,3±0,5 (д, α), -19,8±0,5 (т, β), -13,2±0,5 (д, γ)	[161]
$\text{Cl}_3\text{P}_\alpha=\text{N}-\text{P}_\beta\text{Cl}_2=\text{N}-\text{P}_\gamma\text{Cl}_2=\text{N}-\text{P}_\delta\text{OCl}_2$	+10,2±1 (д, α), -14,8±1 (т, β), -19,8±1 (т, γ), -11,3±1 (д, δ)	[149, 163]
$(\text{NPCl}_2)_3$	+20,2 (с)	[164]
$(\text{NPCl}_2)_4$	-6,8 (с)	[164]
$(\text{NPCl}_2)_5$	-16,8 (с)	[164]
$(\text{NPCl}_2)_6$	-15,8 (с)	[164]
$(\text{NPCl}_2)_7$ или выше	-18,1 (с)	[164]
POCl_3	+2,2 (с)	[165]
PCl_6^-	-280,3÷-304,3 (с)	[160, 161, 163]

* Данные из публикаций, датирующихся до 1980-х гг., были пересчитаны с учетом современной шкалы м.д.

Синтез более высокомолекулярных гомологов ТХДФ, может быть осуществлен обработкой линейных катионизированных цепей диоксидом серы аналогичным образом, представленным на схеме 30.

В [166] представлен двустадийный способ увеличения длины цепи хлорфосфазофосфонильных олигомеров их последовательным взаимодействием с гексаметилдисилазаном и PCl_5 (схемы 43 и 44):



Спектральные характеристики (^1H , ^{31}P ЯМР), полученных на промежуточной стадии (схема 43) олигофосфазофосфонильных с концевыми триметилсилазановыми группами приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Некоторые характеристики олигофосфазофосфонильных с триметилсилазановыми группами

Соединение	$T_{\text{пл}}$, °C	Химический сдвиг δ , м.д.		
		^{31}P ЯМР*	^1H ЯМР для протонов в группах	
			CH_3	NH
$\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{NHSiMe}_3$	94–95	14,1	0,35	4,90
$\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{N}=\text{PCl}_2-\text{NHSiMe}_3$	89–91	-7,8; 4,3	0,40	6,05
$\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-[\text{N}=\text{PCl}_2]_2-\text{NHSiMe}_3$	48–49	-9,9; -18,5; 7,6; (11,4)	0,40	6,95
$\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-[\text{N}=\text{PCl}_2]_3-\text{NHSiMe}_3$	–	-11,5; -21,0; -19,0; 7,9; (2,8; 13,0; 19,2)		

* – Сигналы перечислены в порядке согласно позиции соответствующего атома фосфора в формуле соединения. В скобках показаны побочные сигналы.

Полидихлорфосфазены, синтезированные термической полимеризацией гексахлорциклотрифосфазена $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ (схема 19), являются сравнительно более устойчивыми по сравнению с линейными фосфазенами, полученными другими методами. Тем не менее, наличие в таких полимерах концевых $-\text{N}=\text{PCl}_3$ -групп способствует протеканию химических превращений при их хранении в растворах дихлорметана, тетрагидрофурана, диметилсульфоксида,

диметилформамида и других растворителях [167]. Олиго- и полидихлорфосфазены, полученные полимеризацией N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина (схема 31) и имеющие два вида активных концевых группировок ($-\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ и $-\text{N}=\text{PCl}_3$), обладают высокой реакционной способностью по отношению к различным субстратам и склонны к побочным реакциям. Химическое строение полидихлорфосфазенов, полученных поликонденсацией трихлорфосфазодихлорфосфонила (схема 36), также может претерпевать изменения при хранении в растворителях.

Как видно из вышеизложенного, достигнуты значительные успехи в синтезе ТХДФ и полидихлорфосфазенов на его основе [7, 157, 166, 168–170]. Между тем, встречаются лишь единичные работы по синтезу линейных хлоролигомеров и их органических производных, практически отсутствуют сведения о строении, составе и функциональности указанных олигомеров, путей регулирования этих параметров применительно к конкретным направлениям их практического применения. ТХДФ является удобным субстратом для отработки процессов нуклеофильного замещения атомов хлора в хлорфосфазенах линейного строения на органооксигруппы. Кроме того, образующиеся в указанных процессах органооксифосфазофосфонила могут быть полезны в качестве функциональных добавок к полимерным композициям. Однако более многообещающими в данном контексте представляются линейные олигомерные органофосфазены.

При нуклеофильном замещении атомов хлора на функциональные органические группы как в линейных, так и циклических фосфазенах важнейшую роль в стабильности полученных соединений играет химическое строение вводимых групп. Так, при формировании P–O–C-связей в случае ароматических заместителей образуются стабильные диариллоксифосфазеновые звенья; в то время как в случае образования алкоксифосфазеновых звеньев как правило протекают побочные процессы: фосфазен-фосфазановая перегруппировка, конденсация с образованием P–O–P связей и др.

Ниже представлены данные ^{31}P ЯМР спектроскопии и некоторые другие характеристики арилоксифосфазофосфилов, синтезированных в [171] (таблица 5), которые получали взаимодействием ТХДФ с фенолятами натрия по схеме 45:

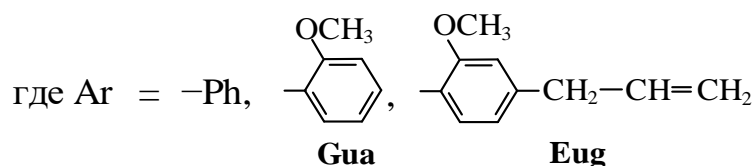
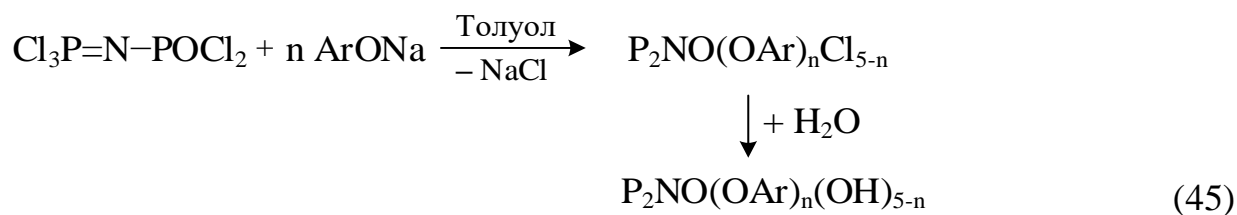
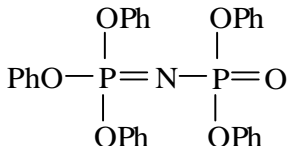
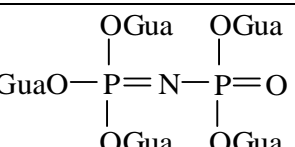
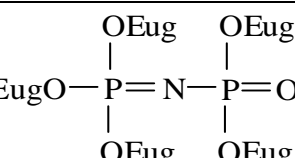
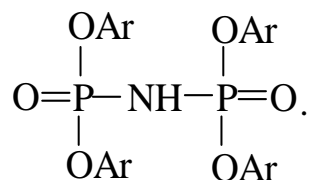


Таблица 5 – Некоторые характеристики пентаарилоксипроизводных фосфазофосфилов [171]

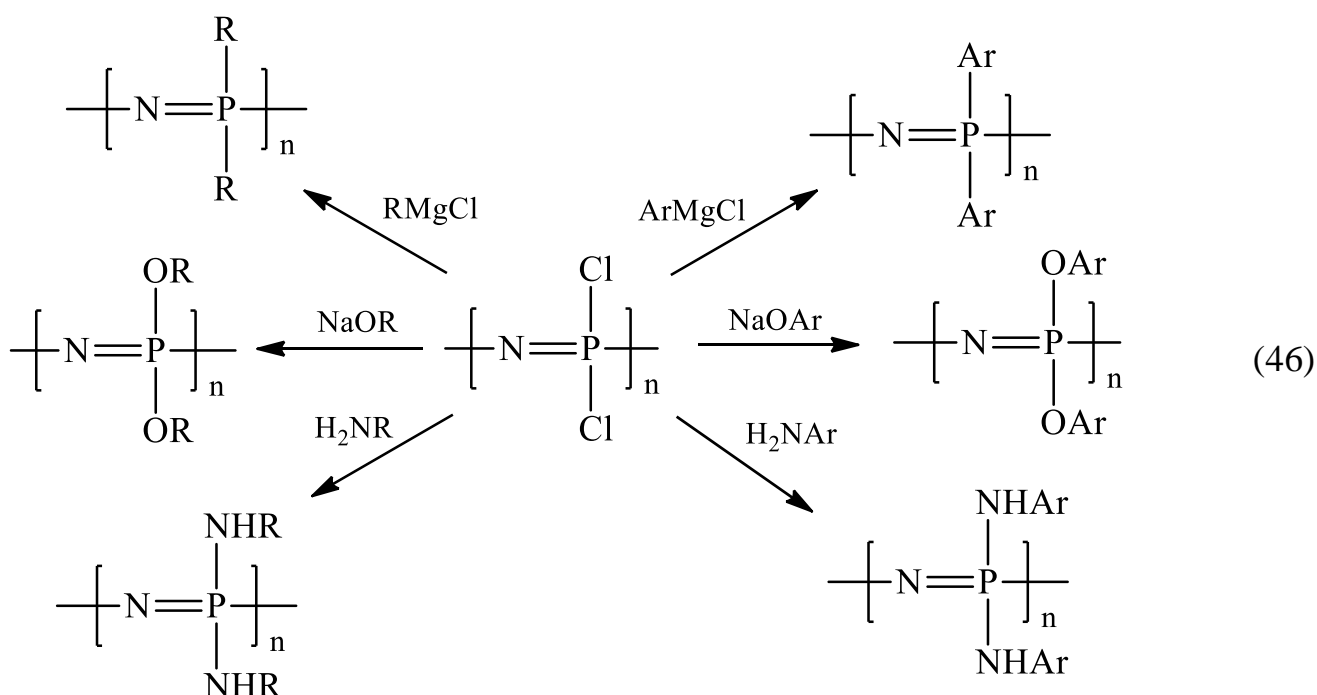
Формула	Данные ^{31}P ЯМР-спектроскопии, δ_{P} , м.д.		Данные MALDI-TOF масс-спектрометрии, m/z		$T_{\text{пл}}$, $^{\circ}\text{C}$	Выход, мас. %
	PN	PO	найдено	вычислено		
	-15÷-16	-21÷-22	558	557	71 ÷ 73	85
	-15÷-16	-22÷-23	708	707	93 ÷ 95	92
	-16÷-17	-22÷-23	908	907	–	97

Побочными продуктами при неполном протекании процесса могут быть тетраарилоксидифосфиламины следующего строения:



В ^{31}P ЯМР спектре тетрафеноксидифосфоамила наблюдается синглетный сигнал в области $\delta_{\text{P}} = -10,7$ м.д. [172, 173].

Синтез линейных органофосфазенов реакциями нуклеофильного замещения атомов хлора в хлорфосфазенах на различные органо группы представлен в литературе главным образом на примере полимеров. Сведения о таких реакциях с участием олигофосфазенов практически отсутствуют. В реакциях замещения могут быть использованы органические или металлоорганические нуклеофилы, коих известно в настоящее время уже более 250, и с участием которых получено несколько сотен различных полиорганодифосфазенов. Основные превращения отражены на схеме 46.



Разработаны методики синтеза высокомолекулярных алкокси- [174, 175], арилокси- [176–181], амино- [182], алкил- [183, 184] и арилфосфазенов [184], включая полимеры, содержащие одновременно несколько заместителей

различного строения [168, 169, 184–188]. Некоторые типичные боковые заместители в полиорганоксифосфазенах и возможные направления их применения представлены в таблице 6.

Органо группы реагентов (NaR , H_2NR или HNR_2), которые замещают все атомы хлора полидихлорфосфазеновой цепи в таких растворителях как ТГФ и диоксан, представлены ниже [189]:

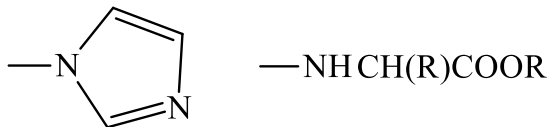
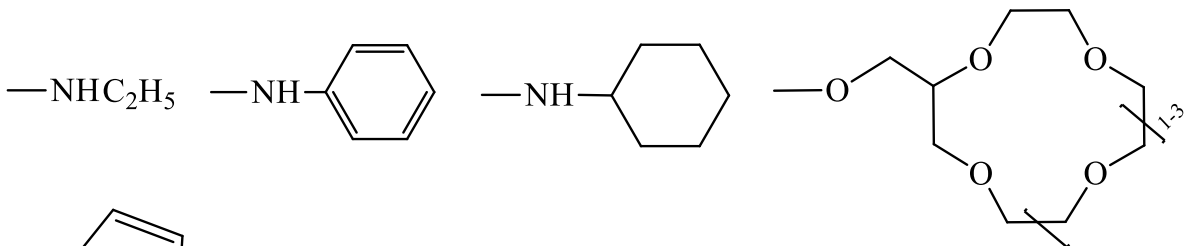
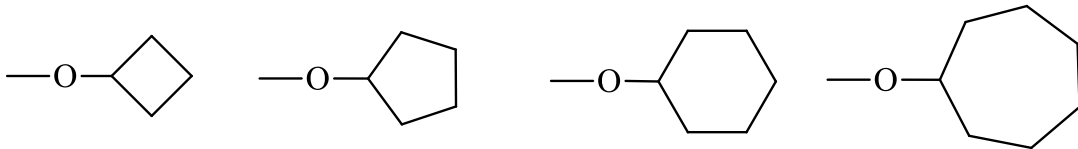
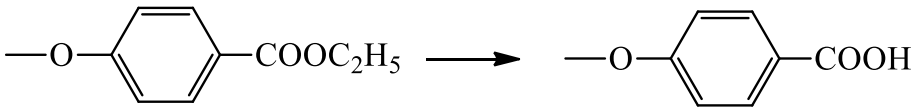
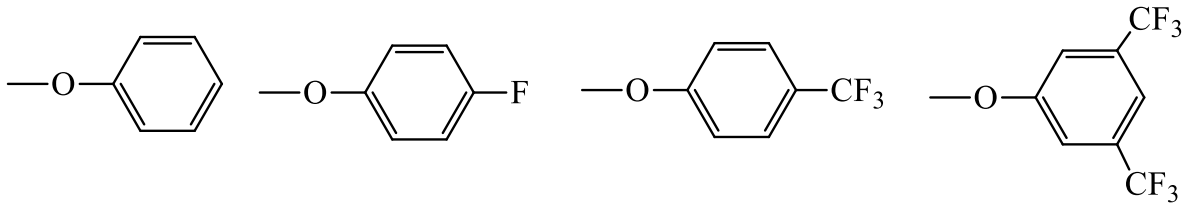
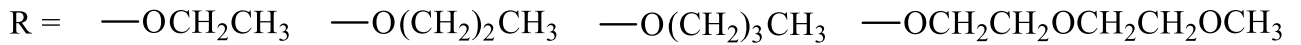
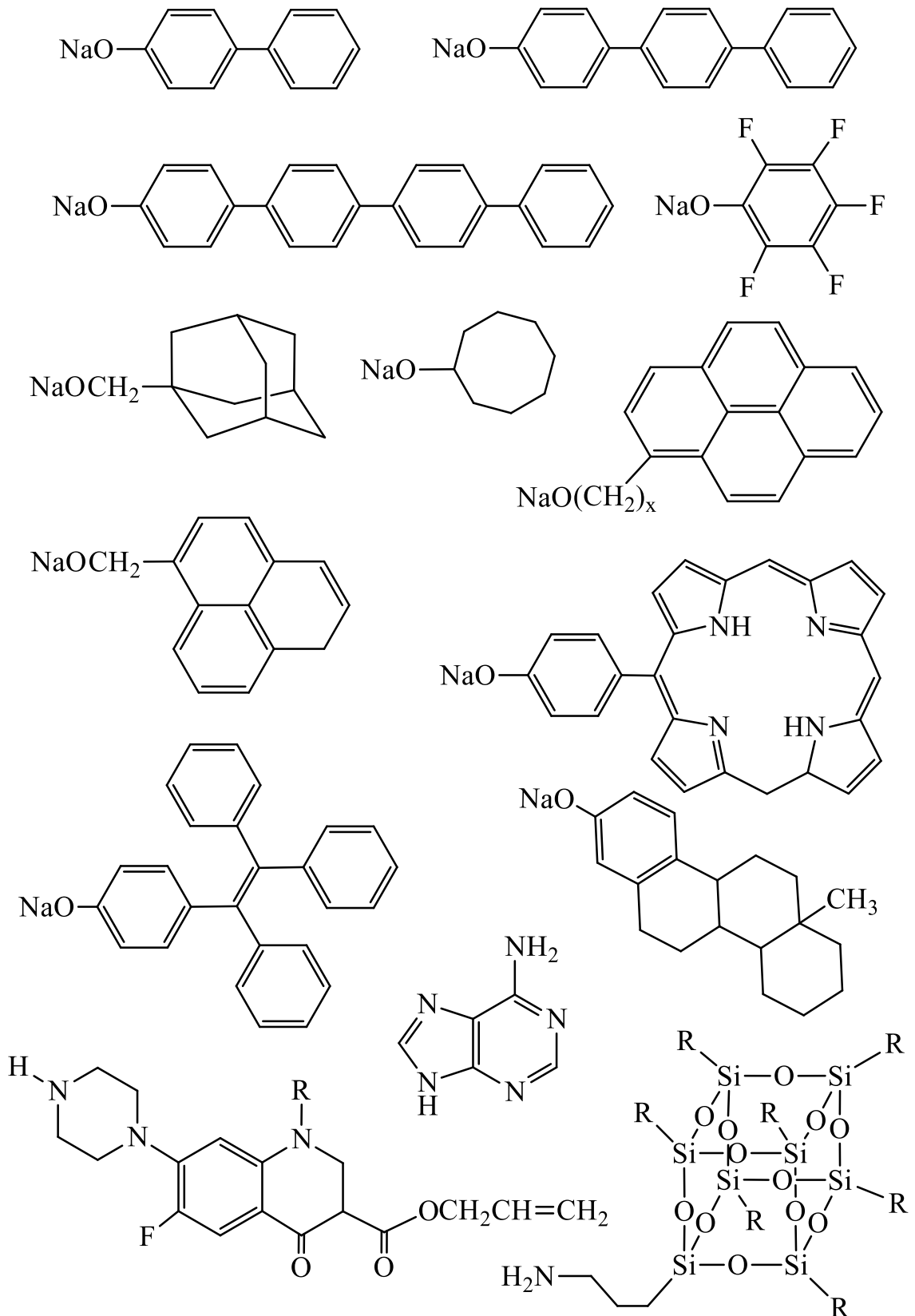


Таблица 6 – Примеры полифосфазеновых боковых заместителей, их влияние на свойства и потенциальное применение [7]

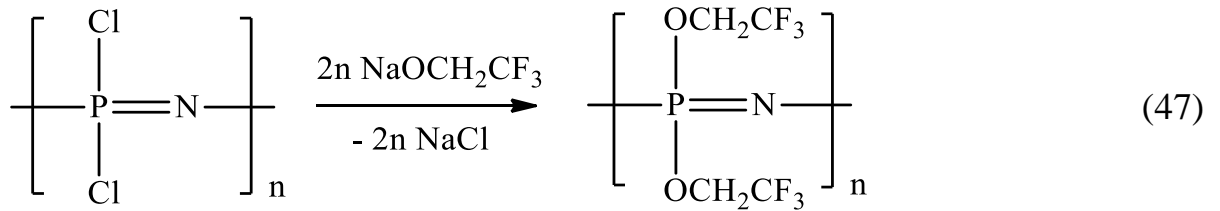
Боковые заместители	Свойства	Актуальное или потенциальное применение
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
OCH_2CH_3	Эластомер	Вероятно подвержен биоразложению до этанола, фосфатов и аммиачных солей
$\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$	Полимеры с низкой $T_{\text{ст}}$	Эластомеры или смолы
OCH_2CF_3	Опалесценция, УФ-стабильность, микрокристаллические, гидрофобные или супергидрофобные пленки или волокна	Негорючие, гидрофобные пленки и волокна. Покрытия медицинских устройств; тромборезистентен
$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	Менее растворимые в органических средах по сравнению с CF_2H концевыми группами	Масло- и бензостойкие полимеры
$\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$	Мягкие, прозрачные пленки	УФ-стабильные пленки
$\text{OCH}_2\text{CF}_3/\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_x\text{CF}_2\text{H}$	Гидрофобный эластомер (сшитый)	Космонавтика и биомедицинские устройства
$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Полимерный электролит и гидрогели (сшитые)	Электролиты для литиевых батарей и гидрогели

1	2	3
ОСН ₂ CF ₃ /металл фталоцианиновые или азо- красители	Полимерные красители	LCD дисплеи или сенсоры
ОСН ₂ CF ₃ /полиариленоксигруппы	Эластомер	Космонавтика, медицина
ОСН ₂ CF ₃ /спиропиран	Фотохромные полимеры	Фотоника, защита глаз
ОС ₆ H ₅	Огнестойкие термопластики	Термо- и электроизоляция
ОС ₆ F ₅	Высококристаллические полимеры	Диэлектрики
Галогенированные арилоксигруппы	Высокий показатель преломления	Фотоника
ОС ₆ H ₄ COOH	Полиэлектролиты. Образуют гидрогели в присутствии двух- или трехвалентных катионов	Биореакторы, поверхности с наночастицами золота
ОС ₅ H ₉ и другие циклоалканоксигруппы	Пленки и мембраны	Газоразделение, удаление CO ₂
NHCH ₂ COOEt и другие эфиры аминокислот	Гидролиз до фосфорной кислоты, аммиака, аминокислот и этанола	Тканевая инженерия, доставка лекарств
N-фторохинолоновые антибиотики	Волокна или пленки	Антибиотиксодержащие полимеры

Среди реагентов, которые количественно замещают не более половины от числа всех атомов хлора в полидихлорфосфазене из-за стерических затруднений, можно выделить следующие [189]:

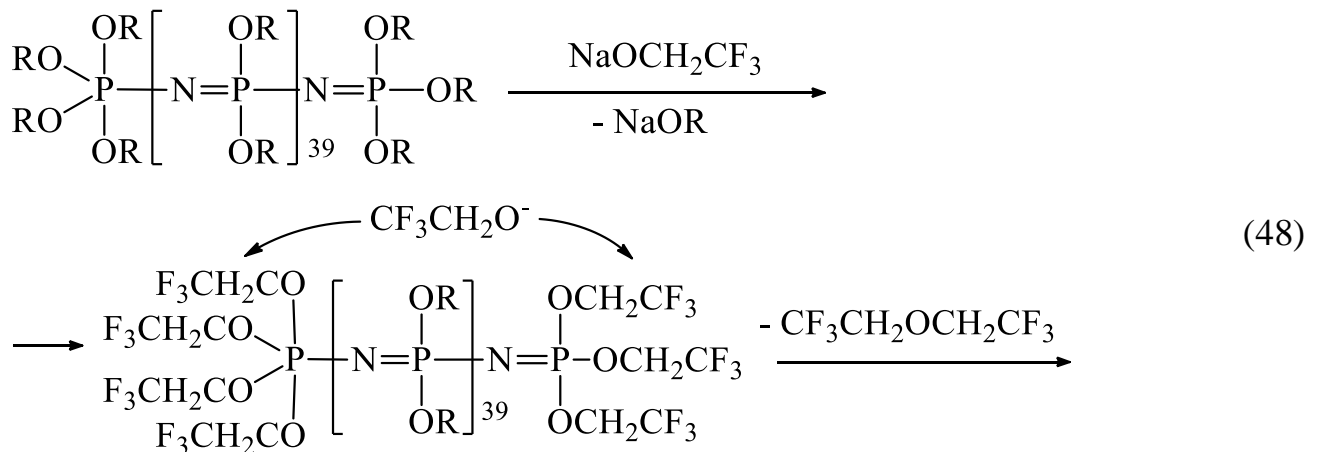


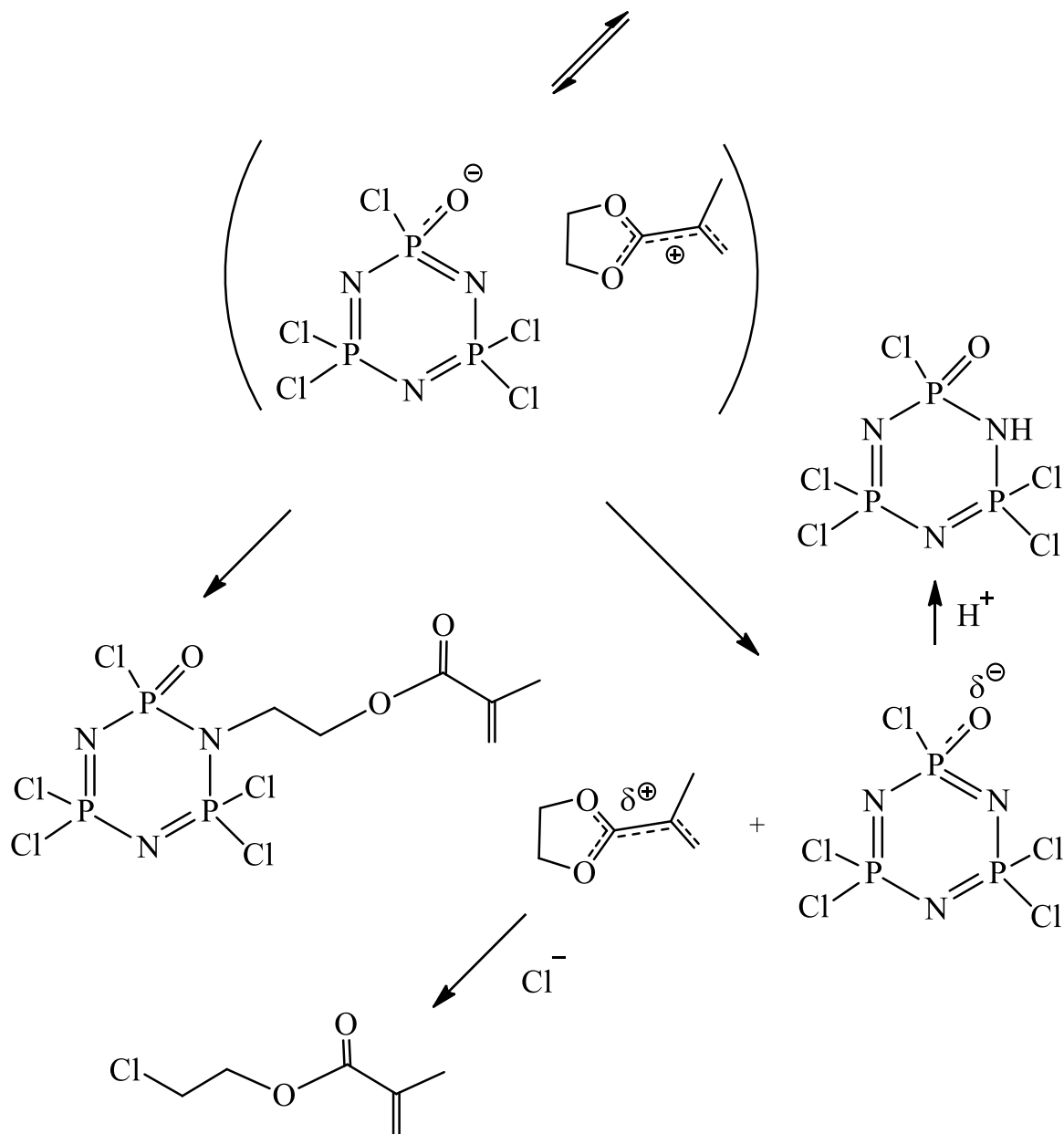
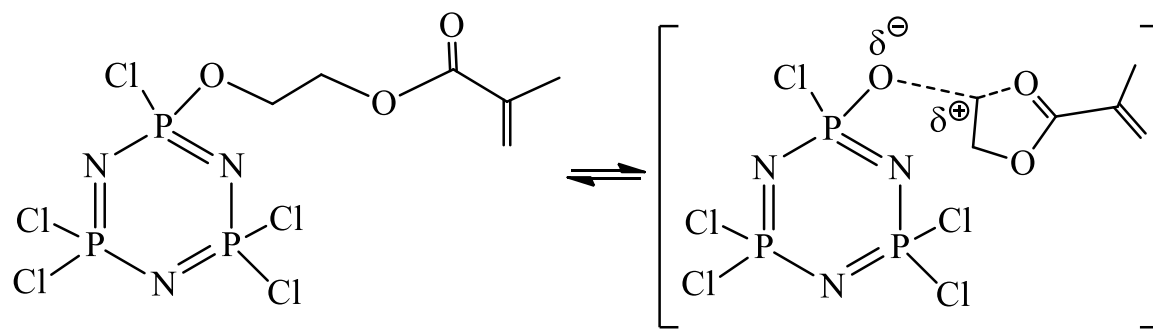
Наиболее изученной является реакция нуклеофильного замещения атомов хлора в полидихлорфосфазене на трифторэтоксигруппы [175,189] (схема 47):

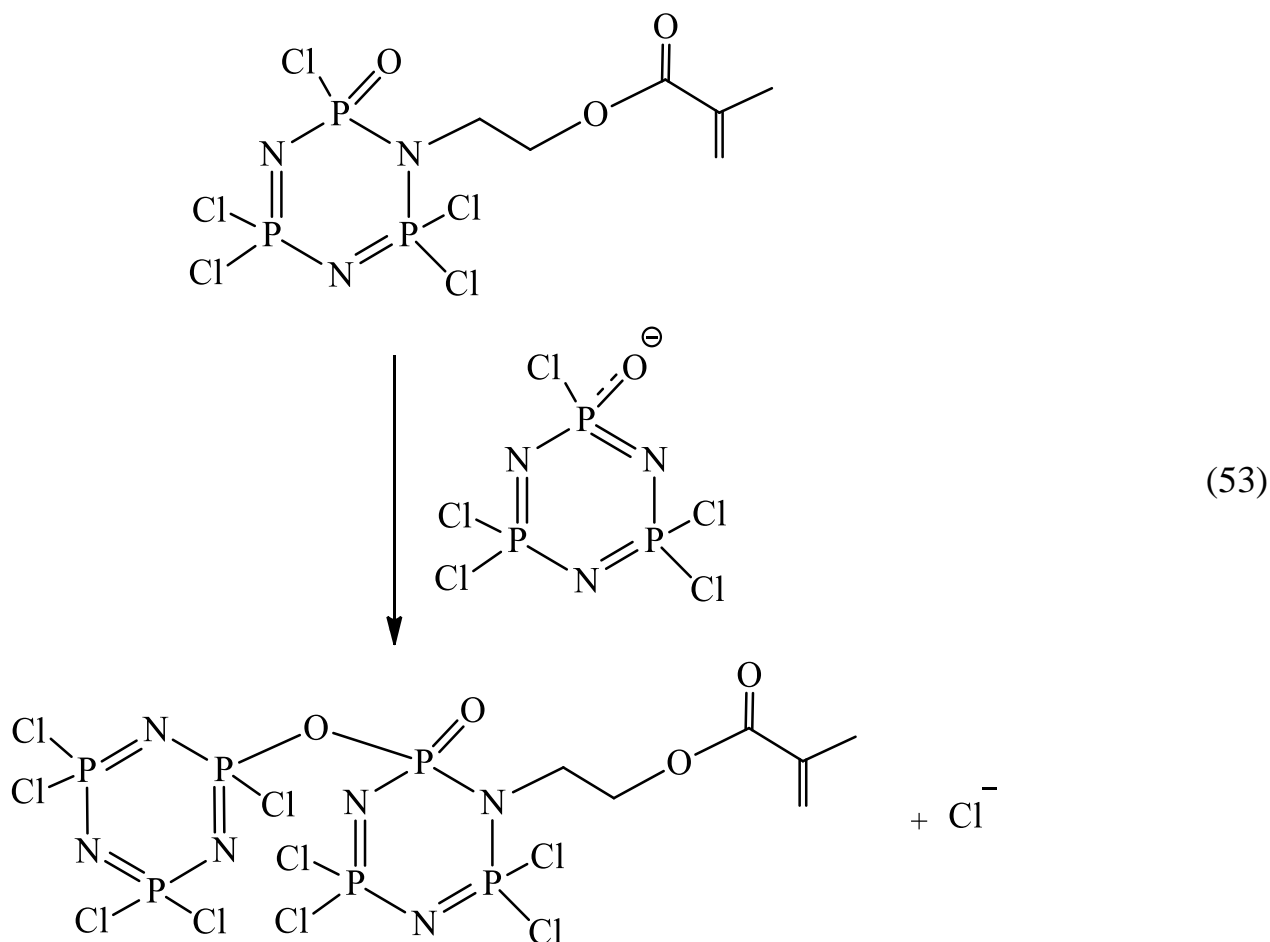


Полифосфазены с 2,2,2-трифторэтоксигруппами были одними из первых исследованных и использованных стабильных термопластов и эластомеров. Описаны различные методики для варьирования состава и свойств этих полимеров. Например, продукты реакции полидихлорфосфазена с трифторэтилатом натрия, полученные при различной продолжительности процесса, температуре и соотношении реагентов, имеют отличающуюся полимерную морфологию и молекулярно-массовые характеристики [189–191].

В [192] был описан процесс замещения органокигрупп на трифторэтилатные в концевых звеньях олигоорганоксифосфазенов $(\text{RO})_4\text{P}-[\text{N}=\text{P}(\text{OR})_2]_n\text{OR}$, где $\text{OR} = \text{OC}_6\text{H}_5$, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ -п, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}$ -п, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -п (схема 48). Кроме того, отмечается образование также ONa -заместителей у атомов фосфора. Обратим внимание, что эти превращения были обнаружены из анализа фосфазеновых молекул олигомерного типа ($n = 6, 10, 20, 40$). Тем не менее, строение концевых групп вызывает серьезное сомнение и является дискуссионным.







1.4 Олигомерные силосанфосфазены с силосановыми и фосфазеновыми фрагментами

Сочетание кремния с фосфоразотистыми фрагментами – это достаточно распространенное в элементоорганической химии явление, например, нет более подходящего мономера для получения полидихлорфосфазена с узким молекулярно-массовым распределением, чем $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$. То есть, P, N и Si хорошо сочетаются уже на низкомолекулярном уровне, не считая ковалентного связывания олигомерных и полимерных фосфоразотистых и силосановых звеньев и синергетического эффекта, вызванного этой комбинацией.

Тем не менее, попытки простого совмещения полиорганосилосанов с полиорганосилосанами по большей части являются неудачными. В [196] было показано, что подавляющее число полиорганосилосанов (как гидрофобных так и

гидрофильных) не смешиваются с полисилоксанами с образованием взаимнопроникающих структур. Интересно, что только полибис-(метоксиэтоксиэтокси)фосфазен (МЭЭФ) имеет признаки смешения с поли(метилфенил-со-дифенил)силоксаном, несмотря на то, что первый является гидрофильным полимером, а второй – гидрофобным. Эти полимеры дают смешиваемые и полусмешиваемые композиции в зависимости от концентрации компонентов. При содержании в смеси более чем 30% МЭЭФ для нее наблюдается только одна температура стеклования. Смеси, полученные комбинацией других полифосфазенов и полисилоксанов, были несовместимыми.

Введение в боковые заместители фосфазеновой цепи коротких диметилсилоксановых групп и смешение таких фосфазеновых полимеров с полидиметилсилоксаном также не приводит к совместимости. Полиорганосилоксаны несовместимы с большинством полимерных систем. Причина этого главным образом связана с особой природой силоксанового скелета, не способного к взаимодействию с боковыми заместителями полифосфазенов.

Поэтому решение проблемы совместимости решается ковалентным связыванием фосфазеновых и силоксановых структур при взаимодействии различных функциональных групп в органических радикалах у атомов фосфора и кремния соответственно.

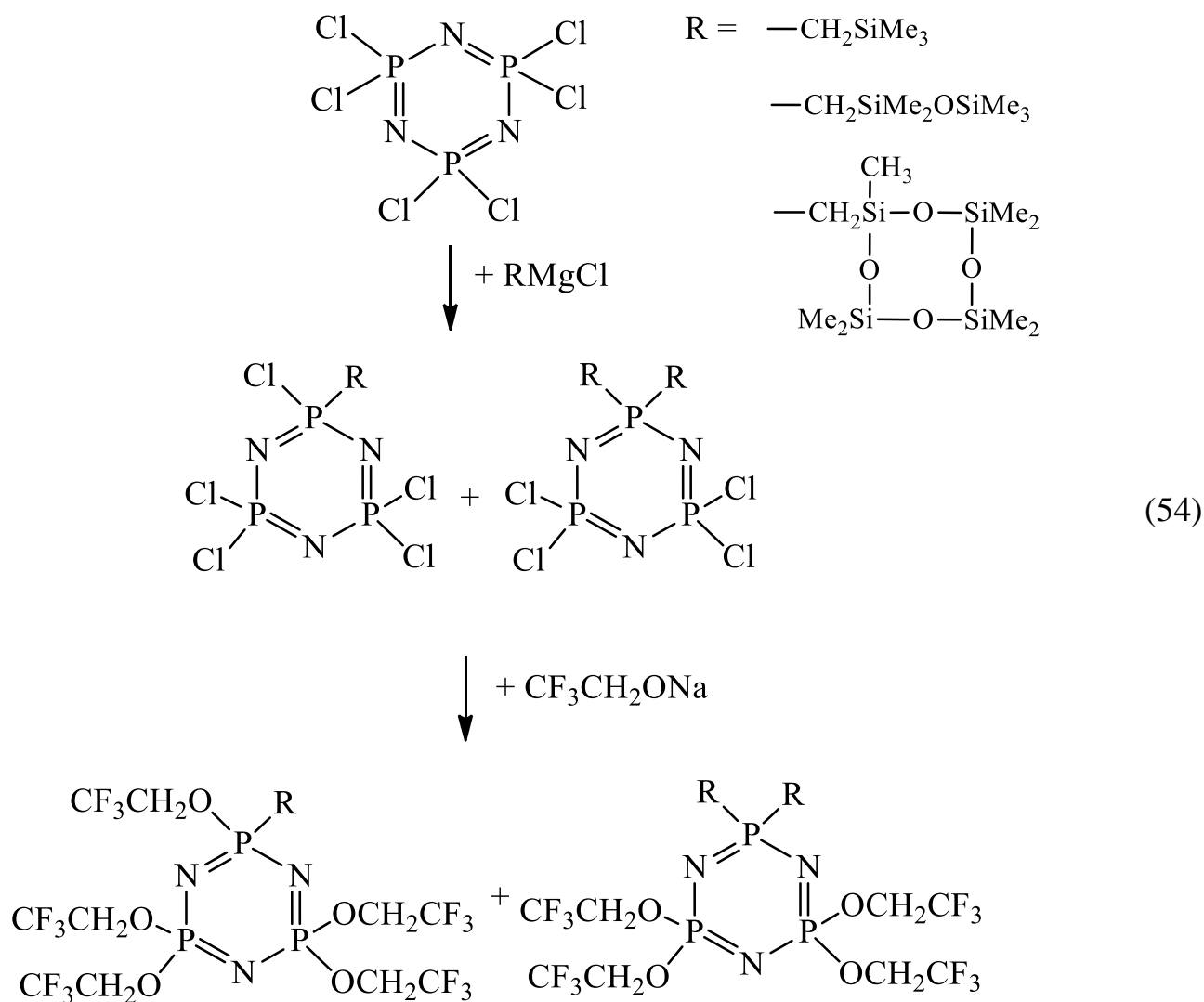
Полиорганосилоксаны обладают чрезвычайно высокой гибкостью силоксановой цепи, а также гидрофобностью и термоокислительной стабильностью, связанную с наличием алкильных или арильных заместителей у атомов кремния. С другой стороны, строение органических радикалов в кремнийорганических мономере оказывает критическое влияние на процесс образования полисилоксанов, который, как правило, является равновесным. Это значительно ограничивает разнообразие органических заместителей, которые могут быть связаны с атомами кремния при синтезе полисилоксанов.

Характеристики полиорганосилоксанов также связаны с высокой гибкостью основной цепи за счет крайне низкого потенциального барьера вращения вокруг Р–

N связей, обусловленного в том числе стерическими и полярными эффектами боковых заместителей у атомов фосфора. Главной отличительной чертой полиорганодифосфазенов является простота введения органических или металлоорганических боковых заместителей к атомам фосфора реакциями нуклеофильного замещения [197].

В развитии химии гибридных силосанодифосфазенов можно выделить два этапа, касающиеся синтеза макромолекул, сочетающих характеристики полиорганодифосфазенов с кремнийорганическими полимерами. Эти этапы, в целом, касаются всех исследований с участием полидифосфазенов. Целью первого этапа, начавшегося с конца 1980-х гг. и который, по сути, продолжается до настоящего времени, являлось развитие химии на уровне низкомолекулярных циклотри- и циклотетрадифосфазеновых молекул и их дальнейшей модификации кремнийорганическими фрагментами. Вторым этапом развития должен был затрагивать полимеризацию этих субстратов и распространение разработанных на первом этапе подходов по их модификации на высокомолекулярных соединениях. Однако, свойства и реакции циклотри- и циклотетрадифосфазенов значительно отличаются от свойств и реакций с участием линейных полидифосфазенов, что неизбежно вызвало сложности в установлении взаимосвязей, фактов и явлений, присущих высокомолекулярным соединениям.

Одним из подходов к синтезу гибридных дифосфазенсилосанов является взаимодействие гексахлорциклотрифосфазена с металлоорганическими реагентами, такими как литий- и медьорганические, а также реактивы Гриньяра. Реакции с их участием не приводят к замещению всех атомов хлора в молекуле гексахлорциклотрифосфазена, а только лишь одного-двух, и, в то же время, осложнены в случае кремнийорганических реактивов Гриньяра отщеплением органосилосановых группировок из-за распада $\text{PCH}_2\text{-Si}$ -связи (схема 54) [198].



Данные ^{31}P ЯМР спектров полученных соединений представлены в таблице 7. Несмотря на всестороннее исследование фосфазенсилоксанов в [198], включая рентгеноструктурный анализ кристаллов некоторых соединений, данных ^{29}Si ЯМР спектроскопии представлено не было.

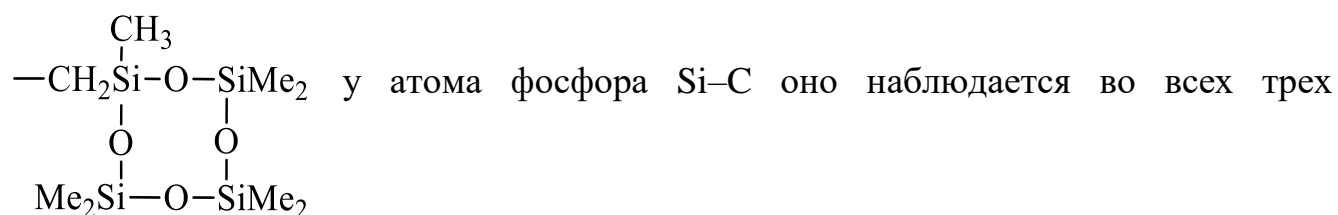
Вообще P–C-связи энергетически более стабильны, чем P–O и P–N в группировках P–OR и P–NR, но нередко склонны к термической или химической деградации [196, 199]. Для получения стабильных продуктов кремнийсодержащие хлорциклотрифосфазены обрабатывали трифторэтилатом натрия, при взаимодействии с которым наблюдались реакции расщепления PCH₂–Si-связей с образованием P–CH₃-фрагментов (растворитель – ТГФ, 66°C). Однако конкретных химических реакций образования P–CH₃-связи предложено не было. При

обработке кремнийсодержащих циклотрифосфазенов с одной-двумя $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ - и $-\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3$ -группами трифторэтилатом натрия в среде диоксана (25°C) и толуола (110°C) не происходило образования $\text{P}-\text{CH}_3$ -фрагментов.

Таблица 7 – Данные ^{31}P ЯМР спектроскопии некоторых гибридных фосфазенсилоксанов с $\text{P}-\text{CH}_2-\text{Si}$ связями (растворитель – CDCl_3)

Соединение	Атом фосфора	δ_{P} , м.д.
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	PCl_2	20,6
	$\text{PCl}(\text{C})$	42,0
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3$	PCl_2	20,7
	$\text{PCl}(\text{C})$	40,8
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{CH}_2\overline{\text{Si}(\text{Me})(\text{OSiMe}_2)_3\text{O}}$	PCl_2	20,6
	$\text{PCl}(\text{C})$	40,1
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_5\text{CH}_2\overline{\text{Si}(\text{Me})(\text{OSiMe}_2)_3\text{O}}$	$\text{P}(\text{O})_2$	15,4
	$\text{P}(\text{O})(\text{C})$	40,3

Фосфазеновое кольцо можно рассматривать как электроакцепторную группу, которая активирует расщепление соседствующей $\text{Si}-\text{C}$ -связи, особенно в присутствии хлор- или трифторэтоксигрупп у атомов фосфора. Этот процесс протекает в меньшей степени в неполярных растворителях, таких как толуол. Однако в присутствии катализатора межфазного переноса $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ и в толуоле происходит вышеуказанное расщепление. Для объемистых заместителей



растворителях (толуол, ТГФ, диоксан) при 25°C также как и при 66°C . Наличие циклотетрасилоксановой структуры в боковом радикале у атома фосфора не является подходящим, если на конечных этапах замещения атомов хлора в фосфазеновом кольце предполагаются реакции с участием трифторэтилата натрия или подобных нуклеофилов.

Различные аспекты процесса полимеризации указанных выше хлорциклофосфазенсилоксанов были рассмотрены в [200]. Данные некоторых синтезированных полихлорфосфазенсилоксанов приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Данные ^{31}P и ^1H ЯМР спектроскопии полихлорфосфазенсилоксанов [200]

Формула полимера	Атом P	δ_{P} , м.д.	Атом H	δ_{H} , м.д.
$\{[\text{NPCl}_2]_2-[\text{NP}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]\}_n$	PCl_2	-30,7	$\text{PCH}_2\text{SiMe}_3$	1,53
	$\text{P}(\text{C})_2$	20,9	$\text{PCH}_2\text{SiMe}_3$	0,29
$[[\text{NPCl}_2]_2-[\text{NP}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]]_n$	PCl_2	-28,6	PCH_3	1,60
	$\text{PCl}(\text{C})$	18,9	$\text{PCH}_2\text{SiMe}_3$	1,20
			$\text{PCH}_2\text{SiMe}_3$	0,21
$[[\text{NPCl}_2]_2-[\text{NP}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3)]]_n$	PCl_2	-28,3	PCH_3	1,69
	$\text{P}(\text{C})_2$	17,6	$\text{PCH}_2\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3$	1,40
			$\text{PCH}_2\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3$	0,37
			$\text{PCH}_2\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3$	0,14
$[[\text{NPCl}_2]_2-[\text{NP}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})_2(\text{OSiMe}_2)_3\text{O}]]_n$	PCl_2	-28,0	PCH_2Si	1,61
	$\text{P}(\text{C})_2$	16,7	PCH_2SiMe	0,56
			$(\text{OSiMe}_2)_3$	0,27
				0,24
				0,21
				0,20

В отличие от низкомолекулярных хлорциклофосфазенов реакции полидихлорфосфазенов с реактивами Гриньяра приводят к деструкции фосфазеновой цепи. Такого рода скелетное расщепление может быть минимизировано при использовании полидифторфосфазенов вместо хлорсодержащих аналогов и ограничениями в продолжительности процесса при более умеренных температурах. Однако стоит отметить что высокомолекулярные полидифторфосфазены нерастворимы в классических растворителях, используемых в металлорганической химии.

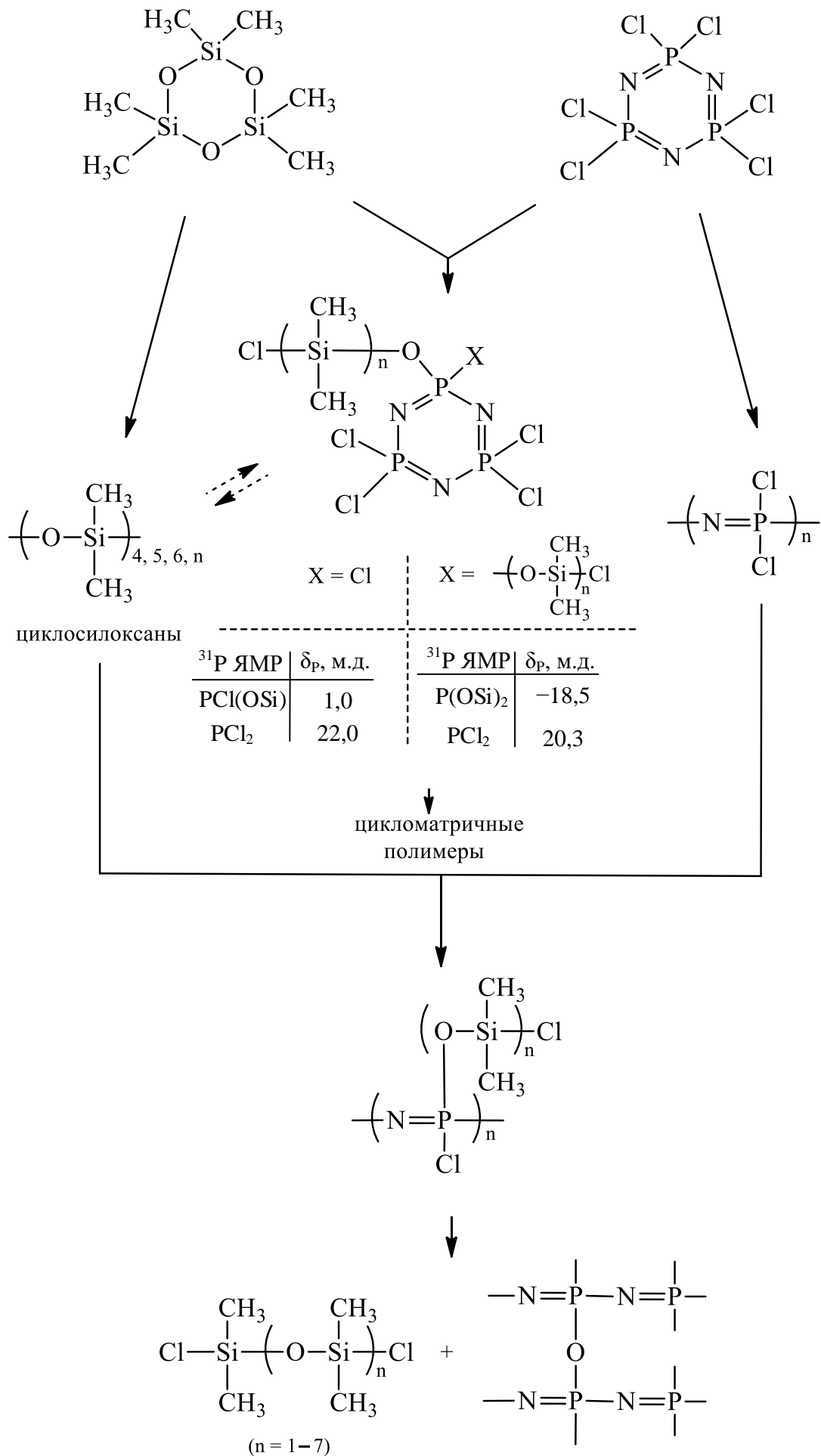
В работе [201] описаны довольно остроумные процессы взаимодействия гексахлорциклотрифосфазена $(\text{NPCl}_2)_3$ с гексаметилциклотрисилоксаном $(\text{OSiMe}_2)_3$ при 250°C , образующиеся продукты в которых сочетают линейные

силоксановые фрагменты с жестким циклотрифосфазеновым кольцом. Было обнаружено три типа реакций: равновесный процесс «циклотрисилоксан – циклосилоксаны», гомополимеризация $(\text{NPCl}_2)_3$ в полидихлорфосфазен $(\text{NPCl}_2)_n$ и расщепление силоксанового кольца P–Cl связями с формированием циклофосфазенсилоксанов с одним или двумя ω -хлорсилоксановыми боковыми заместителями (схема 55).

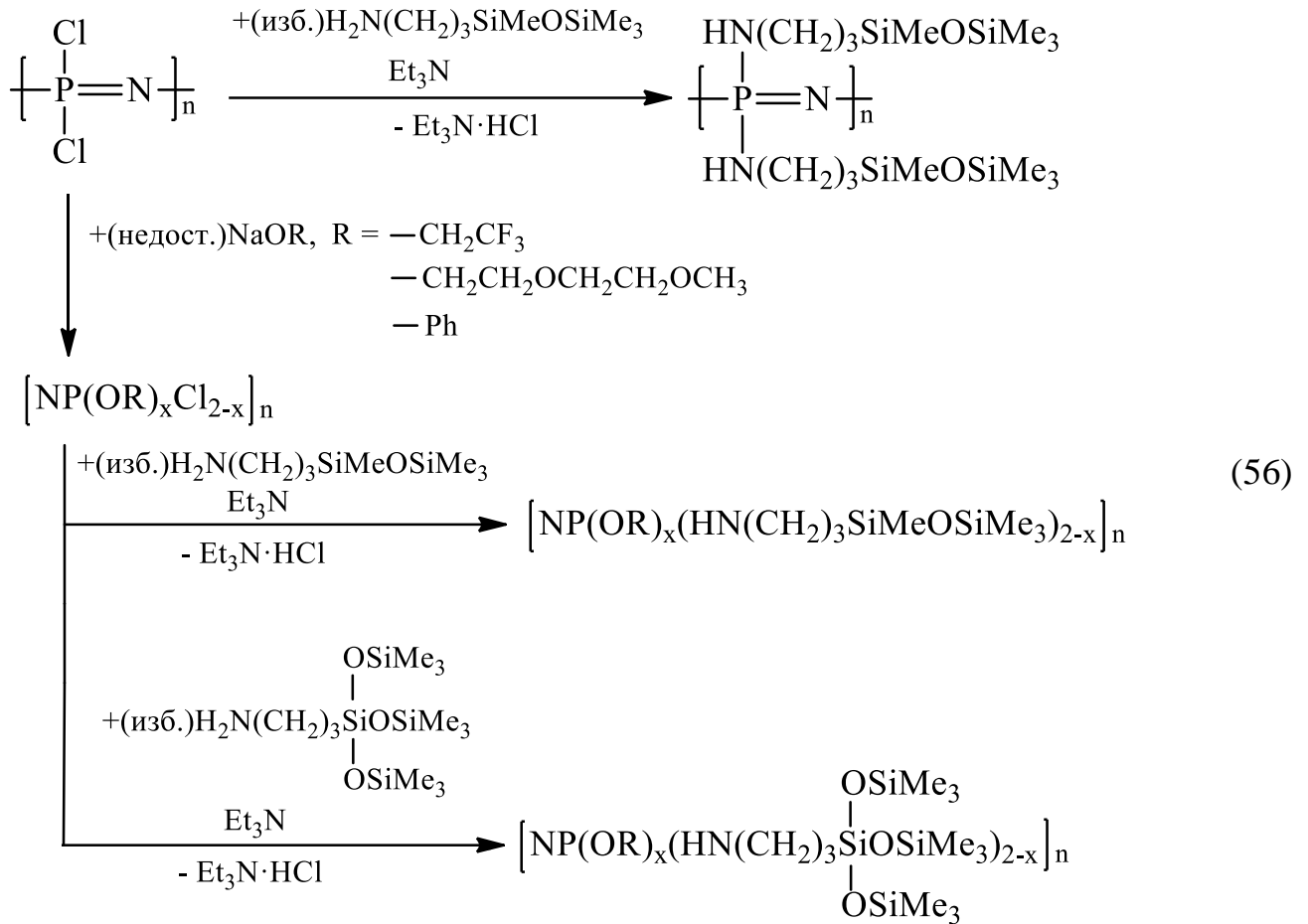
Такие циклофосфазенсилоксаны не представляют большого интереса из-за гидролитической нестойкости образующихся P–O–Si-связей. На завершающих стадиях процесса происходило формирование сшитых за счет образующихся P–O–P-связей полифосфазенов и выделение линейных α,ω -дихлорсилоксанов. Авторы отмечают, что подобные процессы могут быть реализованы и в реакциях $(\text{NPCl}_2)_3$ с $(\text{OSiMe}_2)_4$ или $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$.

Довольно часто упоминающийся в литературе подход к синтезу фосфазенов с силоксановыми фрагментами представляет собой взаимодействие частично замещенных хлорциклофосфазенов или полидихлорфосфазенов с аминоорганосиланами или аминоорганосилоксанами. В [202] были синтезированы циклические и высокомолекулярные фосфазены с аминосилоксановыми боковыми заместителями, в том числе содержащие органические трифторэтокси-, метоксиэтоксиэтокси- или фенокси- созаместители (схема 56).

Температуры стеклования ($T_{\text{ст}}$) указанных полифосфазенов и фосфазеновых сополимеров варьируются в широком диапазоне, в том числе имеют несколько $T_{\text{ст}}$ для сополимеров с трис-триметилсилоксисилановыми звеньями (таблица 9).



(55)



Синтезированные сополимеры, содержащие 75% алкокси- и 25% аминосилоксановых групп, представляли собой клейкие, склонные к пленкообразованию эластомеры, в то время как содержащие 25% алкокси- и 75% аминосилоксановых групп были жесткими, аморфными материалами. «Хрупкий» характер последних может быть результатом взаимодействия макромолекул посредством водородных связей, которое вероятно снижает подвижность фосфазеновых цепей, но не препятствует подвижности в силоксановых фрагментах. Изучение поверхностных свойств не выявило никаких корреляций между химическим строением полимера и величиной краевого угла смачивания. Авторы отмечают, что вероятно поверхностные свойства зависимы от поверхностной ориентации и мобильности боковых групп макромолекул в большей степени, чем от их природы.

Так, например, для полимера с гидрофобными $\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3$ -группами в боковых радикалах у атомов фосфора, полученного взаимодействием полидихлорфосфазена с избытком 3-аминопропилтетраметилдисилоксана по схеме 56, краевой угол смачивания не отличается от угла для полибис-(*n*-пропиламино)фосфазена (96 град.). Это указывает на то, что гидрофобные силоксановые фрагменты могут быть расположены под контактирующей с воздухом поверхностью [203].

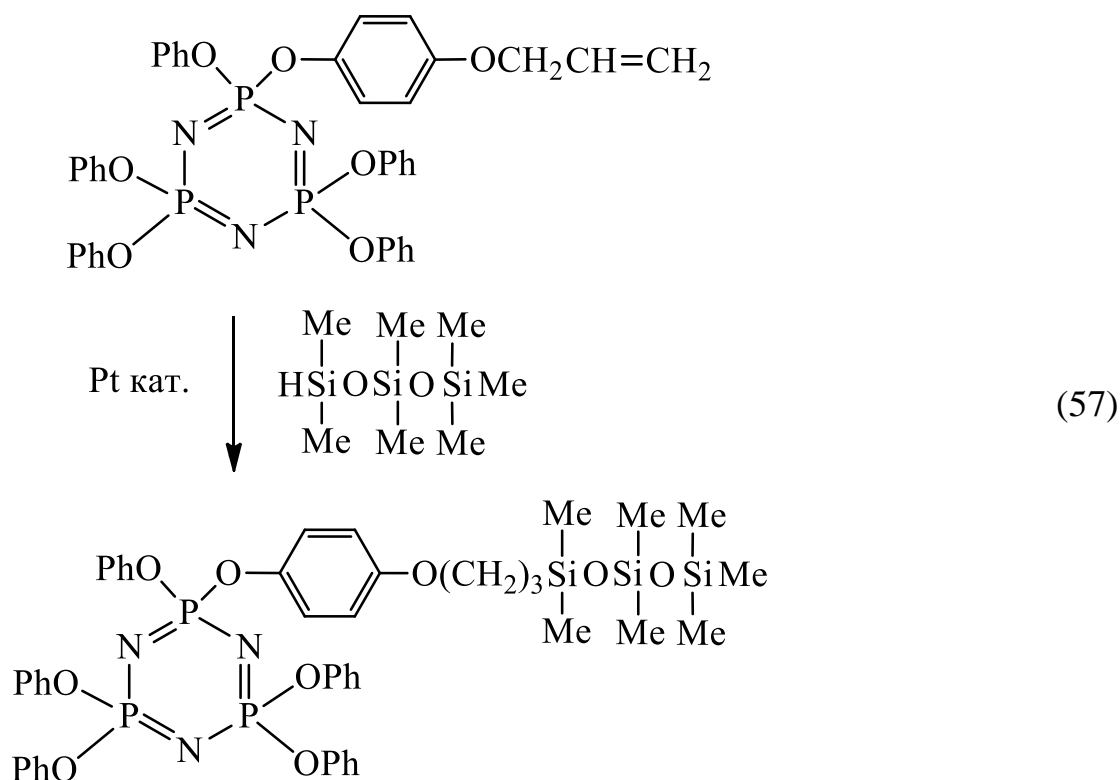
Таблица 9 – Характеристики синтезированных фосфазенсилоксанов [190,202,204,205]

Формула СПЗ полимера	$\frac{M_w \times 10^{-5}}{M_n \times 10^{-4}}$	$T_{ст},$ °C	Атом Р	$\delta_p,$ м.д.
$[\text{NP}(\text{OPh})_2]_n$	–	–6	$\text{NP}(\text{OPh})_2$	–19,3
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$	–	–66	$\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$	–7,5
$[\text{NP}(\text{MEE})_2]_n^*$	–	–84	$\text{NP}(\text{MEE})_2$	–7,6
$[\text{NP}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3)_2]_n$	$\frac{5,9}{5,1}$	–67	$\text{NP}(\text{NHR})_2$	3,5
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{0,5}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3)_{1,5}]_n$	$\frac{21,2}{14,7}$	–57	$\text{NP}(\text{NHR})_2$ $\text{NP}(\text{NHR})(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$	–0,9 –0,9
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{1,52}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3)_{0,48}]_n$	$\frac{14,2}{4,3}$	–70	$\text{NP}(\text{NHR})(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$ $\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$	–1,8 –8,2
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{1,5}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OSiMe}_3)_3)_{0,5}]_n$	$\frac{39,0}{17,0}$	–36 –129	$\text{NP}(\text{NHR})(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$ $\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$	–1,2 –8,2
$[\text{NP}(\text{MEE})_{0,67}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3)_{1,33}]_n$	$\frac{19,5}{10,4}$	–75	$\text{NP}(\text{MEE})_2$ $\text{NP}(\text{NHR})(\text{MEE})$	–2,1 –2,1
$[\text{NP}(\text{MEE})_{1,45}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3)_{0,55}]_n$	$\frac{38,5}{10,1}$	–78	$\text{NP}(\text{NHR})(\text{MEE})$ $\text{NP}(\text{MEE})_2$	0,5 –8,1
$[\text{NP}(\text{OPh})_{0,45}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3)_{1,55}]_n$	$\frac{19,5}{8,0}$	–59	$\text{NP}(\text{NHR})_2$ $\text{NP}(\text{NHR})(\text{OPh})$	2,0 –2,0
$[\text{NP}(\text{OPh})_{1,4}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3)_{0,6}]_n$	$\frac{11,0}{12,0}$	–30	$\text{NP}(\text{NHR})(\text{OPh})$ $\text{NP}(\text{OPh})_2$	–5,5 –18,1

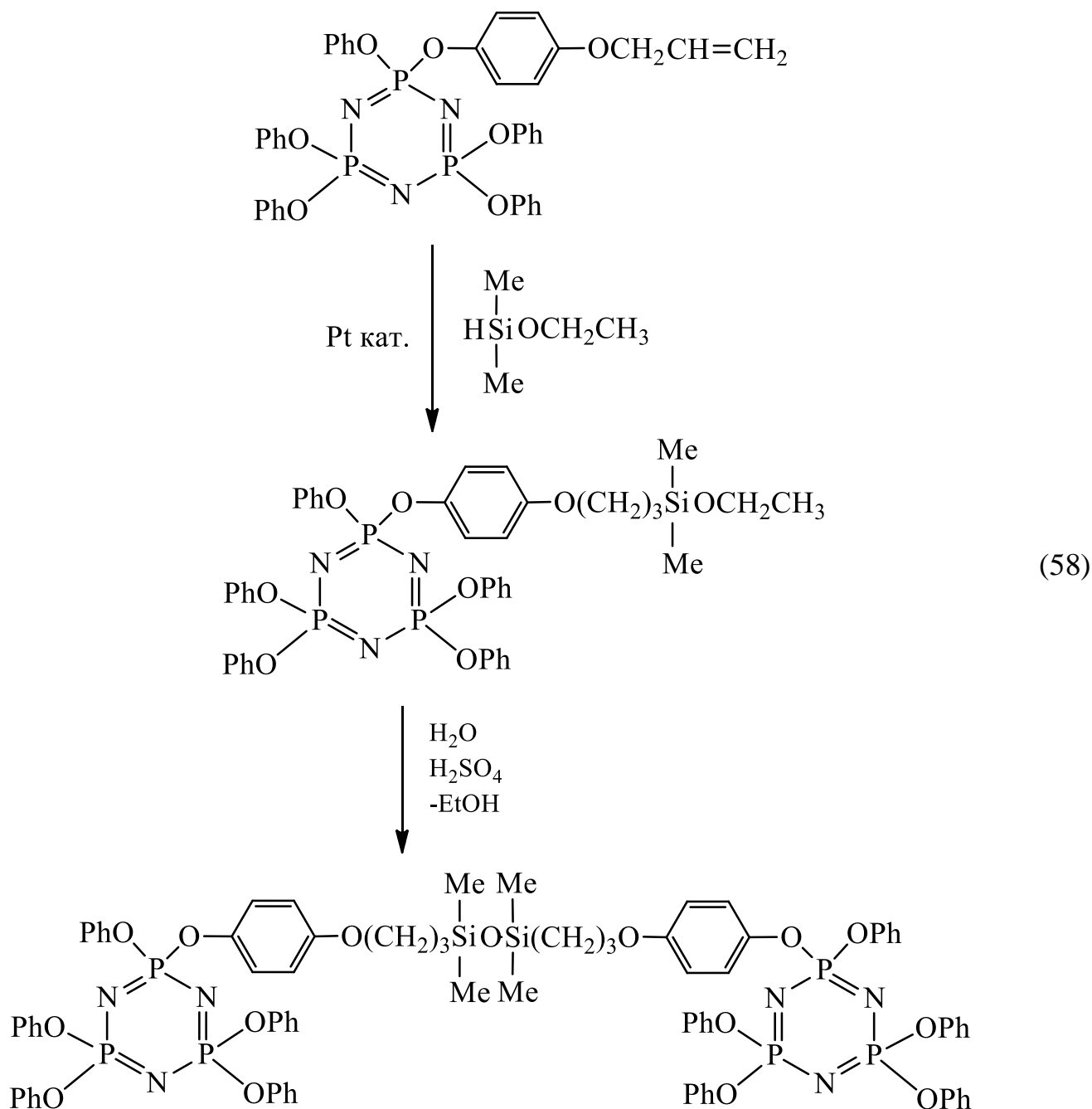
* MEE = $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

Другим возможным методом связывания силоксансодержащих групп с фосфазеновым скелетом являются реакции гидросилилирования циклофосфазенов с аллильными группами в присутствии платинового катализатора [206, 207]. van de Grampeel с сотр. [207] показали применимость таких реакций с использованием гидридсилоксанов и гидридсиланов $\text{HSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$, $\text{HSiMe}_2\text{OSiMe}_3$, HSiMe_2Ph , HSiCl_2Me и $[\text{SiH}(\text{Me})\text{O}]_4$. В реакциях с участием бифункциональных тримеров $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ или $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{o-OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ с $\text{HSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$ происходило образование низкомолекулярных олигомеров.

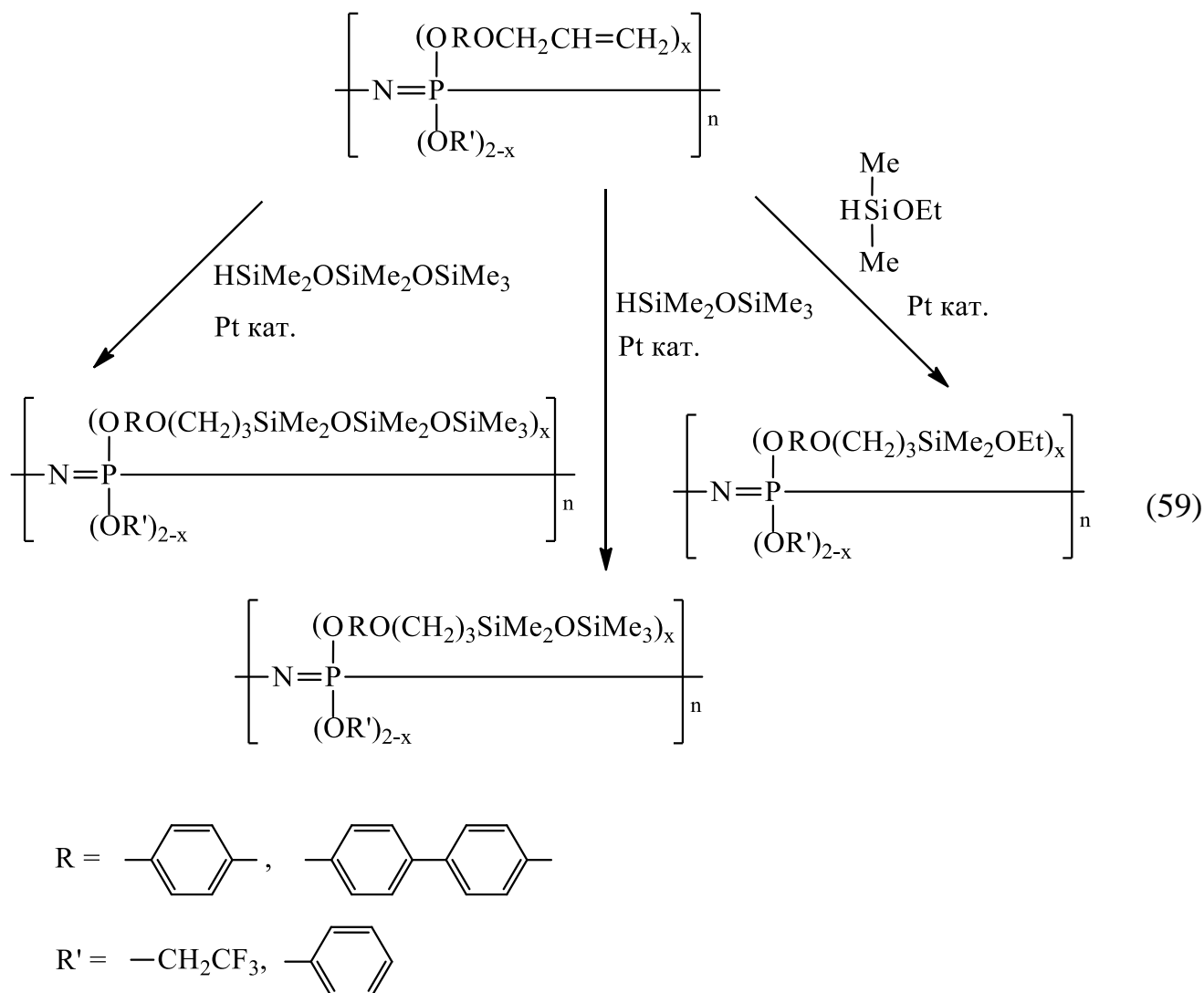
Для последующего изучения реакций гидросилилирования на высокомолекулярных фосфазенах в [208] в качестве модельного соединения был использован пентафеноксимоаллилоксифенокситрифосфазен. Реакцию вели в хлороформе с гептаметилтрисилоксаном (схема 57) или диметилэтоксисиланом (схема 58).



Дальнейшая обработка циклотрифосфазенсодержащего этоксисилана, полученного по схеме 58 водой в присутствии кислоты приводит к образованию дсилоксана с двумя фосфазеновыми циклами у каждого атома кремния.



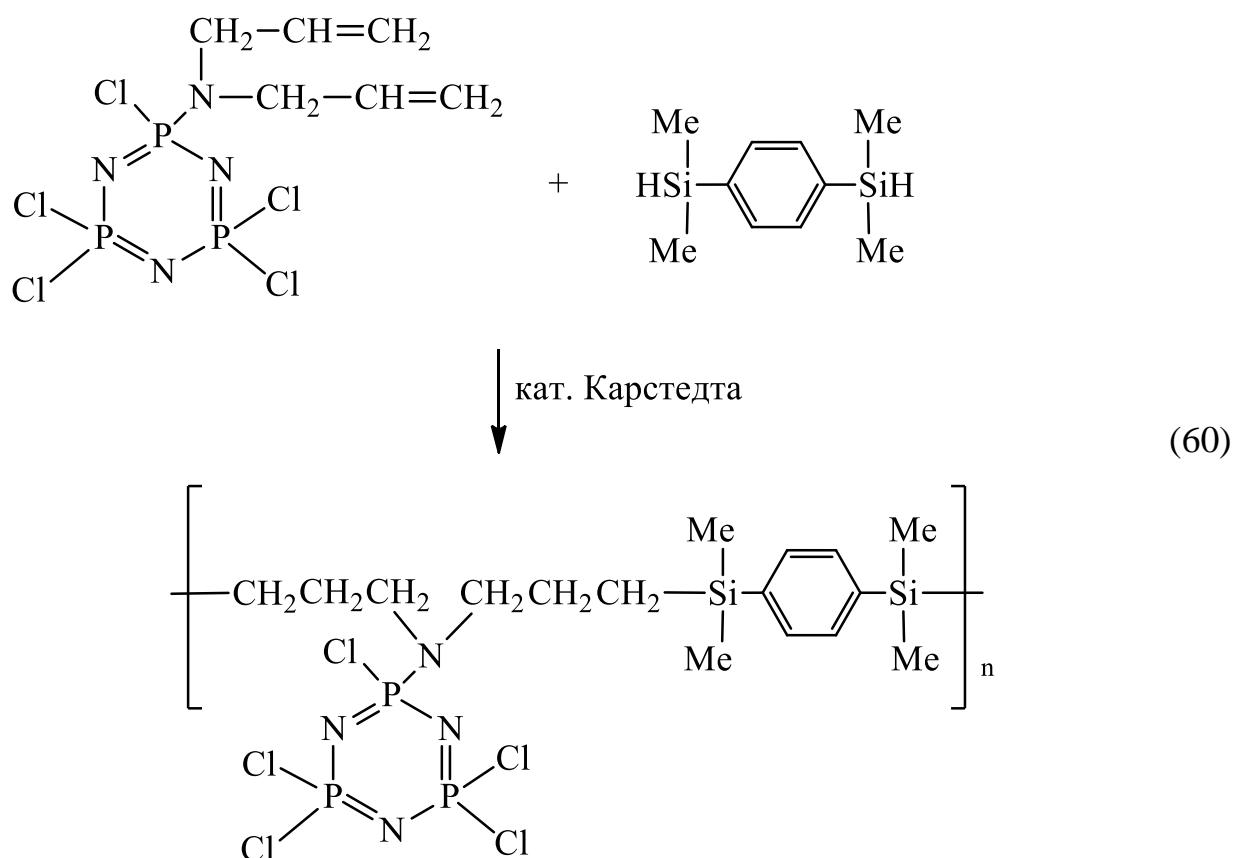
Ненасыщенные группы в боковых заместителях у атомов фосфора смешанных полиорганопосфазенов могут быть использованы для прививки силоксановых фрагментов [196, 208, 209] (схема 59):



Значимым преимуществом использования реакций гидросилилирования при модификации циклотрифосфазенов является широкое разнообразие как силанов/силоксанов, так и ненасыщенных реагентов для участия в процессе. Однако, необходимо учитывать возможные стерические и электронные эффекты заместителей: пространственные затруднения вблизи ненасыщенной связи осложняют ее гидросилилирование, а электроноакцепторная природа фосфазенового кольца требует наличия изолирующего спейсера между ним и ненасыщенной C=C связью [207].

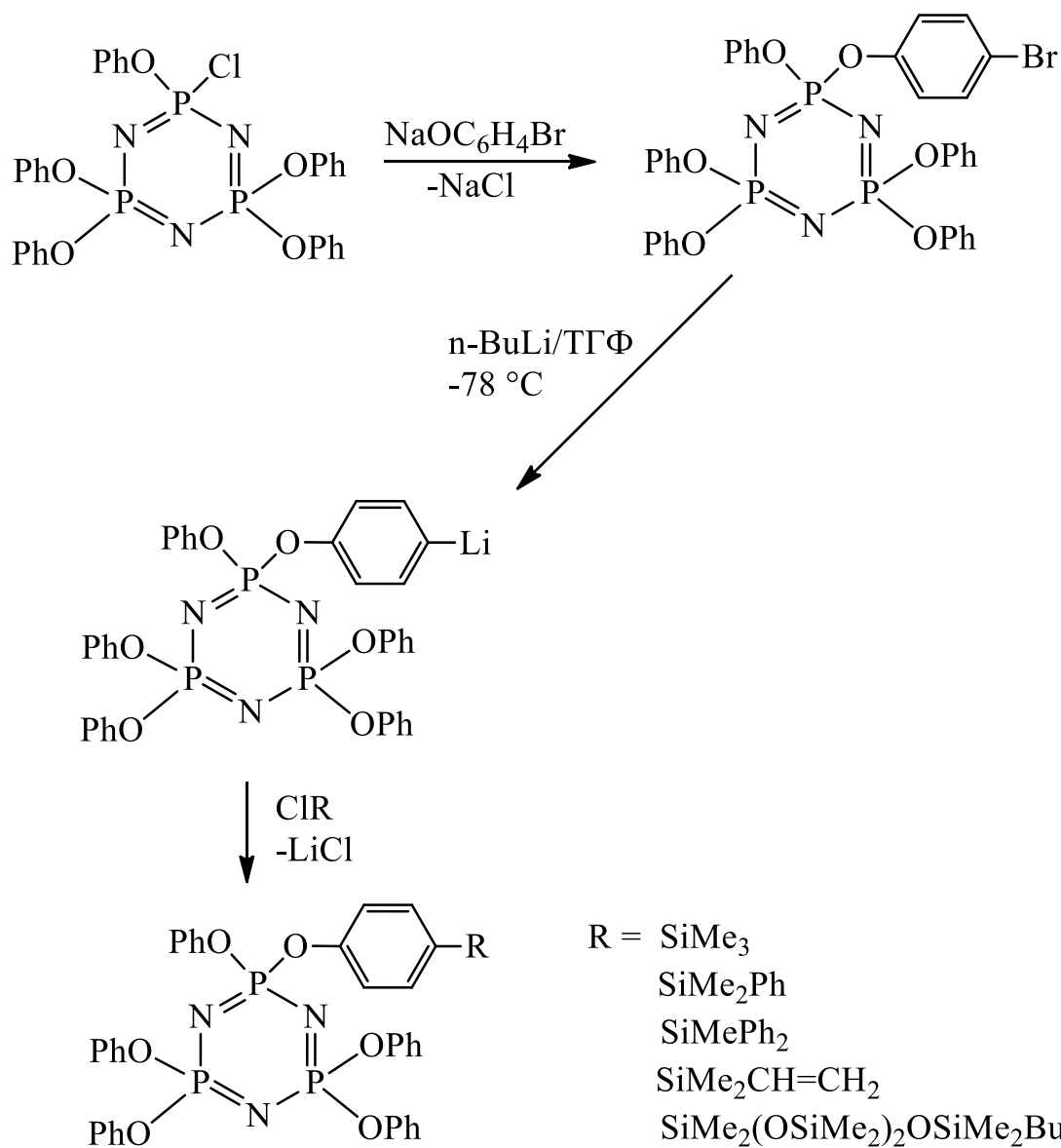
Реакционноспособные группы в боковых заместителях у атомов фосфора в фосфазеновых циклах могут быть использованы для формирования полимерной цепи. Так, циклотрифосфазены с двумя ненасыщенными группами при

взаимодействии с дисиланами или дисилоксанами (H_2SiEt_2 или $\text{HSiMe}_2\text{RSiMe}_2\text{H}$, где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4$, O или $(\text{CH}_2)_2$) образуют полимерные цепи с органо-неорганическими фрагментами в присутствии катализатора Карстедта с выходом до 90% и молекулярными массами до $1,4 \times 10^4$ [210]. Пример реакции гидросилилирования с образованием фосфазенсилоксанового полимера представлен на схеме 60:

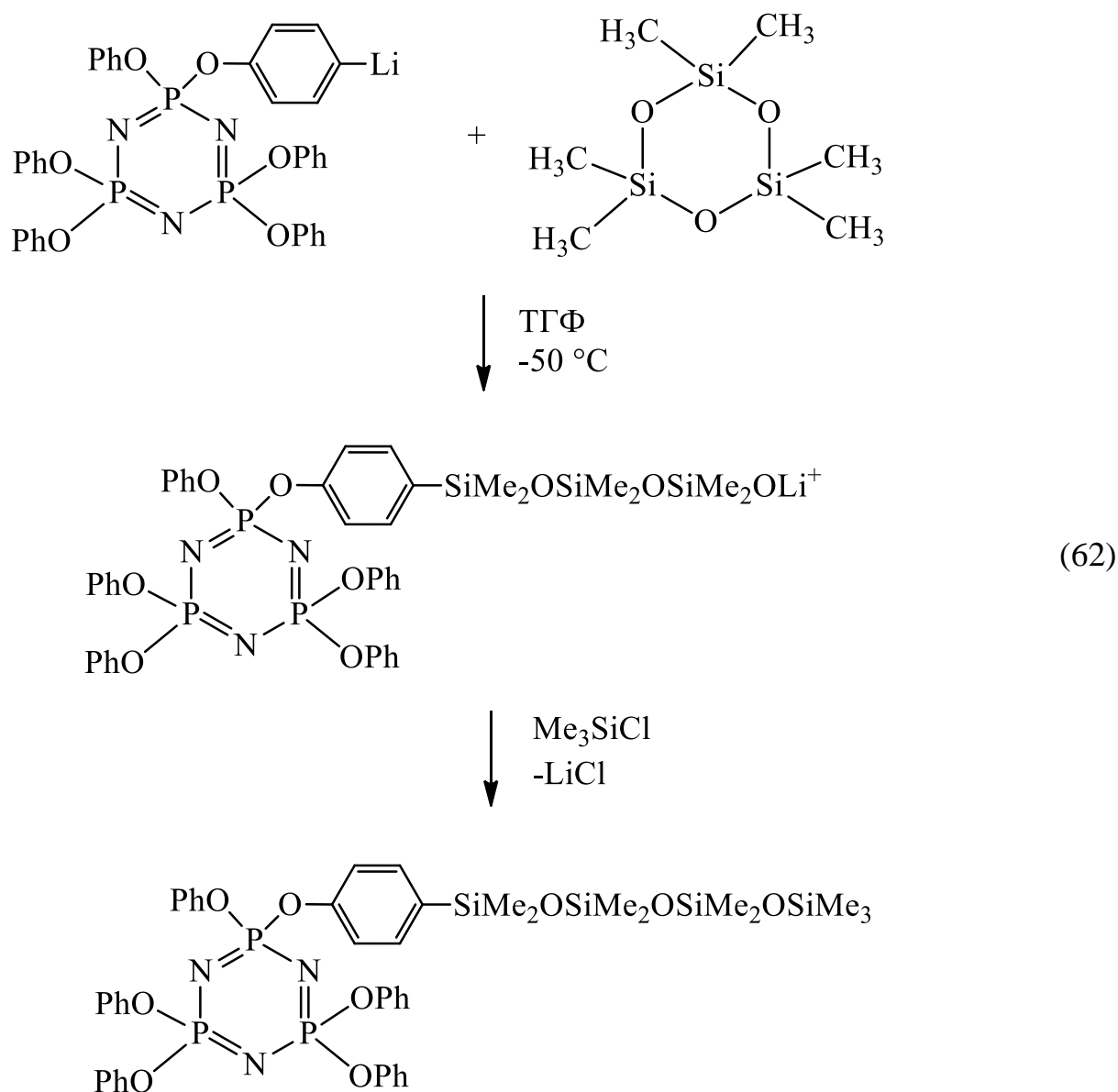


Аналогичные реакции также были осуществлены с фосфазеновыми тримерами: *гем*- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ и *негем*- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{OC}_6\text{H}_3(o\text{-OMe})(n\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]_2$.

Кремнийорганические фрагменты могут быть введены в циклотрифосфазены реакциями органохлорсиланов и α -хлорорганосилоксанов с литийарилоксициклотрифосфазенами (схема 61):



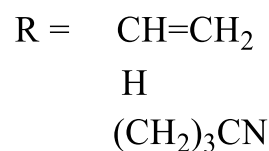
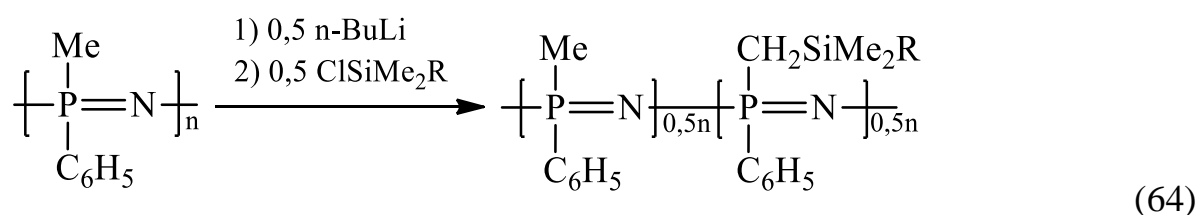
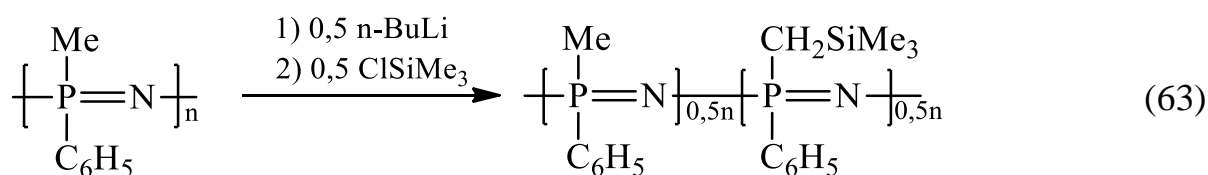
Реакцией монолитийорганического производного с гексаметилциклотрисилоксаном может быть получен стабильный силоксансодержащий продукт (схема 62):



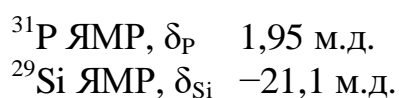
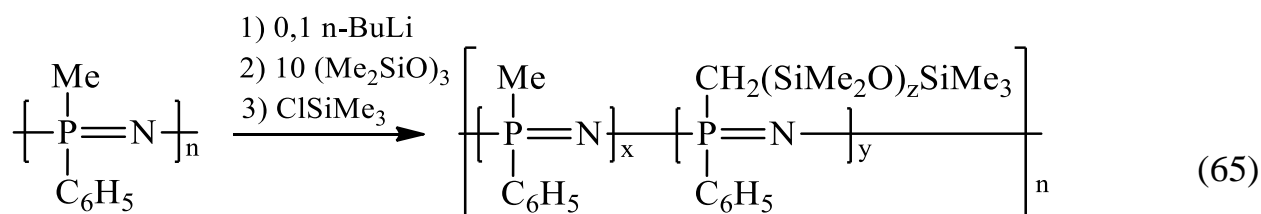
Преимуществом данного метода является отсутствие расщепления фосфазенового скелета на стадии металлизации; это является многообещающим фактором при переходе к высокомолекулярным фосфазенам [211–213]. Кроме того, большое число кремнийорганических галогенидов может быть использовано для введения силоксановых фрагментов в заместители к атомам фосфора фосфазенового цикла.

Промежуточные литийорганические фосфазены получают непосредственным взаимодействием *n*-BuLi с метильными группами у атомов фосфора полиметилфенилфосфазенов. Их дальнейшая обработка хлорсиланами различного

строения позволяет синтезировать полифосфазены с метильными, фенильными и кремнийорганическими заместителями (схемы 63, 64):



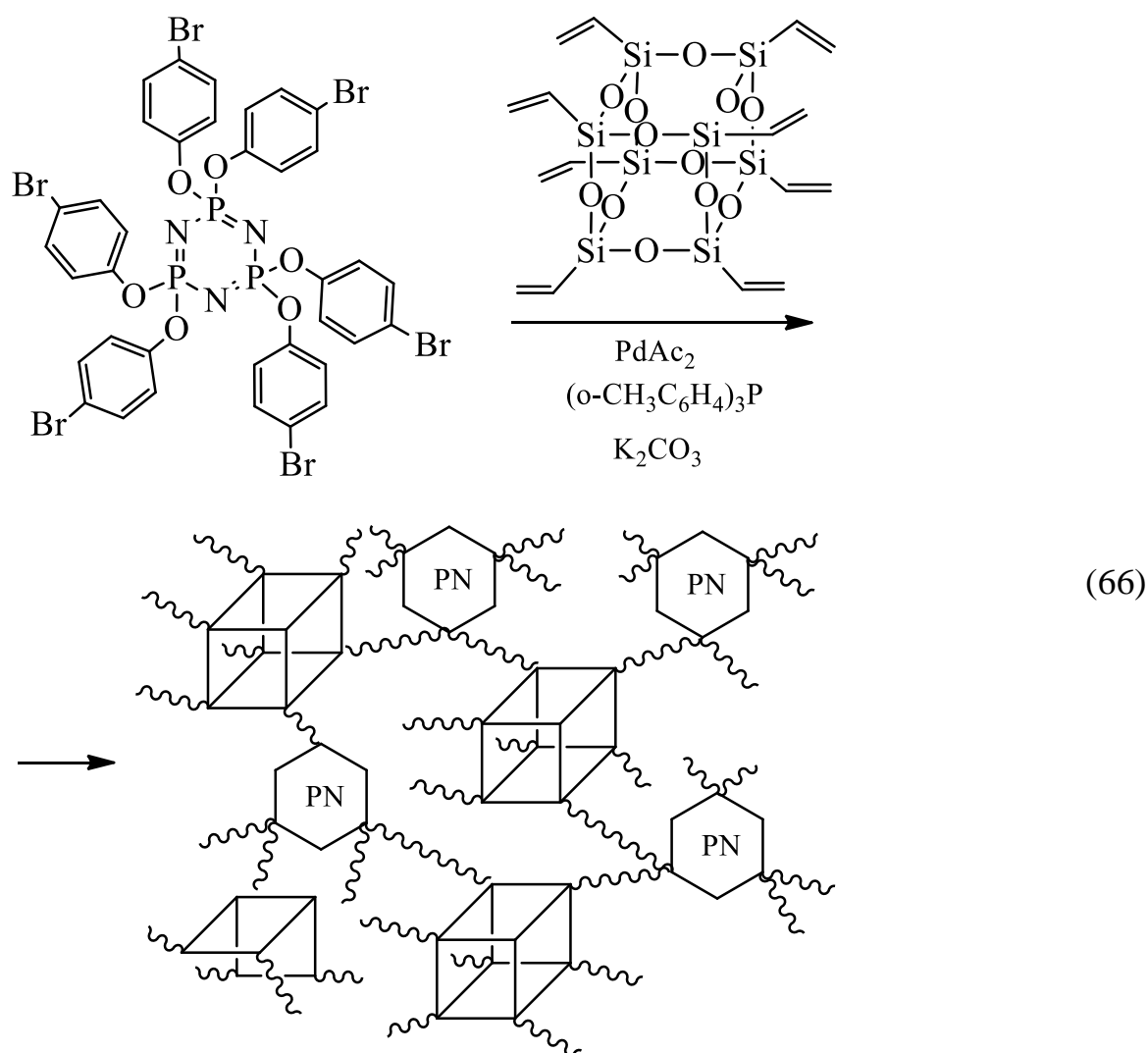
Данный метод позволяет силилировать до 50% метильных групп и дает возможность получать полиметилфенилфосфазены с привитыми полидиметилсилоксановыми звеньями [214]. Для этого полиметилфенилфосфазен в ТГФ охлаждали до -78°C и добавляли последовательно н-бутиллитий и раствор гексаметилдисилоксана $(\text{SiMe}_2\text{O})_3$. Медленный нагрев реакционной смеси в течение 2 ч и последующее введение триметилхлорсилана способствует прививке 10–20% полидиметилсилоксановых звеньев (схема 65).



В отличие от представленных выше подходов, которые позволяют вводить только короткоцепные силоксановые фрагменты, указанный метод может быть использован для введения в боковые цепи фосфазенов силоксановые фрагменты, содержащие до 90 силоксановых звеньев, т.е. $\text{CH}_2(\text{SiMe}_2\text{O})_{90}\text{SiMe}_3$.

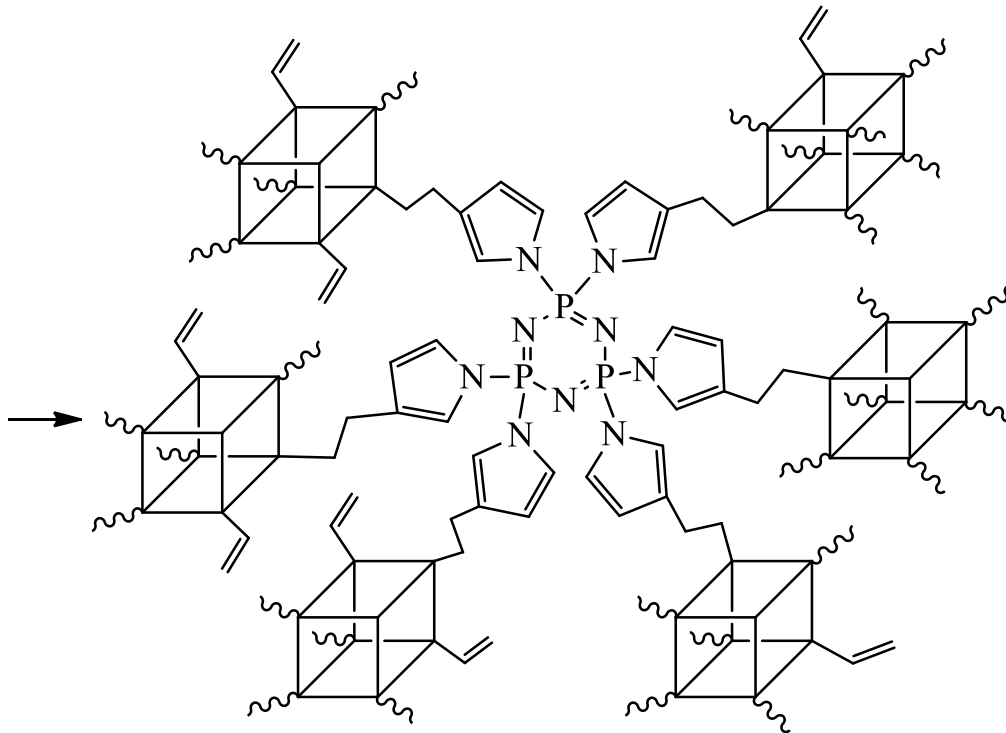
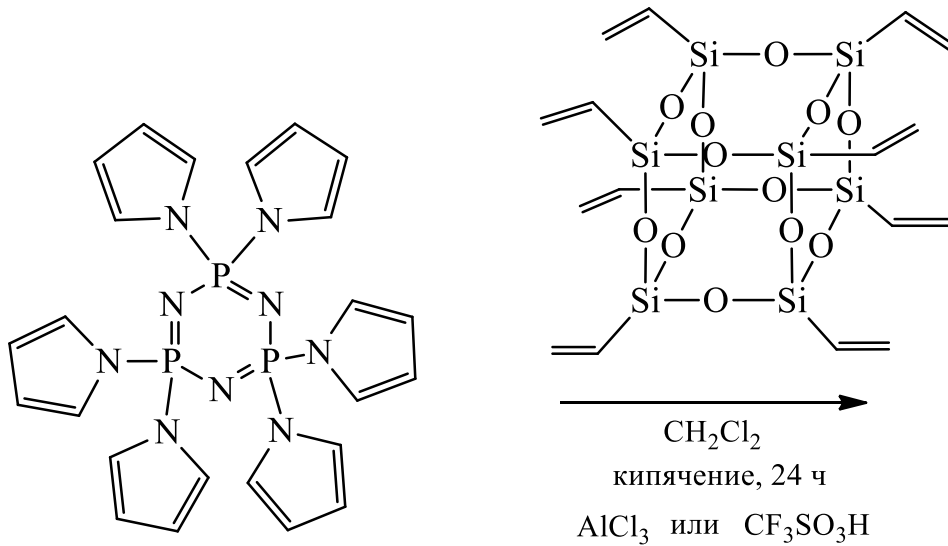
1.5 Олигомеры с силсесквиоксановыми и циклотрифосфазеновыми фрагментами

Примеры сочетания силсесквиоксановых и циклотрифосфазеновых фрагментов представлены в работах [215, 216]; ковалентное связывание в таких структурах происходит по реакции Хека и Фриделя – Крафтса (схемы 66, 67):



^{29}Si ЯМР(твердотельн.), δ_{Si} -69,2, -76,8, -99,0, -107,2 м.д.

^{31}P ЯМР(твердотельн.), δ_{P} ~8,5 м.д. (осн. сигнал)



(67)

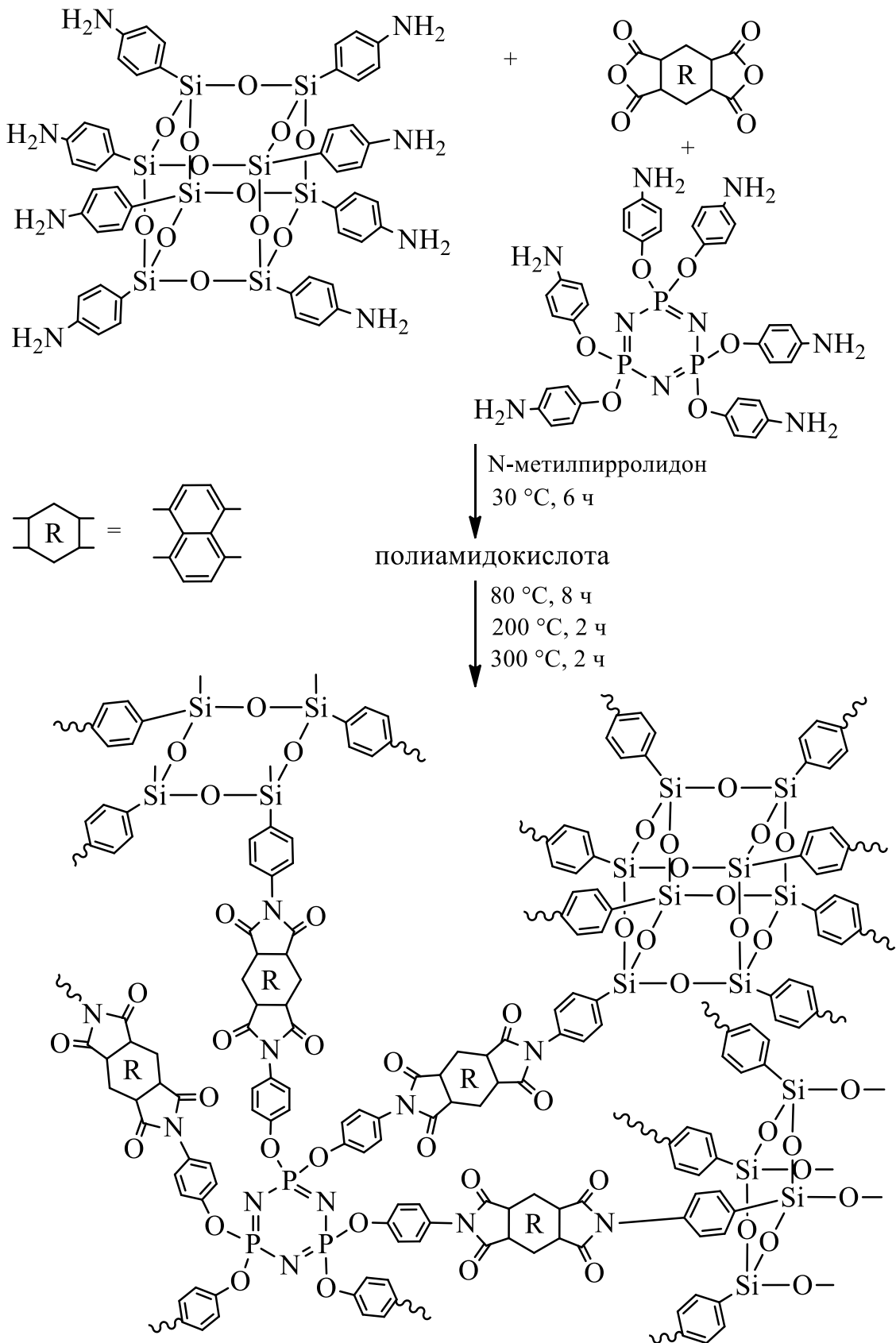
^{29}Si ЯМР(твердотельн.), δ_{Si} -66, -79 м.д.

^{31}P ЯМР(твердотельн.), δ_{P} ~0 м.д. (осн. сигнал)

Полученные полимеры имели пористую структуру и обладали высокой адсорбцией ионов Pb^{2+} , Hg^{2+} и Cu^{2+} из воды [215] или показали высокую эффективность в реакциях Кновенагеля [216].

В [217] получены силсесквиоксан-циклотрифосфазеновые гибридные нанокomпозиты (схема 68) с улучшенными термическими свойствами ($T_{20\%}$ потери масс $> 500^\circ\text{C}$), высокой температурой стеклования ($>238^\circ\text{C}$), УФ-стойкостью,

повышенной огнестойкостью (КИ > 39,9%), антибактериальной активностью и высоким выходом кокса (> 56% при 800°C).



1.6 Заключение

Анализ представленных выше данных показывает, что при изучении линейных однотожевых фосфазеновых и двутяжевых силсесквиоксановых олигомеров остался ряд неисследованных областей, требующих установления новых фактов и сведений, наблюдаемых на стыке этих двух элементоорганических направлений.

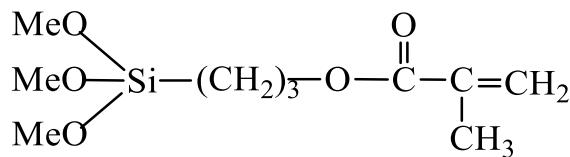
Несмотря на немалое число предложенных подходов к синтезу гибридных фосфазенсилоксановых соединений и материалов на их основе, получение олигомеров, содержащих как фосфазеновые, так и силсесквиоксановые фрагменты слабо освещено в литературе. Кроме того, для более эффективного сочетания фосфазеновых и силоксановых структур необходим синтез промежуточных соединений с соответствующими функциональными группами у атомов фосфора и кремния, взаимодействие между которыми приводит к образованию ковалентных химических связей. Это вызвано, в первую очередь, несовместимостью органофосфазеновых и органосилоксановых цепей.

2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

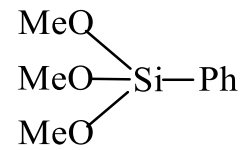
2.1 Введение

В связи с возникшей в последние годы потребностью передовых отраслей техники в полимерных композиционных материалах с улучшенными физико-химическими и механическими характеристиками одной из целей настоящего исследования явилась разработка способных к масштабированию методов синтеза олигомерных силсесквиоксанов $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ (ОССО), содержащих в органических радикалах R различные функциональные группы.

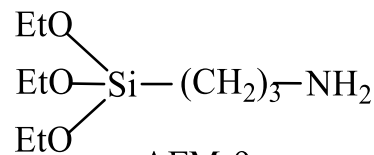
Для синтеза функционализированных олигоорганосилсесквиоксанов реакциями гидролитической (ГПК) или ацидогидролитической (АГПК) (со)поликонденсации в работе были использованы следующие органотриалкоксисиланы:



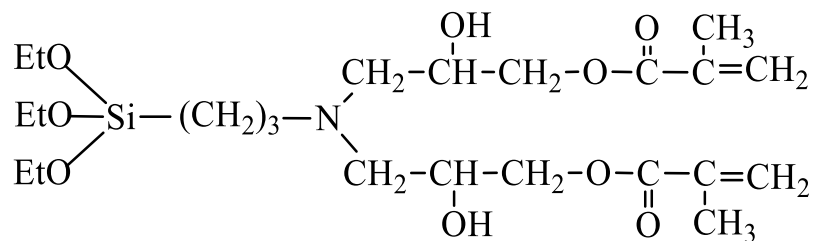
А-174



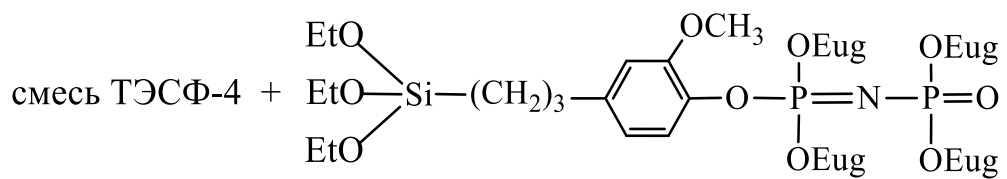
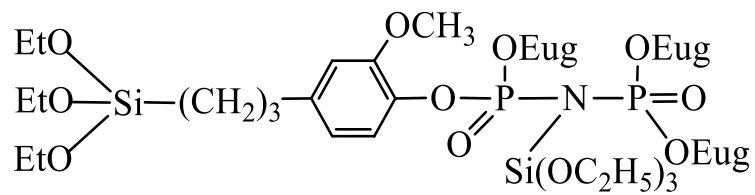
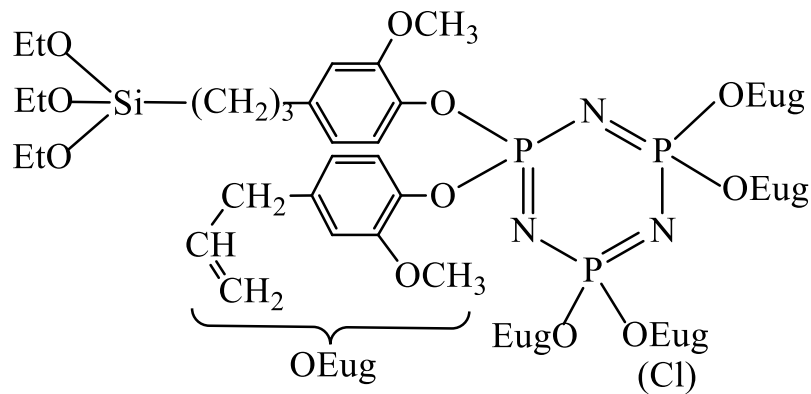
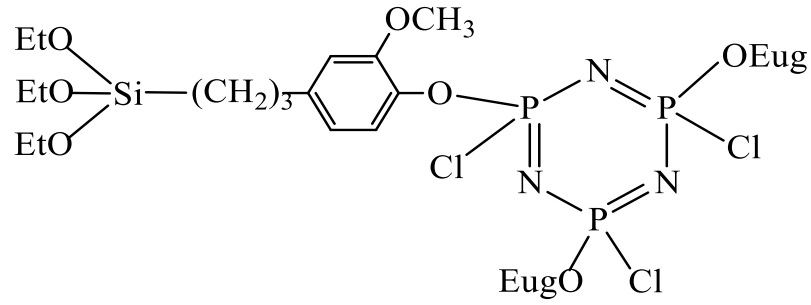
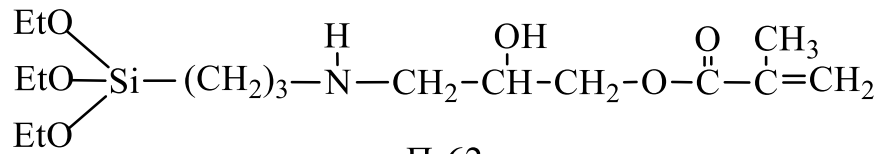
ФТМС



АГМ-9



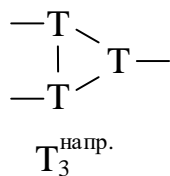
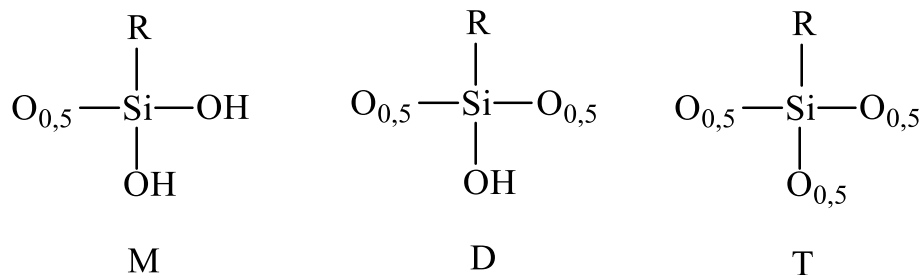
П-61



Выбор указанных мономеров обусловлен необходимостью установления влияния природы функциональных групп в органических радикалах на:

- строение и состав образующихся олигомеров;
- исключение гелеобразования в процессе синтеза ОССО, с одной стороны, а, с другой, оптимизации отверждения этих олигомеров при получении полимерных композиционных материалов на их основе;
- протекание процессов гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации с целью выбора оптимального метода синтеза ОССО;
- условия химических превращений одного типа функциональных групп в другие;
- особенности побочных превращений в олигомерах с участием как функциональных групп, так и силоксановых связей.

Для удобства описания строения ОССО в диссертации использованы следующие обозначения:



напряженная
циклотрисилоксановая
структура



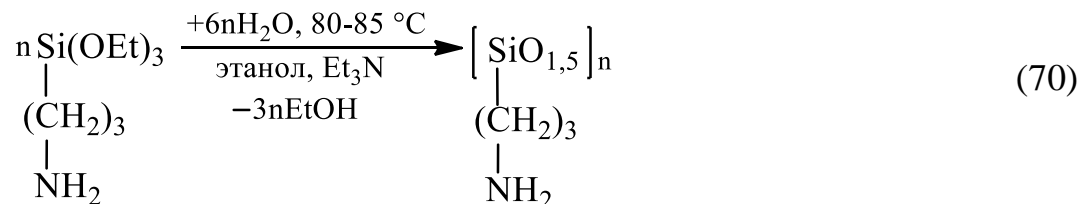
ненапряженная
циклотетрасилоксановая
структура

2.2 Гидролитическая поликонденсация органотриалкоксисиланов с различными функциональными группами в органических радикалах

Для выявления закономерностей ГПК и возможностей регулирования состава, строения и свойств образующихся функционализированных органосилсесквиоксанов были использованы приведенные выше кремнийорганические мономеры.

2.2.1 ГПК 3-аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9)

Специфической особенностью продукта ГПК указанного аминосодержащего триэтоксисилана является растворимость образующихся олигомеров в воде и водно-этанольных растворах. ГПК мономера АГМ-9 осуществляли в 96%-ном этаноле, количество которого выбирали из расчета мольного соотношения вода : силан = 6 : 1 (схема 70):



По данным ^1H ЯМР спектров (Рисунок 4) этоксисилановые группы полностью исчерпываются через 50 ч от начала процесса, что согласуется с относительно высоким выходом олигомера (~83%) и содержанием в нем аминогрупп, близком к вычисленному для приведенной на схеме 70 брутто-формулы.

Состав продуктов ГПК мономера АГМ-9 оценивали по ^{29}Si ЯМР спектрам (Рисунок 5). Результаты, представленные в таблице 10, свидетельствуют о том, что основным звеном молекул олигомера являются структуры типа Т ($\text{RSiO}_{1,5}$), содержащиеся в количестве более 60 мас. %.

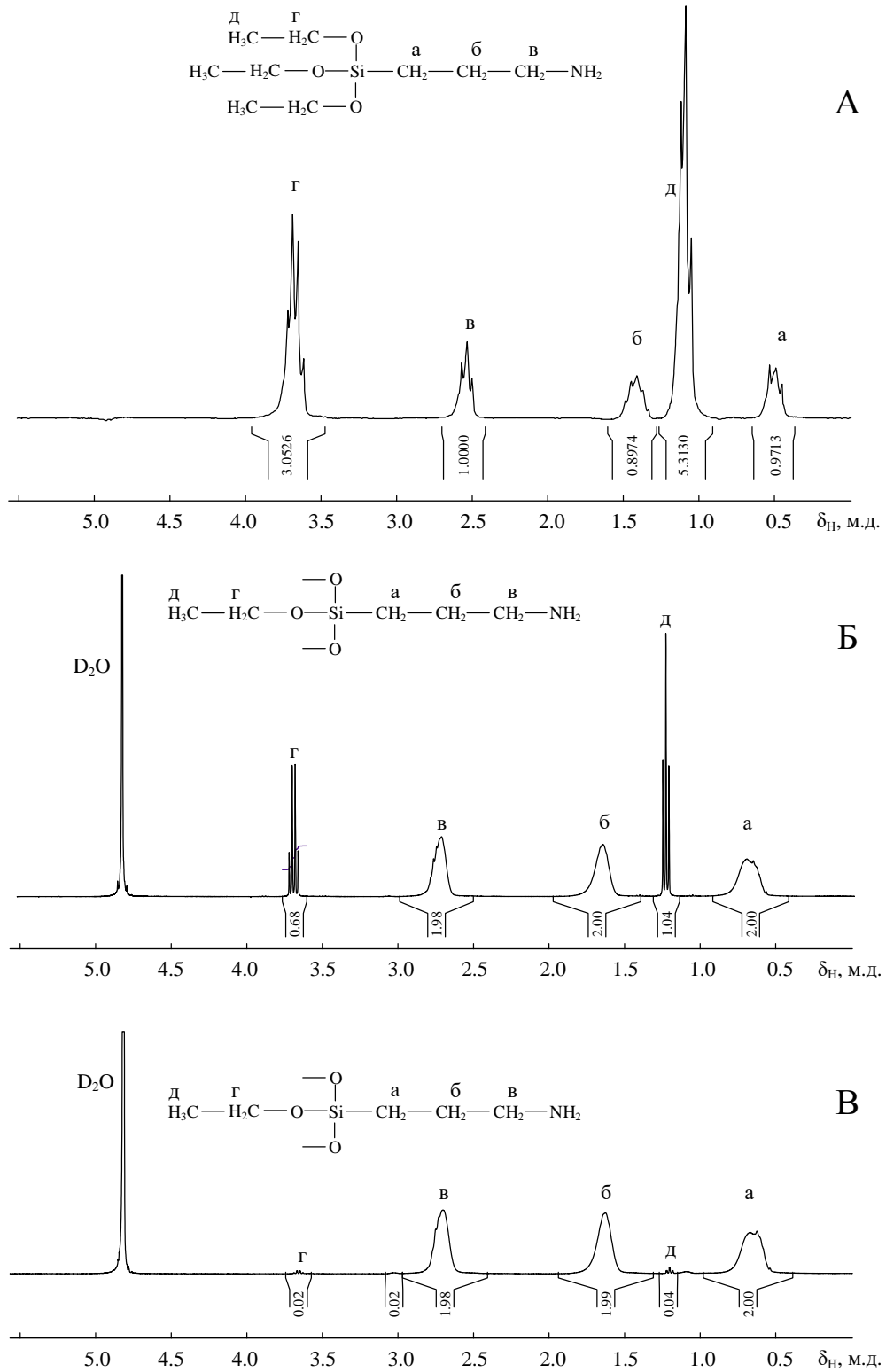


Рисунок 4 – ^1H ЯМР спектры мономера АГМ-9 (А, спектр снят в CDCl_3) и олигосилсесквиоксанов, полученных гидролитической поликонденсацией АГМ-9 (Б, В, спектры сняты в D_2O). Продолжительность ГПК – 10 ч (Б) и 50 ч (В) [219]

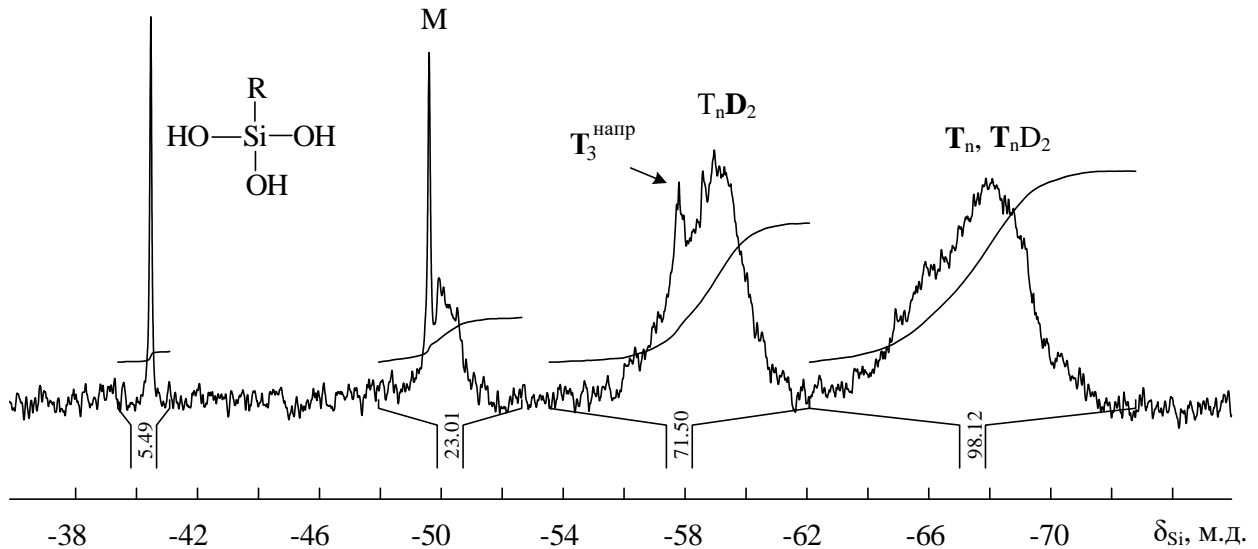
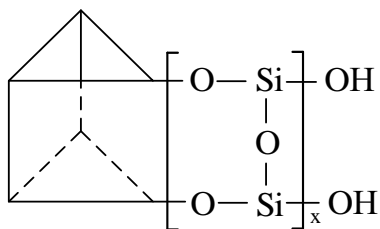


Рисунок 5 – ^{29}Si ЯМР спектр олигосилсесквиоксана, полученного гидролитической поликонденсацией мономера АГМ-9. Продолжительность – 50 ч. Спектр снят в D_2O

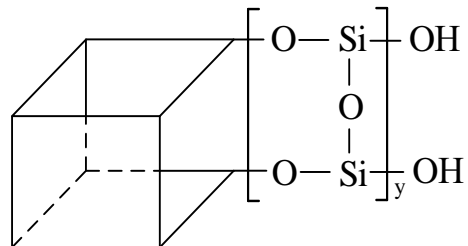
Таблица 10 – Данные ^{29}Si ЯМР спектроскопии олигомера, полученного ГПК мономера АГМ-9. Продолжительность – 50 ч

Формула соединения или фрагмента	Область химических сдвигов сигналов атомов Si, δ_{Si} , м.д.	Содержание фрагмента в олигомере, мас. %	Содержание SiOH-групп, мас. %	
			во фрагменте	в олигомере
$\text{RSi}(\text{OH})_3$	-40,5	3,4	37,2	1,3
M	-49÷-51	12,9	26,6	3,4
D	-59÷-61	21,7	14,3	3,1
T	-56÷-59 ($T_3^{\text{напр.}}$) -65÷-71 ($T^{\text{ненапр.}}$)	62	–	–
T_{6+x}^*	–	14,5 (T) + 5,1 (D)	1,9–5,0	0,4–1,0
T_{8+y}^{**}	–	47,5 (T) + 16,6 (D)	1,1–3,8	0,7–2,4
			$\Sigma 7,8$	

*

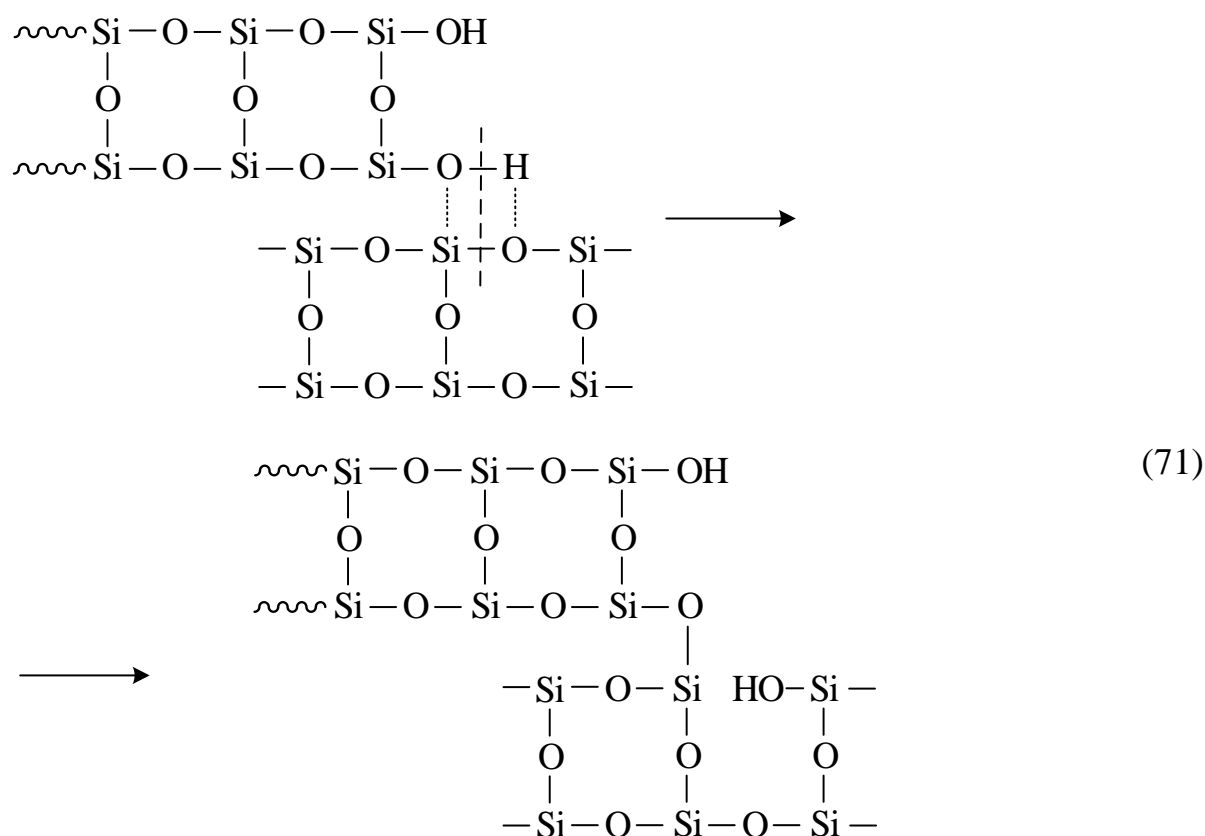


**

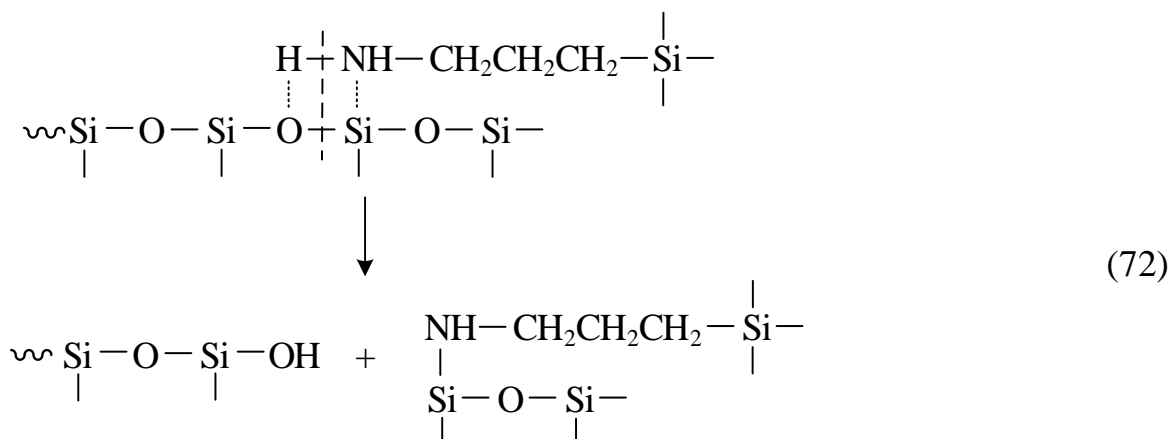


В то же время общее содержание силанольных групп по данным ^{29}Si ЯМР спектров и функционального анализа составляет 7–8 мас. %; это указывает на незавершенность второй стадии ГПК – силанольной конденсации. При этом в процессе выделения олигомеров или просто их хранения в растворе при обычной температуре наблюдается гелеобразование с незначительным понижением количества силанольных групп.

Этот факт позволяет считать, что гелеобразование после замедления основной стадии силанольной конденсации продолжается по механизму межцепного обмена – реакции силанольных групп с силоксановыми связями образовавшихся разветвленных молекул олигомера и последующим сшиванием по схеме 71, в которой для упрощения органические радикалы R не показаны как и ниже по тексту [219]:



По мере образования разветвленных молекул по схеме 71 возможно также межцепное взаимодействие с участием аминогрупп по реакции 72.



Однако реакция 72 не приводит к образованию новых поперечных связей, а лишь способствует усреднению молекулярной массы олигомера. Следует также отметить, что реакция 71 может катализироваться аминогруппами как в радикалах

$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{---Si---}$, так и в образовавшихся по схеме 72 внутрицепных аминогруппах $\text{---Si---NH---}(\text{CH}_2)_3\text{---Si---}$.

2.2.2 Совместная гидролитическая поликонденсация АГМ-9 и фенилтриметоксисилана (ФТМС)

Стабильные аминопропилсодержащие олигосилсесквиоксаны получали в аналогичных для гомоконденсации АГМ-9 условиях в результате проведения совместной гидролитической поликонденсации мономеров АГМ-9 и ФТМС. Как следует из таблицы 11, оптимальная продолжительность сополиконденсации составила 50 ч, в течение которых выход олигомеров превышал 95%.

Полноту завершения реакции гидролиза подтверждают ^1H ЯМР спектры (Рисунок 6А), а строение образующихся смешанных олигосилсесквиоксанов — ^{29}Si ЯМР спектры (Рисунок 6Б).

Таблица 11 – Совместная гидролитическая поликонденсация мономеров АГМ-9 и ФТМС в этаноле

Мольное соотношение АГМ-9:ФТМС	Время реакции, ч	Выход олигомеров, %	Аминное число*, ммоль/г
1:0	50	83	-/9,1
1:1	10	95	-/4,2
1:1	30	96	-/4,2
1:1	50	98	-/4,2
1:3	50	96	1,9/2,0
1:5	50	96	1,3/1,3
1:7	50	96	1,0/1,0
1:10	50	96	0,7/0,7
0:1	50	92	–

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

^1H ЯМР спектр олигосилсесквиоксана, полученного совместной ГПК при мольном соотношении АГМ-9 : ФТМС = 1:3, показал полное отсутствие в олигомере сигналов протонов метокси- и этокси групп в областях $\delta_{\text{H}} = 3,70$ и $1,35$ м.д. (Рисунок 6А). В ^{29}Si ЯМР спектрах олигомеров с преобладающим содержанием фенилсилсесквиоксановых звеньев (Рисунок 6Б) прослеживаются значительные по интенсивности сигналы атомов кремния в силсесквиоксановых структурах с фенильными ($\delta_{\text{Si}} = -78 \div -84$ м.д.) и аминопропильными радикалами ($\delta_{\text{Si}} = -64 \div -68$ м.д.). Звеньям D с фенильными и 3-аминопропильными группами у атомов кремния соответствуют малоинтенсивные сигналы от -72 до -74 м.д. и от -58 до -60 м.д. соответственно. Содержание звеньев D в сополимерах не превышает 5%.

При проведении ГПК одного мономера АГМ-9 реакционная масса оставалась гомогенной до завершения стадии гидролиза (однако после очистки продукт

растворялся с опалесценцией), а в случае смеси с ФТМС наблюдалось выпадение нерастворимого в воде белого осадка, растворимого в полярных растворителях.

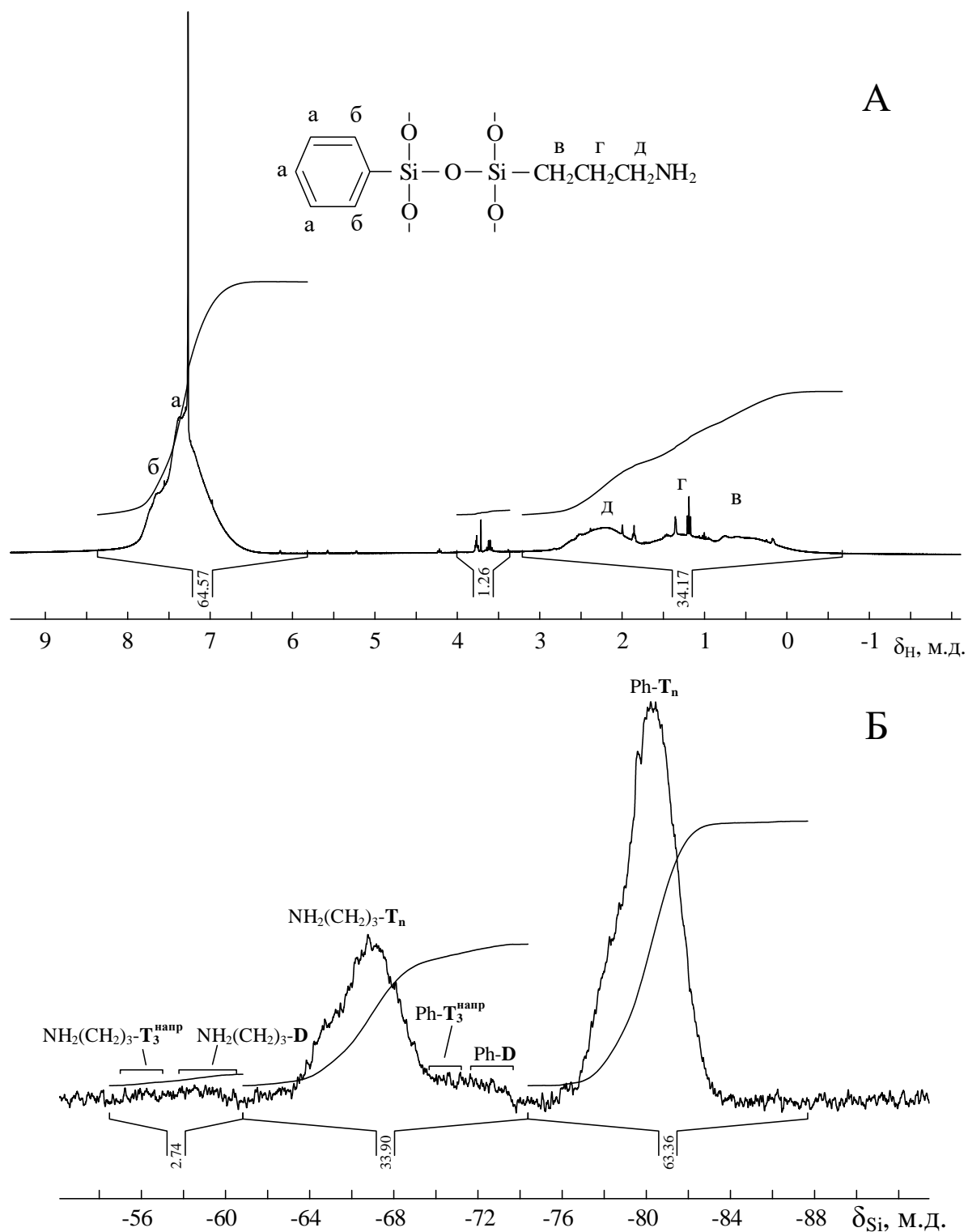


Рисунок 6 – ^1H (А) и ^{29}Si (Б) ЯМР спектры олигосилсекквиоксана, полученного гидролитической сополиконденсацией АГМ-9 и ФТМС. Мольное соотношение = 1:3, 50 ч

Из указанного факта вытекает возможность регулирования растворимости соолигомеров путем изменения содержания в их молекулах звеньев сомономеров (таблица 12).

Таблица 12 – Растворимость продуктов гидролитической (со)поликонденсации АГМ-9, ФТМС и их смесей [219]

Мольное соотношение АГМ-9:ФТМС	Растворимость*				
	H ₂ O	CHCl ₃	ацетон	ТГФ	ДМСО
1:0	+	–	–	–	–
5:1	±	–	–	–	–
3:1	±	–	–	–	–
1:1	–	+	±	+	+
1:3	–	+	+	+	+
1:5	–	+	+	+	+
1:7	–	+	+	+	+
1:10	–	+	+	+	+
0:1	–	+	+	+	+

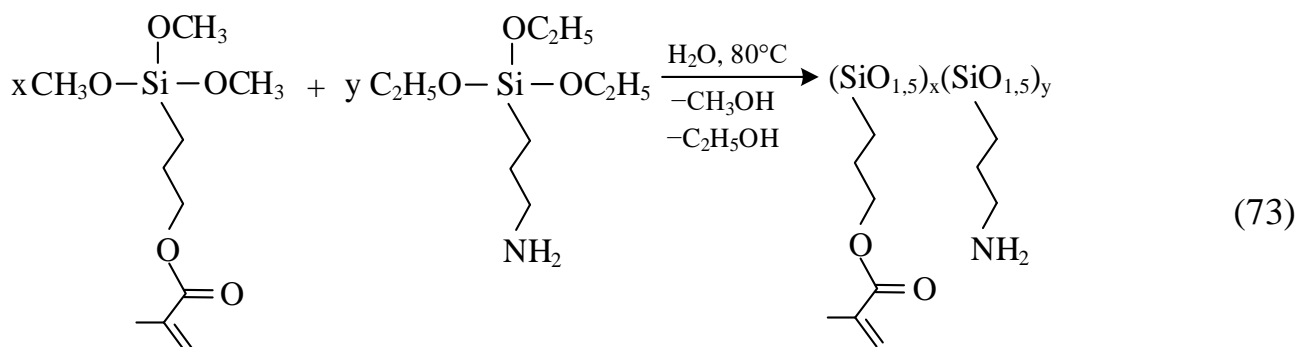
* "+" – растворим, "±" – частично растворим, "–" – не растворим

СООлигомеры, полученные при мольном соотношении мономеров АГМ-9 : ФТМС от 1:1 до 1:10, сохраняют стабильность и растворимость в органических растворителях в течение более чем 30 суток. Эти олигомеры могут найти применение в качестве модифицирующих добавок и отвердителей органических термореактивных смол, например, эпоксидных, повышающих термические и физико-механические свойства композитов.

2.2.3 Совместная гидролитическая поликонденсация 3-аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9) и 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174)

Для расширения синтетических возможностей получения смешанных функционализированных олигосилсесквиоксидов исследована совместная

гидролитическая поликонденсация АГМ-9 с 3-метакрилокси-пропилтриметоксисиланом (А-174) (схема 73):



Как известно, ГПК А-174 в различных органических растворителях (толуол, диоксан, ТГФ, этанол) приводит к образованию метакрилатсодержащих ОССО различного строения со сравнительно высоким содержанием Т-звеньев. При гидролитической поликонденсации АГМ-9 в органических растворителях происходит выпадение не полностью сконденсированного аминсодержащего ОССО из реакционной смеси, часто в виде сшитого нерастворимого продукта; как было показано выше, стабильные растворимые ОССО с аминопропильными группами были получены при проведении ГПК в этаноле.

Таким образом, природа растворителя является одним из важнейших факторов образования ОССО, имеющих в своем составе одновременно аминопропильные и метакрилоксипропильные группы. При проведении совместной ГПК А-174 и АГМ-9 в ТГФ, диоксане, ацетоне, этилацетате и толуоле происходило образование нерастворимых продуктов для широкого диапазона мольных соотношений исходных А-174 и АГМ-9 (от 5:1 до 1:7) [220]. Растворимые после завершения процесса совместной ГПК олигомеры были получены исключительно в этаноле (таблица 13). Обогащенные аминопропильными группами ОССО были растворимы в воде; при значительном преобладании метакрилоксипропильных групп – в ТГФ, диоксане, хлороформе и др. ГПК равномольной смеси А-174 и АГМ-9 приводит к образованию нерастворимых продуктов.

По данным ^1H ЯМР спектроскопии олигомера, полученного ГПК А-174 и АГМ-9 при их мольном соотношении 3:1 (Рисунок 7), наряду с ожидаемыми сигналами протонов метакрилоксипропильных и аминопропильных групп в спектре присутствуют сигналы протонов фрагментов, образующихся в результате побочных процессов: аза-присоединения по Михаэлю (схема 74), а также гидролиза и переэтерификации сложноэфирных групп метакрилоксипропильного фрагмента.

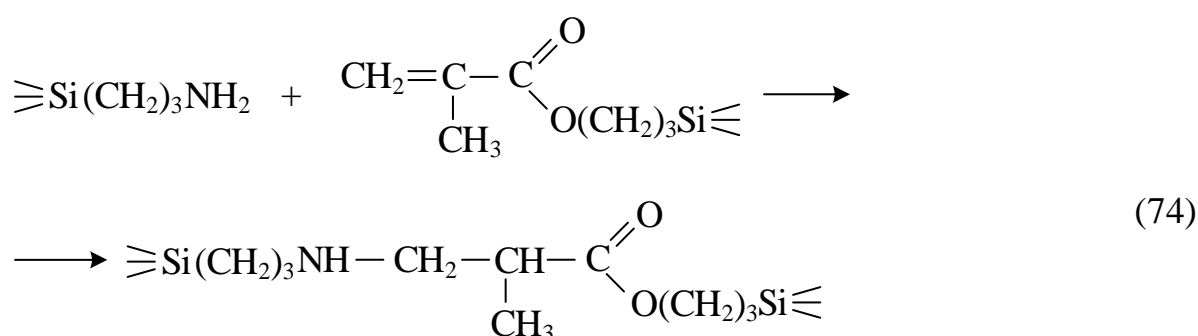


Таблица 13 – Гидролитическая сополиконденсация триалкоксисиланов А-174 и АГМ-9 в этаноле, T = 80°C, 10 ч

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

* – определяли по содержанию остаточных алкокси- и силанольных групп, рассчитанных по данным ^1H и ^{29}Si ЯМР спектров.

** "–" – нерастворим, "+" – растворим

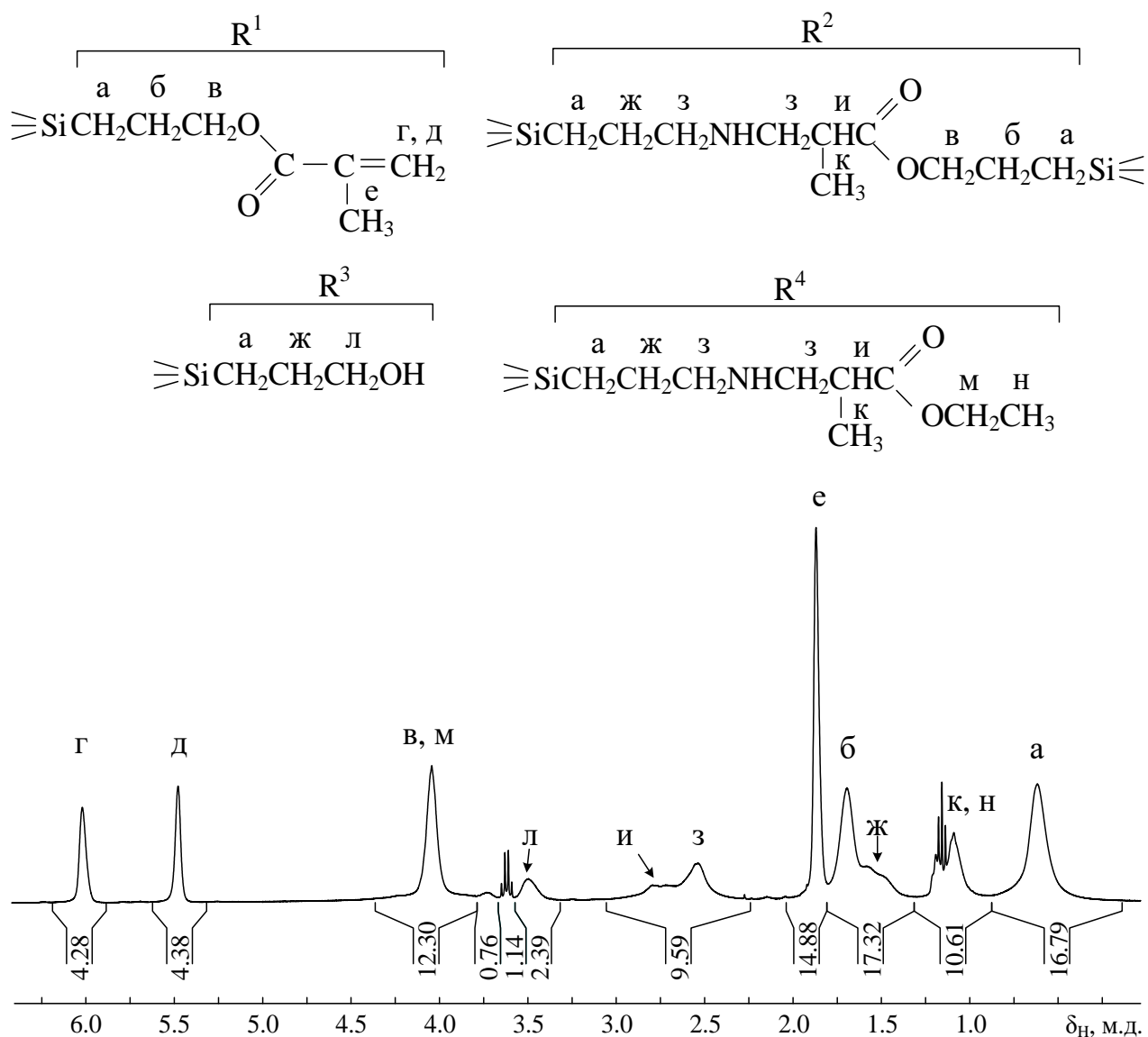


Рисунок 7 – ¹H ЯМР спектр олигомера, полученного совместной ГПК мономеров А-174 : АГМ-9 в этаноле (опыт 4 таблицы 13). Мольное соотношение силианов 3:1

Реакция аза-присоединения по Михаэлю приводит к снижению содержания метакриловых и аминных групп в олигомере, выражающееся в снижении интегральных интенсивностей в ¹H ЯМР спектре олигомера для сигналов протонов при кратной связи с δ_H = 5,5–6 м.д. в сравнении с расчетными.

Аналогичные побочные реакции наблюдаются при проведении модельного процесса с участием АГМ-9 и метилметакрилата (ММА) при их мольном соотношении 1:3. ¹H ЯМР спектр продукта ГПК АГМ-9 приведен для сравнения на

рисунке 8А. После отгонки MMA по окончании ГПК в ^1H ЯМР спектре полученного олигомера отсутствовали сигналы протонов при кратной связи, в то время как интенсивность сигнала протонов во фрагменте $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$ в области 2,5 м.д. свидетельствует о количественном присоединении по реакции Михаэля в среднем 1,8 молекул MMA на одну аминопропильную группу (Рисунок 8Б).

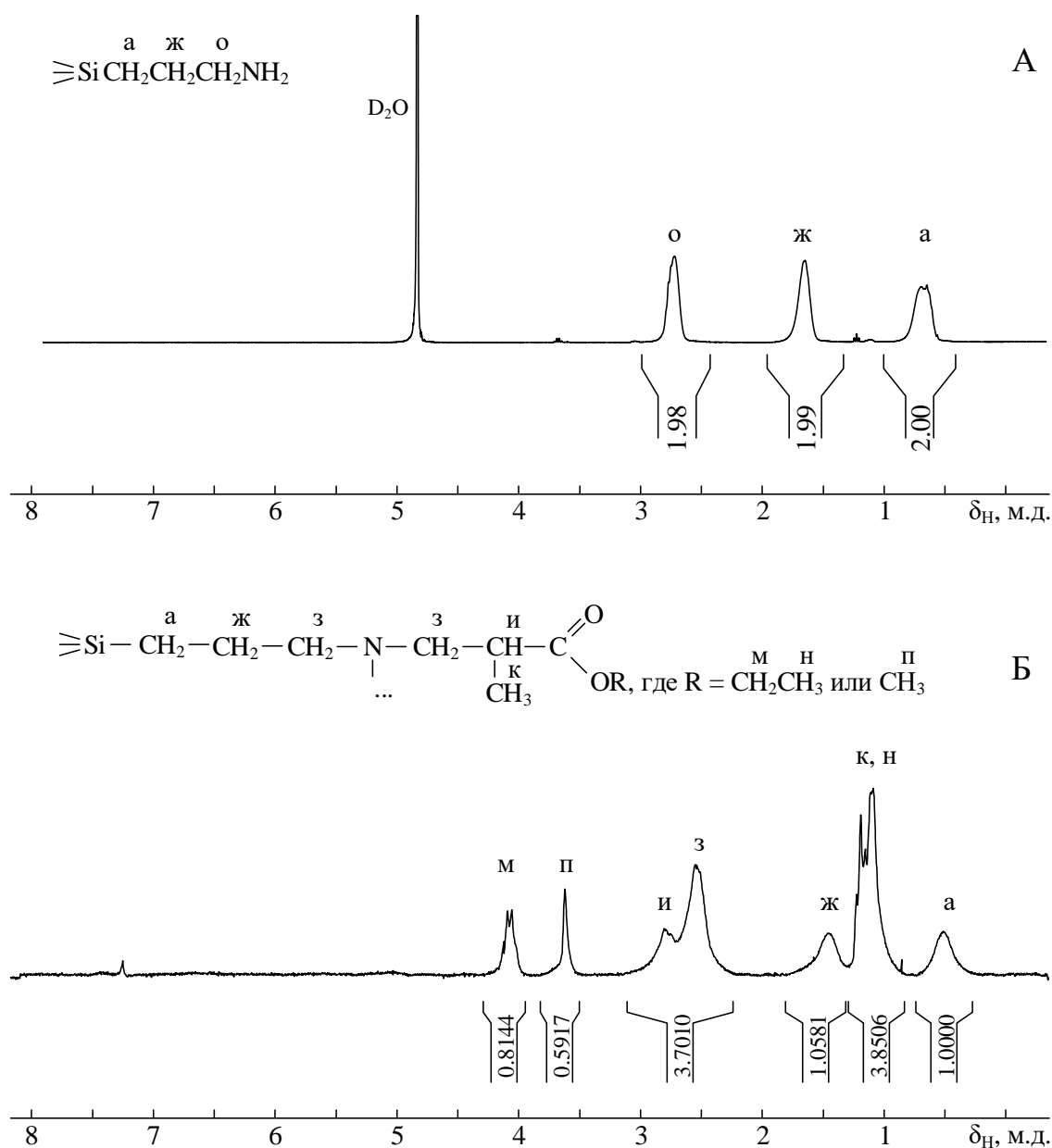
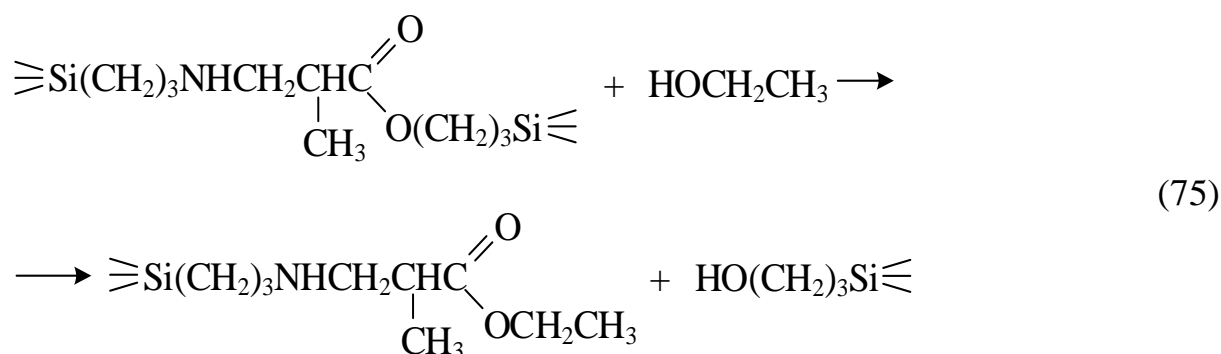


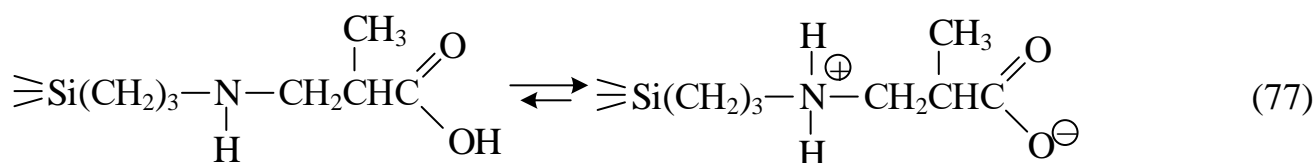
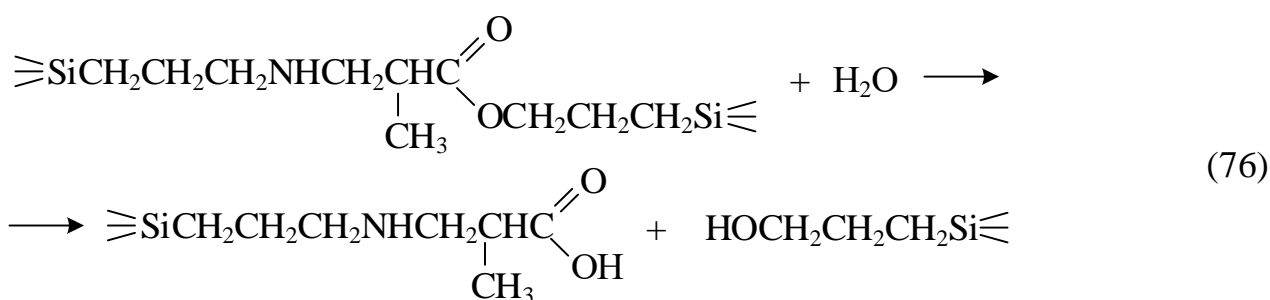
Рисунок 8 – ^1H ЯМР спектры продуктов ГПК мономера АГМ-9 (А, спектр снят в D_2O) и его смеси с метилметакрилатом (Б, молярное соотношение АГМ-9 : MMA = 1:3, спектр снят в CDCl_3)

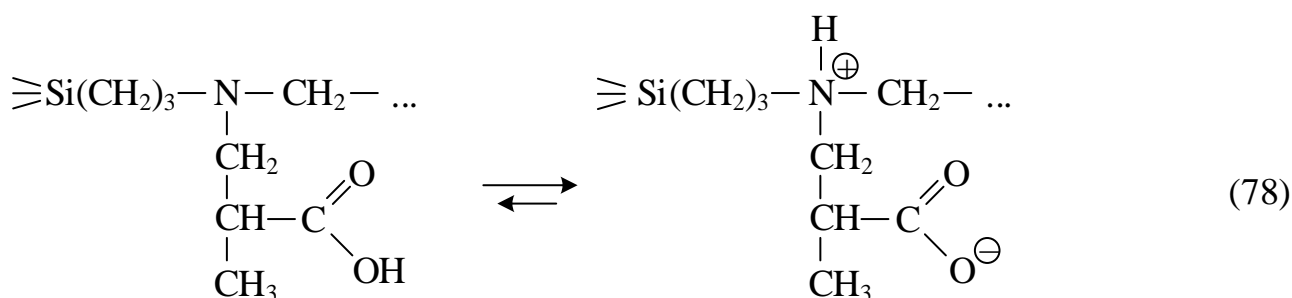
Сигналы в ^1H ЯМР спектре в области $\delta_{\text{H}} = 3,6$ и $4,1$ м.д. (Рисунок 8Б) отвечают протонам в эфирных группировках $-\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_3$ и $\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_2-\text{CH}_3$ очевидно образованных в результате побочных процессов переэтерификации с участием этилового и метилового спиртов.

Количественный расчет состава образующегося олигомера по интегральным интенсивностям сигналов в ^1H ЯМР спектре продукта гидролитической сополиконденсации АГМ-9 и А-174 помимо протекания побочной реакции Михаэля указывает на переэтерификацию сложноэфирного фрагмента под действием этанола (является растворителем, а также выделяется при гидролизе триэтоксисилановых групп мономера АГМ-9) (схема 75):

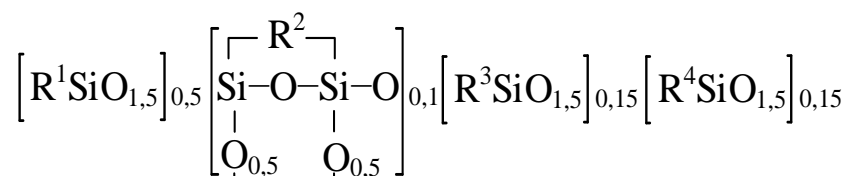


Нельзя исключать и процесс гидролиза сложноэфирных связей в присутствии аминогрупп (схема 76), с последующим образованием разветвленных аммониевых солей (схемы 77, 78).





Таким образом, брутто-формула олигомера, полученного ГПК АГМ-9 и А-174 при их мольном отношении 1:3 имеет следующий вид (без учета не полностью конденсированных D-звеньев, доля которых по данным ^{29}Si ЯМР спектроскопии не превышает 5 мол. %, Рисунок 9А) [220]:



где $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ – органические заместители, представленные на рисунке 7.

Приведенные выше результаты находятся в полном соответствии с данными ^{13}C ЯМР спектра этого олигомера, снятого в режиме связанных протонов (The attached proton test, АРТ (Рисунок 10)). Наблюдаемые сигналы с $\delta_{\text{C}} = 64$ м.д. и 178 м.д. соответствуют атомам углерода в образующихся в результате гидролиза сложноэфирной связи $\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CH}-\text{COOH}$ -группировках (схема 76).

В случае проведения совместной ГПК АГМ-9 и А-174 в условиях избытка аминогрупп по отношению к метакриловым (мольное соотношение 3:1) в ^1H ЯМР спектре полученного олигомера ожидаемо нет сигналов протонов метакриловых групп с $\delta_{\text{H}} = 5,5$ и 6,0 м.д. (Рисунок 11). Кроме того, в спектре отсутствуют сигналы протонов в $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ -группах ($\delta_{\text{H}} = 4,1-4,2$ м.д.) при наличии сигналов в группах $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ и $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ($\delta_{\text{H}} = 2,5-2,9$ м.д.). Это свидетельствует о протекании реакции аза-присоединения по Михаэлю (схема 74) и преимущественном гидролизе сложноэфирных групп (схема 76) без дальнейшей этерификации карбоксильной группы этиловым спиртом.

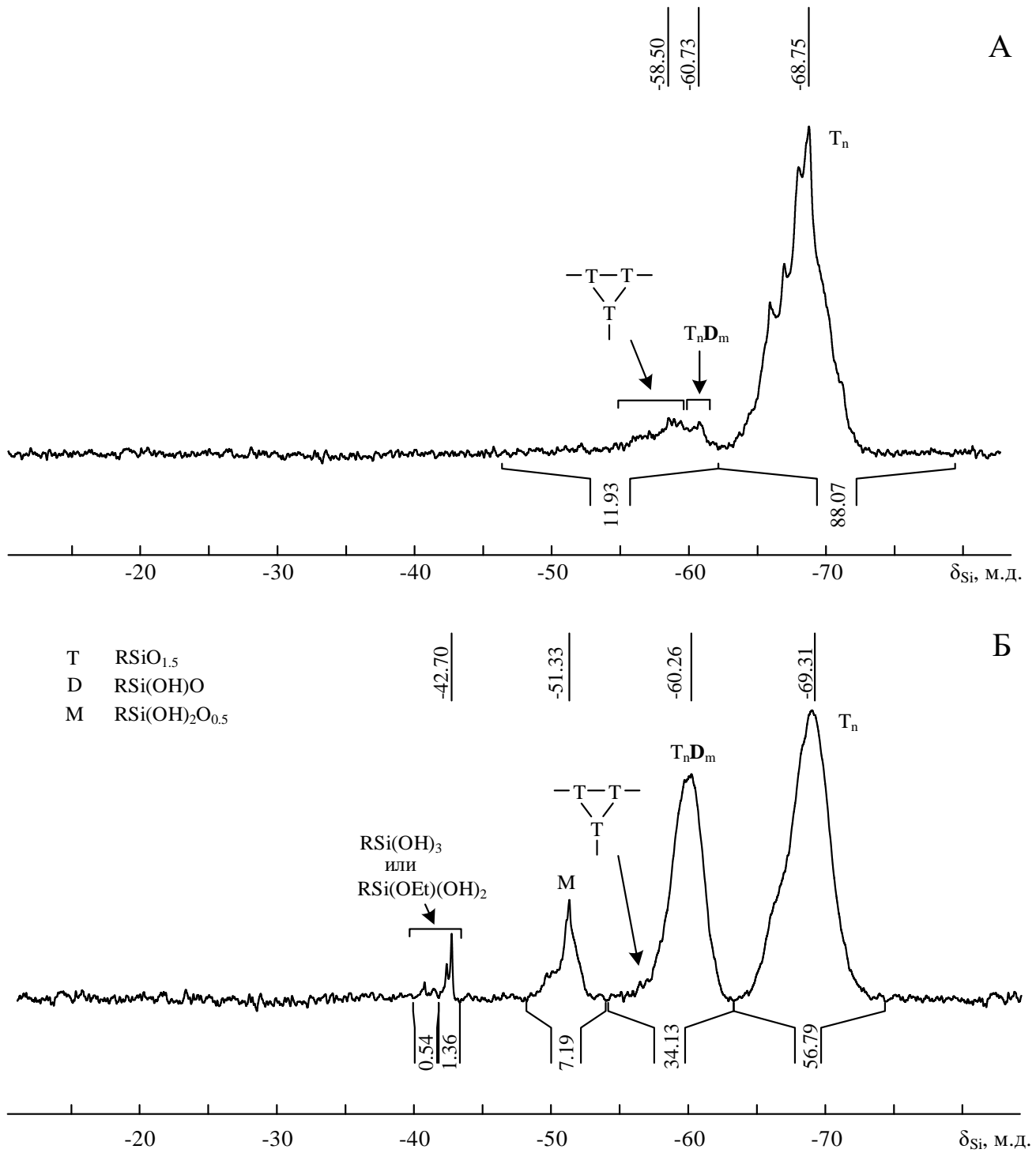


Рисунок 9 – ²⁹Si ЯМР спектры олигомеров, полученных совместной ГПК мономеров А-174 и АГМ-9, взятых в мольных соотношениях 3:1 (А) и 1:3 (Б)

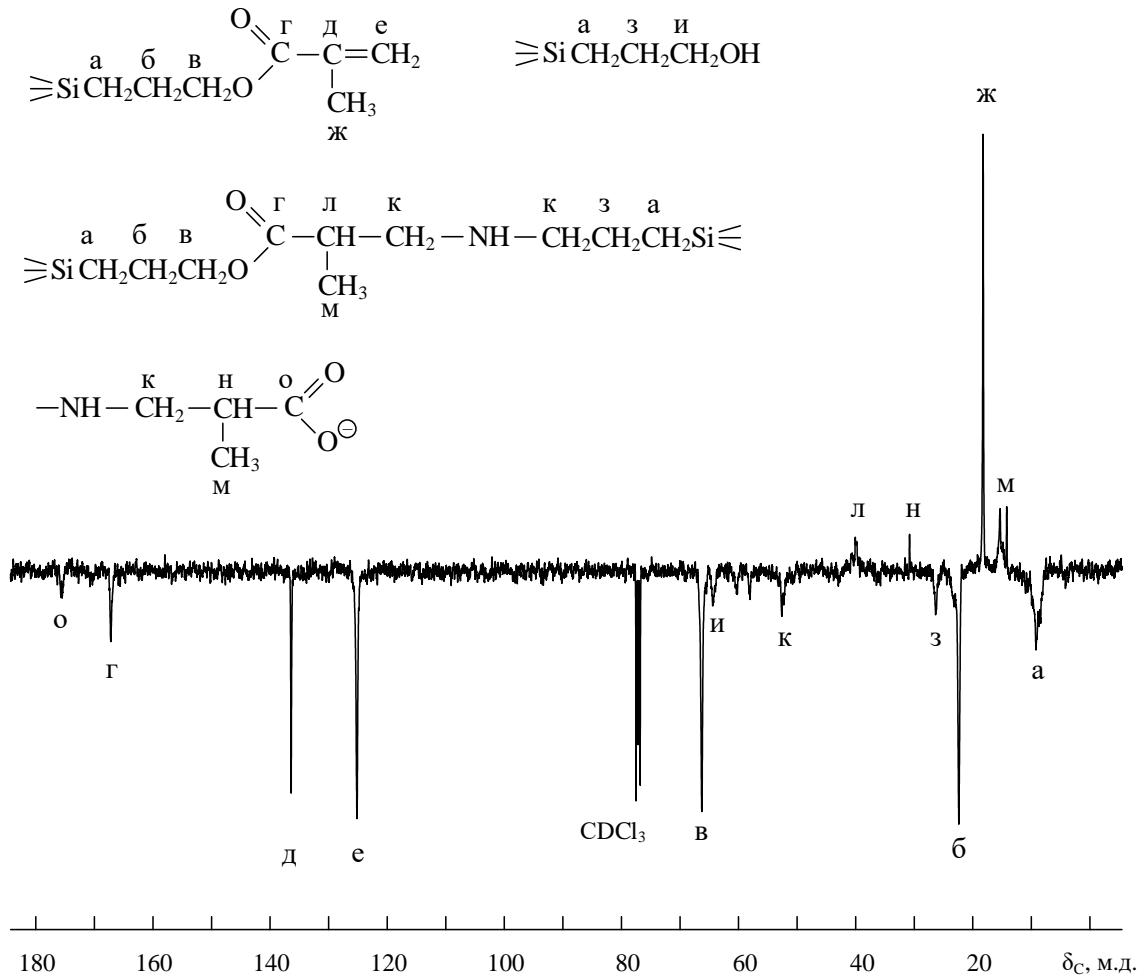


Рисунок 10 – ^{13}C ЯМР спектр (АРТ-режим) олигомера, полученного совместной ГПК мономеров А-174 и АГМ-9. Мольное соотношение 3:1

В ^{29}Si ЯМР спектре олигомера, полученного совместной ГПК мономеров А-174 и АГМ-9 (мольное соотношение 1:3), присутствует значительное количество не полностью конденсированных М- и D- звеньев, включая около 2 мол. % низкомолекулярных тригидросиланов $\text{RSi}(\text{OH})_3$ (Рисунок 9Б). Брутто-формула такого олигомера может быть представлена в виде

$$[\text{RSi}(\text{OH})_2\text{O}_{0,5}]_{0,07}[\text{RSi}(\text{OH})\text{O}]_{0,25}[\text{RSiO}_{1,5}]_{0,66},$$

где $\text{R} = \text{R}^1 + \text{R}^2 + \text{R}^3 + \text{R}^4$ (цифры в скобках ниже – мольные проценты):

Олигомеры, полученные совместной ГПК при мольных соотношениях А-174 и АГМ-9 от 1:1 до 7:1 (опыты 3–8 таблицы 13), склонны к гелеобразованию (Рисунок 12). Содержание гель-фракций в олигомерах при хранении в течение 25 суток достигает значений $>90\%$ для мольных соотношений 1:1 (увеличивается с 70 до 98%), 1:2 (увеличивается с 4 до 97%). Наиболее стабилен олигомер, полученный при мольном соотношении АГМ-9 и А-174 = 1:7, для которого при хранении в течение первых 10 суток не наблюдается гелеобразования, а затем происходит постепенное нарастание до 57% к 25 суткам. Содержание гель-фракции определяли экстракцией хлороформом в аппарате Сокслета.

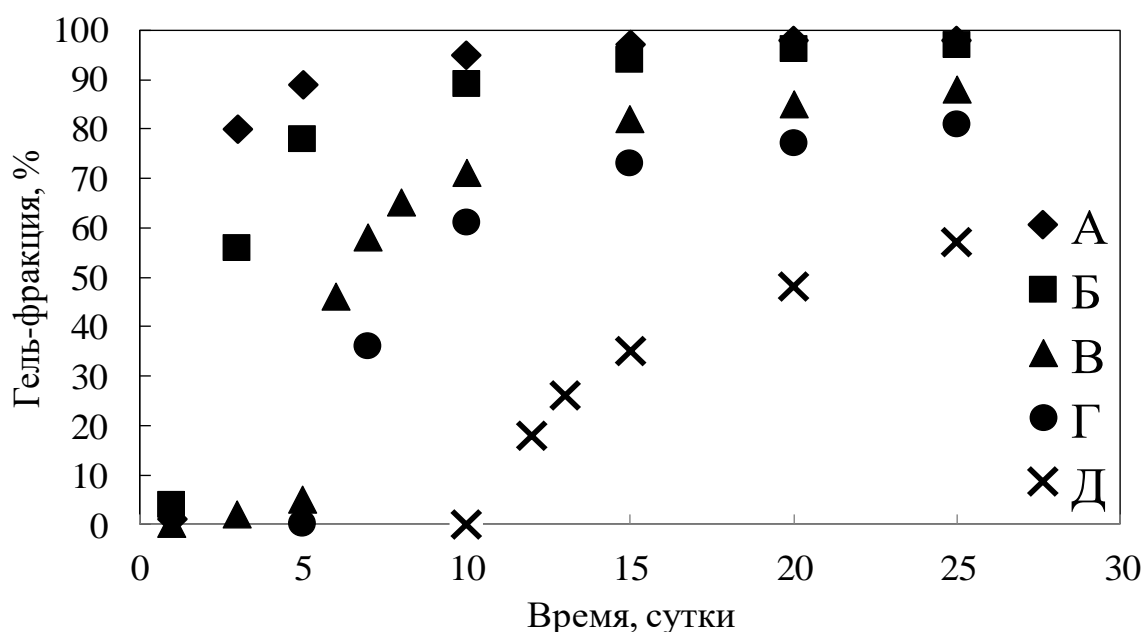
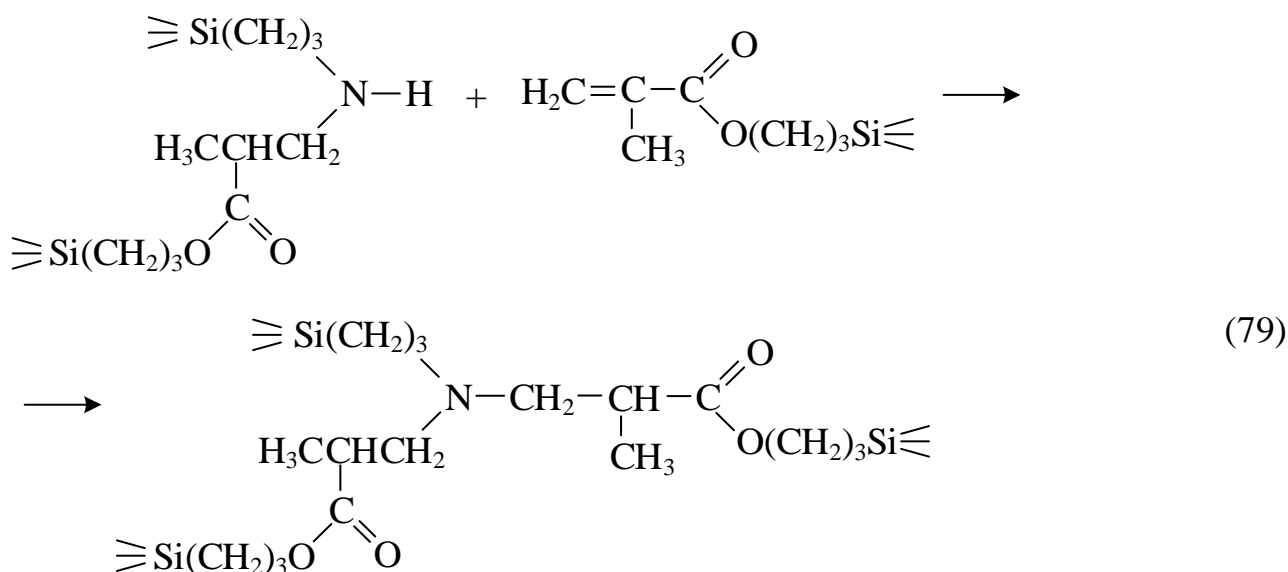


Рисунок 12 – Зависимость содержания гель-фракции силсесквиоксановых олигомеров, содержащих метакриловые и аминопропильные группы, от времени их хранения в конденсированном состоянии при 22°C. Мольное соотношение А-174 : АГМ-9 при синтезе А – 1:1, Б – 2:1, В – 3:1, Г – 5:1, Д – 7:1 [220]

Нестабильность олигомеров с преимущественным содержанием метакриловых групп, полученных совместной ГПК А-174 и АГМ-9, указывает на

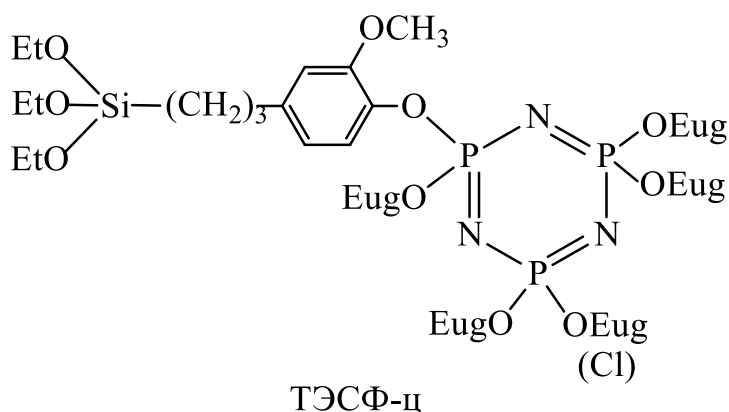
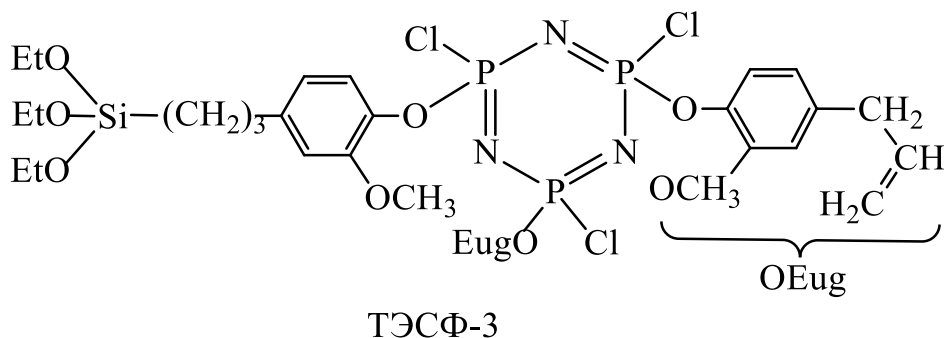
дальнейшее протекание реакции аза-присоединения по Михаэлю с участием вторичных NH-групп, присутствующих в олигомере, с метакриловыми с образованием сшитых трехмерных полимеров по схеме 79:



Олигомеры, полученные ГПК АГМ-9 и А-174 в условиях избытка последнего, образуют гомогенные смеси при их введении в базовую стоматологическую композицию (бисметакрилаты – 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоксипропокси)фенил]-пропан (Бис-ГМА) и триэтиленгликоля диметакрилат (ТГМ-3)) в количестве до 20% и отверждаются в присутствии фотоинициаторов под действием УФ облучения или синего света. Такие олигомеры могут быть использованы в качестве модификаторов стоматологических пломбирочных материалов с улучшенными физико-химическими и механическими характеристиками.

2.2.4 Синтез олигомерных силсесквиоксанов совместной ГПК 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана и органотриэтоксисиланов, содержащих в органических радикалах трифосфазеновые циклы

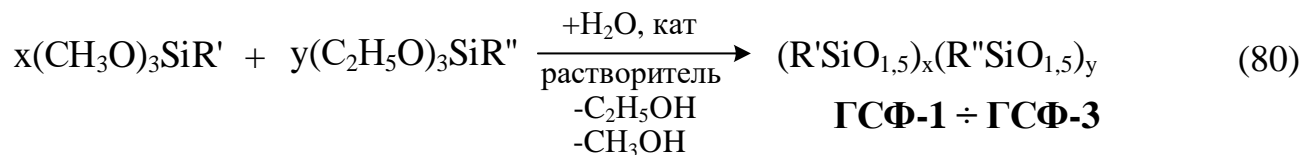
Для введения в состав олигосилсесквиоксанов фосфазеновых циклов были использованы специально синтезированные триэтоксисиланы (ТЭСФ) согласно превращениям, представленным в п. 2.7.2 (см. стр. 253).



Процесс совместной гидролитической поликонденсации мономера А-174 с циклотрифосфазенсодержащими триэтоксисиланами (ТЭСФ-3 или ТЭСФ-ц) проводили в среде ТГФ в присутствии $\text{HCl}_{\text{конц}}$ (1 % от массы силанов) по схеме 80. Мольное соотношение силан: H_2O составляло 1:3. Состав и молекулярные массы ГСФ-1 ÷ ГСФ-3 приведены в таблице 14.

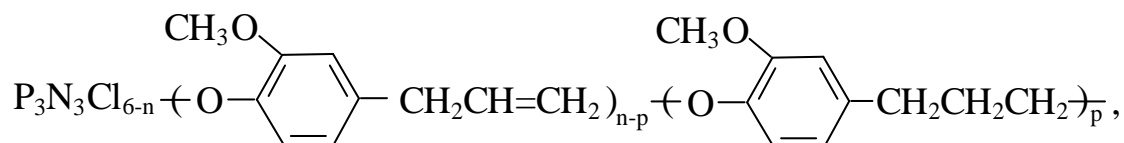
Полученные гибридные силоксанфосфазены ГСФ-1 ÷ ГСФ-3 представляли собой вязкие прозрачные смолообразные продукты. Анализ ЯМР ^1H спектров ГСФ-

1 ÷ ГСФ-3 позволяет оценить в первую очередь протекание первого этапа процесса гидролитической сополиконденсации – гидролиза алкоксигрупп (Рисунок 13).



где R' = $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ (мономер А-174),

R'' – циклотрифосфазенсодержащий радикал общей формулы



p = 0 и 1 (ТЭСФ-ц), p = 3 (ТЭСФ-3).

Таблица 14 – Некоторые характеристики гибридных силоксанфосфазенов (ГСФ) [221]

Обозначение гибридных силоксанфосфазенов (ГСФ)	Исходный фосфазенсодержащий этоксисилан	Мольное соотношение А-174: ТЭСФ-3 (ТЭСФ-ц)	Содержание, %*			Содерж. метакриловых групп, мас. %**	Мол. масса (ГПХ)	
			Cl	N	P		M _n	M _w
ГСФ-1	ТЭСФ-ц	2:1	$\frac{2,08}{1,74}$	$\frac{2,22}{2,69}$	$\frac{5,57}{5,95}$	14,2	5500	35000
ГСФ-2	ТЭСФ-3	1:1	$\frac{11,73}{11,11}$	$\frac{3,58}{4,39}$	$\frac{9,92}{9,70}$	8,6	3500	19000
ГСФ-3	ТЭСФ-3	2:1	$\frac{9,95}{9,60}$	$\frac{3,07}{3,79}$	$\frac{7,84}{8,38}$	13,9	3200	22000

*В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено

**По данным ¹H ЯМР спектров

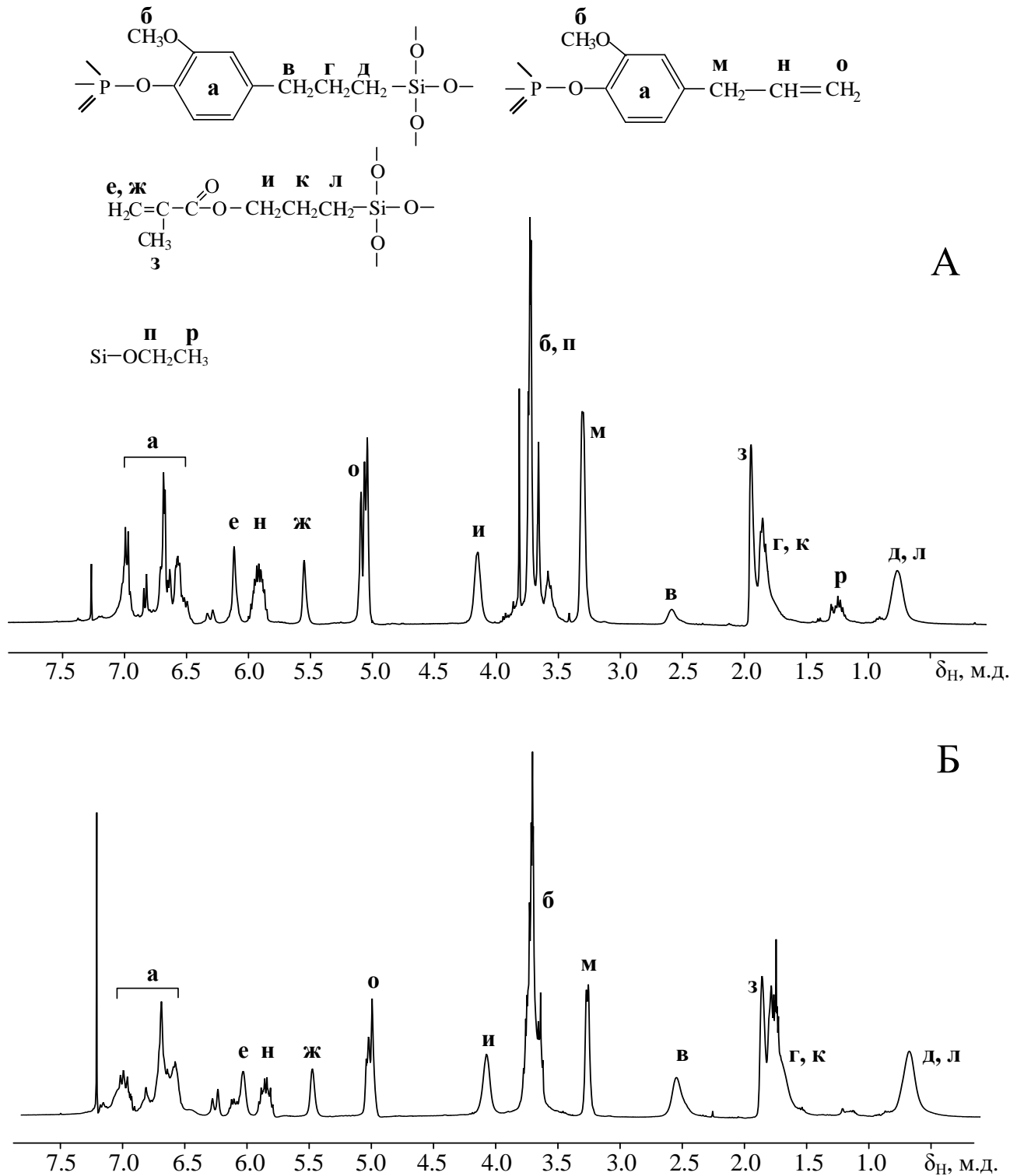


Рисунок 13 – ^1H ЯМР спектры гибридных силосанфосфазенов ГСФ-1 (А) и ГСФ-2 (Б) [221]

В случае этоксисилана ТЭСФ-ц, содержащего в циклотрифосфазеновых радикалах пять либо шесть эвгенольных фрагментов, продукт его совместной

гидролитической поликонденсации с А-174 имеет до 5% остаточных алкоксигрупп (Рисунок 13А).

Гидролиз алкоксигрупп с участием А-174 и менее разветвленного ТЭСФ-3 протекал количественно (Рисунок 13Б). Тем не менее, реакции силанольной конденсации на втором этапе процесса ГПК идут ограниченно. Так по данным ^{29}Si ЯМР спектров (Рисунок 14) продукты совместной гидролитической поликонденсации содержали в среднем 5÷10% М-, 25÷30% D- и 55÷65% Т-звеньев.

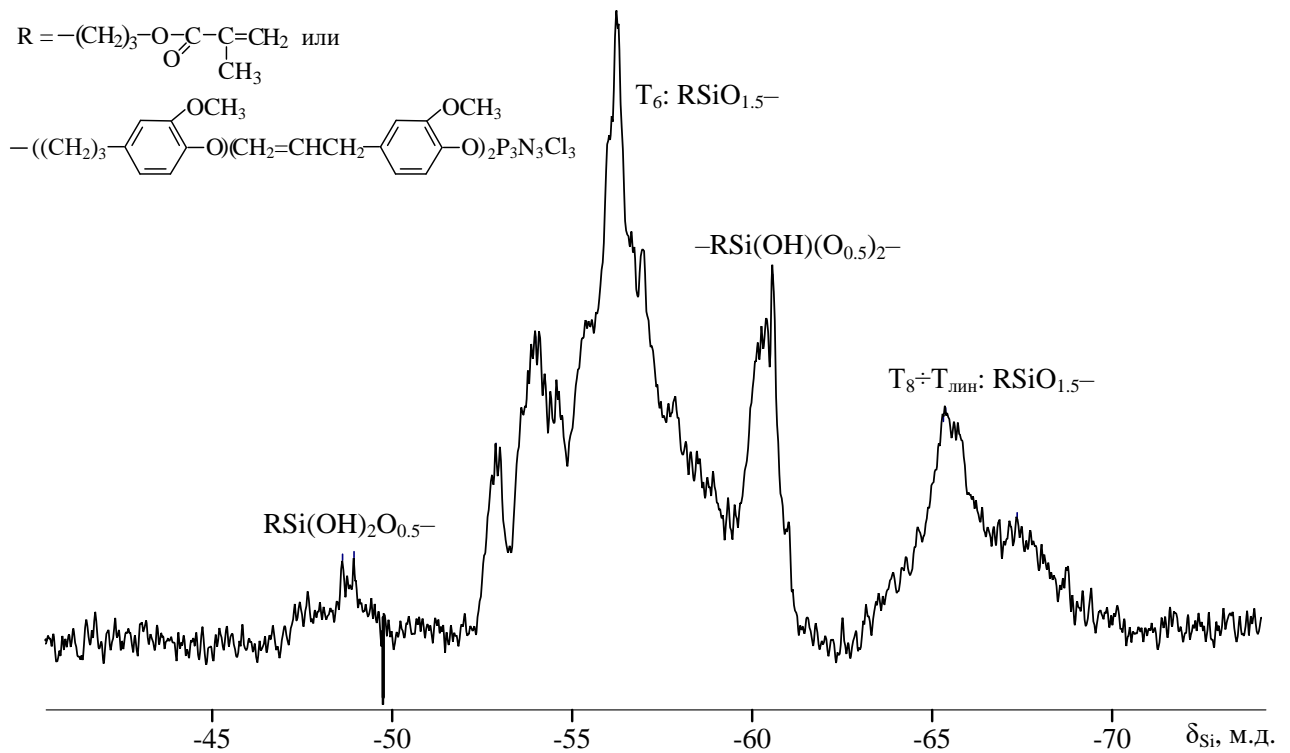


Рисунок 14 – ЯМР ^{29}Si спектр гибридного силоксанфосфазена ГСФ-2

^{29}Si ЯМР спектр гибридного силоксанфосфазена ГСФ-1, полученного гидролитической сополиконденсацией 2 молей А-174 и 1 моля ТЭСФ-ц аналогичен ^{29}Si ЯМР спектру ГСФ-2, приведенному на рисунке 14. Форма кривых ГПХ ГСФ-2 и ГСФ-3 указывает на отсутствие мультимодальности и преимущественное образование соолигомеров (Рисунок 15).

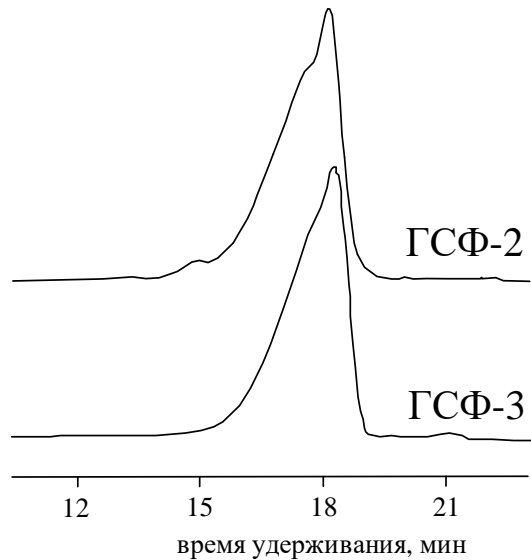
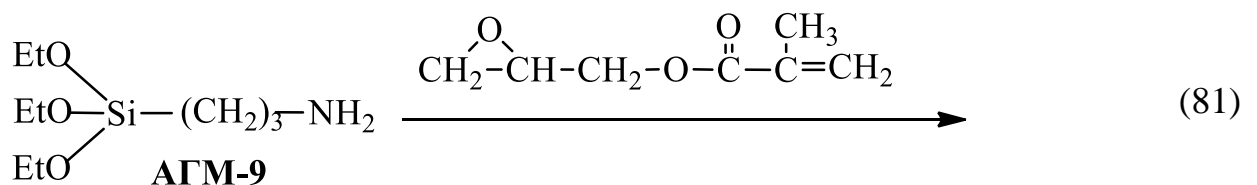


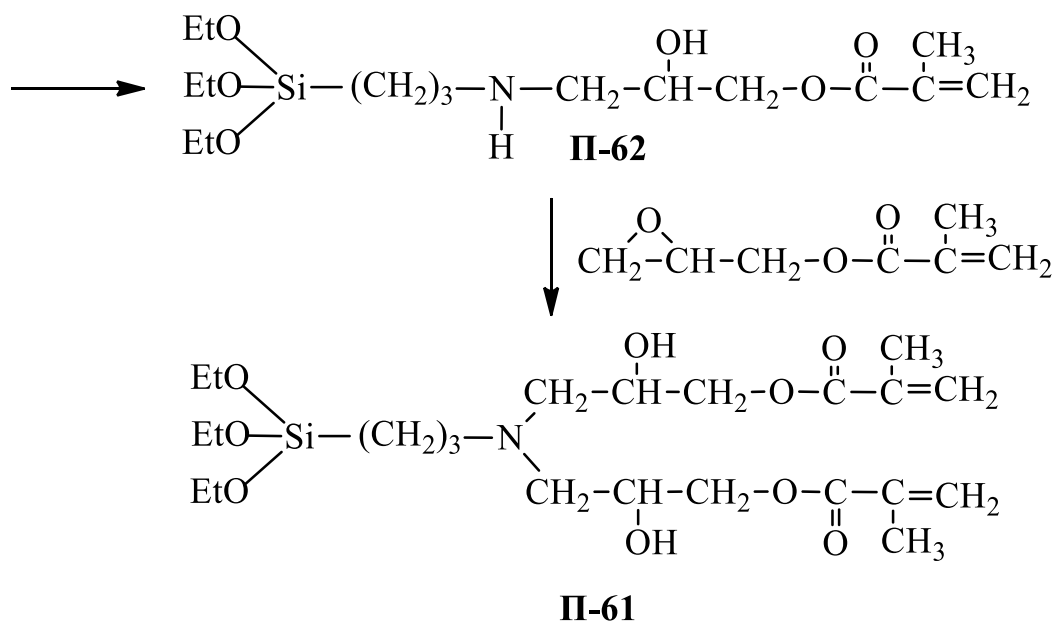
Рисунок 15 – Кривые ГПХ гибридных силоксанфосфазенов ГСФ-2 и ГСФ-3

Значения M_n гибридных силоксанфосфазенов находились в диапазоне 3,2÷5,5 тыс., M_w варьировались от 19 до 35 тыс. (таблица 14). Гибридные силоксанфосфазены ГСФ-1 ÷ ГСФ-3 были использованы в качестве модифицирующих компонентов полимеризационных смесей для изготовления стоматологических пломбировочных композиционных материалов (см. раздел 2.4.3 стр. 161).

2.2.5 Гидролитическая поликонденсация метакрилатсодержащих триэтоксисиланов П-61 и П-62

С целью замены дефицитного импортного 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана была исследована ГПК доступных отечественных метакрилатсодержащих триэтоксисиланов, синтезируемых по схеме 81 и выпускаемых в опытных масштабах АО «Пента-91»:





При гидролитической поликонденсации П-61 и П-62, проводимой в течение 24 ч в среде кипящих этанола, метанола или ацетона, в присутствии кислотных катализаторов (HCl или CH₃COOH) полученные продукты по данным ¹H ЯМР спектроскопии содержат значительное количество этоксигрупп. В случае щелочного гидролиза П-61 или П-62 под действием 1н водного раствора NaOH (10% от массы мономеров) по данным оценки интегральных интенсивностей сигналов протонов этоксигрупп в ¹H ЯМР спектре продукта их конверсия превышает 96%, однако анализ ²⁹Si ЯМР спектров указывает на незначительное протекание поликонденсационных процессов.

При осуществлении гидролитической поликонденсации П-61 или П-62 в среде этилацетата или диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3) (30%-ный раствор мономера в растворителе) в присутствии CH₃COOH, H₃PO₄, HF или NH₄F·HF (0,03 моль/1 моль мономера П-61 или П-62) в течение 24 ч (T = 22°C) процесс протекал в гетерогенных условиях, а продукты представляли собой полутвердые (для П-62) или вязкие (для П-61) олигомеры, быстро теряющие растворимость при хранении. Мольное соотношение П-61 (или П-62) : H₂O составляло 1:0,4, 1:1,5 и 1:3,0. Полученные в ТГМ-3 реакционные смеси олигомеров представляли собой подвижные жидкости, вязкость которых возрастала при хранении.

В присутствии катализатора HF (либо $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$) при ГПК П-61 удается достичь 99% конверсии этоксисилановых групп уже после первых 3 ч протекания процесса (Рисунок 16).

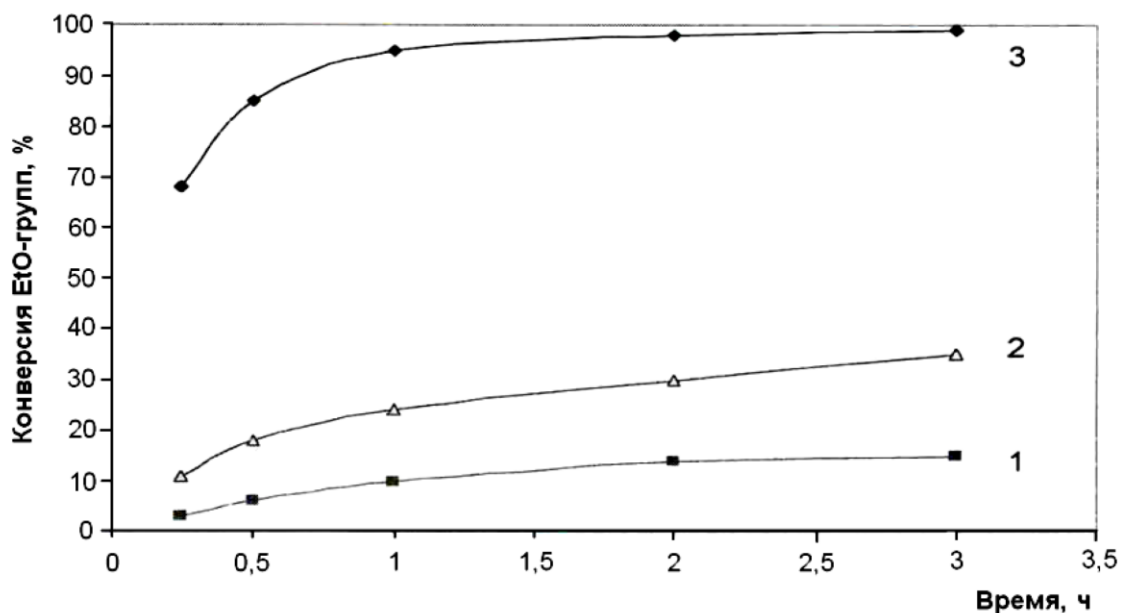


Рисунок 16 – Конверсия этоксисилановых групп при гидролитической поликонденсации мономера П-61 в этилацетате присутствии H_3PO_4 (1), CH_3COOH (2) и HF (3) [222]

Вследствие нестабильности полученных олигомеров при хранении в конденсированном состоянии их строение анализировали по данным твердотельных ^{29}Si ЯМР спектров (Рисунок 17). При проведении процесса ГПК в среде ТГМ-3 образующиеся олигомеры не выделяли, а полученные смеси отверждали фотополимеризацией ($\lambda_{\text{max}} = 470$ нм, иницирующая система камфорохинон/4-этилдиметиламинобензоат, 22°C , 40 с), тем самым фиксируя химическое строение силсесквиоксанового компонента в отвержденной полиметакрилатной матрице. При анализе ^{29}Si ЯМР спектров исходили из известных в литературе характеристических сигналов δ_{Si} для соответствующих структурных звеньев: М ($-40\div-50$ м.д.), D и $\text{T}^{\text{напр.}}$ ($-55\div-60$ м.д.), $\text{T}^{\text{ненапр.}}$ ($-60\div-70$ м.д.).

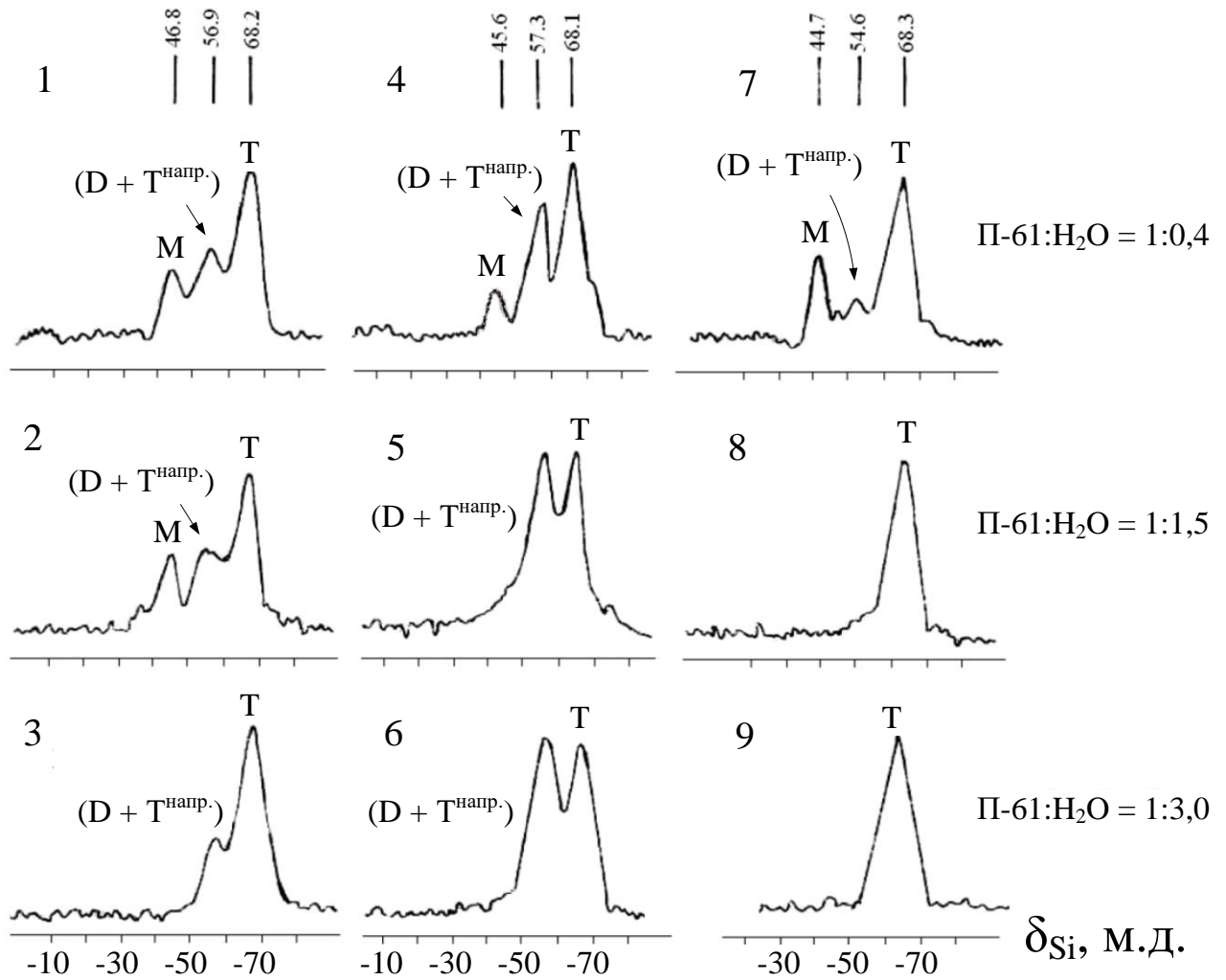


Рисунок 17 – Твердотельные ^{29}Si ЯМР спектры отвержденных продуктов ГПК мономера П-61 в смеси с ТГМ-3 в присутствии H_3PO_4 (1–3), CH_3COOH (4–6) и HF (7–9) в количестве (моль на моль П-61) 0,30 (1,4), 0,10 (3, 6, 9), 0,03 (2, 5, 8) и 0,01 (7)

В твердотельных ^{29}Si ЯМР спектрах олигомеров, полученных ГПК мономера П-61 в среде ТГМ-3 при мольном соотношении П-61 : $\text{H}_2\text{O} = 1:0,4$ ожидаемо наблюдается высокое содержание М-звеньев с $\delta_{\text{Si}} = -44 \div -45$ м.д. (Рисунок 17). Определение содержания полностью конденсированных SiOH-звеньев (D) по данным представленных спектров затруднено вследствие перекрывания их сигналов с таковыми для атомов кремния в $\text{T}^{\text{напр.}}$ -звеньях. Однако стоит отметить, что в присутствии HF сигналы в области $-55 \div -58$ м.д. имеют сравнительно низкую интенсивность (Рисунок 17, спектр 7) или вовсе отсутствуют при увеличении

количества воды в реакционной системе (Рисунок 17, спектры 8,9), что указывает на селективное образование исключительно $T^{\text{напр.}}$ -звеньев.

Совместной гидролитической поликонденсацией мономера П-61 (или П-62) с тетраэтоксисиланом (ТЭОС) в среде этилацетата в присутствии $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ (из расчета образования 3%-ного раствора HF при взаимодействии с водой) получали нестабильные при хранении (для П-61 отверждался в течение 3 суток) или нерастворимые (для П-62) смолообразные продукты. Реакционная смесь имела следующий состав (мас. %): мономер П-61 – 45, тетраэтоксисилан – 5, этилацетат – 34, $\text{HF}_{(3\%-\text{ный водн.})}$ – 16. При получении олигомера гидролитической поликонденсацией П-61, ^{29}Si ЯМР спектр которого представлен на рисунке 18А, использовали 50 мас. % раствор П-61 в этилацетате.

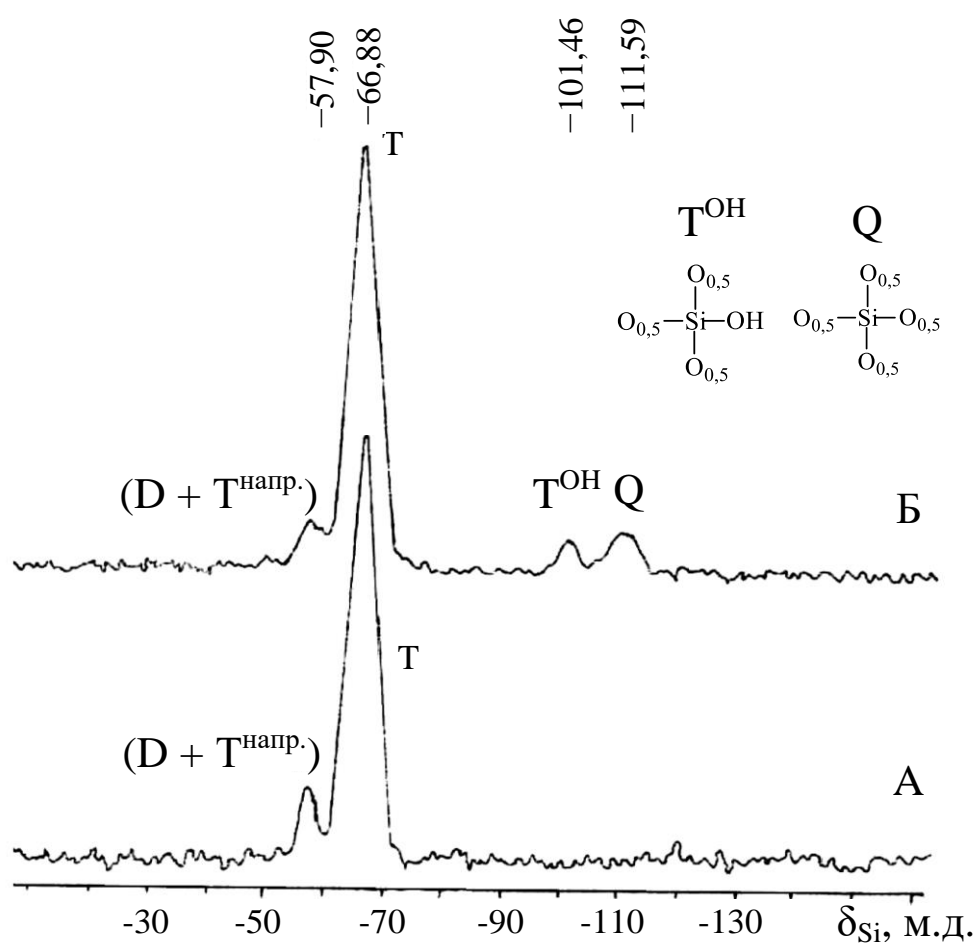


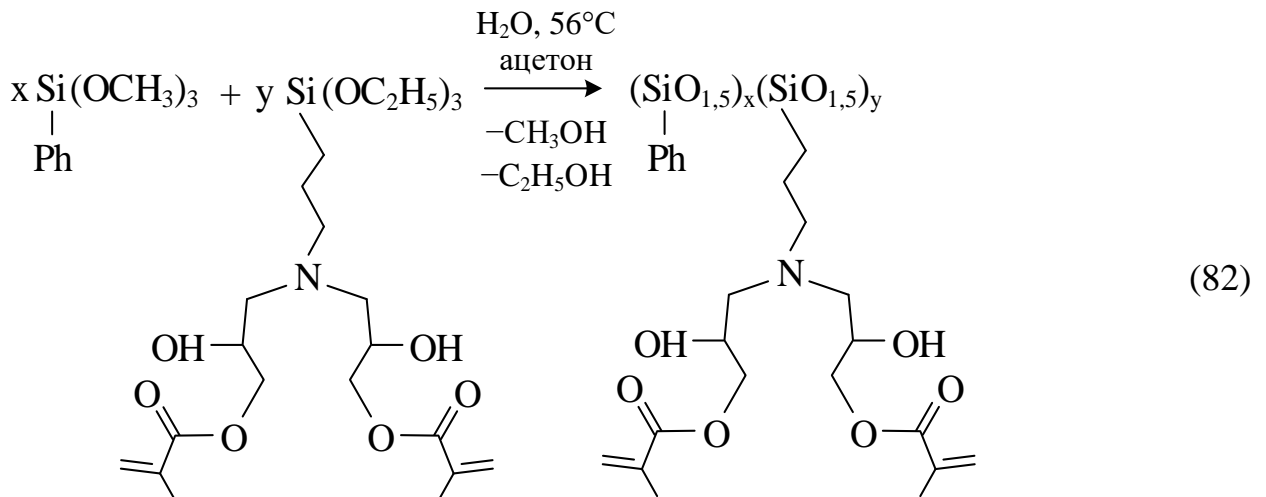
Рисунок 18 – Твердотельные ^{29}Si ЯМР спектры продуктов ГПК мономера П-61 (А) и его смеси с тетраэтоксисиланом (Б)

В твердотельном ^{29}Si ЯМР спектре отвержденного олигомера, полученного гидролитической поликонденсацией П-61 и ТЭОС присутствуют характеристические сигналы атомов кремния в полностью конденсированных Т- ($\delta_{\text{Si}} = -66,8$ м.д.) и Q-звеньях ($\delta_{\text{Si}} = -111,6$ м.д.), а также не полностью конденсированных D- ($\delta_{\text{Si}} = -57,9$ м.д.) и T^{OH} -звеньях ($\delta_{\text{Si}} = -101,5$ м.д.).

Отметим, что при смешении олигомера, полученного совместной ГПК мономера П-61 и тетраэтоксисилана со смесью бисметакрилатов (бис-ГМА/ТГМ-3 = 70:30 мас. %) в количестве 50–70 мас. %, стабильность полученной композиции при хранении достигает 1 года. Олигомеры, полученные ГПК мономера П-61 были использованы в качестве модификаторов связующих полимерных стоматологических пломбирочных материалов.

2.2.6 Гидролитическая сополиконденсация П-61 и ФТМС

Для получения более стабильных метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов была проведена совместная ГПК алкоксисиланов П-61 и ФТМС в соответствии со схемой 82:



Процесс совместной ГПК П-61 и ФТМС при их мольных соотношениях 1:1, 1:4, 1:9 проводили в ацетоне при 56°C в течение 40 ч в присутствии катализатора основного типа $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$. В случае кислотного катализа возможно протекание побочных реакций с образованием солевых фрагментов с участием третичного

атома азота в органических заместителях у атомов кремния. Мольное соотношение силаны : вода составляло 1:3. Выходы продуктов составляли от 71 % (П-61 : ФТМС = 1:9) до 94 % (П-61 : ФТМС = 1:1). Полученные вещества представляли собой стеклообразные массы, лишь частично растворимые в органических растворителях (ацетон, хлороформ, ТГФ, ДМСО). Их нерастворимость может быть связана как с частичной полимеризацией с участием метакриловых групп в условиях процесса ГПК, так и высоким содержанием не полностью конденсированных силанольных звеньев D. Растворимые фракции продуктов были проанализированы с использованием методов ^1H и ^{29}Si ЯМР спектроскопии (Рисунок 19).

Анализ спектров подтвердил, как протекание процесса частичной полимеризации – появление сигналов протонов метильной ($\delta_{\text{H}} = 0,95$ м.д.) и метиленовой ($\delta_{\text{H}} = 1,4$ и $2,1$ м.д.) групп при раскрытой двойной связи в ^1H ЯМР спектре продукта (Рисунок 19А), – так и значительное содержание D^{Ph} звеньев ($\delta_{\text{Si}} = -72$ м.д.) в ^{29}Si ЯМР спектре (Рисунок 19Б), которые, в свою очередь могут участвовать в дальнейшей частичной конденсации.

Указанные факты, в целом, хорошо согласуются с частичной нерастворимостью образующихся соолигомеров вследствие образования трехмерной сетки органо-неорганической природы. Приведенные выше результаты исследования ГПК органотриалкоксисиланов с различными функциональными группами в органических радикалах позволяют сделать заключения как о скорости составляющих ГПК реакций гидролиза и поликонденсации (гомофункциональной силанольной или гетерофункциональной $\equiv\text{Si}-\text{OAlk} + \text{HOSi}\equiv$), так и о строении образующихся продуктов (таблица 15).

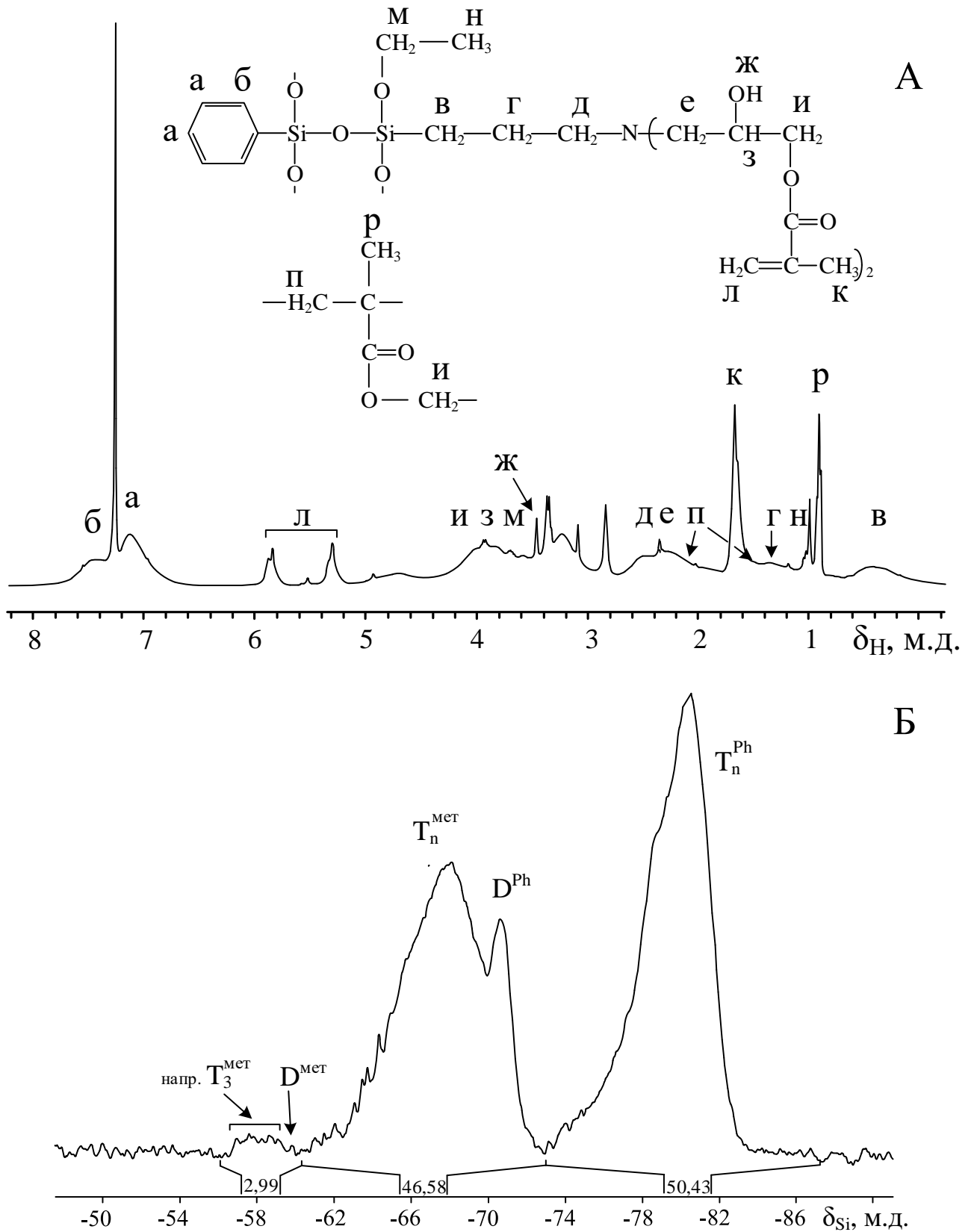


Рисунок 19 – ¹H (А) и ²⁹Si (Б) ЯМР спектры растворимой фракции продукта совместной ГПК П-61 и ФТМС, взятых в мольном соотношении 1:9

Таблица 15 – Основные параметры процесса ГПК органотриалкоксисиланов

Исходные органотриалкоксиланы ^a	Мольное соотношение силанов	Растворитель	Фазовое состояние реакц. среды	Содержание в олигомере звеньев, мол. %			SiOH- групп, мас. %	Растворимость конечного продукта в		
				М	D	T		Воде ^b	этаноле	неполярных органических растворителях
АГМ-9	–	H ₂ O, этанол	Г ²	15 ^d	22	63	7,8	+	–	–
АГМ-9 + ФТМС	1:1	этанол	Г→Гет ²	6	16	74	4,1	–	–	+
АГМ-9 + ФТМС	1:3	этанол	Г→Гет	4	6	88	1,7	–	–	+
то же	3:1	этанол	Г→Гет	–	–	–	–	частичная	–	–
А-174 ^e		ТГФ, диоксан	Г	1	5	93	0,6	–	–	+
А-174 + ФТМС ^e	1:7	ТГФ, диоксан	Г	1	9	90	1,4	–	–	+
АГМ-9 + А-174	1:3	этанол	Г→Гет	1	3	96	0,5	–	частичная	+
то же	3:1	этанол	Г→Гет	7	34	57	6,3	+	частичная	–
А-174 + ТЭСФ-3	1:1	ТГФ	Г	5	20	65	1,1	–	–	+
П-61 + ТЭОС	1:1	этилацетат	Г	–	3+(6) ^{жс}	84+(7) ^з	0,4	–	–	частичная
П-61 + ФТМС	1:9	ацетон	Г→Гет	–	10	85	0,7	–	–	частичная

^a Расшифровка обозначений – в тексте

^b Вычислено по содержанию звеньев М и D

^c либо в 1–3 мас. %-ном водном растворе NaOH

² Исходная реакционная смесь – гомофазная (Г), после завершения процесса – гетерофазная (→Гет)

^d в сумме с –Si(OH)₃ в количестве ~3 мол. %

^e данные из работы [62]

^{жс} В скобках указана мольная доля Si(OH)O_{1,5}-звеньев

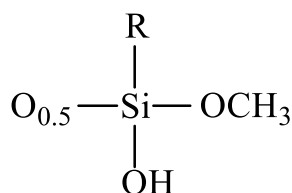
^з В скобках указана мольная доля Q-звеньев

Скорость гидролиза алкоксигрупп в присутствии кислотных катализаторов в большинстве случаев остается высокой как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях. Образование гетерогенной системы на промежуточных и завершающих этапах процесса ГПК в большей степени обусловлена ограниченной растворимостью образующихся олигомеров в выбранном растворителе, хотя в случае мономеров П-61 и П-62 происходит образование трехмерной структуры.

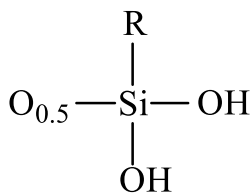
Анализ приведенных выше ^{29}Si ЯМР спектров позволил установить приблизительный состав образующихся олигосилсесквиоксанов. Как видно из таблицы 15, в случае индивидуального АГМ-9 и смесей с преобладающим его содержанием количество Т-звеньев в олигомерах составляет в среднем около 60 мол. %. В то же время при наличии в органических радикалах исходных силанов объемистых группировок (П-61, ФТМС) приводит к образованию олигосилсесквиоксанов с содержанием Т-звеньев 80–95% при незначительном количестве звеньев с силанольными группами. Эти результаты согласуются с известным положением о увеличении доли внутримолекулярных реакций с ростом размера связанных с кремнием органических радикалов. Однако для этоксисиланов с еще более объемистыми фосфоразотистыми заместителями (ТЭСФ-3, ТЭСФ-ц) доля Т-звеньев составляет 50–65%. Аналогичная картина наблюдается для эвгенолсодержащих олигосилсесквиоксанов, синтезируемых методом гидролитической поликонденсации соответствующего органотриметоксисилана в активной среде [223].

2.3 Ацидогидролитическая поликонденсация триалкоксисиланов (АГПК)

Ниже приведены условные обозначения структурных элементов, образующих молекулы олигосилсесквиоксанов:

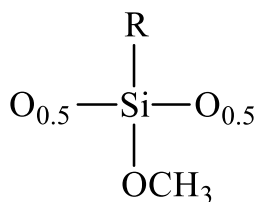


M'

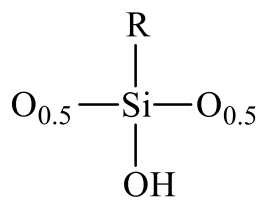


M

промежуточные
концевые звенья
неполного (M') и
полного ацидолиза (M)

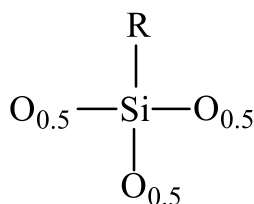


D'



D

дифункциональные
звенья неполного (D') и
полного ацидолиза (D)



T

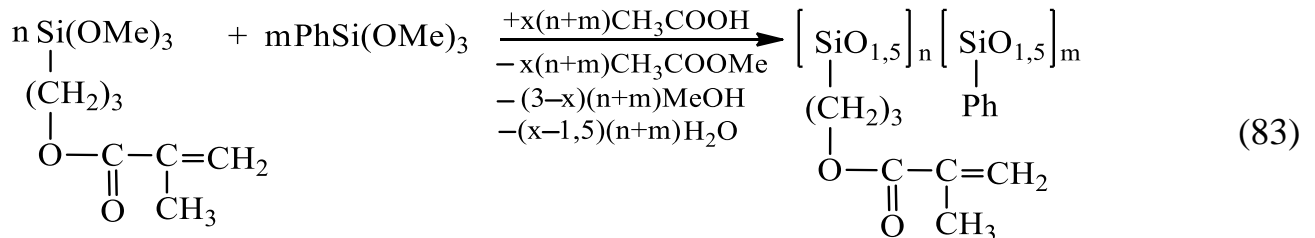
трифункциональные
силсесквиоксановые
звенья $\text{RSiO}_{1.5}$

Эти условные обозначения структурных звеньев идентифицированы по ^{29}Si ЯМР спектрам. Далее они использованы для описания строения образующихся олигосилсесквиоксанов, получаемых в процессе ацидогидролитической поликонденсации органотриалкоксисиланов (алкоксирадикалы – метокси- или этоксигруппы).

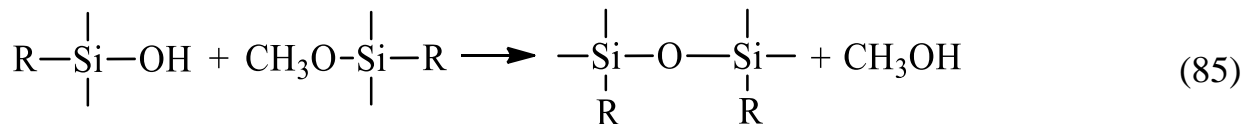
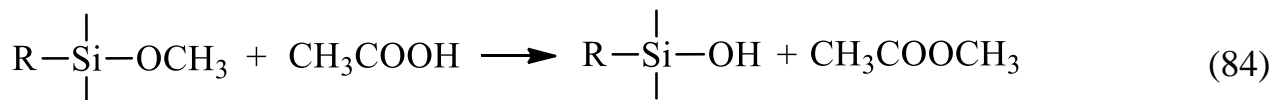
Формулы и условные обозначения исходных органотриалкоксисиланов приведены на страницах 84–85.

2.3.1 АГПК 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) и его смесей с фенилтриметоксисиланом (ФТМС)

Процесс осуществляли в присутствии каталитических количеств концентрированной HCl в соответствии со схемой 83:

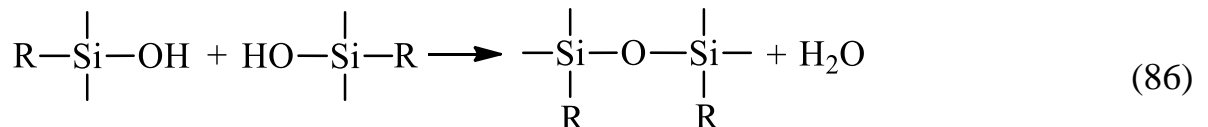


Этот процесс включает несколько последовательных реакций, представленных ранее на схемах 6–9, которые формально можно привести к уравнению 84. Образующиеся Si–OH-группы далее преимущественно взаимодействуют алкоксисилановыми группами (схема 85).



в которых $\text{R} = \text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---O---C---C}=\text{CH}_2$ и ---Ph .

Возможная силанольная конденсация (схема 86)



исключена из рассмотрения вследствие малой вероятности взаимных контактов Si–OH-групп в сравнении с реакцией 85.

На первом этапе изучали АГПК А-174 без добавок ФТМС. Завершенность процесса оценивали по количеству образующихся летучих соединений – метанола и метилацетата; заметных количеств воды в летучих продуктах не обнаружено. ^1H ЯМР спектры олигомеров подтверждают полную конверсию метоксигрупп по реакции 85 (Рисунок 20).

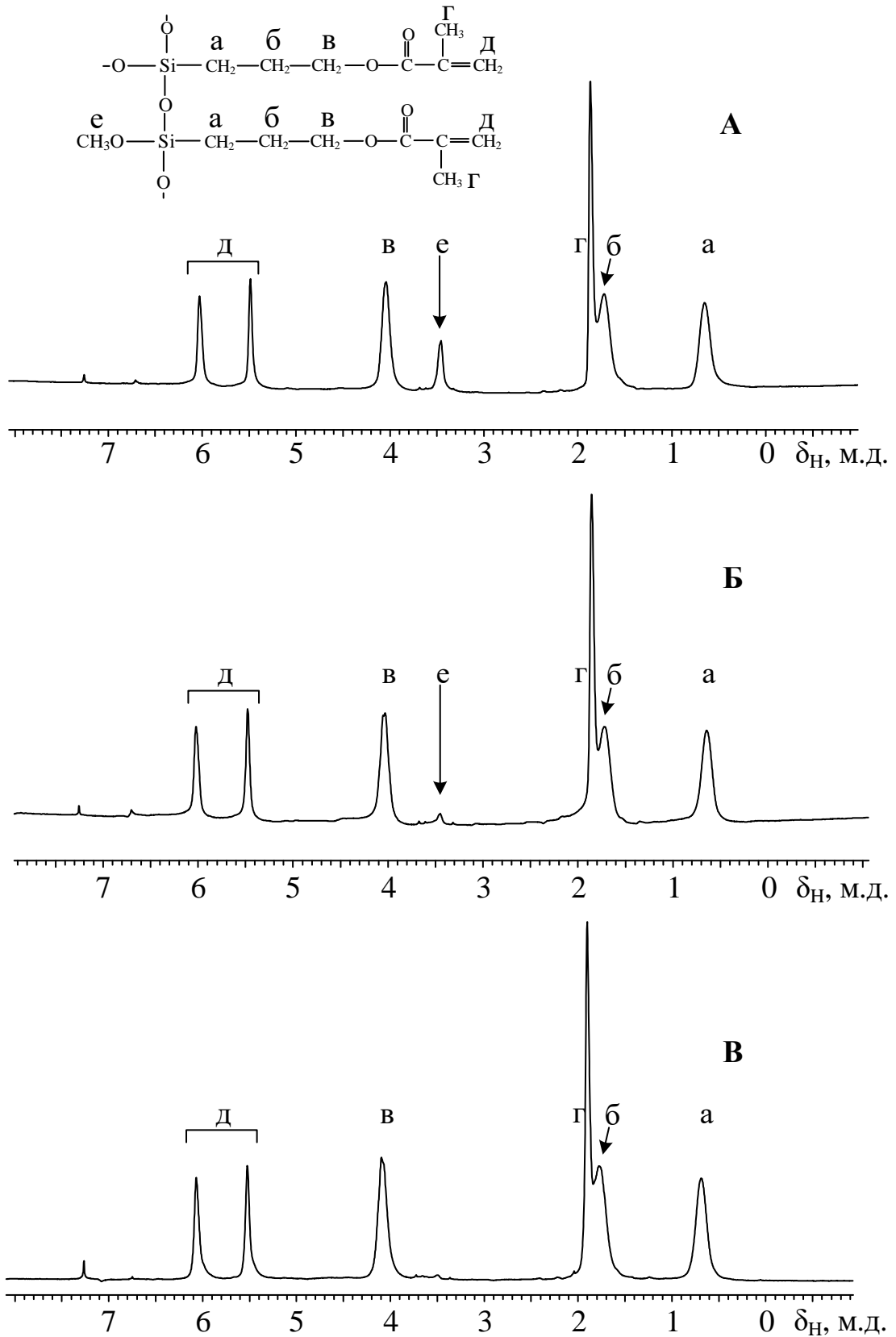


Рисунок 20 – ^1H ЯМР спектры олигомеров, полученных АГПК А-174 при мольных соотношениях А-174 : CH_3COOH равных 1:1,5 (А), 1:1,75 (Б) и 1:2 (В) [224]

Ацидолиз А-174 полностью протекает при мольном соотношении метоксисилан : ледяная уксусная кислота $1:1,75 \div 1:2,00$, о чем свидетельствует исчезновение сигналов протонов метоксигрупп в области $\delta_H = 3,52$ м.д. (Рисунок 20В).

В ^{29}Si ЯМР спектре олигомера, полученного АГПК А-174 при мольном соотношении А-174 : $\text{CH}_3\text{COOH} = 1:1,75$ (Рисунок 21) [224], присутствуют сигналы атомов кремния, отнесенные к структурам, показанным на этом рисунке.

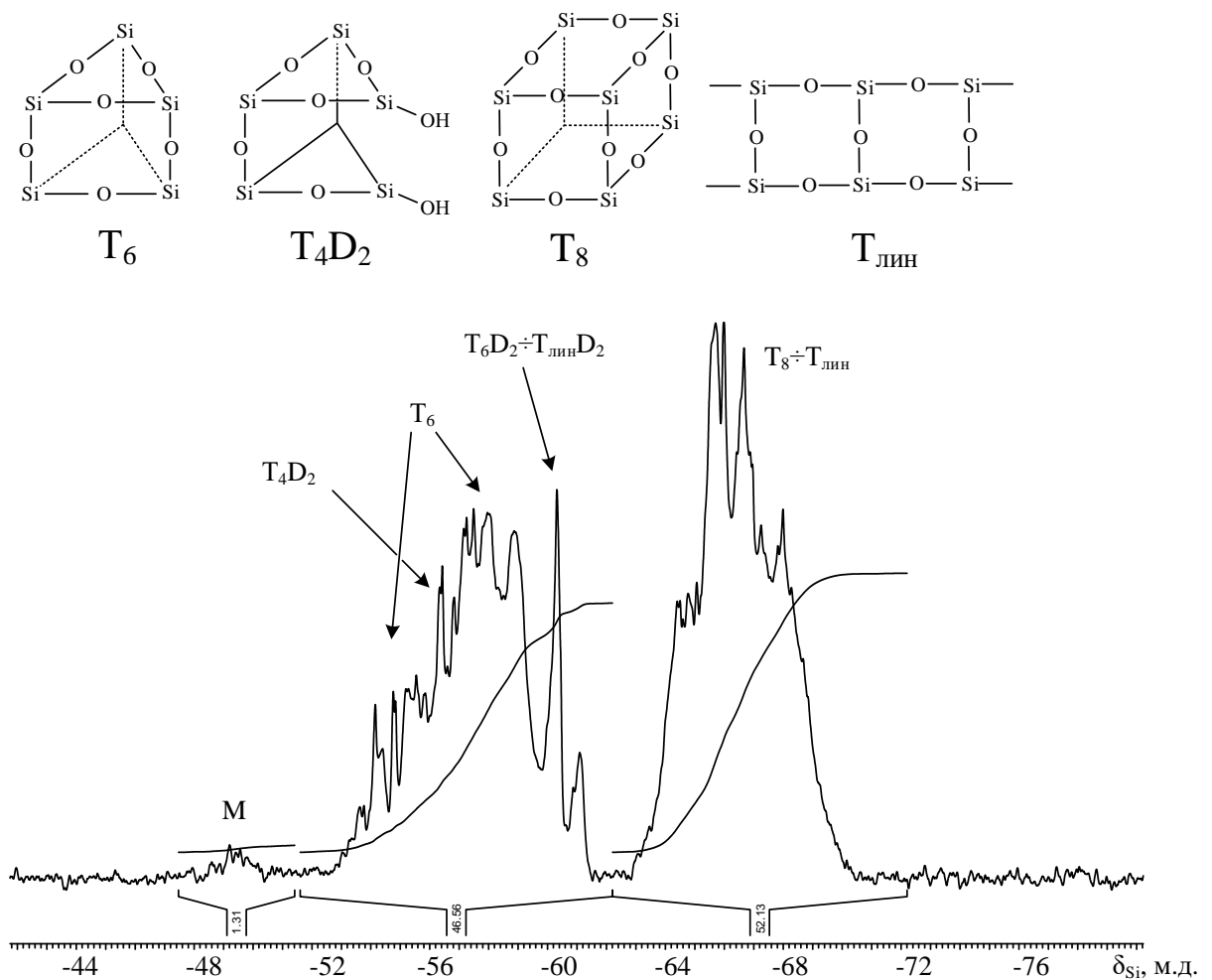


Рисунок 21 – ^{29}Si ЯМР спектр метакрилатсодержащего олигосилсесквиоксана, полученного АГПК А-174. Мольное соотношение А-174 : $\text{CH}_3\text{COOH} = 1:1,75$

Следует отметить практически полное отсутствие сигналов атомов кремния в структурах М в области $\delta_{\text{Si}} = -49 \div -51$ м.д., что подтверждает высокую степень завершенности поликонденсационных процессов. Наиболее полно АГПК мономера А-174 протекает при мольных соотношениях метоксисилан : $\text{CH}_3\text{COOH} = 1:1,75$ и $1:2,00$, при которых достигается максимальное содержание силсесквиоксановых звеньев около 90%.

Эти олигомеры включают в свой состав соединения смешанной структуры, в которых наряду с клеткоподобными содержатся линейные двухтяжевые фрагменты с концевыми Si–ОН-группами (сигналы в области $\delta_{\text{Si}} = -56$ и -61 м.д.).

MALDI-TOF масс-спектры синтезированных олигомеров содержат набор пиков со значениями m/z от 1000 до 4000 (Рисунок 22). Как следует из этого рисунка, основными компонентами олигомера, синтезированного при мольном соотношении А-174 : $\text{CH}_3\text{COOH} = 1:1,75$ являются соединения смешанной структуры T_6D_2 ($m/z = 1475$), T_8D ($m/z = 1646$), T_8D_2 ($m/z = 1834$) и др. Наличие пиков в области m/z выше 2000 свидетельствует о содержании в составе олигомеров молекул с более длинными линейными двухтяжевыми цепями.

Для уменьшения расхода импортного А-174 при синтезе метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов проведена совместная ацидогидролитическая поликонденсация указанного силана с фенилтриметоксисиланом.

Анализ ЯМР ^1H спектров продуктов сополиконденсации в условиях аналогичных гомоконденсации А-174 показал, что ацидолиз метоксигрупп обоих силанов протекает полностью, причем суммарное содержание метакрилокси- и фенильных радикалов соответствует мольному соотношению силанов в исходной смеси [224].

^{29}Si ЯМР спектры олигомеров, полученных совместной АГПК А-174 и ФТМС свидетельствуют о преимущественном образовании силсесквиоксановых звеньев (Т) в полиэдральных или линейных двухтяжевых фрагментах, наряду с

невысоким содержанием D-звеньев. Для отличия фенильных звеньев от 3-метакрилоксипропильных обозначим их как T^{Ph} и D^{Ph}.

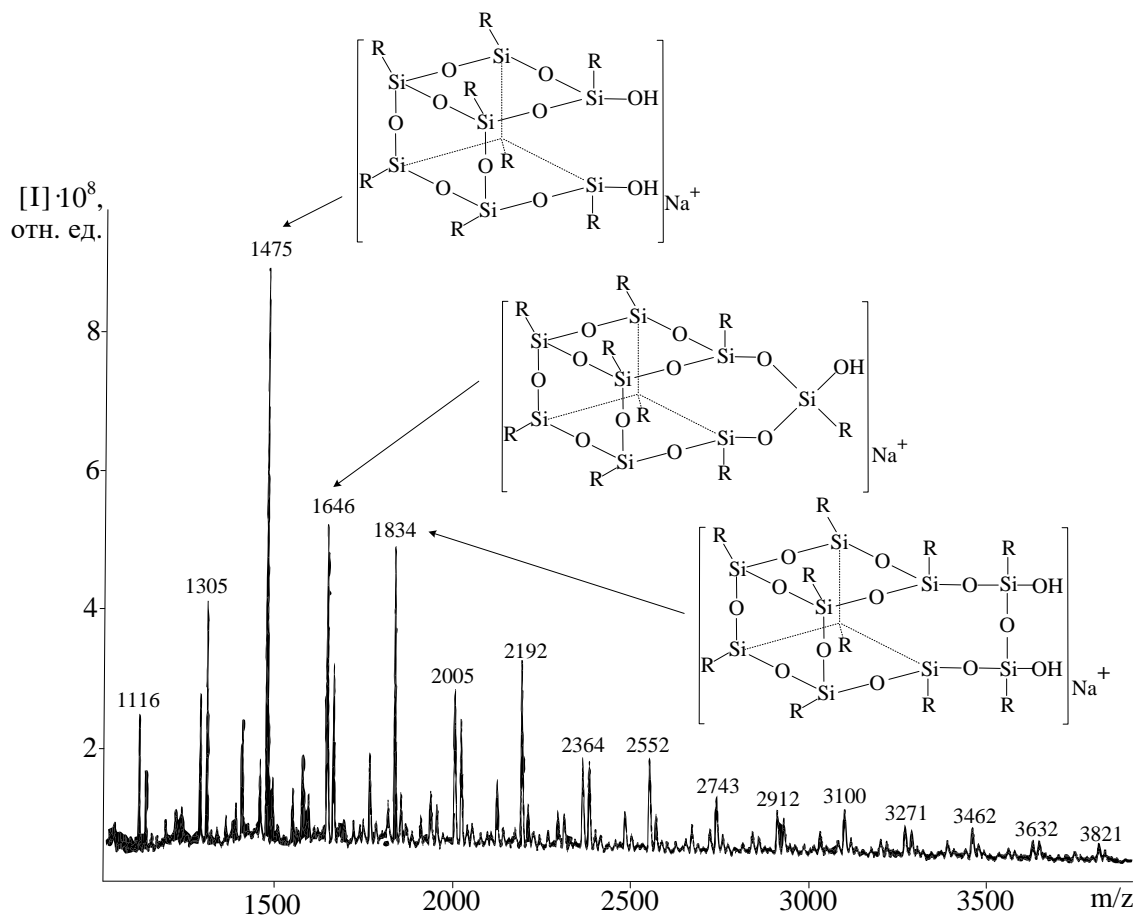
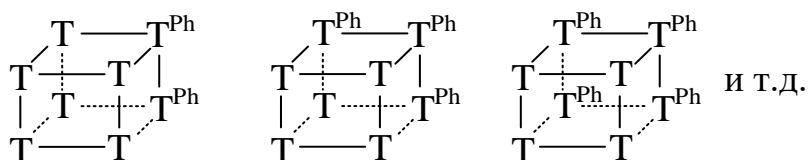


Рисунок 22 – MALDI-TOF масс-спектр продукта АГПК А-174, полученного при мольном соотношении А-174 : CH₃COOH = 1:1,75 [224]

Как видно из ²⁹Si ЯМР спектра продукта совместной АГПК равномольной смеси А-174 и ФТМС (Рисунок 23), сигналы атомов кремния в звеньях T^{Ph} и D^{Ph} смещены в более сильное поле на 12–14 м.д. по сравнению с T и D [224]. При этом, ненапряженные структуры T^{Ph}, которым отвечает сигнал с $\delta_{Si} \sim -78$ м.д., могут в ближайшем окружении иметь звенья как с фенильными, так и 3-метакрилоксипропильными заместителями, вследствие чего сигнал с $\delta_{Si} \sim -78$ м.д. значительно уширен. Таким образом, ненапряженные T^{Ph}-звенья могут представлять следующие структуры (расположение фрагментов T^{Ph} условное):



Звенья Т в этих структурах имеют химические сдвиги с $\delta_{Si} \sim -66$ м.д.

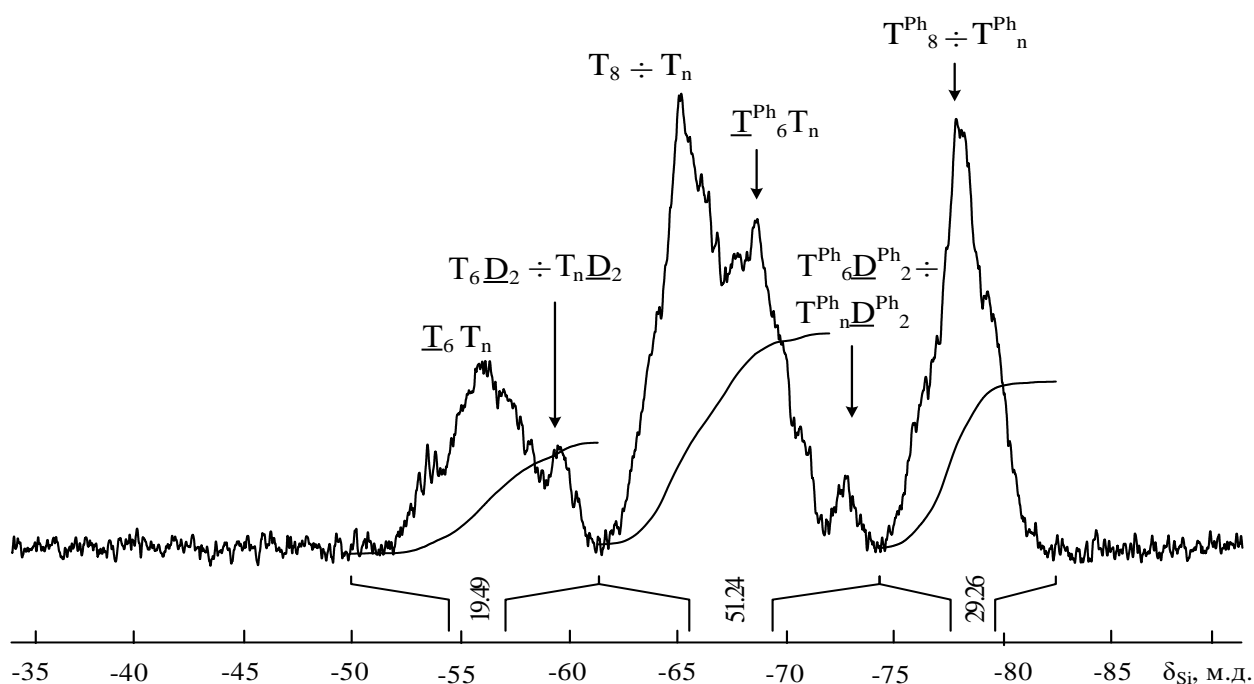


Рисунок 23 – ^{29}Si ЯМР спектр продукта совместной АГПК равномольной смеси А-174 и ФТМС

MALDI-TOF масс-спектры продуктов совместной АГПК смесей А-174 и ФТМС существенно отличаются от масс-спектров гомоконденсации А-174 большим числом детектируемых пиков (Рисунок 24).

Так, в MALDI-TOF масс-спектре продукта совместной АГПК равномольной смеси А-174 и ФТМС можно выделить группы пиков, $\Delta_{m/z}$ между которыми кратна 50 единицам. Эта величина соответствует разнице молекулярных масс метакрилоксипропильного (127 г/моль) и фенильного (77 г/моль) заместителей у атома кремния, что позволяет оценить их относительное содержание в составе сополимера без указания точного расположения.

Регулировать этот параметр пока не представляется возможным, однако можно полагать, что он является статистическим, о чем свидетельствует резко возрастающая частота пиков в спектре олигомера (Рисунок 24) по сравнению с MALDI-TOF масс-спектром олигомера, синтезированного только на основе А-174 (Рисунок 22) [224].

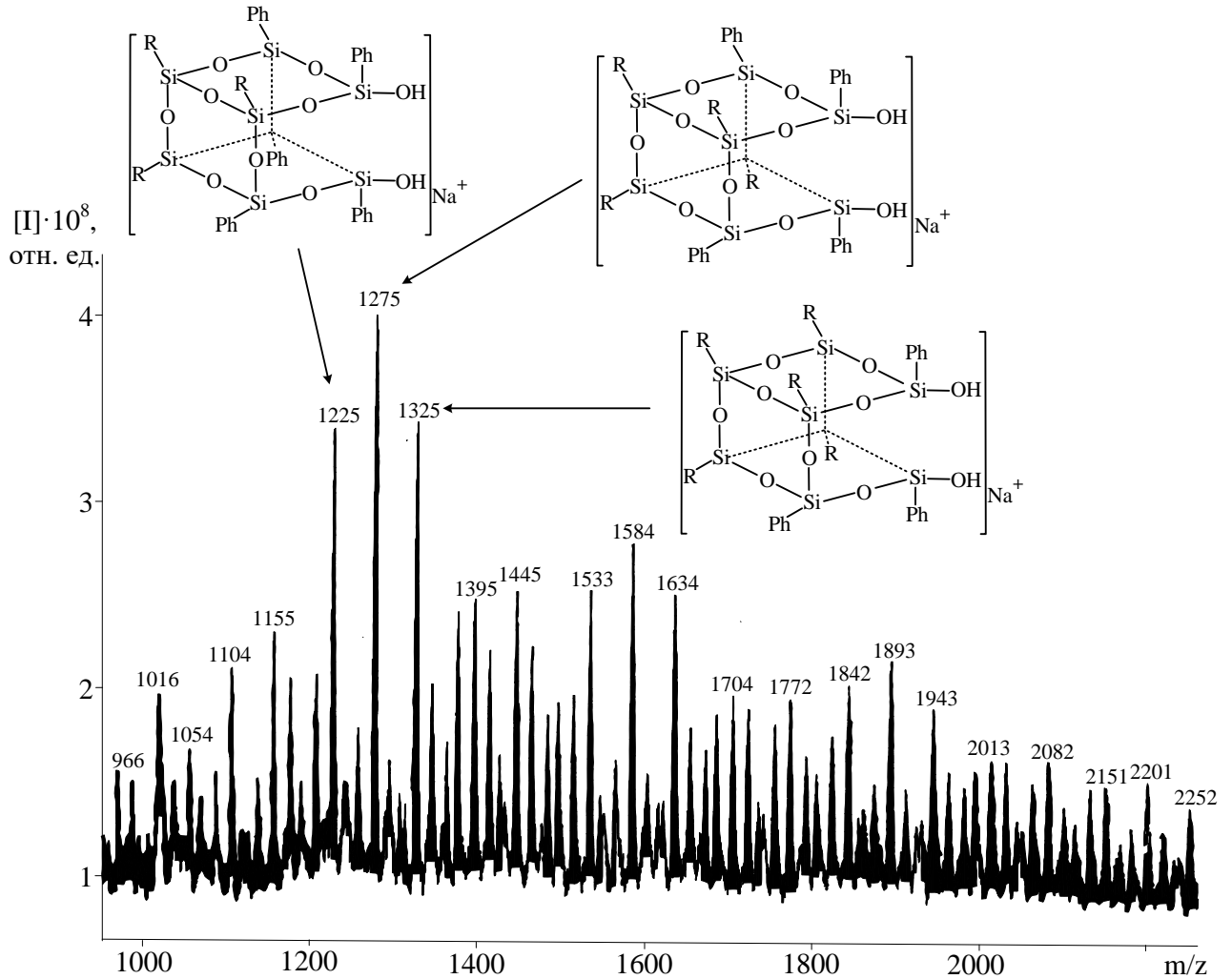


Рисунок 24 – Фрагмент MALDI-TOF масс-спектра (m/z от 1000 до 2200) олигомера, полученного совместной АГПК равномерной смеси А-174 и ФТМС

Синтезированные олигомеры были использованы для модификации стоматологических пломбировочных материалов (см. п. 2.4.3, стр. 161).

2.3.2 Ацидогидролитическая поликонденсация триметоксисилана А-174 в среде метакрилатов

В связи с широким использованием олигометакрилоксипропилсилсесквиоксанов для модификации стоматологических композиционных материалов на основе смесей бисметакрилатов представлялось целесообразным осуществить синтез указанных олигомеров непосредственно в указанной смеси и, для сравнения, в среде метилметакрилата (ММА) по схеме 83, ($m=0$, стр. 121); мольное соотношение силан : CH_3COOH составляло 1:1,75–2,00. Степень завершенности процесса, оцениваемая по количеству летучих продуктов, возрастала с повышением концентрации А-174 и составляла ~90% при содержании метоксисилана в ММА 80% (таблица 16). В смеси 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоксипропокси)фенил]пропана (бис-ГМА) и диметакрилового эфира триэтиленгликоля (ТГМ-3) в массовом соотношении 70:30 поликонденсация протекает медленнее и достигает 80%-ной завершенности при 95°C и 85 мас. %-ном содержании силана в смеси бисметакрилатов (таблица 16).

Таблица 16 – Зависимость завершенности ацидогидролитической поликонденсации А-174 от его содержания в реакционной смеси (95°C, 10 ч) [225]

Содержание силана в смеси с метакрилатами, %	Степень завершенности АГПК, %	
	в ММА	в смеси бисметакрилатов
20	0	0
30	25	0
40	56	6
50	82	18
70	90	52
80	92	62
85	94	80
90	95	92

Анализ ^1H ЯМР спектров реакционных смесей (Рисунок 25) в совокупности с данными таблицы 16 выявил зависимость степени завершенности поликонденсации от концентрации А-174 и более медленное протекание процесса в смеси Бис-ГМА : ТГМ-3.

Содержание в составе молекул, образующихся при АГПК соединений, различных структурных фрагментов было оценено по ^{29}Si ЯМР спектрам. Кроме ранее принятых обозначений этих элементов (T_6 , T_8 и других) в указанных спектрах проявляются сигналы структур M' и D' (см. обозначения на стр. 120), подтверждающих неполное удаление метоксигрупп. Четкими и хорошо разрешимыми являются спектры продуктов, полученных при концентрации А-174 в ММА до 30 мас. % (Рисунок 26А); они содержат сигналы атомов Si в группировках M' и D' , содержащих частично неконвертированные метоксигруппы.

^{29}Si ЯМР спектры олигомеров, полученных ГПК смесей ММА и А-174 с более высоким содержанием последнего, имеют более сложную картину (Рисунок 26Б, В): уменьшение интенсивности сигналов атомов Si в области $\delta_{\text{Si}} = -49 \div -52$ м.д. сопровождается появлением мультиплетных сигналов от -52 до -60 м.д. и от -64 до -70 м.д. [225], характерных для олигомерных соединений с не полностью конденсированными структурами, сочетающими клеткоподобные и линейные двутяжевые фрагменты из Т-звеньев наряду с одним–тремя D-звеньями, показанных на рисунке 26.

В MALDI-TOF масс-спектрах олигомеров, полученных АГПК А-174 в среде метакрилатов (Рисунок 27), наблюдается широкий набор пиков. Ниже приведены их некоторые характеристики для двух образцов олигомеров (таблица 17).

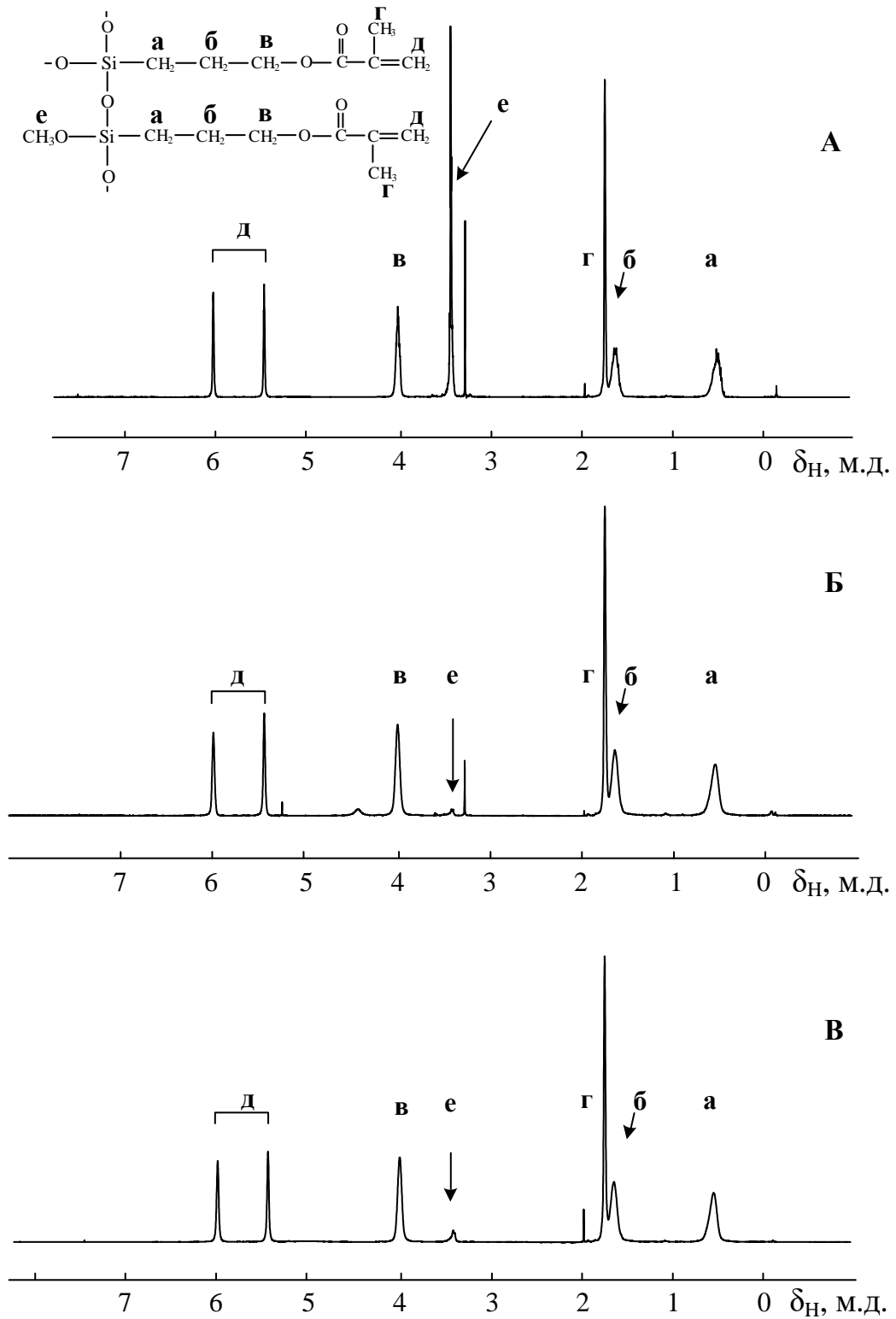


Рисунок 25 – ^1H ЯМР спектры олигомеров, полученных АГПК А-174 в среде MMA. Масс. соотношение А-174: MMA = 30:70 (А), 50:50 (Б), 70:30 (В) [225]

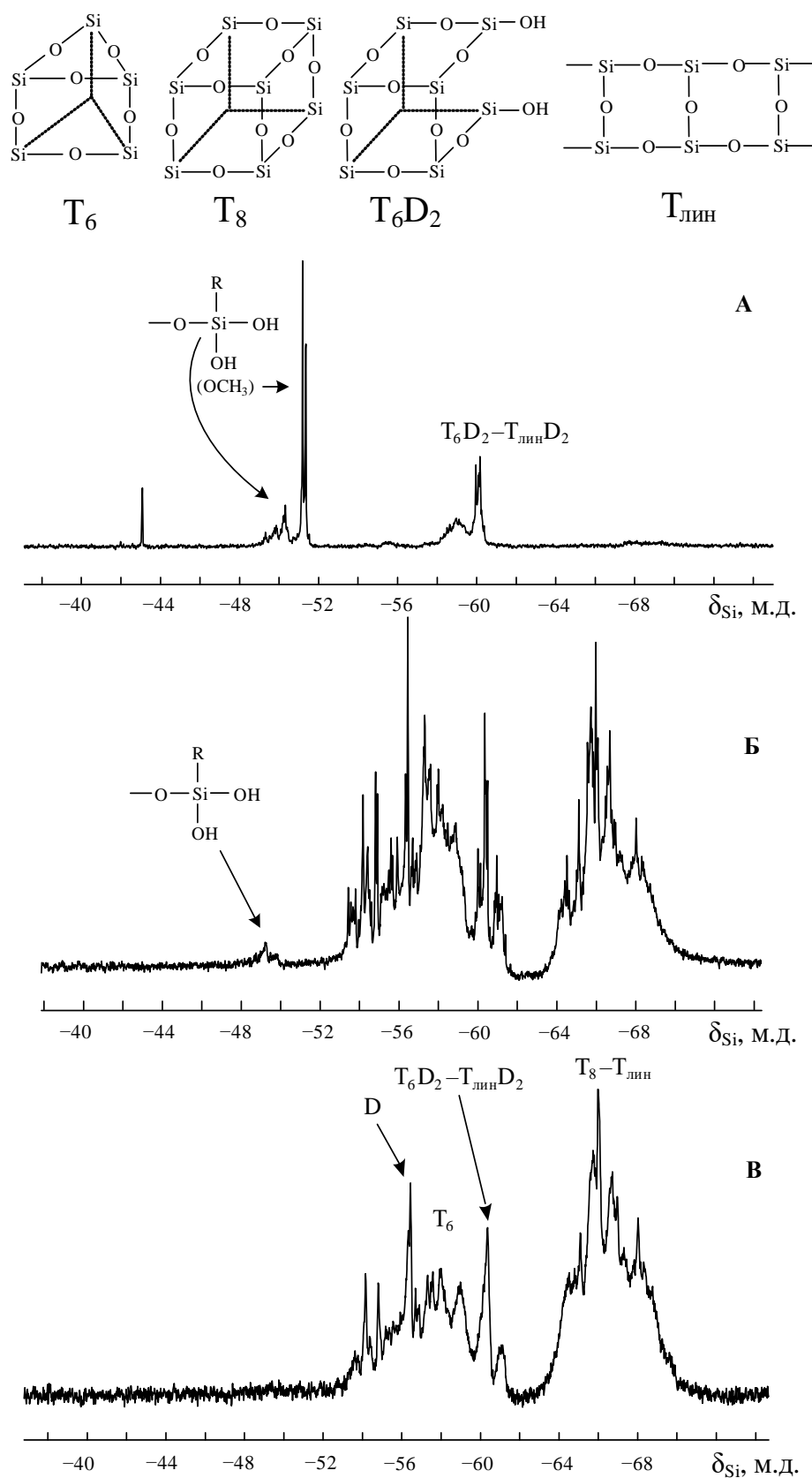


Рисунок 26 – ^{29}Si ЯМР спектры олигомеров, полученных АГПК А-174 в среде ММА. Масс. соотношение А-174:ММА= 30:70 (А), 50:50 (Б), 70:30 (В)

Таблица 17 – Характеристики MALDI-TOF масс-спектров продуктов АГПК А-174 в среде ММА и смеси Бис-ГМА/ТГМ-3

Система	А-174 + ММА	А-174 + Бис-ГМА/ТГМ-3
Массовая доля А-174 в смеси метакрилатов, %	70	80
Интервал значений m/z	750–4400	700–3500
Пики с максимальными значениями m/z	775, 1134, 1304	775, 1134, 1303

Для метакрилатсодержащего олигосилсесквиоксана, синтезированного в среде ММА, наблюдается более широкий набор соединений с 4–25 атомами кремния в молекуле, в то время как в среде бисметакрилатов их число в соединениях варьируется от 3 до 17 (таблица 18) [225]. При этом детектируются соединения как с полностью конденсированной структурой (T_8 , T_{10}), так и с высоким содержанием не полностью конденсированных звеньев, включая циклические и циклолинейные (D_4 , T_2D_4 , T_2D_5 и т.п.), разветвленные (T_8D_8 , $T_{10}D_7$) и др.

Таким образом, олигомеры, синтезируемые в среде метакрилатов имеют близкое строение, с преобладанием более высокомолекулярных соединений, получаемых в ММА.

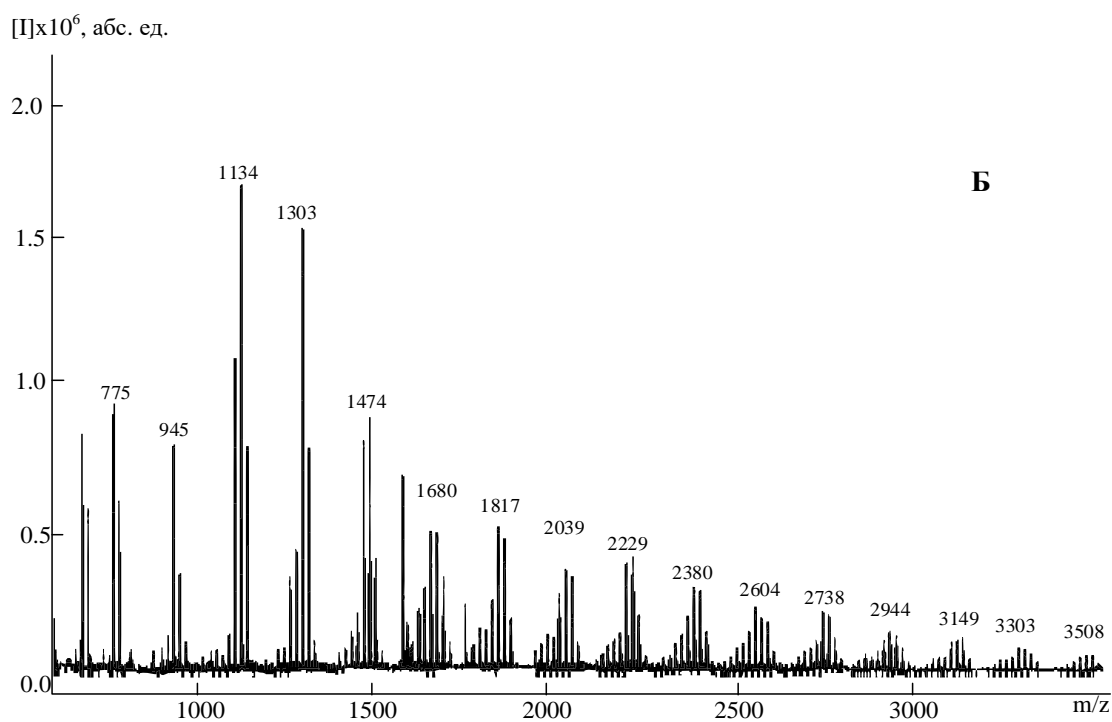
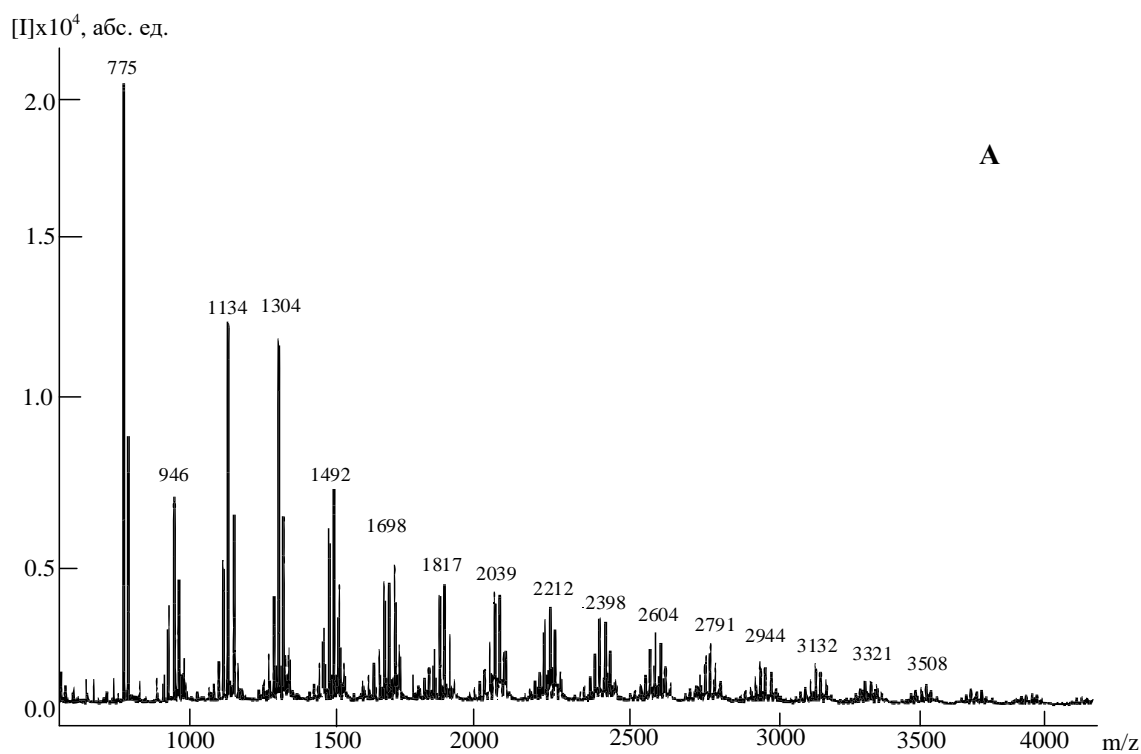
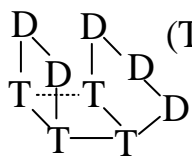
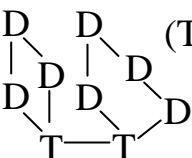


Рисунок 27 – MALDI-TOF масс-спектры продуктов АГПК А-174, в ММА (А) и в смеси бис-ГМА/ТГМ-3 (Б). Массовое соотношение А-174 : метакрилат 70:30 (А) и 80:20 (Б). В спектре Б не показана область со значениями m/z до 550 с характерными пиками исходных бисметакрилатов [225]

Таблица 18 – Предполагаемые структурные формулы олигосилсесквиоксанов, полученных АГПК силана А-174 в среде метакрилатов

Кол-во Si-O звеньев	Структура	m/z*	Кол-во Si-O звеньев	Структура	m/z*
1	2	3	4	5	6
4	$\begin{array}{c} \text{D}-\text{D} \\ \quad \\ \text{D}-\text{D} \end{array} \quad (\text{D}_4)$	775	7	$\begin{array}{c} \text{T}-\text{D} \\ \quad \\ \text{T}-\text{D} \\ \quad \\ \text{T}-\text{D} \end{array} \quad (\text{T}_4\text{D}_3)$	1303
5	$\begin{array}{c} \text{D}-\text{T} \quad \text{D} \\ \quad \\ \text{D}-\text{T} \end{array} \quad (\text{T}_2\text{D}_3)$	945		$\begin{array}{c} \text{D}-\text{T}-\text{T} \quad \text{D} \\ \quad \quad \\ \text{D}-\text{T}-\text{T} \end{array}$	
	$\begin{array}{c} \text{D}-\text{T} \quad \text{D}' \\ \quad \\ \text{D}-\text{T} \end{array} \quad (\text{T}_2\text{D}_2\text{D}')$	959– 963		$\begin{array}{c} \text{D}-\text{D} \quad \text{D} \quad \text{D} \\ \quad \quad \\ \text{D}-\text{T}-\text{T} \end{array} \quad (\text{T}_2\text{D}_5)$	1319– 1321
6	$\begin{array}{c} \text{T}-\text{T} \\ \quad \\ \text{T}-\text{T} \\ \quad \\ \text{T}-\text{T} \end{array} \quad (\text{T}_6)$	1099		$\begin{array}{c} \text{D}-\text{D} \quad \text{M} \\ \quad \quad \\ \text{D}-\text{T}-\text{T}-\text{M} \end{array} \quad (\text{T}_2\text{D}_3\text{M}_2)$	1337– 1339
	$\begin{array}{c} \text{D} \quad \text{T}-\text{T} \quad \text{D} \\ \quad \quad \\ \text{T}-\text{T} \end{array} \quad (\text{T}_4\text{D}_2)$	1115– 1117	8	$\begin{array}{c} \text{T}-\text{T} \\ \quad \\ \text{T}-\text{T} \\ \quad \\ \text{T}-\text{T} \end{array} \quad (\text{T}_8)$	1457
	$\begin{array}{c} \text{D} \quad \text{T}-\text{T}-\text{M} \\ \quad \quad \\ \text{T}-\text{D} \end{array} \quad (\text{T}_3\text{D}_2\text{M})$ или $\begin{array}{c} \text{D} \quad \text{T}-\text{T} \quad \text{D} \\ \quad \quad \\ \text{D} \end{array} \quad (\text{T}_2\text{D}_4)$	1133– 1135		$\begin{array}{c} \text{T}-\text{T} \\ \quad \\ \text{T}-\text{T} \quad \text{D} \\ \quad \\ \text{T}-\text{D} \end{array} \quad (\text{T}_6\text{D}_2)$	1474– 1476
	$\begin{array}{c} \text{M} \quad \text{T}-\text{T} \quad \text{D} \\ \quad \quad \\ \text{M} \quad \text{D} \end{array} \quad (\text{T}_2\text{D}_2\text{M}_2)$	1147– 1149		$\begin{array}{c} \text{T}-\text{T} \\ \quad \\ \text{T}-\text{T} \quad \text{D}' \\ \quad \\ \text{T}-\text{D} \end{array} \quad (\text{T}_6\text{DD}')$	1490– 1492
	$\begin{array}{c} \text{M}' \quad \text{T}-\text{T} \quad \text{D} \\ \quad \quad \\ \text{M} \quad \text{D} \end{array} \quad (\text{T}_2\text{D}_2\text{MM}')$	1151	9	$\begin{array}{c} \text{T}-\text{T} \quad \text{D} \\ \quad \\ \text{T}-\text{T} \quad \text{T} \quad \text{D} \\ \quad \\ \text{T}-\text{T} \end{array} \quad (\text{T}_8\text{D})$	1645
7	$\begin{array}{c} \text{T}-\text{T} \quad \text{D} \\ \quad \\ \text{T}-\text{T} \quad \text{T} \quad \text{D} \\ \quad \\ \text{T} \end{array} \quad (\text{T}_6\text{D})$	1285– 1287		$\begin{array}{c} \text{D} \quad \text{D} \quad \text{D} \\ \quad \quad \\ \text{T}-\text{T} \quad \text{T} \quad \text{D} \\ \quad \\ \text{T}-\text{T} \end{array} \quad (\text{T}_6\text{D}_3)$	1662– 1664

1	2	3	4	5	6
9	 (T ₄ D ₅)	1680– 1683	13	T ₆ D ₇	2414
				T ₄ D ₉	2432
	 (T ₂ D ₇)	1698– 1700	14	T ₁₀ D ₄	2547
				T ₈ D ₆	2585
10	T ₁₀	1817	15	T ₁₂ D ₃	2738
	T ₈ D ₂	1834		T ₆ D ₉	2791
	T ₄ D ₆	1868		T ₄ D ₁₁	2809
	T ₂ D ₈	1885	T ₁₂ D ₄	2927	
11	T ₈ D ₃	2021	16	T ₁₀ D ₆	2944
	T ₆ D ₅	2039		T ₈ D ₈	2962
	T ₄ D ₇	2056		T ₆ D ₁₀	2979
	T ₂ D ₉	2073	17	T ₁₀ D ₇	3132
12	T ₁₂	2193	18	T ₈ D ₉	3149
	T ₁₀ D ₂	2212		T ₁₂ D ₆	3303
	T ₈ D ₄	2229		T ₁₀ D ₈	3321
13	T ₁₀ D ₃	2380	19	T ₈ D ₁₀	3338
	T ₈ D ₅	2397		T ₁₀ D ₉	3508

* – полужирным выделены значения m/z для наиболее интенсивных пиков в MALDI-TOF масс-спектрах олигомеров

2.3.3 Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и ФТМС в среде бисметакрилатов

Общая схема АГПК указанных мономеров представлена выше (схема 83 на стр. 121). Основной задачей настоящего раздела работы является установление возможности получения олигометакрилоксисилсесквиоксанов пониженной функциональности на основе А-174 и ФТМС в смеси бисметакрилатов, применяемых в качестве базового компонента промышленных стоматологических пломбировочных материалов. Этот подход имел своей конечной целью упрощение технологии производства указанных материалов путем исключения отдельных стадий синтеза и совмещения исходных компонентов.

Исследование состава и строения образующихся олигометакрилатсилсесквиоксанов методами ^{29}Si ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии проводили непосредственно в растворе бисметакрилатов без их выделения. В ^{29}Si ЯМР спектрах смешанных олигомеров, полученных АГПК А-174 и ФТМС в смеси бисметакрилатов, наблюдаются интенсивные сигналы $\text{D}^{\text{Met-}}$ ($\delta_{\text{Si}} = -60 \div -62$ м.д.) и $\text{D}^{\text{Ph-}}$ звеньев ($\delta_{\text{Si}} = -71 \div -73$ м.д.) со сравнительно низким содержанием полностью конденсированных $\text{T}^{\text{Met-}}$ ($\delta_{\text{Si}} = -64 \div -69$ м.д.) и $\text{T}^{\text{Ph-}}$ звеньев ($\delta_{\text{Si}} = -76 \div -82$ м.д.) (Рисунок 28).

В MALDI-TOF масс-спектрах продуктов совместной АГПК А-174 и ФТМС в среде бисметакрилатов детектируется существенно более широкий набор соединений по сравнению с олигомером, полученным на основе А-174 в аналогичных условиях (Рисунок 29) [226]. Наиболее вероятные формулы детектируемых катионов приведены в таблице 19. Это является закономерным с учетом статистического распределения метакрилоксипропильных и фенильных заместителей в молекуле олигосилсесквиоксана. Наблюдаемая разница в значениях m/z между отдельными пиками в MALDI-TOF масс-спектре равная 50 единицам, указывает на присутствие пары соединений, различающихся лишь наличием метакрилоксипропильного заместителя у одного атома кремния вместо фенильного, но имеющих идентичный силсесквиоксан-силоксановый скелет.

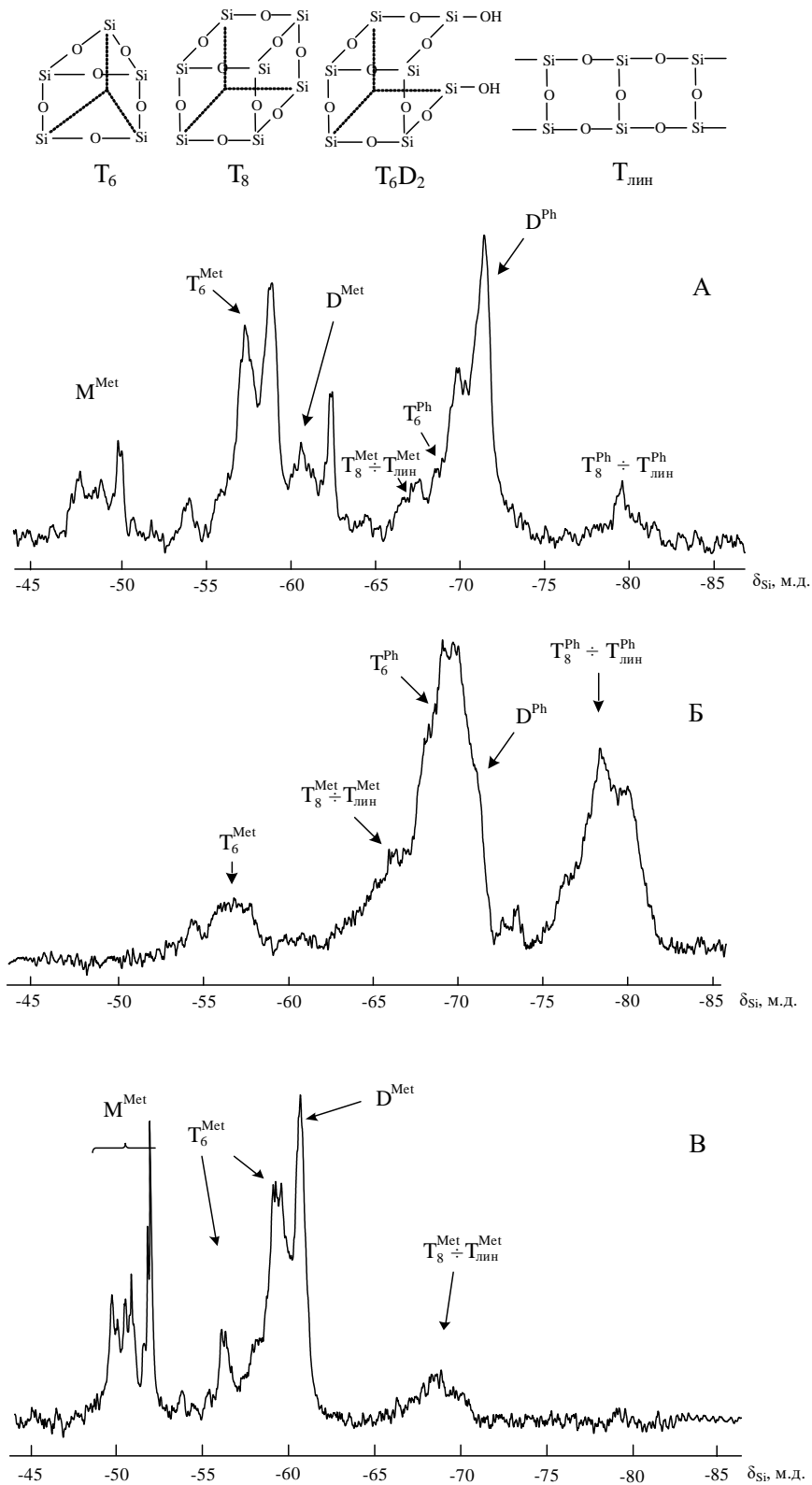


Рисунок 28 – ^{29}Si ЯМР спектры олигомеров, полученных совместной АГПК мономеров А-174 и ФТМС в среде бисметакрилатов. Мольное соотношение А-174 : ФТМС = 1:1 (А); 1:5 (Б); 1:0 (В) [226]. Индекс Met – 3-метакрилоксипропильный заместитель у атома кремния

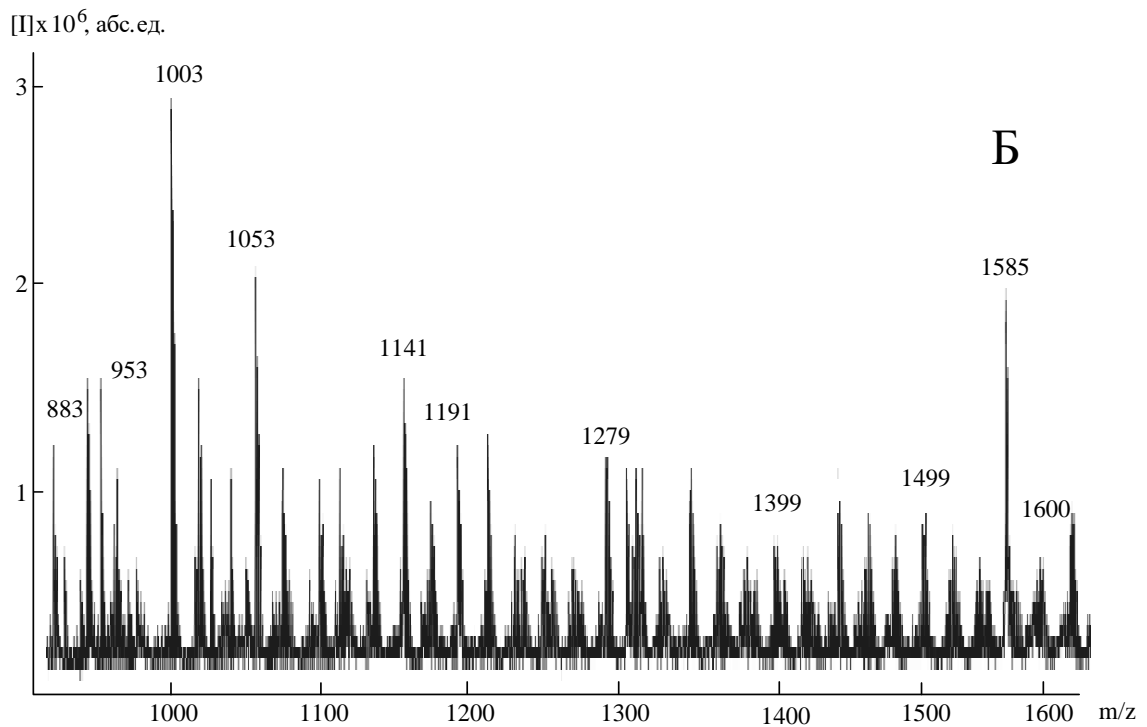
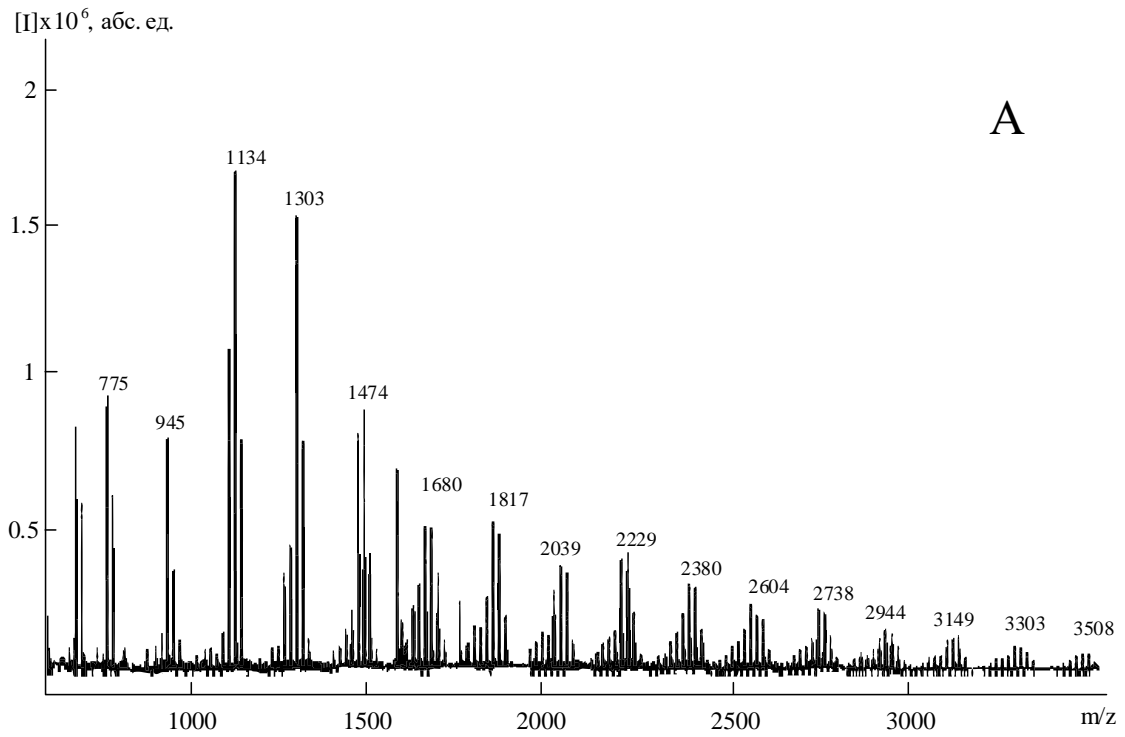


Рисунок 29 – MALDI–TOF масс-спектры олигомеров, полученных АГПК А-174 (А) и его смеси с ФТМС при их мольном соотношении 1:5 (Б) в среде бисметакрилатов. В спектре Б показана область наиболее интенсивных пиков, отнесенных к олигомерам, m/z 900÷1600

Таблица 19 – Предполагаемые силсесквиоксанные катионы, детектируемые в MALDI-TOF масс-спектре олигомера, полученного совместной АГПК А-174 и ФТМС в смеси бисметакрилатов. Мольное соотношение А-174:ФТМС = 1:5

Количество Si–O звеньев	Брутто-формула*	m/z**	Количество Si–O звеньев	Структура	m/z**
6	[T ₂ D ₄]K ⁺	849	8	[T ₆ D ₂₋₁]Na ⁺	1123
	[T ₂ D ₄₋₁]Na ⁺	883		[T ₄ D ₄₋₁]Na ⁺	1141
	[T ₂ D ₄₋₁]K ⁺	899		[T ₄ D ₄₋₁]K ⁺	1157
	[T ₂ D ₄₋₂]Na ⁺	933		[T ₆ D ₂₋₂]Na ⁺	1173
7	[T ₄ D ₃]Na ⁺	953	9	[T ₄ D ₄₋₂]Na ⁺	1191
	[T ₄ D ₃]K ⁺	969		[T ₆ D ₃₋₁]Na ⁺	1261
	[T ₄ D ₃₋₁]Na ⁺	1003		[T ₄ D ₅₋₁]Na ⁺	1279
	[T ₄ D ₃₋₁]K ⁺	1019	10	[T ₆ D ₃₋₂]Na ⁺	1311
	[T ₂ D ₅₋₁]K ⁺	1037		[T ₆ D ₄₋₁]Na ⁺	1399
	[T ₄ D ₃₋₂]Na ⁺	1053		[T ₄ D ₆₋₁]Na ⁺	1417
8	[T ₄ D ₃₋₂]K ⁺	1069	11	[T ₆ D ₄₋₃]Na ⁺	1499
	[T ₄ D ₄]Na ⁺	1091		[T ₆ D ₅₋₂]Na ⁺	1585
7	[T ₄ D ₃₋₃]Na ⁺	1103		[T ₁₀ D-3]Na ⁺	1601

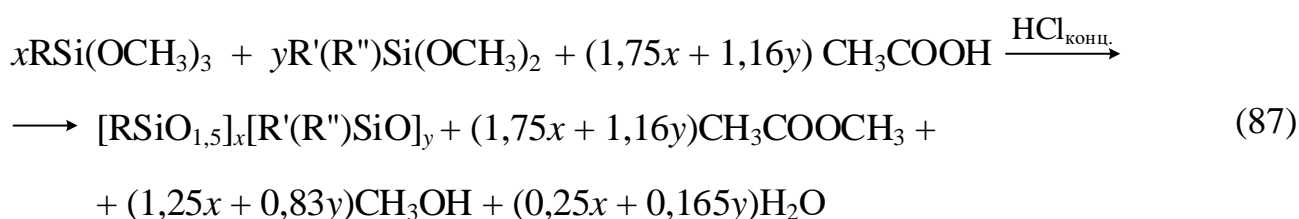
* – Цифры в брутто-формулах катионов после тире – число 3-метакрилоксипропильных групп, связанных с атомами кремния в соединении, остальные группы – фенильные.

** – Полужирным выделены значения m/z для наиболее интенсивных пиков в MALDI-TOF масс-спектре олигомера

Примечательно, что даже в случае избытка в исходной смеси ФТМС, практически все молекулярные фракции содержат соединения с метакрилоксипропильными группами [226].

2.3.4 Синтез олигомерных метакрилоксисилсесквиоксанов на основе смесей А-174 с диорганодиалкоксисиланами

Для регулирования физико-механических характеристик полимерных композиционных материалов на основе олигосилсесквиоксанов принято модифицировать структуру последних введением в состав их молекул гибких диорганосилоксановых «мостиков» между жесткими силсесквиоксановыми фрагментами. С этой целью исследована совместная ацидогидролитическая поликонденсация А-174 с диорганодиалкоксисиланами (в качестве примера приведена схема АГПК три- и диметоксисиланов) (схема 87) [227]:



Здесь и далее $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$, $\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$ или $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$.

Как и в приведенных выше случаях гомоконденсацию промежуточных силанольных групп исключали из рассмотрения. Процесс контролировали по ^1H ЯМР спектрам (Рисунок 30) и количеству образовавшихся летучих продуктов – метанола, этанола, метил- и этилацетатов (таблица 20).

Выход силсесквиоксан-силоксановых олигомеров составил 80–85 мас. % при степени завершенности реакции, оцененной по количеству выделившихся летучих компонентов 90–95%; расхождение обусловлено потерями олигомеров при выделении и очистке. Полноту реакции ацидолиза подтверждают ^1H ЯМР спектры (Рисунок 30), в которых отсутствуют сигналы протонов, наблюдаемых для метокси- ($\delta_{\text{H}} = 3,56$ м.д.) и этокси групп ($\delta_{\text{H}} = 1,22$ и $3,76$ м.д.) исходных мономеров. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов в метакрилоксипропильных и алкильных заместителях у атомов кремния хорошо коррелирует с мольным соотношением три- и диалкоксисиланов в реакционной смеси мономеров, подвергнутой АГПК [227].

Описание состава и строения образующихся силсесквиоксан-силоксановых олигомеров проведено с использованием ^{29}Si ЯМР спектроскопии (Рисунок 31).

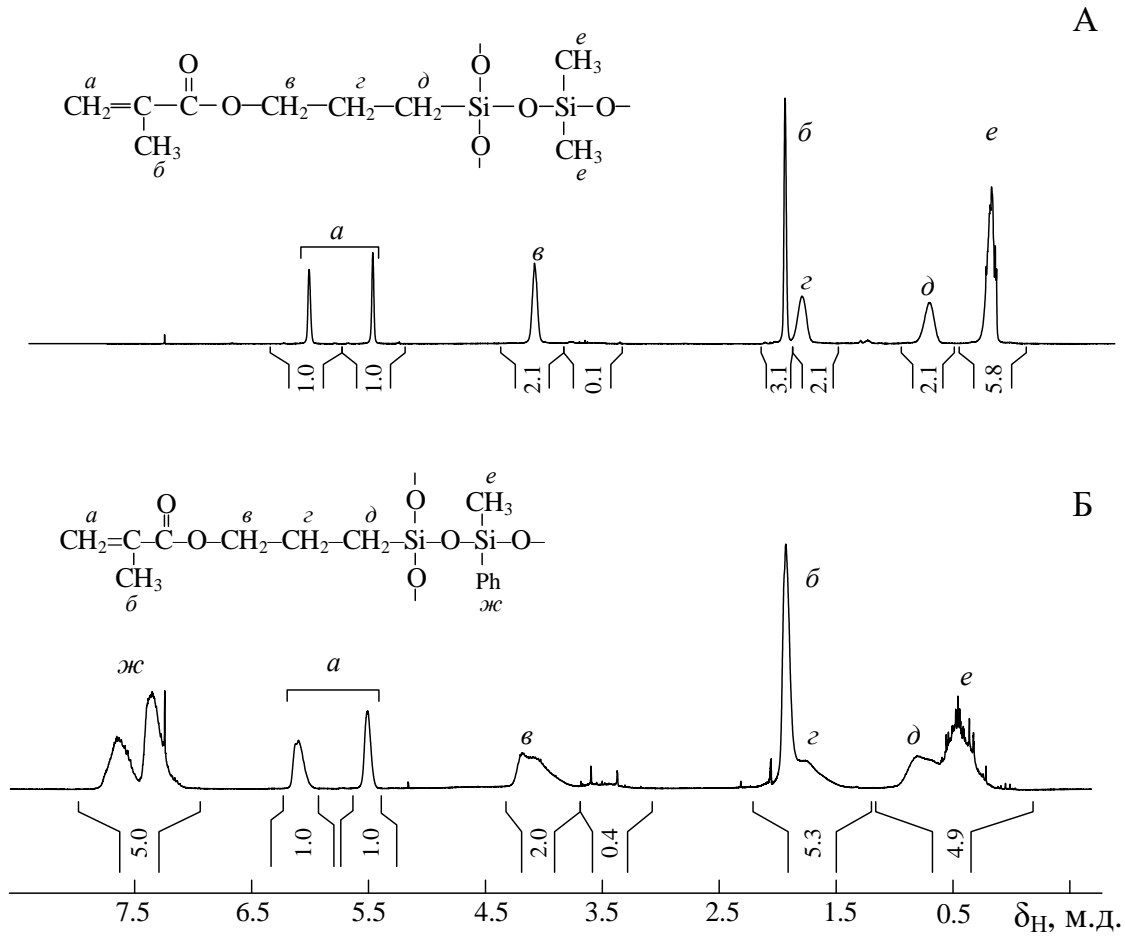


Рисунок 30 – ^1H ЯМР спектры олигомеров, полученных совместной АГПК равномолярных смесей А-174 с диметилдиэтоксисиланом (А) и метилфенилдиметоксисиланом (Б)

Дополнительно к принятым выше использованы приведенные ниже условные обозначения силоксановых и силсесквиоксановых звеньев:

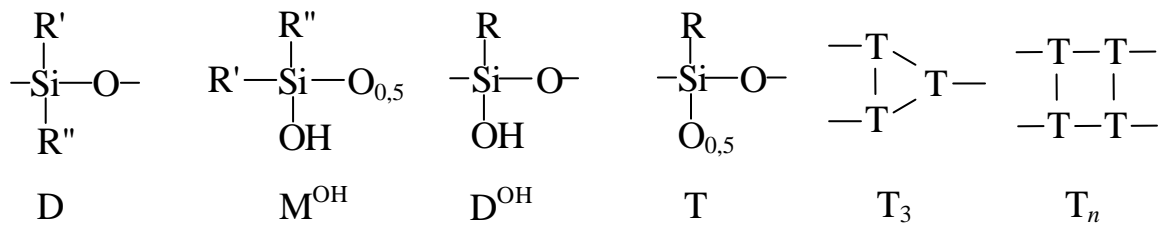


Таблица 20 – Некоторые характеристики метакрилатсодержащих силсесквиоксан-силоксановых олигомеров, полученных совместной АГПК А-174 с диорганодиалкоксисиланами

Опыт, №	Сомономер*	Мольное соотношение А-174 : сомономер : уксусная кислота	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Содержание последовательностей звеньев в структурных фрагментах по данным ^{29}Si ЯМР спектроскопии, мол. %						
					D в цикло- силоксанах и M^{OH}	D в триадах			D^{OH}	T_3	T_n
						<u>T</u> <u>D</u> <u>T</u>	<u>D</u> <u>D</u> <u>T</u>	<u>D</u> <u>D</u> <u>D</u>			
1	Нет	1 : 0 : 1,75	9,7	2,3	–	–	–	–	3	43	52
2	ДМДЭС	1 : 1 : 2,91	4,4	2,6	2	2	22	21	3	13	36
3	ДМДЭС	1 : 2 : 4,07	–	–	3	1	21	39	–	4	31
4	ДМДЭС	1 : 3 : 5,23	–	–	3	1	21	48	–	3	24
5	МФДМС	1 : 1 : 2,91	6,8	3,8	4	1	27	16	–	26	24
6	МФДМС	1 : 3 : 5,23	–	–	6	1	36	30	–	11	12
7	ДМДМС	1 : 1 : 2,91	8,8	3,4	2	1	20	23	2	15	33
8	ДМДМС	1 : 3 : 5,23	–	–	3	1	22	41	–	3	26
9	ДМДМС	3 : 1 : 6,41	20,5	4,5	2	3	8	9	4	25	48

* – ДМДЭС – диметилдиэтоксисилан, МФДМС – метилфенилдиметоксисилан, ДМДМС – диметилдиметоксисилан

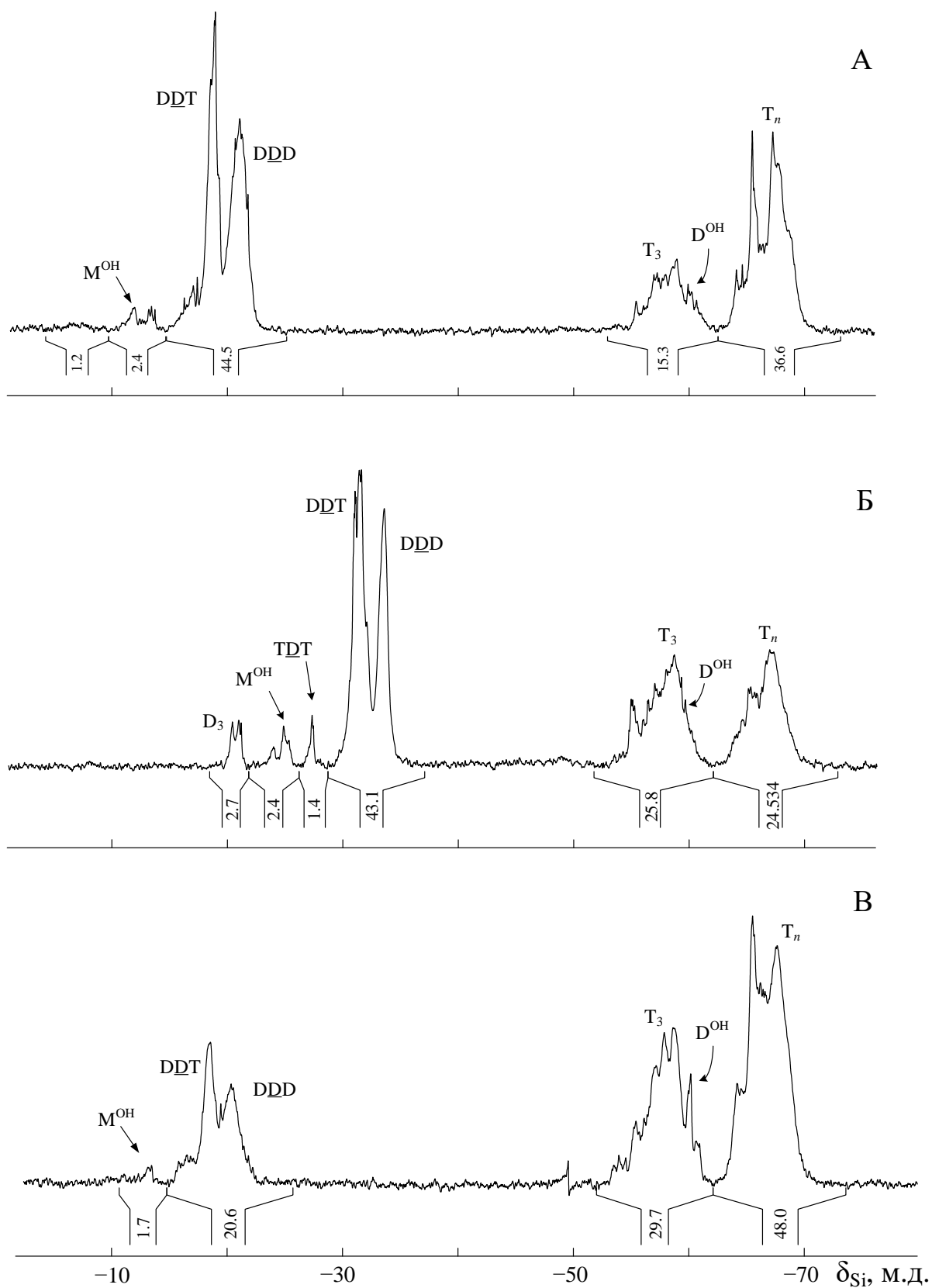
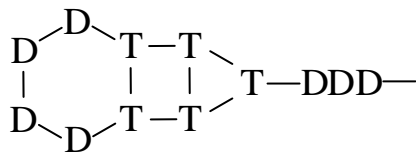


Рисунок 31 – ^{29}Si ЯМР спектры олигомеров, полученных совместной ацидогидролитической поликонденсацией А-174 с ДМДЭС (А), МФДМС (Б) и ДМДМС (В). Мольное соотношение А-174 : диалкоксисилан = 1:1 (А, Б) и 3:1 (В) [227]

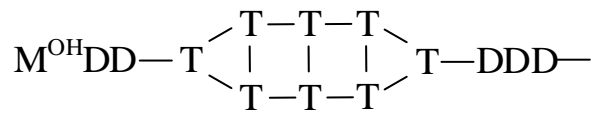
В ^{29}Si ЯМР спектрах (Рисунок 31) наблюдаются группы сигналов с δ_{Si} от -5 до -22 м.д. для диметилсилоксановых (Рисунок 31А, Б) и с δ_{Si} от -20 до -35 м.д. для метилфенилсилоксановых звеньев (Рисунок 31В). Группа сигналов в области от -55 до -68 м.д. соответствует силсеквиоксановым фрагментам Т и не полностью конденсированным звеньям D^{OH} (~ -60 м.д.).

Соотношение интенсивностей сигналов атомов кремния в ^{29}Si ЯМР спектрах для Т и D звеньев в большинстве случаев находится в соответствии с мольным соотношением ди- и триалкоксисилановых мономеров в исходной реакционной смеси [227].

Различие в интегральных интенсивностях сигналов для атомов кремния в D-звеньях, отнесенных к триадам DDD, DDT и TDT, в совокупности с интегральными интенсивностями сигналов атомов кремния в напряженных и ненапряженных звеньях Т (таблица 20), позволяет определить их содержание и вероятное сочетание, описывающее строение силсеквиоксан-силоксанового скелета. Предполагаемые структуры I–VII приведены ниже.

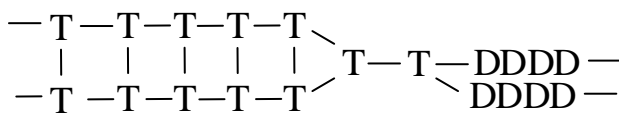


I

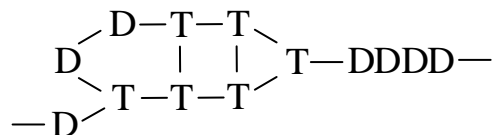


II

Так, например, анализ состава по данным ^{29}Si ЯМР спектров для олигомеров, полученных АГПК равномольных смесей А-174 и диорганодиалкоксисиланов (таблица 20, опыты 2 и 5), позволяет описать их строение повторяющимися фрагментами III и IV [227]:



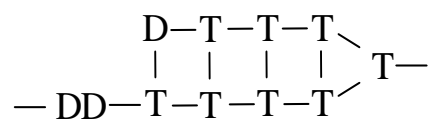
III



IV

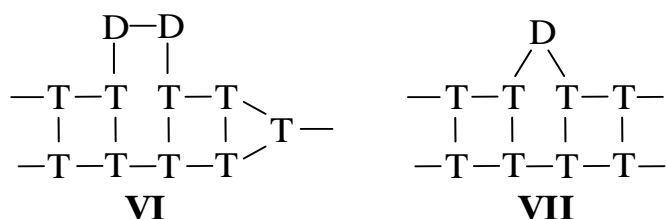
в то время как, например, при мольном соотношении

A-174 : диорганодиалкоксисилан равном 3:1 продукт закономерно содержит преимущественно T-звенья (V)



V

При этом триады T-D-T и тетрады T-DD-T могут быть включены в лестничные силсесквиоксанные группировки:



VI

VII

Об образовании смешанных силсесквиоксан-силоксановых олигомеров помимо данных ^{29}Si ЯМР спектроскопии свидетельствуют кривые ГПХ, имеющие унимодальную форму.

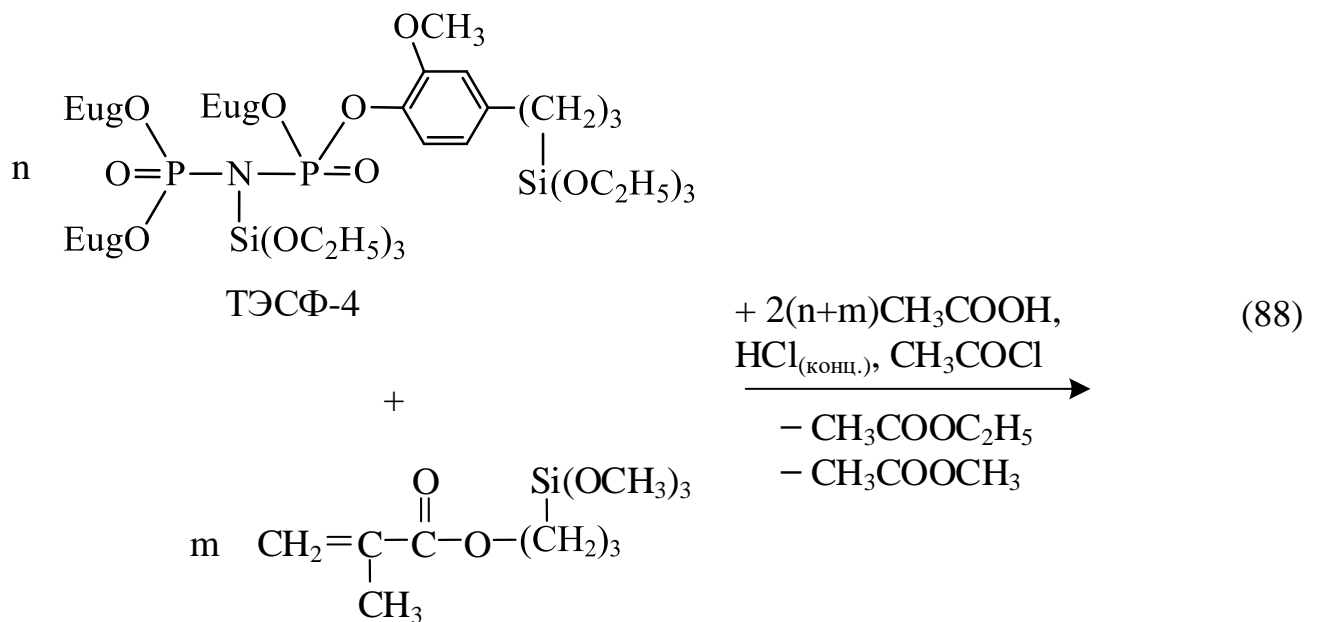
Как следует из вышеизложенного, состав соолигомеров можно регулировать соотношением исходных соединений. В большинстве случаев олигомеры не содержат или содержат минимальные количества звеньев D в составе циклосилоксанов, не полностью конденсированных звеньев M^{OH} или триад T-D-T. Основными структурными элементами в соолигомерах являются триады DDT, DDD и звенья T_3 и T_n , причем максимальное суммарное содержание последних может превышать 70 мол.%. Следует также отметить высокое содержание триад DDT и DDD в опытах 2–8 таблицы 20, изменяющееся в пределах от 43 до 69 мол.%. Исключение составляет олигомер, синтезированный при мольном соотношении A-174 : диметилдиметоксисилан = 3:1, который содержит максимальное количество звеньев T_3 и T_n – 73 мол. % (опыт 9 таблица 20).

Синтезированные метакрилатсодержащие силсесквиоксан-силоксановые олигомеры были успешно использованы в качестве модификаторов стоматологических полимерных композиций (см. п. 2.4.3).

2.3.5 Совместная ацидогидролитическая поликонденсация триэтоксисилил(фосфазо)фосфониллов и 3-метакрилоксипропил-триметоксисилана (А-174)

Несмотря на универсальность метода ацидогидролитической поликонденсации ди- и триалкоксисиланов для получения олигомерных органосилоксанов и органосилсесквиоксанов [224, 228], данный подход имеет существенные ограничения. Помимо очевидной невозможности его использования при наличии в органических радикалах некоторых высокореакционноспособных функциональных групп, существует также ограничение, связанное со значительным нарастанием вязкости реакционной смеси. Следствием этого является возрастание роли диффузионных ограничений и понижение скорости процесса на его завершающих стадиях.

С целью уменьшения роли этого фактора для ацидогидролитической сополиконденсации А-174 были использованы имеющиеся в органических радикалах у атомов кремния линейные дифосфазо-фрагменты фосфонилсодержащие триэтоксисиланы: ТЭСФ-4 (схема 88) и ТЭСФ-л (схема 89), описание синтеза которых представлено в п. 2.7.1 (стр. 247).



АГПК указанных мономеров проводили при 95°C (30 ч) в присутствии каталитической системы 0,2 % $\text{HCl}_{\text{конц.}}$ и 2 % ацетилхлорида, взятых от массы мономеров.

Анализ ГПХ кривых полученных продуктов показывает наличие олигомерной (M_n 2400÷4500) фосфонилсилсесквиоксановой фракции с ее содержанием в зависимости от соотношения исходных соединений 8 ÷ 23 мас. % от массы продуктов (таблица 21). Указанные значения M_n близки к молекулярным массам продуктов, полученных ацидогидролитической поликонденсацией индивидуального А-174. Во всех случаях ГПХ кривые имеют полимодальный характер, что указывает на наличие в продуктах помимо целевой фракции как не полностью конденсированных смешанных олигофосфонилсилсесквиоксанов, так и гомополимеров, содержащих только фосфонильные либо метакрилатные звенья у атомов кремния.

Таблица 21 – Совместная ацидогидролитическая сополиконденсация триэтоксисилл(фосфазо)фосфонилов (ТЭСФ) и А-174

Мольное соотношение ТЭСФ : А-174 : CH_3COOH	Степень завершенности реакции, %	Фракция фосфонилсодержащих олигосилсесквиоксанов (по данным ГПХ)			
		содержание в смеси, мас. %	M_w	M_n	M_w/M_n
продукты совместной АГПК ТЭСФ-л с А-174					
1:1:4	73	10	4800	3000	1,6
1:3:8	80	17	8200	4500	1,8
1:5:12	86	8	3700	2400	1,5
продукты совместной АГПК ТЭСФ-4 с А-174					
1:1:4	67	18	4500	3500	1,3
1:3:8	91	20	10600	4200	2,5
1:5:12	96	23	7400	3800	1,9

В ^1H ЯМР спектрах полученных продуктов (Рисунки 32, 33) ожидаемо присутствуют сигналы протонов, относящиеся к метакрилоксипропильным группам, а также к органическим фрагментам ТЭСФ. Однако, наряду с этим в указанных спектрах присутствуют остаточные сигналы протонов этокси групп с $\delta_{\text{H}} = 1,17$ и $3,8$ м.д.

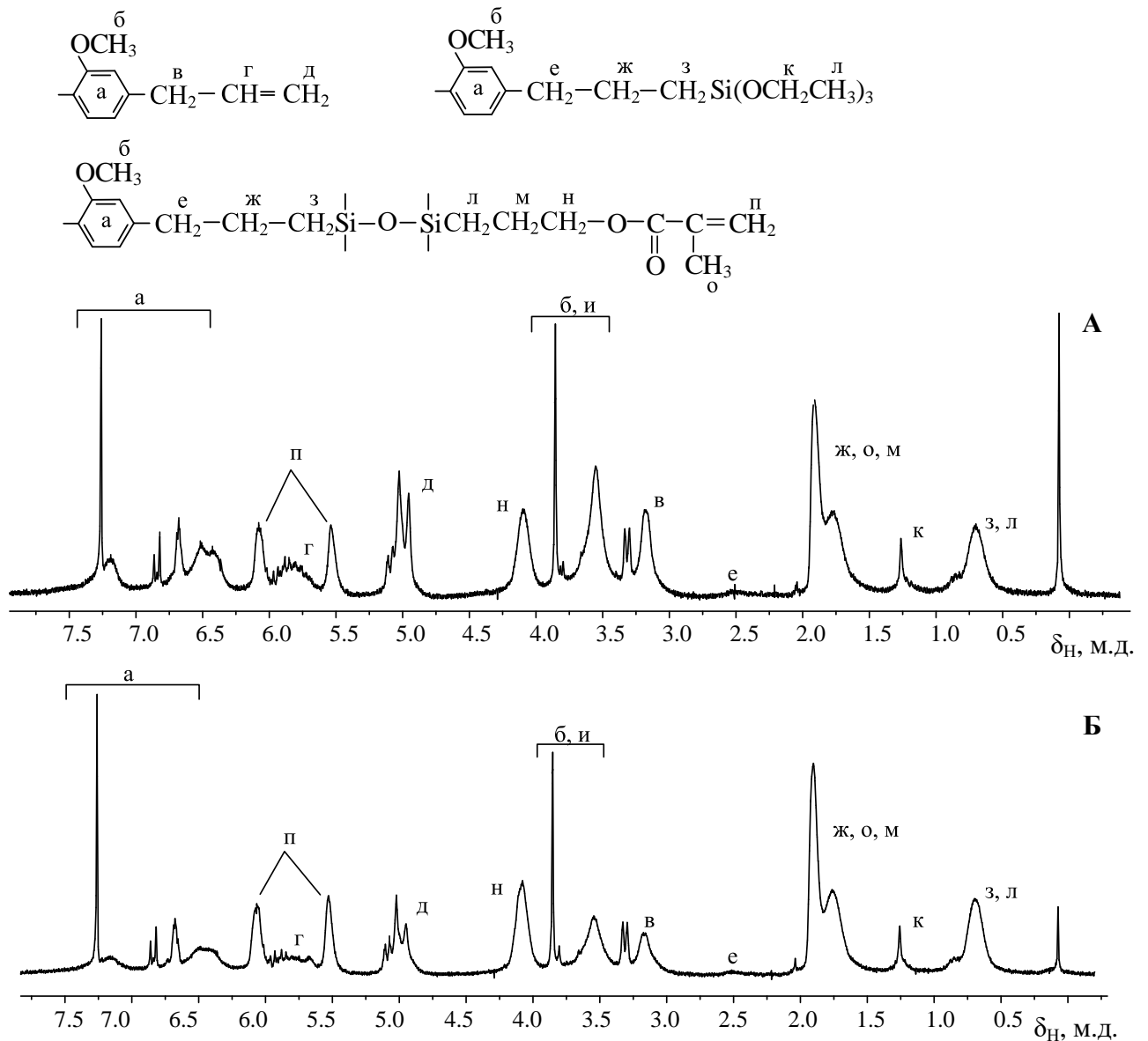


Рисунок 32 – ^1H ЯМР спектры олигомеров, полученных совместной ацидогидролитической сополиконденсацией ТЭСФ-4 с А-174 при их мольных соотношениях 1:3 (А) и 1:5 (Б)

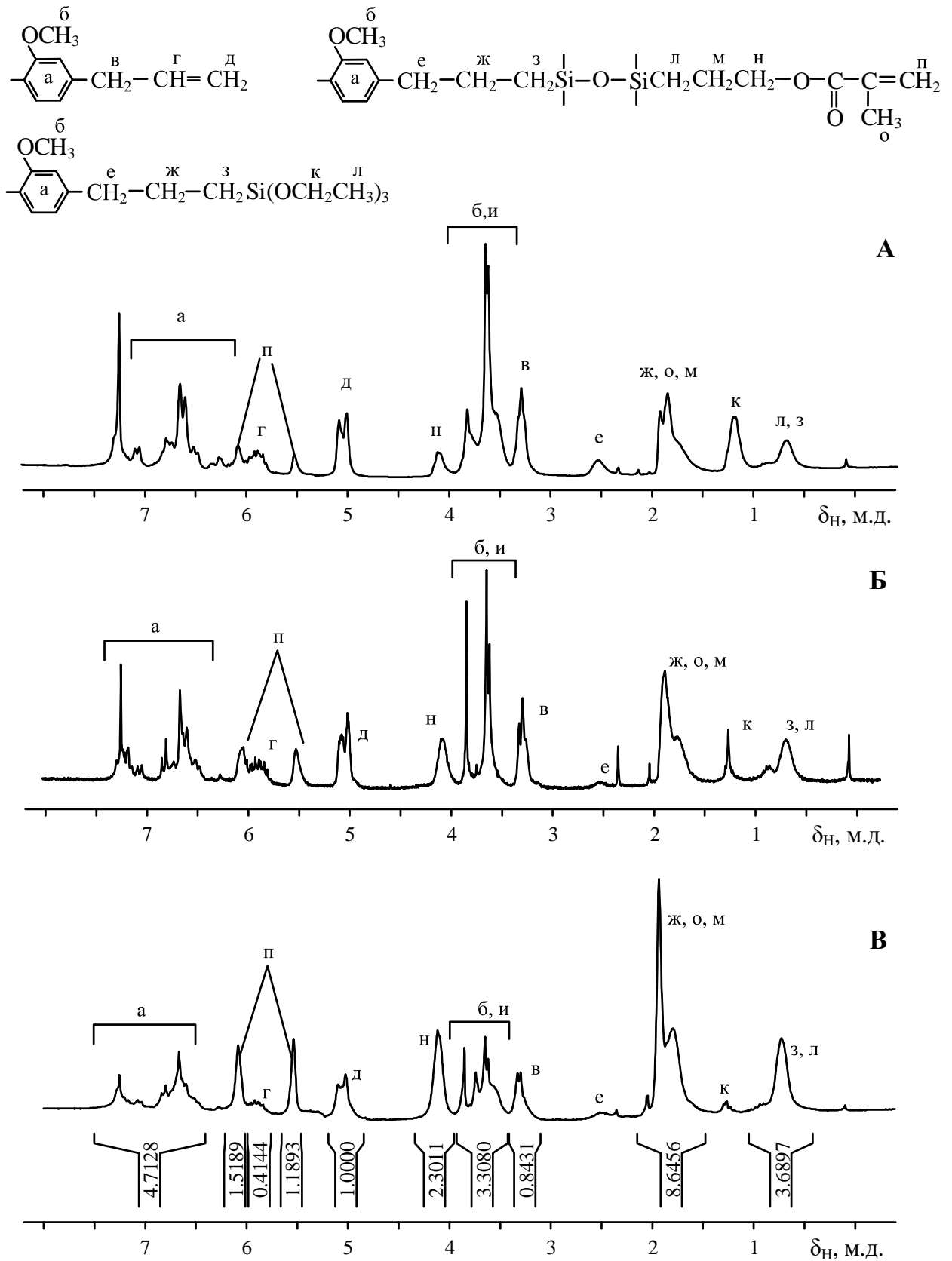


Рисунок 33 – ^1H ЯМР спектры олигомеров, полученных совместной АГПК А-174 со смесью фосфонилсодержащих триэтоксисиланов ТЭСФ-л при мольных соотношениях 1:1 (А); 3:1 (Б) и 5:1 (В)

В ^{31}P ЯМР спектре продукта совместной АГПК ТЭСФ-4 с А-174 происходит смещение сигнала атомов фосфора в фосфонильных группах из области $-7,8$ м.д. для исходного ТЭСФ-4 в область $\delta_{\text{P}} = -5,4$ м.д., вызванное гидролизом Si–N связи в процессе АГПК и образованием хелатных натриевых форм с участием дифосфониламинных лигандов (Рисунок 34). Образование хелатных натриевых форм происходит на стадии очистки по стандартной для олигомерных олигосилсесквиоксанов методике промывкой их раствора в органических растворителях водным раствором Na_2CO_3 и водой.

Химические сдвиги в ^{31}P ЯМР спектрах полученных продуктов совместной АГПК ТЭСФ-л идентичны представленным на рисунке 34Б.

Отнесения сигналов в ^{29}Si ЯМР спектрах (Рисунок 35) выполнены с учетом известных из литературы данных для индивидуальных соединений, содержащих различные звенья (M, D, T или их сочетания):

$\delta_{\text{Si}} = -48 \div -51$ м.д. – атомы кремния в M- и M^{метокси}-звеньях (M^{метокси} = $\text{RSi}(\text{OH})(\text{OCH}_3)\text{O}_{0,5}$);

$\delta_{\text{Si}} = -54 \div -58$ м.д. – атомы кремния в напряженных звеньях T₃;

$\delta_{\text{Si}} = -59 \div -61$ м.д. – атомы кремния в D-звеньях;

$\delta_{\text{Si}} = -64 \div -70$ м.д. – атомы кремния в ненапряженных звеньях T_n, в том числе в олигосилсесквиоксанах с полностью конденсированной клеткоподобной структурой T₈, T₁₀, T₁₂ и др.

Присутствие фракций соединений в олигомере с M и D-звеньями по данным ^{29}Si ЯМР отражает влияние стерического фактора, связанного с разветвленностью фосфоразотистых боковых заместителей у атомов кремния как на этап гидролиза алкоксигрупп, так и на дальнейший процесс конденсации.

MALDI-TOF масс-спектры олигомеров, полученных в таблице 21 не являются достаточно информативными. Так для олигомера, полученного при совместной АГПК А-174 с фосфазенсодержащим триэтоксисиланом ТЭСФ-л при их мольном соотношении 5:1, детектируются катионы с m/z до 1800, содержащие лишь 5–6 атомов кремния с не полностью конденсированной клеткоподобной структурой, в том числе с остаточными метокси- и ацетоксигруппами (Рисунок 36).

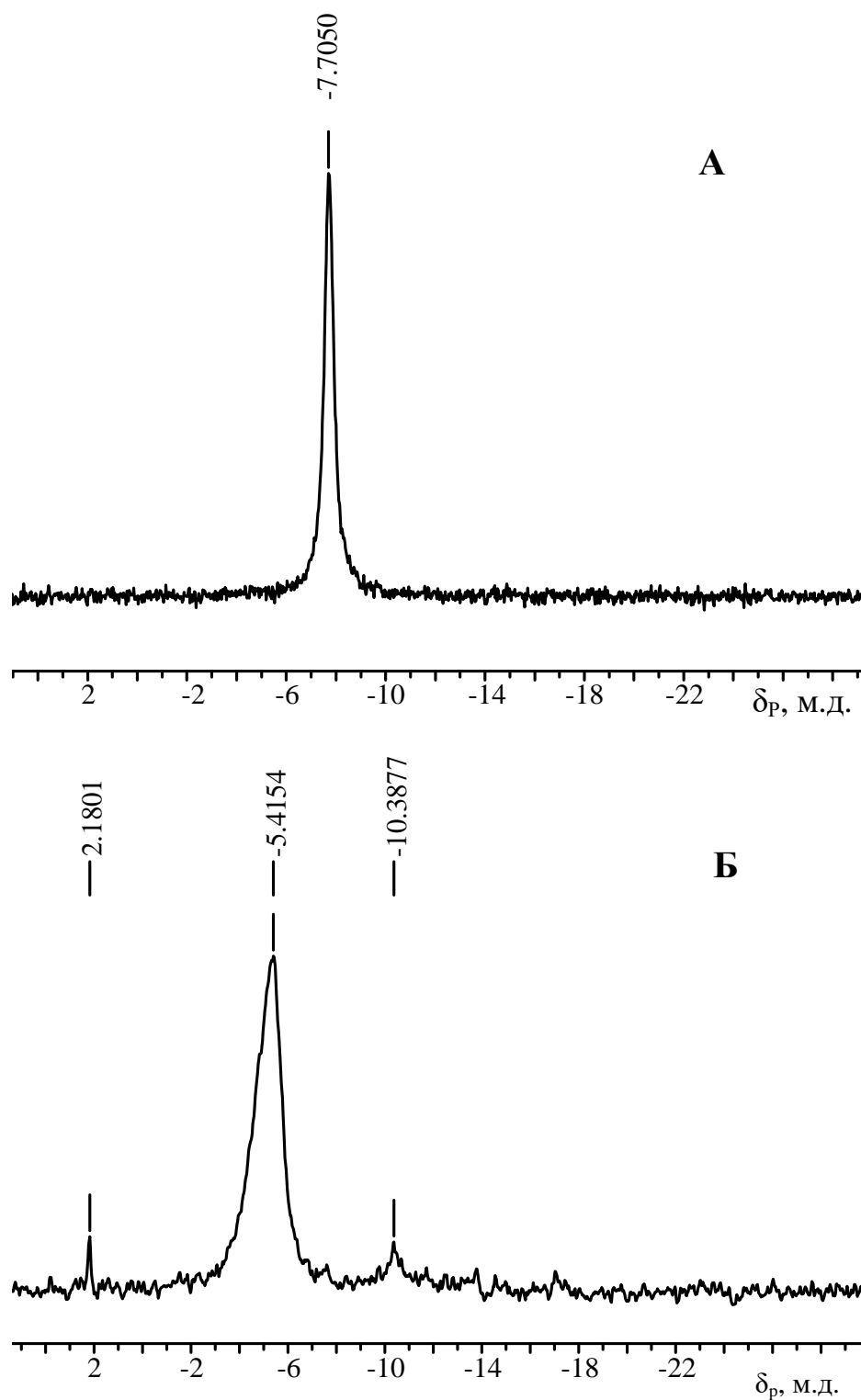


Рисунок 34 – ^{31}P ЯМР спектры триэтоксисилилфосфонил ТЭСФ-4 (А) и олигомера, полученного совместной АГПК А-174 и ТЭСФ-4 при мольном соотношении 3:1 (Б)

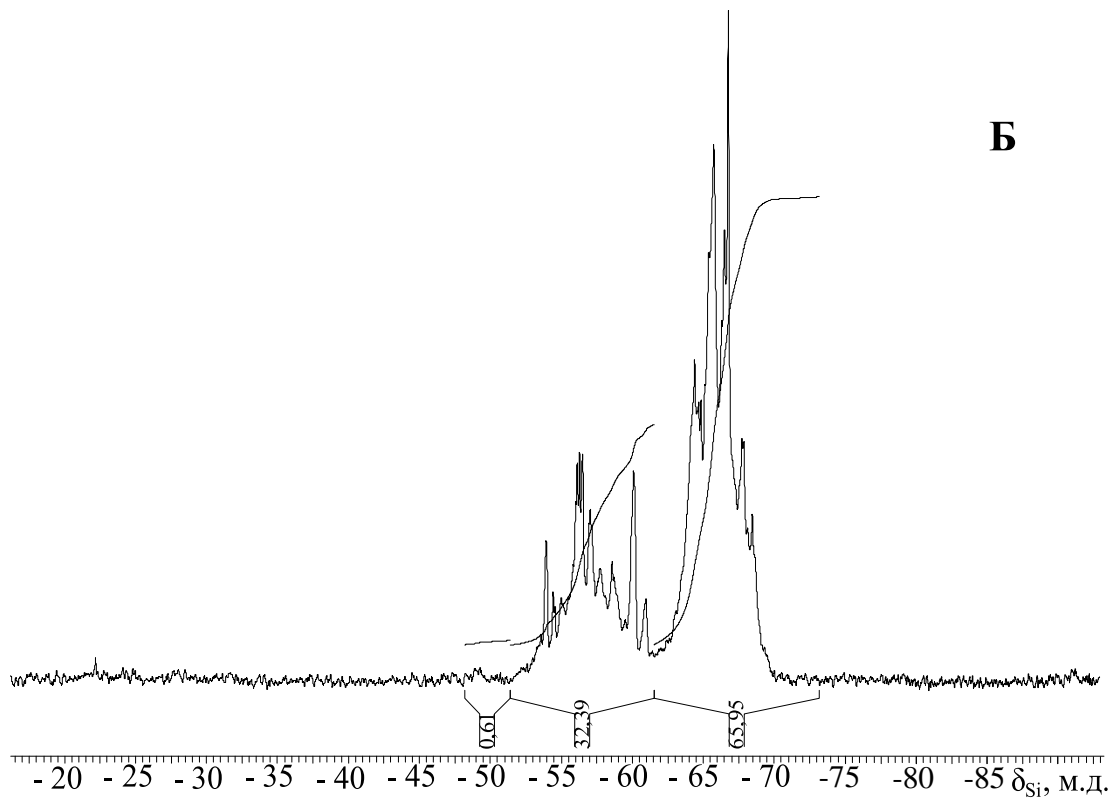
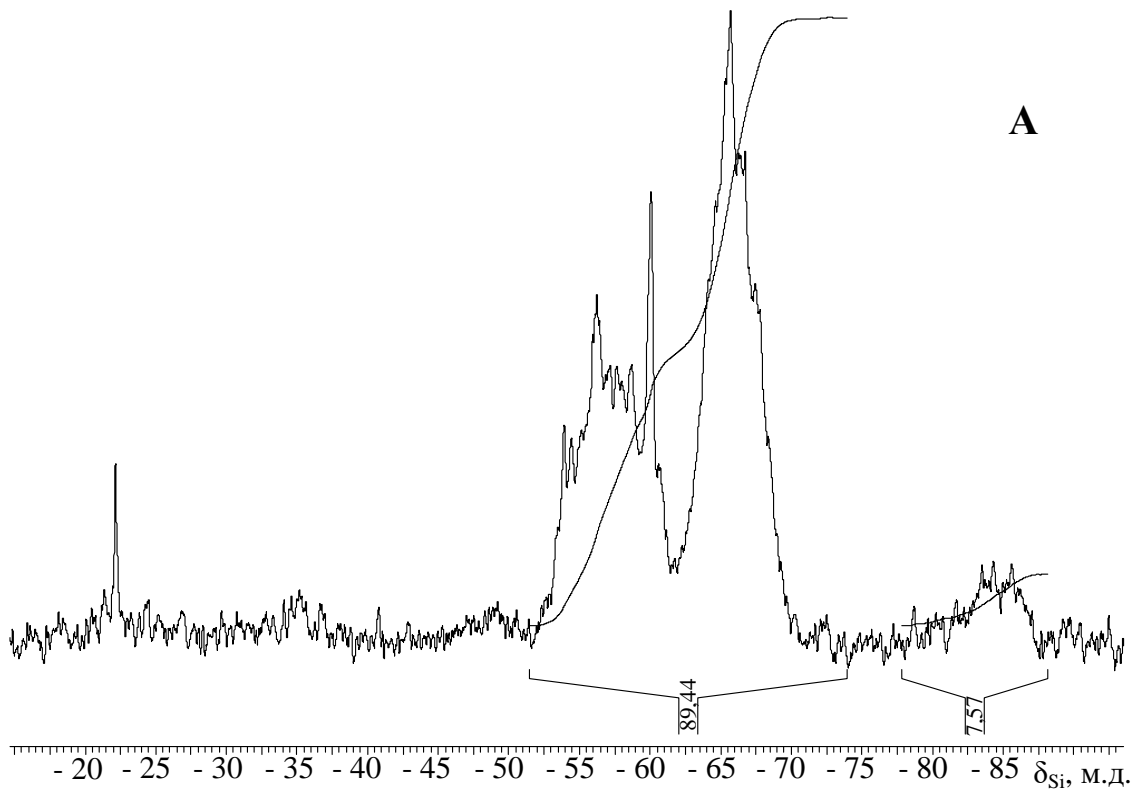


Рисунок 35 – ^{29}Si ЯМР спектры олигомеров, полученных совместной АГПК А-174 и фосфонилсодержащих триэтоксисиланов ТЭСФ-4 (А) и ТЭСФ-л (Б). Мольное соотношение А-174 : ТЭСФ = 5:1

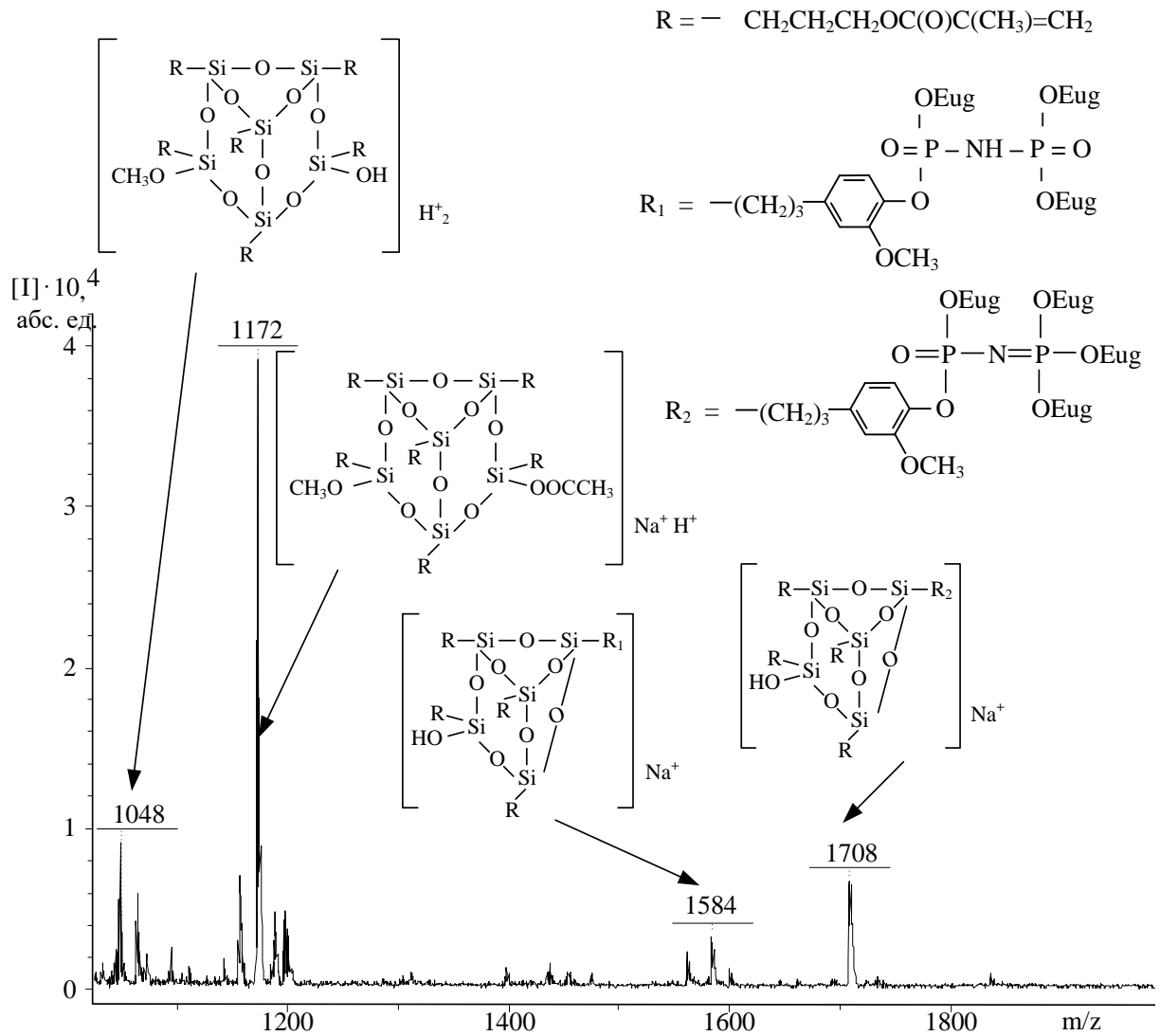


Рисунок 36 – MALDI-TOF масс-спектр олигомера, полученного совместной АГПК А-174 со смесью фосфонилсодержащих триэтоксисиланов ТЭСФ-л. Мольное соотношение 5:1

Отсутствие в MALDI-TOF масс-спектрах сигналов (фосфазо)фосфонилсодержащих олигосилсесквиоксанов с $m/z > 2000$ может свидетельствовать как об их низкой способности к ионизации, так и деструкции более высокомолекулярных олигомерных соединений в условиях съемки спектра.

2.4 Применение функциональных олигосилсесквиоксанов

2.4.1 Влияние добавок метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов на молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилатов

В связи с необходимостью получения суспензионным методом полиметилметакрилатов (ПММА) со средневязкостными молекулярными массами 600–1000 тыс., применяемых в стоматологической практике, в настоящей работе предложено использование добавок метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов, синтезированных методом ацидогидролитической поликонденсации (п. 2.3.1). В качестве образца сравнения использовали базовую стоматологическую смесь бисметакрилатов Бис-ГМА/ТГМ-3 (70:30 мас. %). Из метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов были взяты полученные методом АГПК олигометакрилоксипропилсилсесквиоксан (ОМССО) [224] и олиго(метакрилоксипропил)фенилсилсесквиоксан (мольное соотношение метакрилоксипропильных и фенильных звеньев 15:85) [229].

В присутствии 0,05 мас. % добавок ОМССО или смеси бисметакрилатов Бис-ГМА/ТГМ-3 от массы метилметакрилата наблюдается схожее увеличение средневязкостной молекулярной массы (M_n) ПММА, равной 550 и 500 тыс. соответственно (таблица 22). Учитывая расчетное процентное содержание метакриловых групп, которое для Бис-ГМА/ТГМ-3 составляет ~41%, а для ОМССО ~46%, более низкие значения M_n в случае ОМССО указывают на неполное участие всех метакриловых групп в реакции полимеризации, вероятно являющееся следствием стерических затруднений. При введении указанных добавок в количестве 0,06 мас. % и выше модифицированные полиметилметакрилаты теряют растворимость. В случае добавки ОМССО-Ф с процентным содержанием метакриловых групп 10–15 мас. % растворимость сохраняется при ее введении до 0,13%. Однако существенно повысить M_n при этом не удастся, хотя содержание гель-фракции при введении до 1% ОМССО-Ф остается близким к 80%.

Таблица 22 – Суспензионная полимеризация метилметакрилата в присутствии добавок олигомерных метакрилатсодержащих силсесквиоксанов

Опыт №	Добавка, мас. %	Растворимость в CHCl_3	Гель-фракция, мас. %	Молекулярная масса, $M_n \times 10^{-3}$	Выход, %
Добавка – смесь Бис-ГМА + ТГМ-3					
1	0	да	нет	300	85
2	0,01	да	нет	469	90
3	0,03	да	нет	515	87
4	0,05	да	нет	549	90
5	0,06	частично	75	–	89
6	0,10	нет	96	–	86
Добавка – ОМССО					
7	0,01	да	нет	376	88
8	0,03	да	нет	488	88
9	0,05	да	нет	502	86
10	0,06	частично	70	–	90
11	0,10	нет	94	–	90
Добавка – ОМССО-Ф*					
12	0,10	да	нет	397	88
13	0,13	да	нет	511	88
14	0,15	частично	80	693*	82
15	0,20	нет	75	–	75
16	0,30	нет	77	–	77
17	1,00	нет	82	–	82

* – Молекулярная масса золь-фракции

Представленные молекулярно-массовые характеристики модифицированных ПММА хорошо согласуются с данными ГПХ (таблица 23, рисунок 37): $M_n < M_w$. ГПХ кривые являются полимодальными, а коэффициенты полидисперсности ПММА как с добавками, так и без таковых близки и находятся в диапазоне M_w/M_n от 4 до 6.

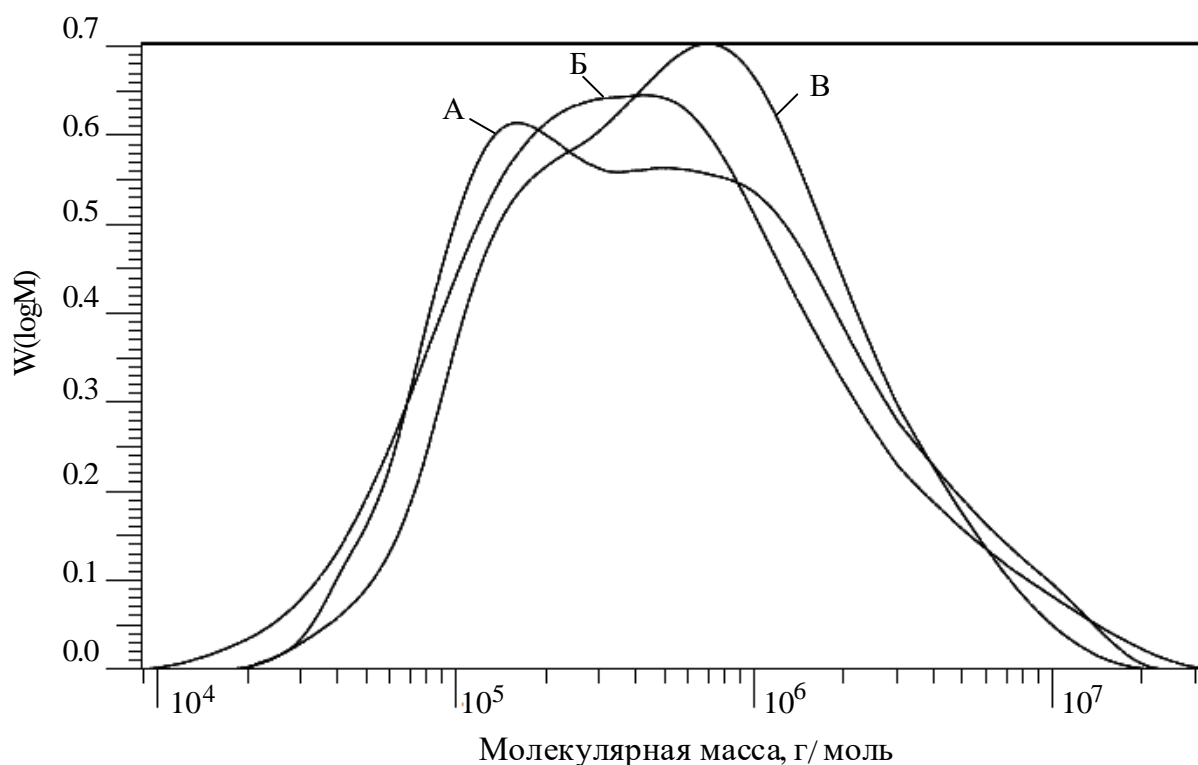


Рисунок 37 – Кривые ГПХ ПММА, полученных суспензионным методом без добавок ОМССО (А) и в их присутствии в количестве 0,01 (Б) и 0,03 мас. % (В)

Таблица 23 – Молекулярно-массовые характеристики суспензионного ПММА, полученного без добавки ОМССО и при его введении

Добавка ОМССО, мас. %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
0	232	1260	5,4
0,01	285	1140	4,0
0,03	198	1200	6,0

ПММА с добавками 0,01÷0,05 мас. % ОМССО были подвергнуты термомеханическому анализу (ТМА) (Рисунок 38). Полученные кривые ТМА характерны для полимеров с высокой полидисперсностью с невыраженным диапазоном температур стеклования 110÷120 °С и плато высокоэластичности. ПММА, полученный в присутствии 0,05 мас. % ОМССО имеет наиболее

приближенную к классической форму кривой ТМА с областью высокоэластичности от 140 до 180°C.

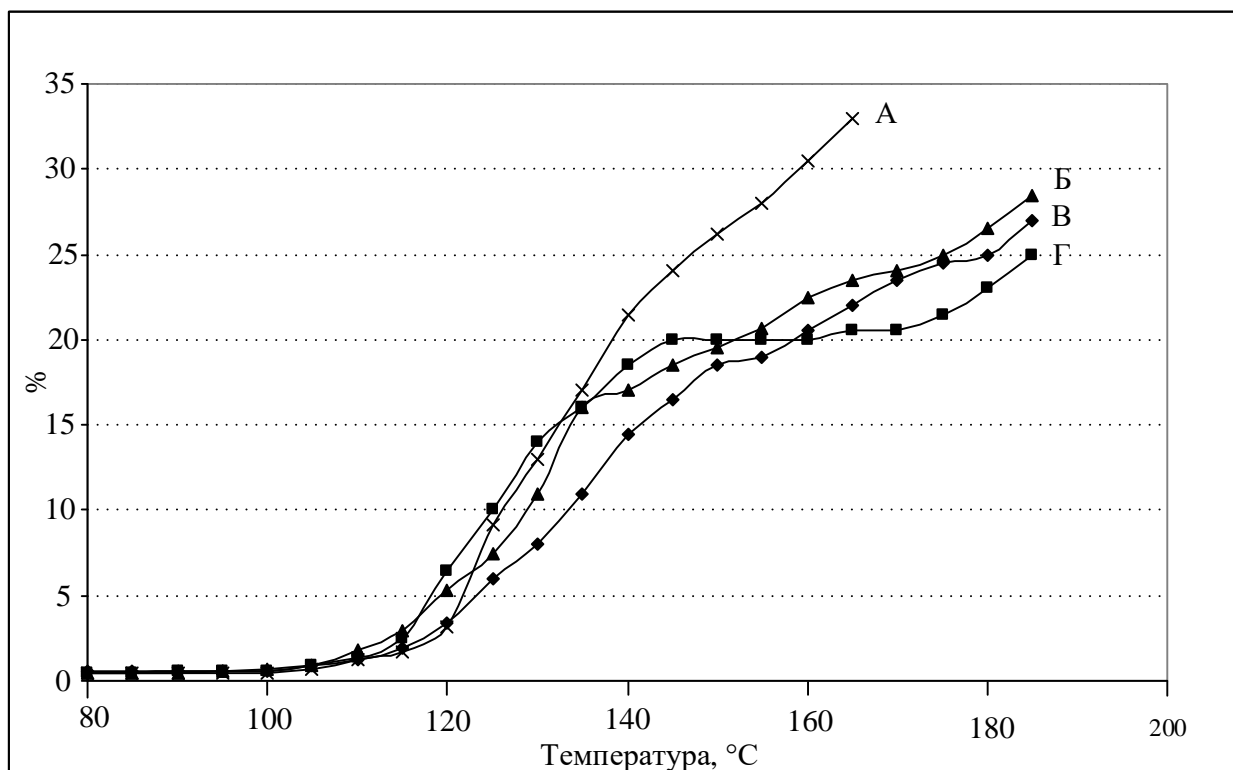


Рисунок 38 – Термомеханические кривые: А – ПММА, Б-Г – ПММА, полученные при введении добавок ОМССО в количестве 0,01 (Б), 0,03 (В) и 0,05 мас. % (Г)

Представленные выше данные показывают ограниченные возможности использования добавок метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксана для регулирования молекулярно-массовых характеристик ПММА. Тем не менее указанные олигомеры могут применяться в качестве добавок при блочной полимеризации (мет)акрилатов, в частности при получении триплексных стекол с промежуточным полимерным слоем, способствуя его адгезии к силикатной поверхности с сохранением показателей светопропускания. Кроме того, введение олигоорганосилсесквиоксана оказывает положительный эффект на термостойкость полимерных материалов [230].

2.4.2 Аминосодержащие отвердители эпоксидных смол

В качестве отвердителей эпоксидных смол использовали полученные в п. 2.2.2 (стр. 91) методом совместной гидролитической поликонденсации аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9) и фенилтриметоксисилана ФТМС в среде этанола олиго(3-аминопропил)фенилсилескквиоксаны (АССО-Ф). В качестве эпоксидной смолы использовали промышленную эпоксидную смолу ЭД-20 (ГОСТ 10587-87). Гомогенности модифицированной АССО-Ф эпоксидной композиции достигали предварительным растворением компонентов в хлороформе, смешением полученных растворов, за которым следовала вакуумная отгонка хлороформа при комнатной температуре. Полученные таким образом образцы отправляли на экстракцию хлороформом в аппарате Сокслета. Эффективность отвеждения изучали по зависимостям содержания гель-фракций в полученных композициях в зависимости от различных параметров.

Увеличение содержания аминопропильных групп в составе отвердителей АССО-Ф (вводили 30 мас. % от ЭД-20) ожидаемо благоприятно сказывается на значениях гель-фракции отвержденных эпоксидных смол (Рисунок 39А). При смешении АССО-Ф, синтезированного ГПК смеси АГМ-9 и ФТМС при их мольном соотношении 1:3, с эпоксидной смолой ЭД-20, в полученных при комнатной температуре смесях содержание гель-фракции достигает 100% только при 50 мас. % указанного отвердителя (Рисунок 39Б).

Хранение полученных эпоксидных композиций с отвердителями АССО-Ф при комнатной температуре не приводит к существенному росту гель-фракции. Так содержание гель-фракции после 20 суток при комнатной температуре для образца с 30 мас. %-ным содержанием АССО-Ф в составе эпоксидной смолы ЭД-20 возрастало с 58 лишь до 73 мас. % (Рисунок 39В).

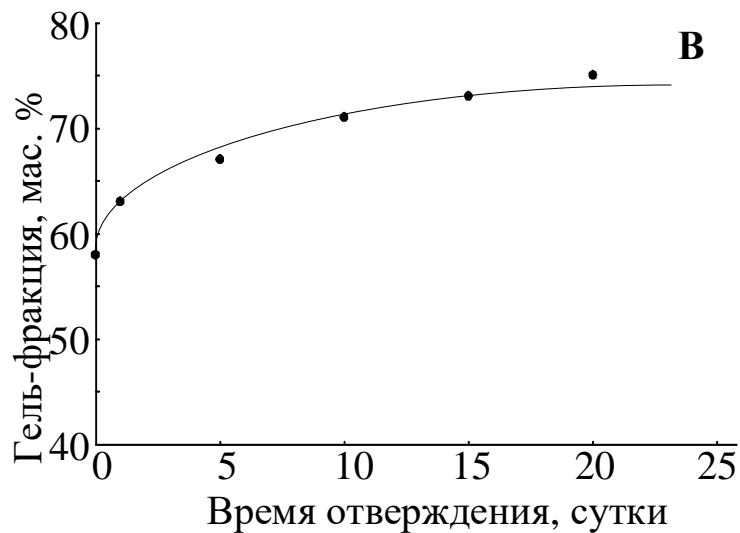
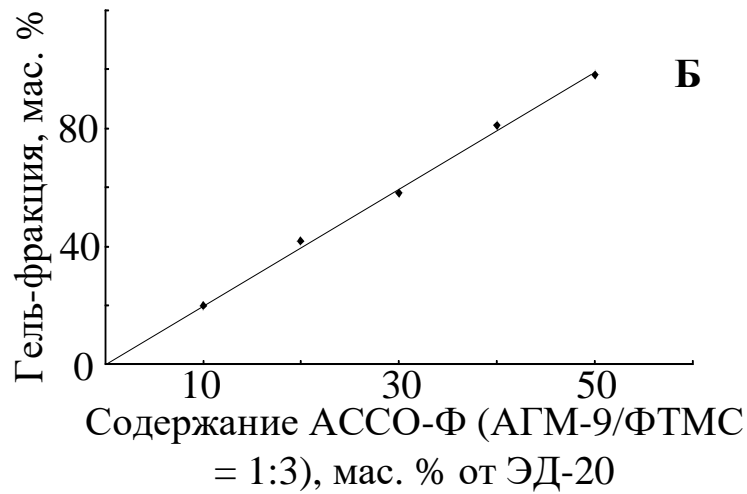
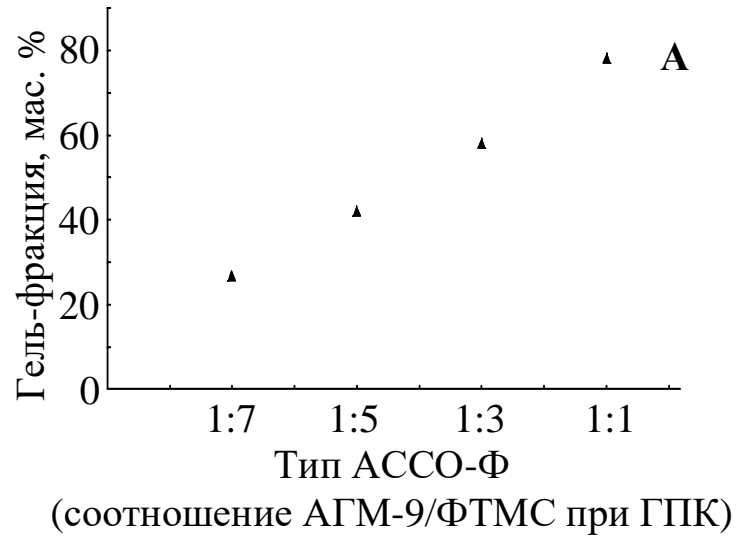
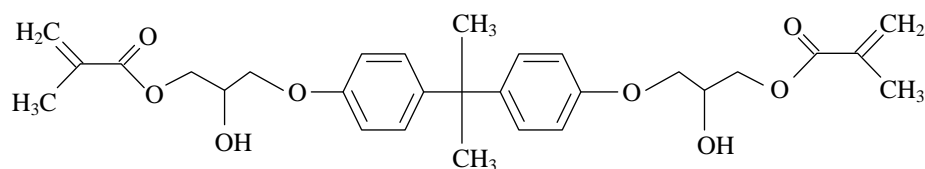


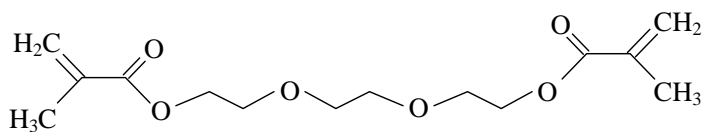
Рисунок 39 – Зависимость гель-фракции отвержденной при комнатной температуре эпоксидной композиции в зависимости от типа АССО-Ф (А), его содержания (Б) и времени отверждения (В).

2.4.3 Стоматологические композиции, модифицированные функциональными олигосилсесквиоксанами

Для оценки эффективности влияния добавок функциональных олигосилсесквиоксанов к связующим стоматологических пломбировочных составов была использована неоднократно упомянутая выше базовая композиция, представляющая собой смесь 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоксипропокси)-фенил]пропана (Бис-ГМА) и триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3), взятая в соотношении 70:30 (мас. %).



Бис-ГМА



ТГМ-3

Синтезированными в п. 2.3 метакрилатсодержащими олигосилсесквиоксанами и силсесквиоксан-силоксанами были модифицированы стоматологические пломбировочные наполненные смеси на базе Бис-ГМА и ТГМ-3, характеристики которых после отверждения, оцененные по методикам ГОСТ 31574-2012 «Материалы стоматологические полимерные восстановительные. Технические требования. Методы испытаний», приведены ниже. Исследование проведено в АО «ОЭЗ «ВладМиВа» В.Ф. Посоховой.

Для испытаний олигомеров, полученных ацидогидролитической поликонденсацией А-174 (олигомер I) и его совместной поликонденсацией с ФТМС (мольное соотношение А-174 : ФТМС = 1:1, олигомер II) готовили стоматологическую композицию, содержащую 10,8 мас. % указанных олигомеров I или II, 8,5 мас. % Бис-ГМА, 3,7 мас. % ТГМ-3 и 77 мас. % тонкодисперсного силикатного наполнителя (таблица 24).

Таблица 24 – Физико-механические свойства разработанных и коммерческих композитов стоматологического назначения

Композит, модифицированный олигомером №	Разрушающее напряжение, МПа		Модуль упругости, ГПа	Микро- твердость, кгс/мм ²	Водо- поглощение, мкг/мм ³	Водораство- римость, мкг/мм ³	Объемная усадка, %	КЛТР***, ×10 ⁻⁶ К ⁻¹
	сжатие	изгиб						
I	413,7±21	150,6±10,2	14,9±0,6	118,4±1,4	10,0±0,6	0,52±0,04	1,8±0,1	21,0±0,2
II	420,5±23	156,4±7,1	14,1±0,7	120,6±1,5	9,6±0,9	0,41±0,06	–	–
на основе А-174*	405±20,0	149±9,8	13,7±0,8	110,5±1,1	10,0±0,6	0,42±0,02	–	–
III	439,3±24,1	154,7±10,3	14,9±0,6	127,2±1,1	7,5±0,7	0,30±0,02	1,5±0,1	11,9±0,1
IV	441,0±21,7	157,4±10,1	15,5±0,6	125,2±1,2	4,3±0,7	0,12±0,03	1,6±0,21	15,0±0,1
V	410,5±21,7	142,4±10,1	14,2±0,7	114,8±1,1	9,4±0,7	0,37±0,03	1,8±0,1	19,4±0,1
Filtek Supreme XT, 3M ESPE (США)**	380±20,5	145±9,8	10,8±0,7	95±1,1	15,3±0,7	1,1±0,03	–	–
DEFINITE, фирма “Degussa” (Германия)**	415±25,0	158±12,0	14,8±0,6	116,7±1,2	10,4±0,5	0,24±0,02	–	–

* Метакрилатсодержащий олигосилсесквиоксан сравнения, синтезированный гидролитической поликонденсацией А-174 [231]

** Характеристики из рекламных буклетов компаний

*** Коэффициент линейного термического расширения

Композиция, модифицированная олигомером II отличается повышенными значениями разрушающего напряжения при сжатии и изгибе, а также более низкими значениями водопоглощения и водорастворимости.

Аналогично проводили испытания олигомеров, синтезированных в среде бис-ГМА/ТГМ-3 ацидогидролитической поликонденсацией А-174 и ФТМС (пп. 2.3.2 и 2.3.3) при их мольных соотношениях 1:1 (олигомер III) и 1:5 (олигомер IV) и 1:0 (олигомер сравнения V). Некоторые характеристики олигомеров III–V и механических свойств модифицированных ими ненаполненных композитов представлены в таблице 25 и Рисунок 40. Наиболее высокие механические показатели (разрушающее напряжение при сжатии и изгибе, модуль упругости) для отвержденной наполненной модифицированной композиции достигаются при введении олигомера с высоким содержанием феноксигрупп (олигомер IV, таблица 24). Показатели водопоглощения и водорастворимости снижаются в 2–3 раза в случае добавок всех олигомеров III–V. Для ненаполненных отвержденных композиций оптимальное количество добавок варьируется в диапазоне 3–6 мас. % (Рисунок 40А), хотя микротвердость в случае олигомера IV возрастает до максимального значения ~82 кгс/мм² при введении 1 мас. %

Таблица 25 – Некоторые характеристики ОМССО, полученных АГПК алкоксисиланов в смеси бисметакрилатов Бис-ГМА/ТГМ-3

Олигомер-модификатор	III	IV	V
Содержание ОМССО в смеси бисметакрилатов, мас. %	72	70	71
Бромное число смеси ОМССО и бисметакрилатов, г Br/100 г	74,5	56,3	96,0

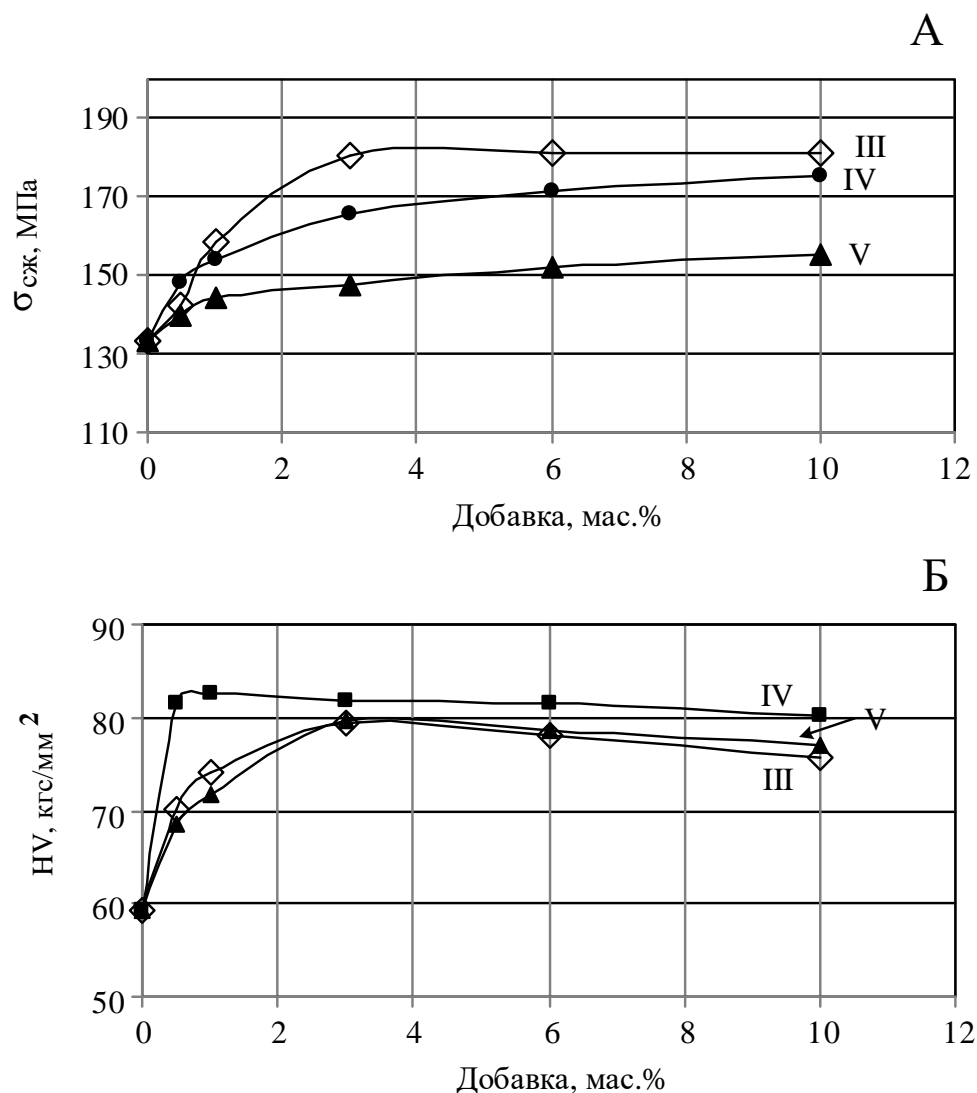


Рисунок 40 – Влияние добавок олигомеров III–V на разрушающее напряжение при сжатии (А) и на микротвердость (Б) ненаполненных отвержденных композитов

При исследовании физико-механических характеристик отвержденных пломбировочных композитов (таблица 26), модифицированных силсесквиоксан-силоксановыми олигомерами, полученными в п. 2.3.4 (таблица 20), готовили композиции, содержащие 6% указанных олигомеров от массы базовой композиции Бис-ГМА и ТГМ-3 (70 : 30 мас. %) и 70 мас. % мелкодисперсного порошка кремний-бариевого стекла. Исследование проведено в АО «ОЭЗ «ВладМиВа» В.Ф. Посоховой и Б.В. Клюкиным.

Несмотря на то, что физико-механические характеристики силсесквиоксан-

силоксановыми олигомерами схожи, наилучшие параметры разрушающих напряжений при сжатии, при изгибе и микротвердости наблюдаются для олигомера № 5, полученного ацидогидролитической поликонденсацией эквимольных количеств А-174 и метилфенилдиметоксисилана (МФДМС).

Таблица 26 – Физико-механические характеристики отвержденных наполненных композиций, содержащих 6% метакрилатсодержащих силсесквиоксан-силоксанов от массы смеси Бис-ГМА и ТГМ-3 (70 : 30 мас. %) [227]

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

* Номера олигомеров соответствуют номерам в таблице 20 (стр. 142)

** КЛТР – коэффициент линейного термического расширения

На основе данных испытаний ненаполненных отвержденных композитов было определено оптимальное количество добавок, которое составило 6 мас. % от массы базовой композиции Бис-ГМА и ТГМ-3 и соответствовало 50%-ному росту механических характеристик (Рисунок 41). Параметры водопоглощения и водорастворимости для модифицированных наполненных отвержденных композитов снижались более чем в 10 раз, наряду с уменьшением линейной усадки в 2–3 раза.

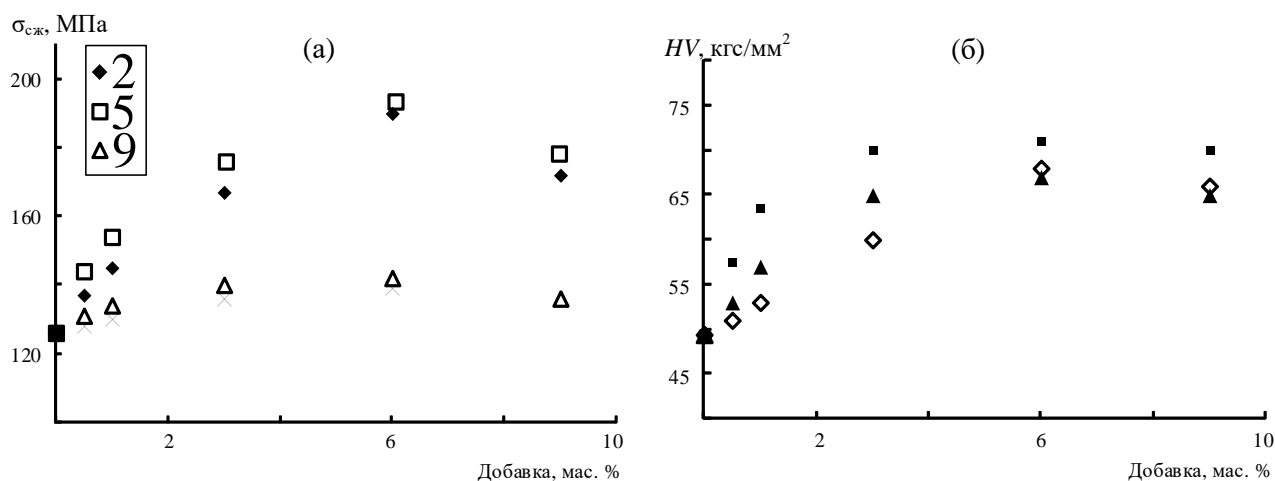


Рисунок 41 – Влияние добавок силсеквиоксан-силоксановых олигомеров, полученных АГПК смесей А-174:ДМДЭС = 1:1 (2), А-174:МФДМС = 1:1 (5) и А-174:ДМДМС = 3:1 (9), на разрушающее напряжение при сжатии $\sigma_{сж}$ (а) и микротвердость HV (б) отвержденных ненаполненных композитов. Номера точек соответствуют номерам образцов в таблице 20 (стр. 142) [227]

В качестве модификаторов стоматологических пломбирочных композиций на основе наполненной смеси Бис-ГМА и ТГМ-3 были также испытаны синтезированные в п. 2.2.4 (стр. 106) гибридные силсеквиоксанфосфазены (ГСФ), содержащие в боковых заместителях у атомов кремния циклотрифосфазеновые фрагменты (таблица 27). Испытания выполнены в АО «ВладМиВа» В.Ф. Посоховой в соответствии с ГОСТ 31574-2012. Наполненная базовая композиция для модификации олигомерами ГСФ содержала 23 мас. % смеси Бис-ГМА/ТГМ-3 (7:3 по массе) и 77 мас. % мелкодисперсного порошка кремний-бариевого стекла. Олигомеры ГСФ вводили в количестве до 20 % от массы смеси Бис-ГМА/ТГМ-3.

Несмотря на то, что механические характеристики модифицированных ГСФ отвержденных наполненных композитов возрастают незначительно, зафиксирован положительный эффект при введении 10–15 мас. % модификаторов, заключающийся в снижении чувствительности к внешнему освещению (изменение в 4 раза) и отсутствию необходимости дополнительного введения светостабилизатора в неотвержденную полимеризационную смесь. Наилучшие

показатели по снижению чувствительности к внешнему освещению наблюдаются при введении гибридного силсесквиоксан-фосфазенового олигомера ГСФ-1.

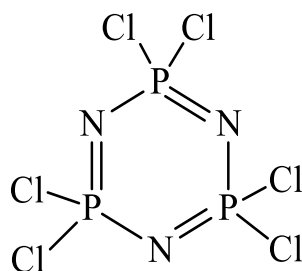
Таблица 27 – Физико-механические характеристики наполненных отвержденных композиций, модифицированных гибридными олигосилоксанфосфазенами (ГСФ) [221]

Содержание олигомеров ГСФ, мас. %	Разрушающее напряжение, МПа			Модуль упругости, ГПа	Микротвердость, кг/мм ²	Чувствительность к внешнему освещению, с
	при сжатии	при изгибе	при диаметральном сжатии			
Модификатор ГСФ-1						
0	278,0±6,1	120,5±2,8	38,4	9,8±0,9	92,3±1,2	35,0±1,0
5	282,0±5,6	121,6±2,6	43,2	9,9±0,7	96,5±1,2	150,0±1,0
10	288,6±4,8	128,4±2,4	45,3	10,1±0,6	103,2±1,4	160,0±1,0
15	290,3±3,8	129,7±3,4	46,0	10,0±0,4	104,6±1,6	149,0±1,0
20	275,6±4,9	123,9±2,3	45,4	9,8±0,3	102,3±1,1	137,0±1,0
Модификатор ГСФ-2						
5	298,2±5,3	122,5	49,9	10,1±0,6	97,3±1,3	120,0±1,0
10	303,3±4,9	129,7	44,2	10,6±0,6	104,9±1,5	135,0±1,0
15	304,2±2,8	130,0	45,9	10,4±0,5	105,8±1,3	138,0±1,0
20	286,3±4,7	126,3	43,8	10,0±0,4	103,8±1,4	125,8±1,0
Модификатор ГСФ-3						
5	310,0±5,2	123,4±2,7	44,9	10,4±0,8	98,4±1,2	85,2±1,0
10	335,0±4,9	130,6±2,5	46,2	10,5±0,7	105,4±1,3	90,0±1,0
15	337,0±5,0	131,8±3,0	47,5	10,2±0,3	106,3±1,5	92,3±1,0
20	320,0±4,8	125,6±2,6	46,3	10,6±0,4	104,6±1,2	91,9±1,0

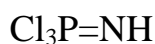
2.5 Синтез функционализированных олигофосфазенов

2.5.1 Мономеры для синтеза фосфазеновых олигомеров и полимеров

В качестве исходных мономерных соединений для синтеза линейных фосфазеновых олигомеров и полимеров были использованы следующие соединения:



гексахлорциклотрифосфазен
(ГХФ)



трихлорфосфоранимин



N-триметилсилил-
трихлорфосфоранимин



трихлорфосфазо-
дихлорфосфонил
(ТХДФ)

Полимеризация ГХФ достаточно хорошо изучена и успешно применяется в лабораторных масштабах, однако масштабирование процесса связано со значительными технологическими трудностями (контроль протекания процесса, сложность выбора оборудования вплоть до подбора специальных стекол для изготовления реакционных емкостей и т.д.).

Известно, что трихлорфосфоранимин и N-триметилсилил-трихлорфосфоранимин используют в процессах живой катионной полимеризации с образованием линейных хлорфосфазеновых олигомеров и полимеров, в то время как ТХДФ может участвовать в поликонденсационном процессе с образованием линейных олигомерных и полимерных хлорфосфазофосфонилов.

2.5.2 Живая катионная полимеризация N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина

Линейные катионизированные олигомеры и полимеры могут быть получены полимеризацией мономера N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина в присутствии пентагалогенидов фосфора, сурьмы и других соединений подобного типа [13].

Взаимодействие 1 моль N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина с m молями PCl_5 , который присутствует в реакционной системе в виде $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$, протекает в соответствии со схемой 90):



В [13] показано влияние температуры на возможность протекания процесса полимеризации и отмечено, что при температуре ниже -52°C полимеризации не происходит.

Так как инициирующий полимеризацию пентахлорид фосфора одновременно выступает в роли основного реагента при получении N-триметилсилилфосфоранимина, выделение которого, в свою очередь, в чистом виде является крайне трудоемким процессом, то представлялась перспективной разработка такого метода получения фосфазеновых олигомеров и полимеров, при котором они бы образовывались непосредственно из исходной реакционной смеси, содержащей PCl_5 (однореакторный метод). Наиболее удобным и доступным сореагентом для решения указанной задачи является гексаметилдисилазан (ГМДС). Ранее было показано, что N-триметилсилилтрихлорфосфоранимин может быть получен взаимодействием PCl_5 и ГМДС в среде дихлорметана с выходом 56% [232]. Таким образом, варьируя температурный режим выдержки реакционной смеси во времени может быть реализован процесс, на первом этапе которого происходит синтез мономера $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$, а на втором – его живая катионная полимеризация с образованием

олигомеров или полимеров в зависимости от количества остаточного после синтеза мономера пентахлорида фосфора.

Подход, в котором все манипуляции проводили также в одном реакторе, использовали в [233]. В качестве исходных реагентов для синтеза N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина выступали PCl_3 и $\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ [154], реакцию смесь которых после их взаимодействия обрабатывали SO_2Cl_2 , а на завершающем этапе вводили PCl_5 для инициирования полимеризации. Как видно, предложенная методика требует введения дополнительных реагентов в реакцию смесь после каждого этапа взаимодействия и является технологически сложной.

В разработанном одnoreакторном методе получения олигомеров или полимеров мольное соотношение PCl_5 и ГМДС можно варьировать в диапазоне от 9:4 до 3:4 (растворитель – дихлорметан). Температурно-временные параметры выдержки таких реакционных смесей следующие: -55°C (смешение реагентов – 15 мин), нагрев $-55^\circ\text{C} \rightarrow 0^\circ\text{C}$ (2 ч), выдержка 0°C (1 ч), нагрев $0^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$ (1 ч), выдержка при 20°C (2 ч). Стадия полимеризации протекает после нагрева реакционной смеси до 20°C .

Образование N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина и его дальнейшая полимеризация, подтверждаются данными ^{31}P ЯМР спектроскопии (Рисунок 42). Синглетный сигнал в ^{31}P ЯМР спектре с $\delta_{\text{P}} = -55,1$ м.д. отвечает мономеру $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ (Рисунок 42А), полученному взаимодействием PCl_5 и ГМДС при их мольном соотношении 1:1,3 в условиях представленных выше (температура $-55^\circ\text{C} \rightarrow 0^\circ\text{C}$, образец отобран при 0°C). Аналогичный синглет наблюдался в ^{31}P ЯМР спектрах при отборе образцов из реакционной смеси при -55 и при -25°C .

В ^{31}P ЯМР спектре продукта, полученного при дальнейшем нагреве $0^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$ (1 ч) и выдержке реакционной смеси при 20°C (2 ч), наблюдаются два синглетных сигнала, свидетельствующих об образовании полидихлорфосфазена ($\delta_{\text{P}} = -17,7$ м.д., выход – 97%) и гексахлорциклотрифосфазена ($\delta_{\text{P}} = 19,9$ м.д.), являющегося побочным продуктом.

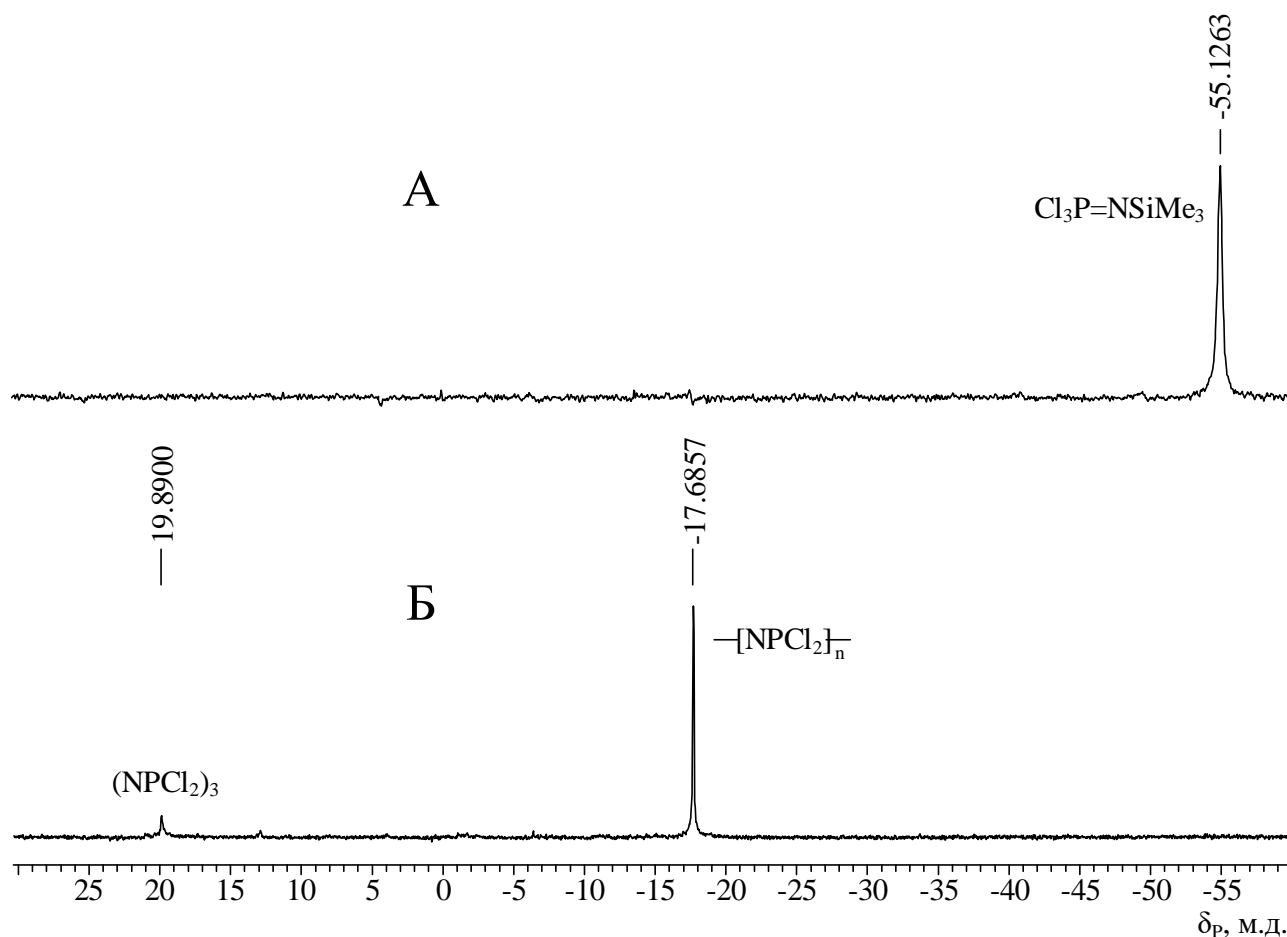
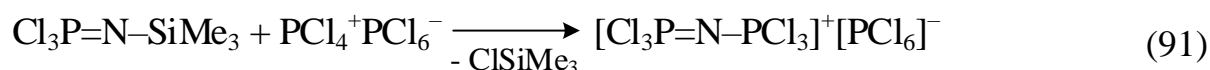


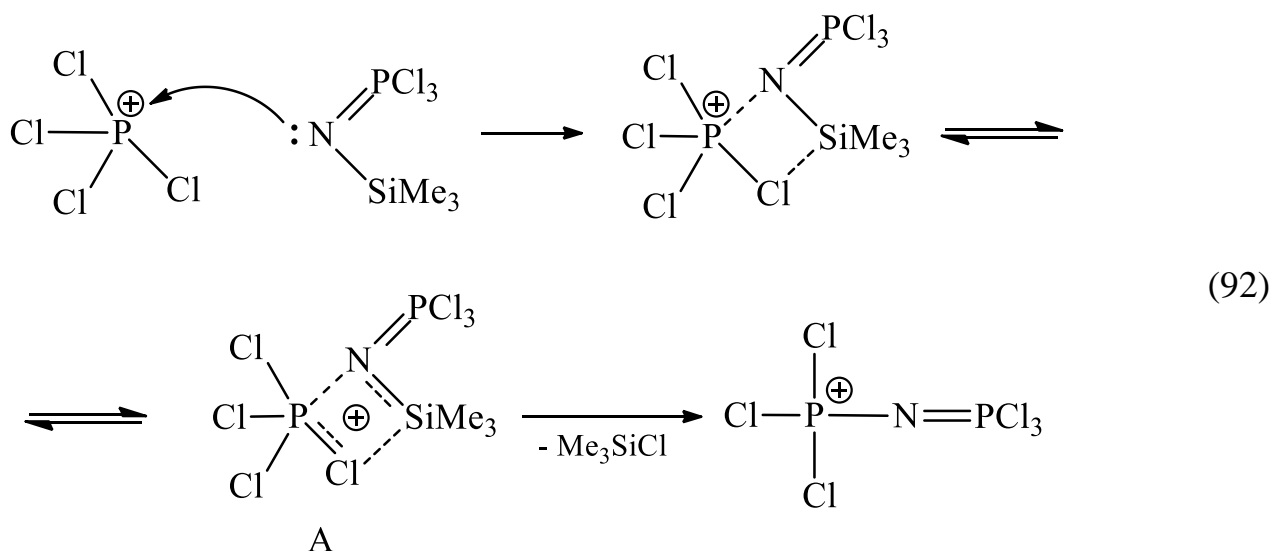
Рисунок 42 – ^{31}P ЯМР спектры N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина (А) и продукта его полимеризации (Б)

Селективное образование N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина при взаимодействии смесей PCl_5 и ГМДС при их мольных соотношениях от 9:4 до 3:4 в дихлорметане в диапазоне температур от -55 до 0°C объясняется гетерогенным характером процесса, при котором ГМДС, будучи растворенным в дихлорметане, присутствует в реакционной зоне в избытке по отношению к малорастворимому PCl_5 .

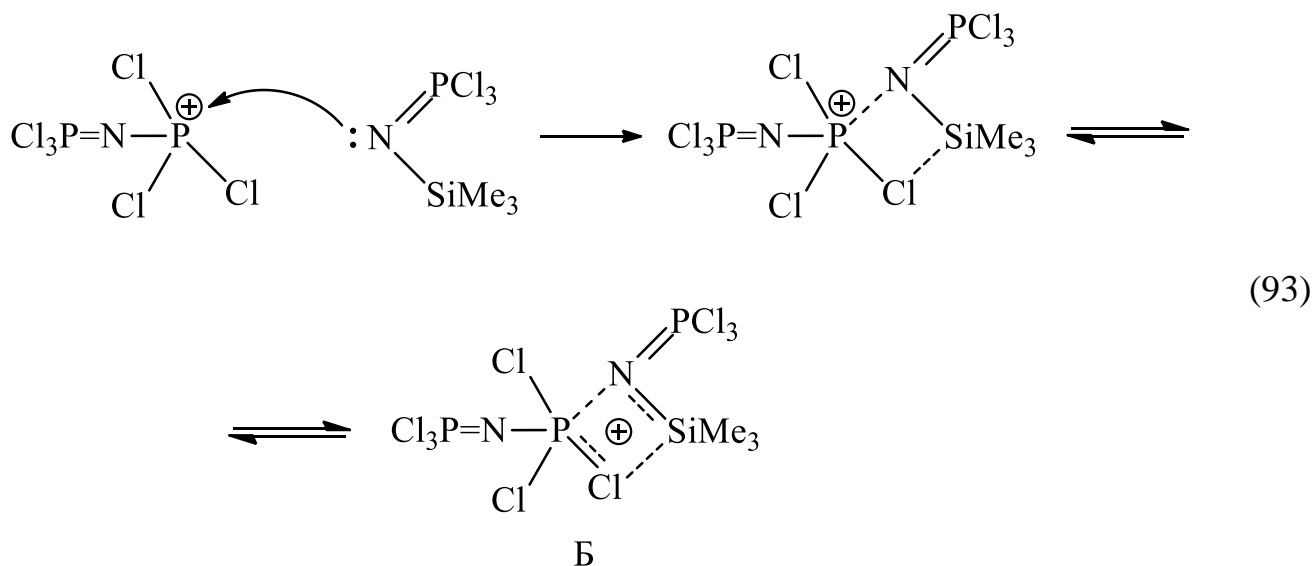
Рассмотрим процесс взаимодействия N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина с $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$, представленный на схеме 90, более подробно. Его первой стадией является иницирование по схеме 91:



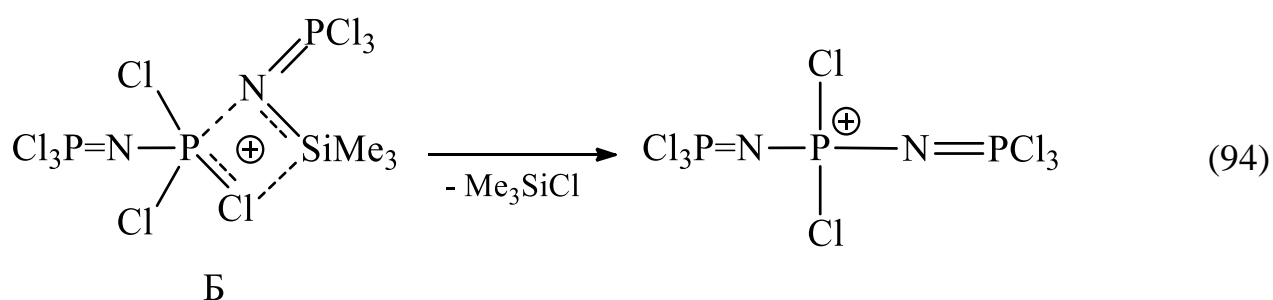
Вероятный механизм инициирования включает образование переходного состояния А с делокализованным по четырем атомам цикла положительным зарядом и его распад с выделением триметилхлорсилана в соответствии со схемой 92:



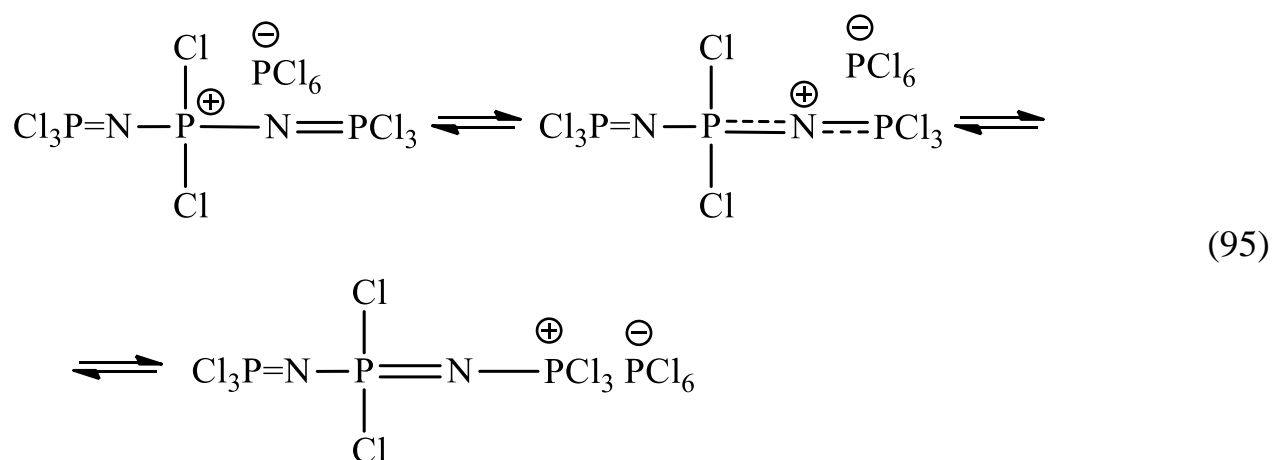
Дальнейший рост цепи взаимодействием $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ со следующей молекулой мономера $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ протекает аналогичным образом с образованием переходного состояния Б (схема 93):



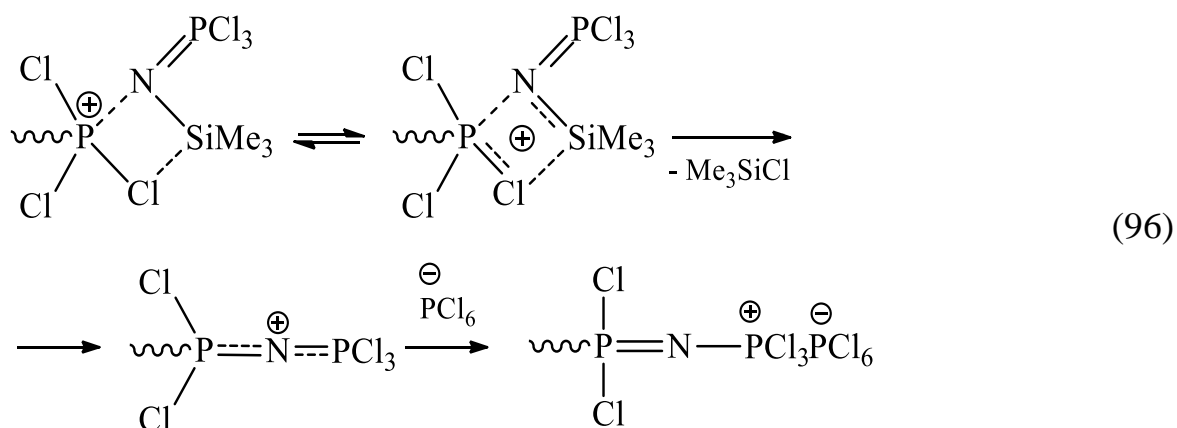
При распаде переходного состояния Б с выделением триметилхлорсилана положительный заряд формируется у предконцевого атома фосфора (схема 94) [234]:



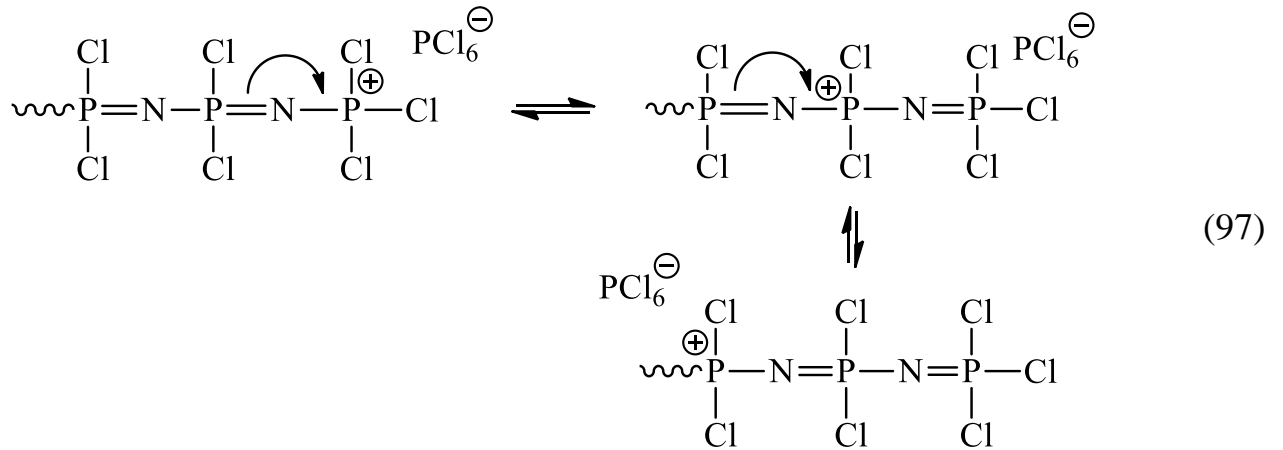
Затем происходит миграция положительного заряда с предконцевого на концевой атом фосфора (схема 95) [234]:



Дальнейший рост цепи включает аналогичные представленным на схемах 94 и 95 превращения (схема 96):



В работе [235] отмечают снижение скорости роста цепи из-за снижения электрофильности растущего макрофосфониевого катиона вследствие делокализации заряда на соседних атомах фосфора в соответствии со схемой 97:



Вывод общего уравнения, описывающего получение олиго- и полидихлорфосфазенов одnoreакторным методом взаимодействием PCl_5 и ГМДС представлен ниже.

Формально мономер $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ образуется при мольном соотношении PCl_5 и ГМДС, равным 3:4 по схеме 98:

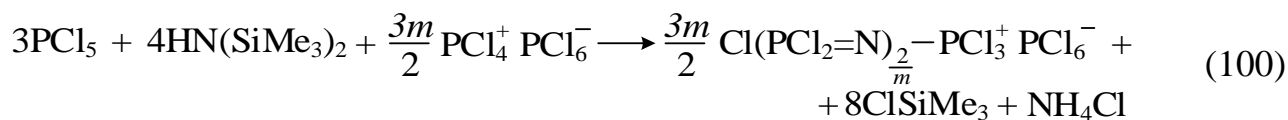


Отметим, что в случае избытка ГМДС в реакционной зоне в количестве более 4 молей на 3 моля PCl_5 , этот избыток не будет участвовать в реакции.

Для иницирования полимеризации 3 молей N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина, полученных взаимодействием 3 молей PCl_5 и 4 молей ГМДС по схеме 98 [234], возьмем $3m$ молей PCl_5 или $3m/2$ иницирующих ионных пар $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$ согласно вышепредставленной схеме 90:



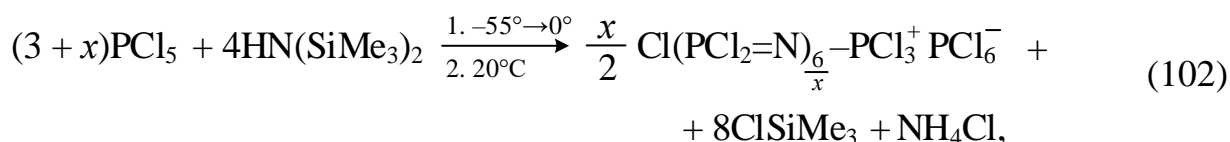
Для вывода общего уравнения из исходных реагентов PCl_5 и ГМДС с учетом расходования промежуточного N-триметилсилилтрихлор-фосфоранимина по схеме 99 перепишем уравнение 100:



Так как $3m/2$ молей $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$ – это $3m$ молей PCl_5 , получим (схема 101):



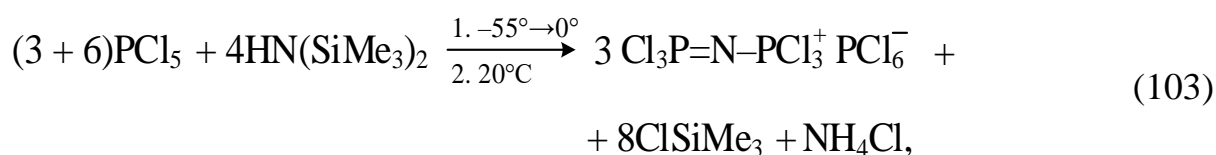
Производя замену $3m = x$, $3m/2 = x/2$, $2/m = 6/x$, получим общее уравнение 102 образования олиго- и полидихлорфосфазенов с концевыми $-\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ группами:



где x – число молей PCl_5 , инициирующего полимеризацию.

Интервал значений x , при которых уравнение 102 математически верно, можно выразить неравенством: $0 < x \leq 6$. Из вышепредставленных расчетов видно, что при $x = 0$, продуктом реакции является мономер N-триметилсилилтрихлорфосфоранимин, и полимеризация не протекает. Однако отметим, что при $x \rightarrow 0$ теоретическая молекулярная масса полимера стремится к бесконечности.

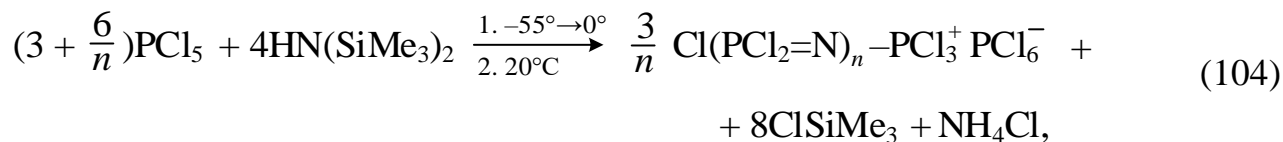
При $x = 6$ получим (схема 103):



При большем количестве молей PCl_5 ($3 + x > 9$) по отношению к 4 молям ГМДС, чем указано в схеме 102, избыток пентахлорида фосфора остается в реакционной системе и не участвует в реакции.

Заметим, что при любых x из уравнения 102, удовлетворяющих неравенству $0 < x \leq 6$, в качестве побочных продуктов реакции всегда образуется 8 молей триметилхлорсилана и 1 моль хлорида аммония.

Для удобства расчета мольного соотношения PCl_5 и ГМДС при синтезе олигомера или полимера с заданным числом фосфазеновых звеньев степень полимеризации b/x заменим на n и выразим остальные коэффициенты (схема 104):



Из этого уравнения видно, что молекулярная масса образующегося олиго- или полидихлорфосфазена зависит от количества пентахлорида фосфора $\frac{6}{n}$, пошедшего на инициирование полимеризации, а в конечном счете от точности загрузки исходных реагентов, так как при больших n эта дробь стремится к нулю.

Графически такая зависимость молекулярной массы от количества молей инициатора PCl_5 ($\frac{6}{n}$) выражается гиперболой (Рисунок 43). При синтезе олигодихлорфосфазенов с заданным числом звеньев $n < 20$, одnoreакторный метод отличается хорошей воспроизводимостью [234].

Продемонстрируем возможность синтеза олигодихлорфосфазенов с различной длиной цепи в зависимости от мольного соотношения реагентов PCl_5 и ГМДС с учетом указанного выше температурно-временного режима.

По данным ^{31}P ЯМР спектров химическое строение и состав продуктов взаимодействия PCl_5 и ГМДС при мольных соотношениях 9:4, 6:4 и 4:4 находятся в хорошем соответствии со значениями n , рассчитанными по уравнению 104. Так при мольном соотношении PCl_5 и ГМДС, равном 9:4, основным продуктом взаимодействия по данным ^{31}P ЯМР спектра является гексахлорфосфат трихлорфосфазотрихлорфосфония, которому соответствуют два синглетных сигнала с $\delta_{\text{P}} = +21,2$ ($-\text{PCl}_3^+$) и $-292,7$ м.д. (PCl_6^-) (Рисунок 44А). Однако стоит отметить и наличие побочного соединения $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$, который присутствует в реакционных смесях при значительных избытках PCl_5 .

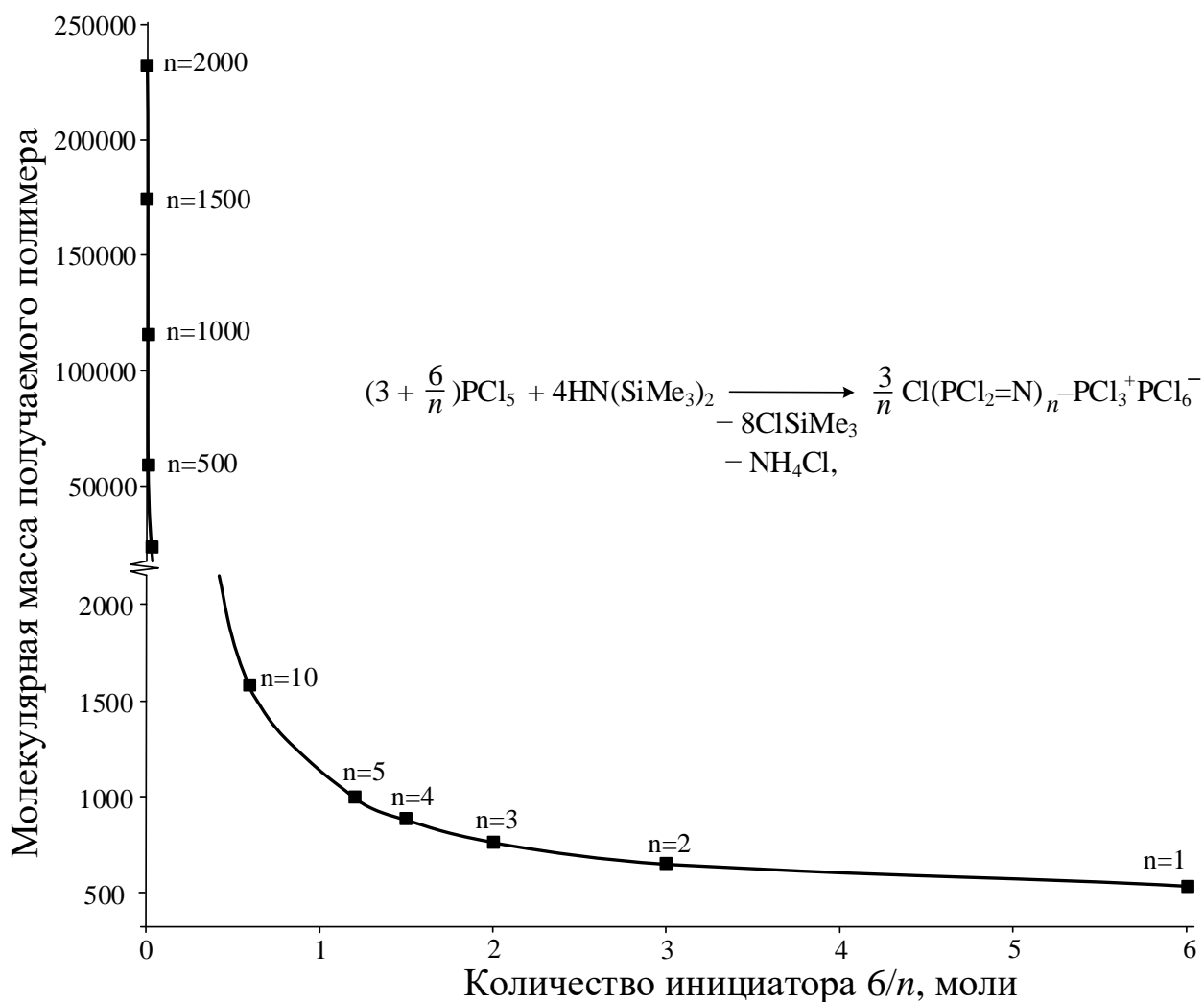


Рисунок 43 – Зависимость молекулярной массы линейных хлорфосфазенов от количества инициатора PCl_5 [234]

При мольном соотношении PCl_5 и ГМДС 6:4 ($n_{\text{расч.}} = 2$) в ^{31}P ЯМР спектре продукта наблюдаются олигомеры с числом P=N-звеньев $n_{\text{практ.}} = 1 \div 3$ (Рисунок 44Б). Для $n_{\text{расч.}} = 6$ (мольное соотношение PCl_5 и ГМДС 4:4) в ^{31}P ЯМР спектре присутствуют сложные системы мультиплетов для олигомеров с $n_{\text{практ.}} = 3 \div 6$.

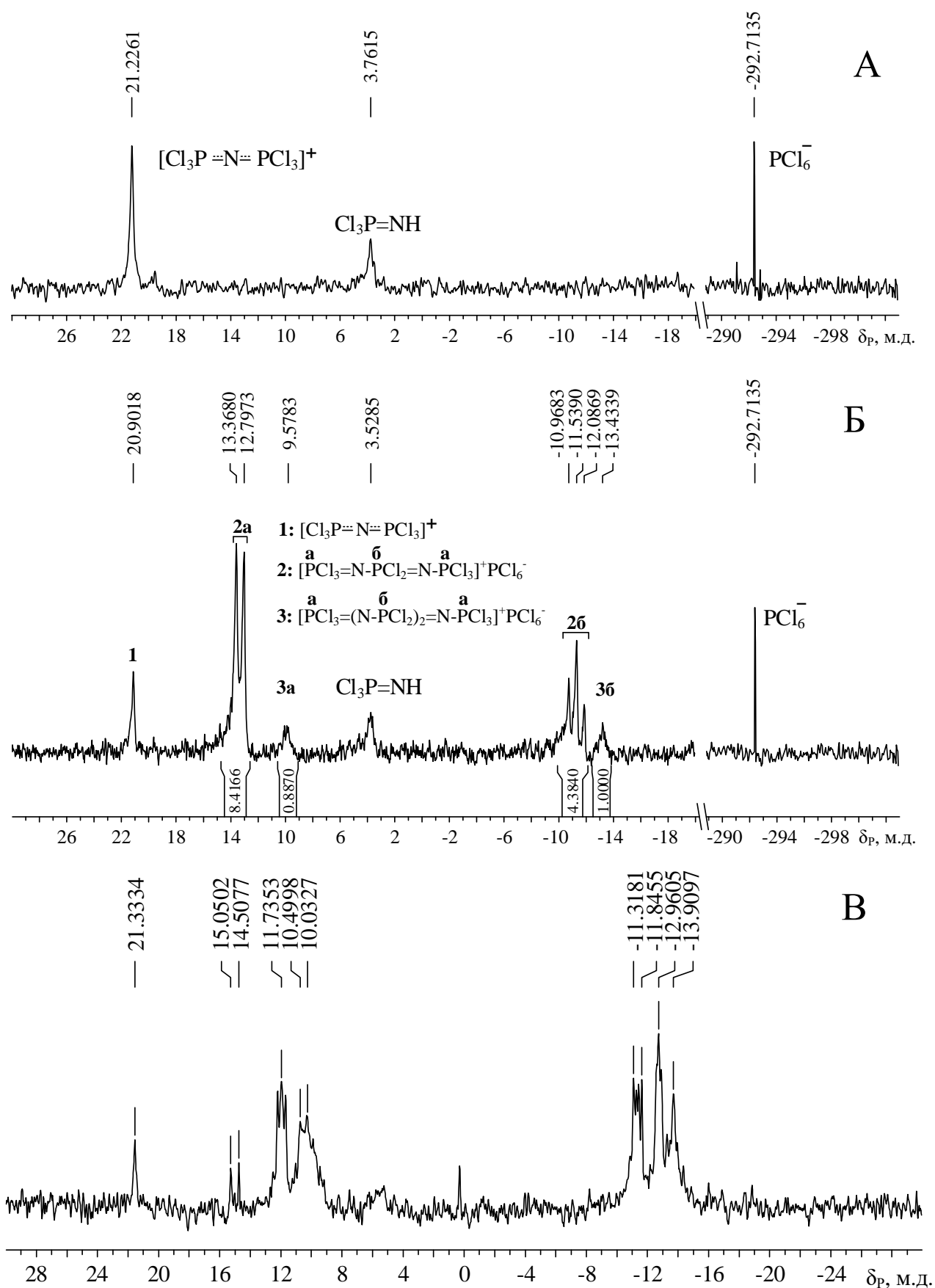
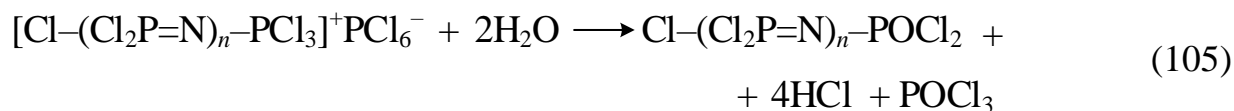


Рисунок 44 – ³¹P ЯМР спектры олигомеров, полученных при мольных соотношениях PCl₅ и ГМДС = 9:4 (А), 6:4 (Б), 4:4 (В)

В представленных олигомерных соединениях трихлорфосфоний гексахлорфосфоратные концевые группы могут быть превращены в дихлорфосфонильные под действием воды (растворитель – дихлорметан) по схеме 105:



При гидролизе реакционной смеси, полученной при мольном соотношении PCl_5 и ГМДС = 9:4 и содержащей преимущественно гексахлорфосфорат трихлорфосфазотрихлорфосфония, происходит образование трихлорфосфазодихлорфосфонила (ТХДФ), имеющего в ^{31}P ЯМР спектре пару дублетных сигналов с $\delta_{\text{P}} = -3,6$ и $-11,2$ м.д. (Рисунок 45Б). ^{31}P ЯМР спектр свежеперегнанного ТХДФ, полученного взаимодействием PCl_5 с сульфатом аммония по методике [156], приведен для сравнения (Рисунок 45А).

Одним из побочных продуктов, образующихся в результате гидролиза является POCl_3 (^{31}P ЯМР $\delta_{\text{P}} = 4,1$ м.д.), который может быть достаточно легко удален отгонкой в вакууме ($T_{\text{кип.}} = 105,8^\circ\text{C}$). Оксихлорид фосфора образуется как при гидролизе аниона PCl_6^- , так и при взаимодействии воды с крайне неустойчивым монофосфазеном $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$, присутствующим в реакционной смеси (Рисунок 44А).

В реакционной смеси, полученной в результате гидролиза олигомера $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ с расчетным числом фосфазеновых звеньев $n = 2$, также наблюдается образование хлорфосфазенов с концевыми фосфонильными группами. В ^{31}P ЯМР спектре такой смеси идентифицированы сигналы ТХДФ и его гомолога $\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ ($\delta_{\text{P}} = +3,8, -19,7$ и $-10,8$ м.д., Рисунок 45В).

Реакции гидролиза олигомерных хлорфосфазофосфониевых гексахлорфосфоратов можно рассматривать в качестве одного из вариантов синтеза олигохлорфосфазофосфониллов с заданным числом звеньев.

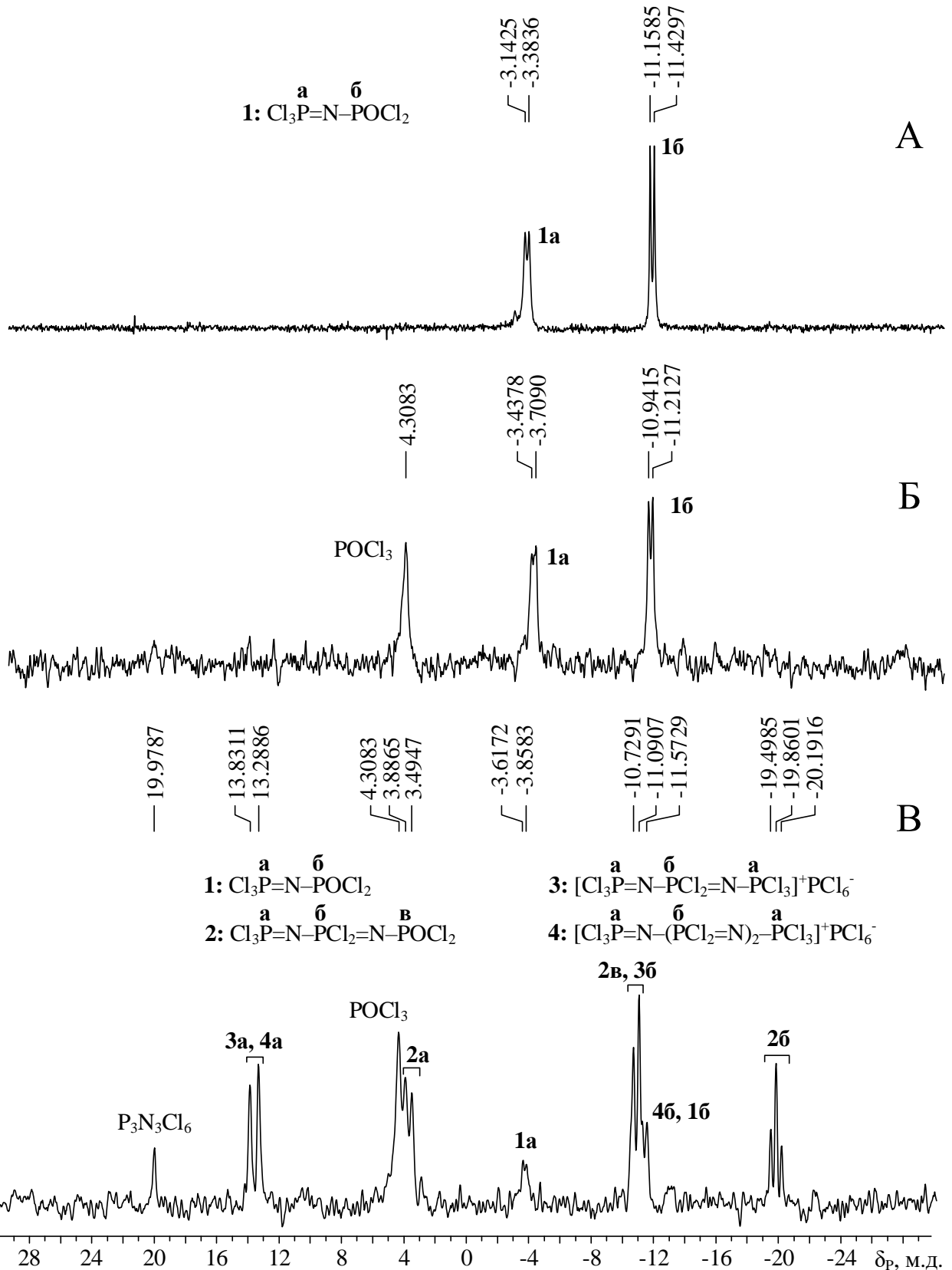


Рисунок 45 – ^{31}P ЯМР спектры трихлорфосфазодихлорфосфонила (А) и продуктов гидролиза олигомеров, полученных при мольных соотношениях PCl_5 и ГМДС = 9:4 (Б), 6:4 (В)

Предложенный одnoreакторный метод успешно использован для синтеза полидихлорфосфазенов в среде дихлорметана при мольных соотношениях исходных PCl_5 и ГМДС, близких к 3:4 (или 1:1,33...) (таблица 28). Для олигодихлорфосфазенов, полученных при мольных соотношениях PCl_5 и ГМДС 1:1,25 и 1:1,30, оценку их молекулярно-массовых характеристик можно осуществить по отношению интегральных интенсивностей сигналов атомов фосфора в концевых и срединных звеньях в ^{31}P ЯМР спектрах продуктов.

Таблица 28 – Синтез олиго- и полидихлорфосфазенов одnoreакторным методом

Мольное соотношение		$\text{ММ} \cdot 10^{-3}$	
PCl_5 : ГМДС	Мономер : инициатор, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$: $\text{PCl}_5(\text{ин.})$	Расчетная	Экспериментальная
1:1,25 (3,2000:4)	30:1	3,9	3,2
1:1,30 (3,0769:4)	78:1	9,5	10,3
1:1,32 (3,0303:4)	198:1	23,4	–
1:1,33 (3,0075:4)	800:1	93	–

В ^{31}P ЯМР спектрах продуктов взаимодействия PCl_5 и ГМДС при их мольных соотношениях 1:1,25–1:1,33 основной наблюдаемый сигнал с $\delta_{\text{P}} = -18,2$ м.д., свидетельствует об образовании полидихлорфосфазена (Рисунок 46). Минорный сигнал с $\delta_{\text{P}} = +19,9$ м.д. для продуктов взаимодействия PCl_5 и ГМДС при их мольных соотношениях 1:1,30 и 1:1,33 соответствуют побочному гексахлорциклотрифосфазену.

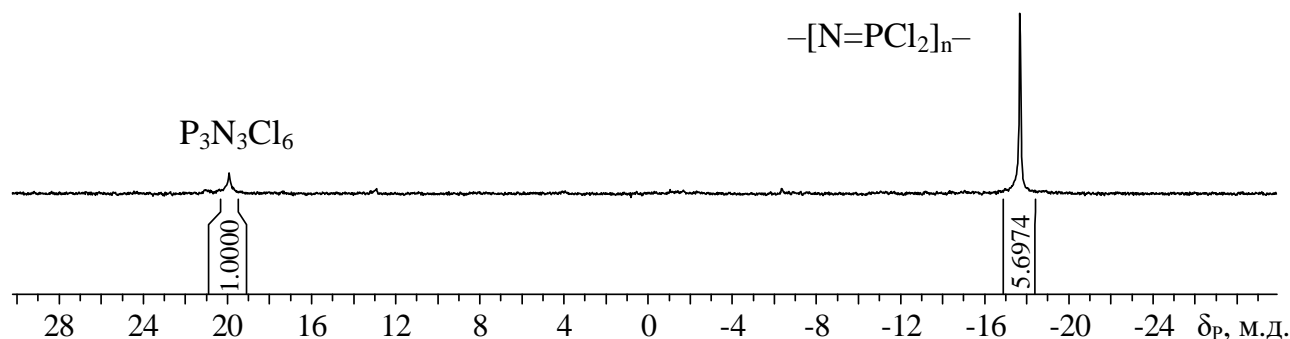
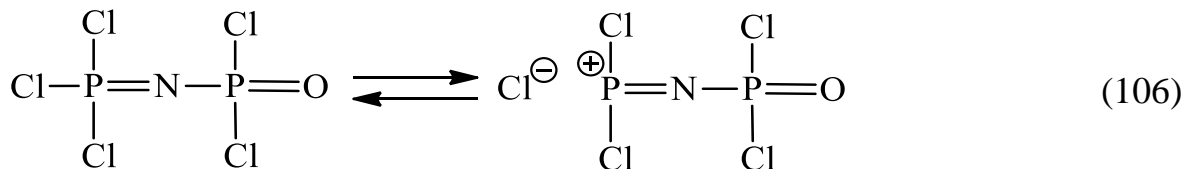


Рисунок 46 – ^{31}P ЯМР спектр продукта взаимодействия PCl_5 и ГМДС. Мольное соотношение 1:1,33

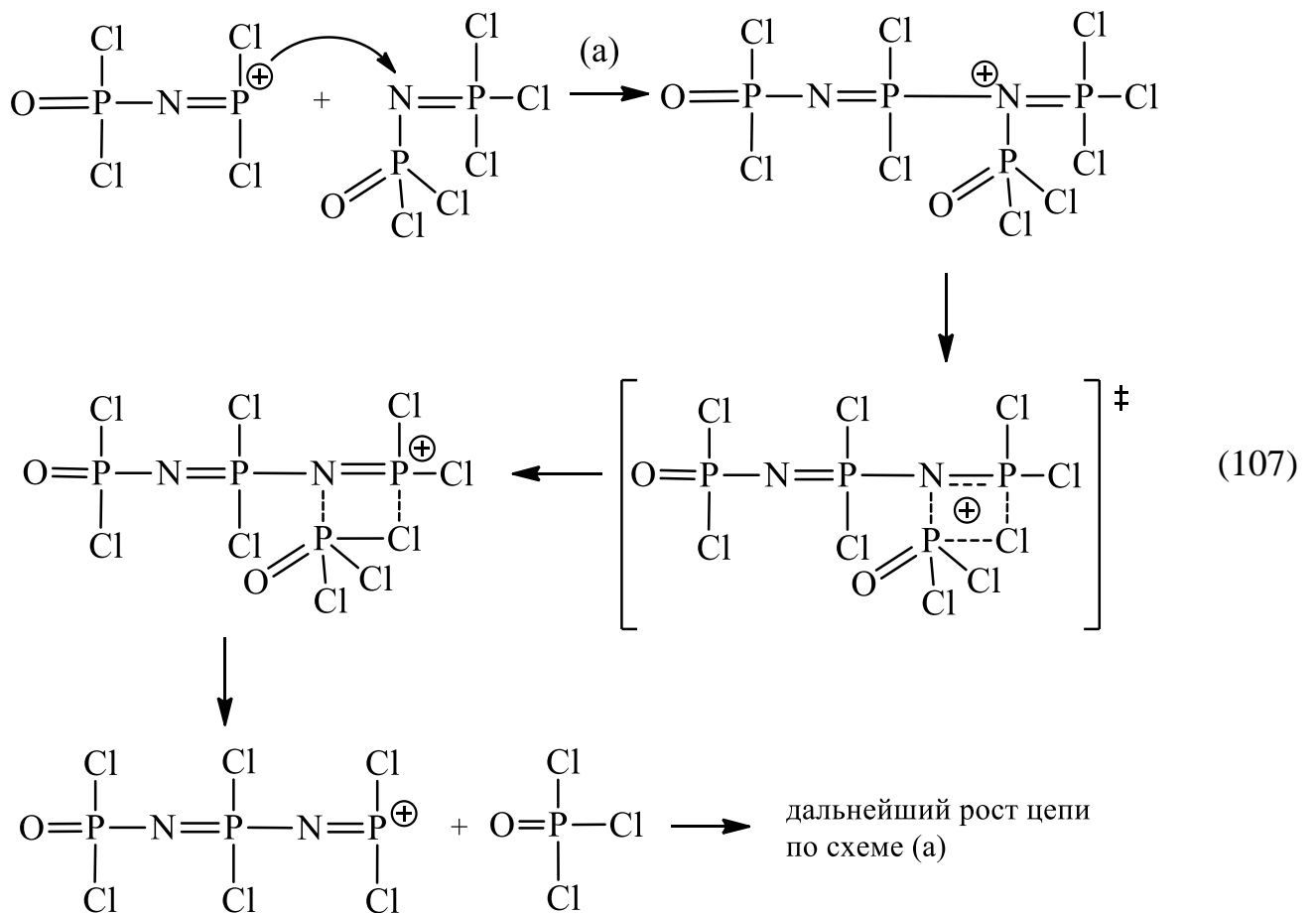
2.5.3 Поликонденсация трихлорфосфазодихлорфосфонила (ТХДФ)

Кроме полимеризации циклохлорфосфазенов и живой катионной полимеризации N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина линейные олиго- и полидихлорфосфазены можно синтезировать равновесной термической поликонденсацией ТХДФ, общая схема которой включает стадии образования активных центров зарождения и роста цепи, ее обрыв, а также обратимые реакции деструкции цепей и реакции межцепного обмена (схемы 106–111):

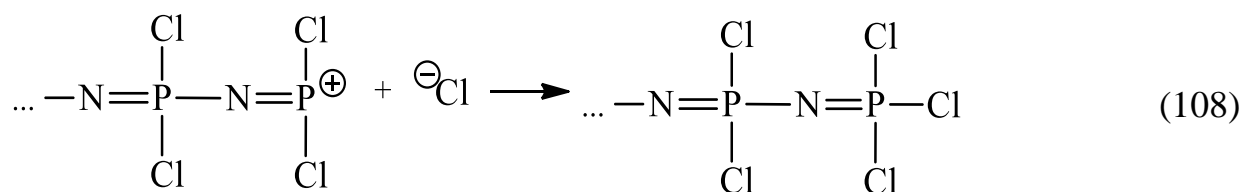
1. Образование активных центров



2. Зарождение и рост цепи

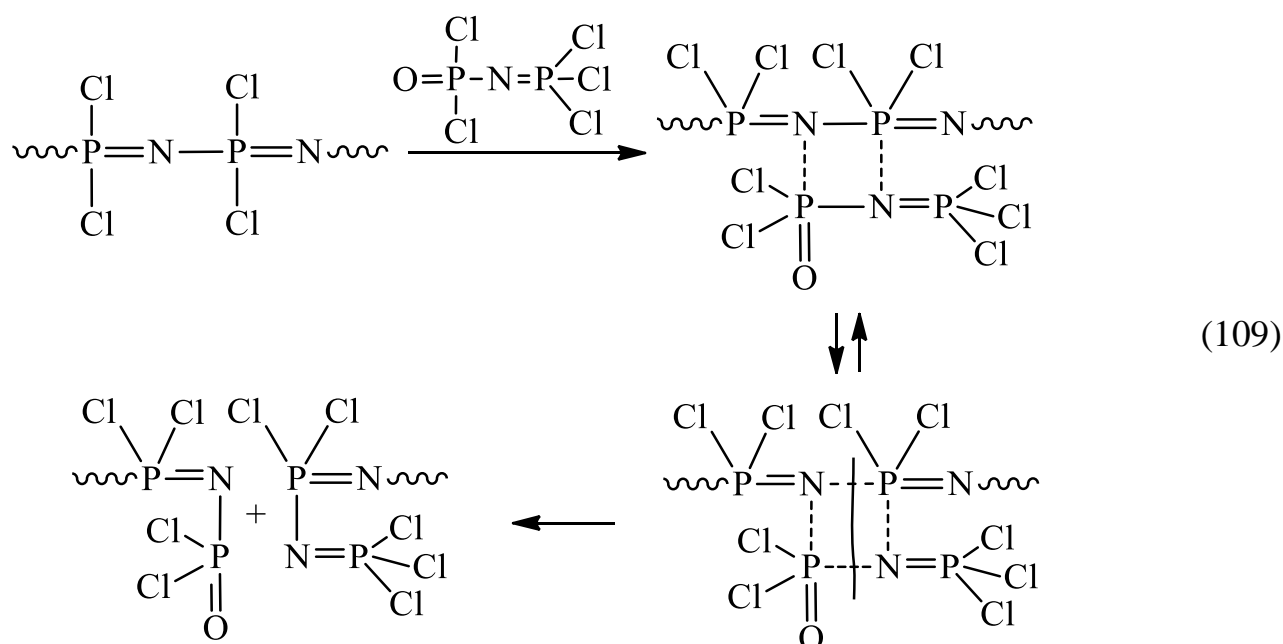


3. Обрыв цепи по реакции с противоионами (Cl^- , PCl_6^- и т.д.)

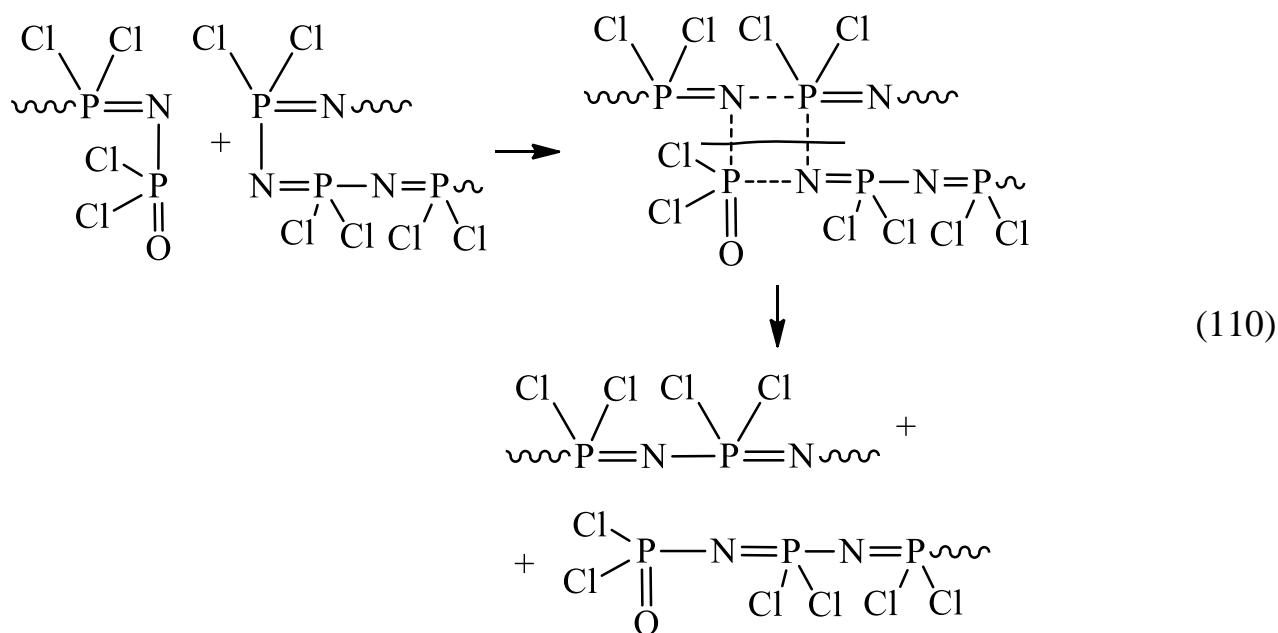


4. Как и в любом равновесном процессе поликонденсации в случае с ТХДФ возможны процессы взаимодействия концевых активных центров растущих макромолекул с $\text{P}=\text{N}$ -связями собственной цепи с уменьшением ее длины и образованием макроциклов или с другими цепями по схеме межцепного обмена.

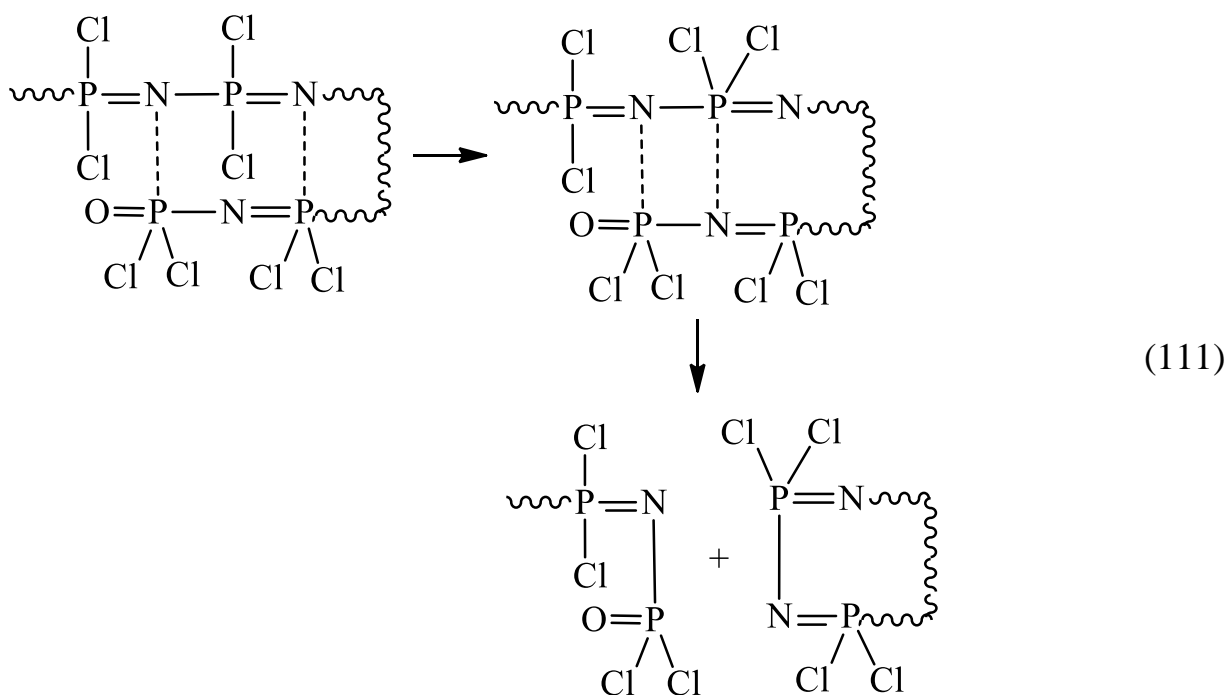
4а. Разрыв цепи под действием мономера



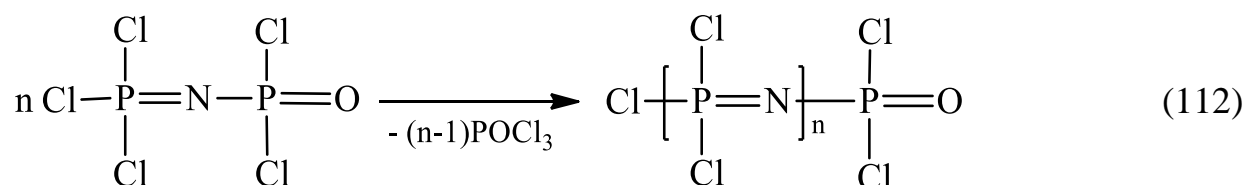
4б. Межцепной обмен реакцией с концевой группой



4в. Разрыв под действием концевой группы собственной цепи



Синтез олиго- и полидихлорфосфазенов осуществляли поликонденсацией ТХДФ [14, 236] при 220–270°C, атмосферном давлении и различной длительности процесса ($n \geq 1$) (схема 112):



Как видно из таблицы 29 при 220 °С в течение 15 и 45 мин (опыты 1 и 2) поликонденсация ТХДФ не протекает. В ³¹P ЯМР спектрах продуктов реакции наблюдаются сигналы, соответствующие исходному спектру мономера (Рисунок 47) [10, 237]. Поликонденсация ТХДФ при 250 °С происходит с низкой скоростью и преимущественным образованием димерных молекул (опыты 3, 4, Рисунок 47, № 3, 4). Проведение процесса при 270 °С в течение 3 ч позволяет достичь 95%-ной конверсии функциональных групп с расчетной по уравнению Карозерса среднечисловой степенью полимеризации *n* около 20 (опыт 8 таблицы 29) [238].

Таблица 29 – Термическая поликонденсация ТХДФ в массе

Опыт №	Температура, °С	Продолжительность, мин	Конверсия, <i>p</i> *, %	$n = \frac{1}{1-p}$
1	220	15	0	-
2	то же	45	0	-
3	250	150	0,41	1,7
4	то же	180	0,50	2,2
5	270	60	0,84	6
6	то же	120	0,87	8
7	– –	130	0,88	9
8	– –	180	0,95	19–22

* – определяли по количеству выделившегося POCl₃

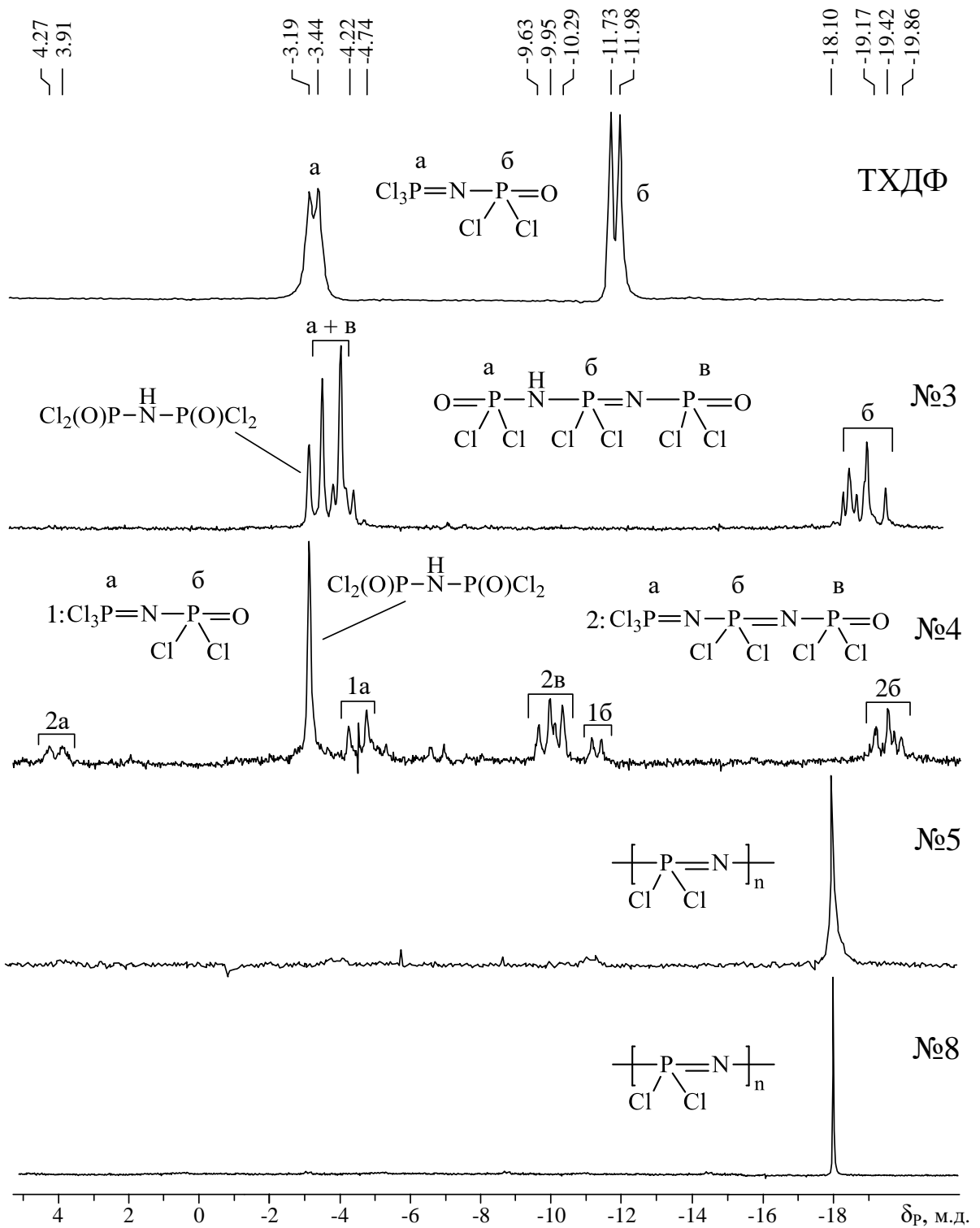


Рисунок 47 – ^{31}P ЯМР спектры ТХДФ и продуктов его термической поликонденсации в массе при 250–270°C. Обозначения спектров соответствуют номерам опытов в таблице 29 [238]

Наблюдаемый в ^{31}P ЯМР спектре продукта опыта 8 таблицы 29 синглетный сигнал с $\delta_{\text{P}} = -18,1$ м.д. свидетельствует о образовании олигодихлорфосфазена с магнитноэквивалентными ядрами фосфора в $-\text{PCl}_2=\text{N}-$ звеньях.

Повышение температуры полимеризации выше 270°C приводит к протеканию побочных процессов, вследствие которых олигодихлорфосфазен постепенно теряет растворимость.

2.5.4 Поликонденсация трихлорфосфазодихлорфосфонила с участием живых катионизированных цепей

Важно отметить, что реакция поликонденсации приводит к образованию линейных продуктов при чистоте исходного ТХДФ от 99,5% и выше (свежеперегнаный ТХДФ). При частичном гидролизе ТХДФ (мас. доля $98\pm 1\%$) наблюдается образование сшитых каучукоподобных продуктов, набухающих в хлороформе, но не переходящих в его раствор. При манипуляциях с ТХДФ неизбежно происходит частичный гидролиз в той или иной степени, что критично и не позволяет получать линейные несшитые олигомеры и полимеры на поздних стадиях поликонденсации.

Одним из решений данной проблемы является введение PCl_5 в качестве ингибитора сшивания образующихся линейных олигофосфазенов в процессе поликонденсации ТХДФ (таблица 30). В патенте [239] упоминается о получении неразветвленных полидихлорфосфазенов поликонденсацией ТХДФ в присутствии PCl_5 ($\sim 0,05\text{--}2\%$ от массы ТХДФ), процесс протекает с невысокой скоростью и исключает образование трехмерных структур. Почему это происходит – не указано.

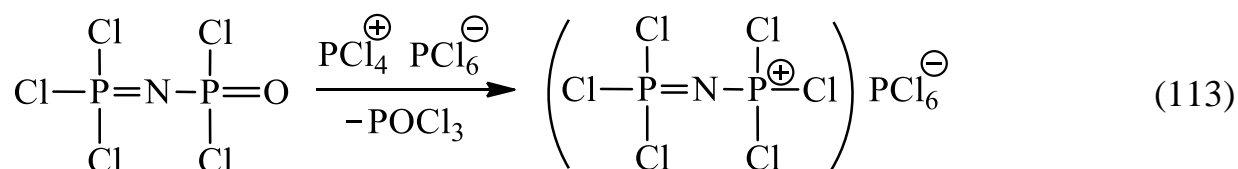
Как видно из таблицы 30, введение 5 мас. % PCl_5 от массы загруженного ТХДФ приводит к увеличению продолжительности процесса в 1,5 раза относительно чистого мономера. В то время как введение 1,5 мас. % пентахлорида фосфора сокращает время протекания реакции на 30%. Конверсию мономера оценивали по количеству выделившегося POCl_3 , что позволило достичь близких расчетных значений звеньев в олигомерной цепи.

Таблица 30 – Условия проведения поликонденсации трихлорфосфазодихлорфосфонила при 250 °С в присутствии пентахлорида фосфора и характеристики полученных продуктов

№ опыта	Время выдержки, мин	PCl ₅ , %	Конверсия мономера, %	n
1	60	5	24,2	1,3
2	90	5	73,5	6,0
3	40	1,5	83,7	6,1
4	50	3	89,2	6,2

Помимо сигнала целевого продукта в ³¹P ЯМР спектре (–18,2 м.д.) также присутствуют сигналы исходного ТХДФ (Рисунок 48), что предположительно указывает на образование линейных олигодихлорфосфазенов не по классической поликонденсационной схеме 112, а по механизму живой катионной полимеризации в присутствии PCl₅.

Поликонденсация в присутствии PCl₅ при 250–270 °С предположительно затруднена и сопровождается конкурирующим процессом живой катионной полимеризации, которая преимущественно и протекает в данных условиях по схемам 113, 114:



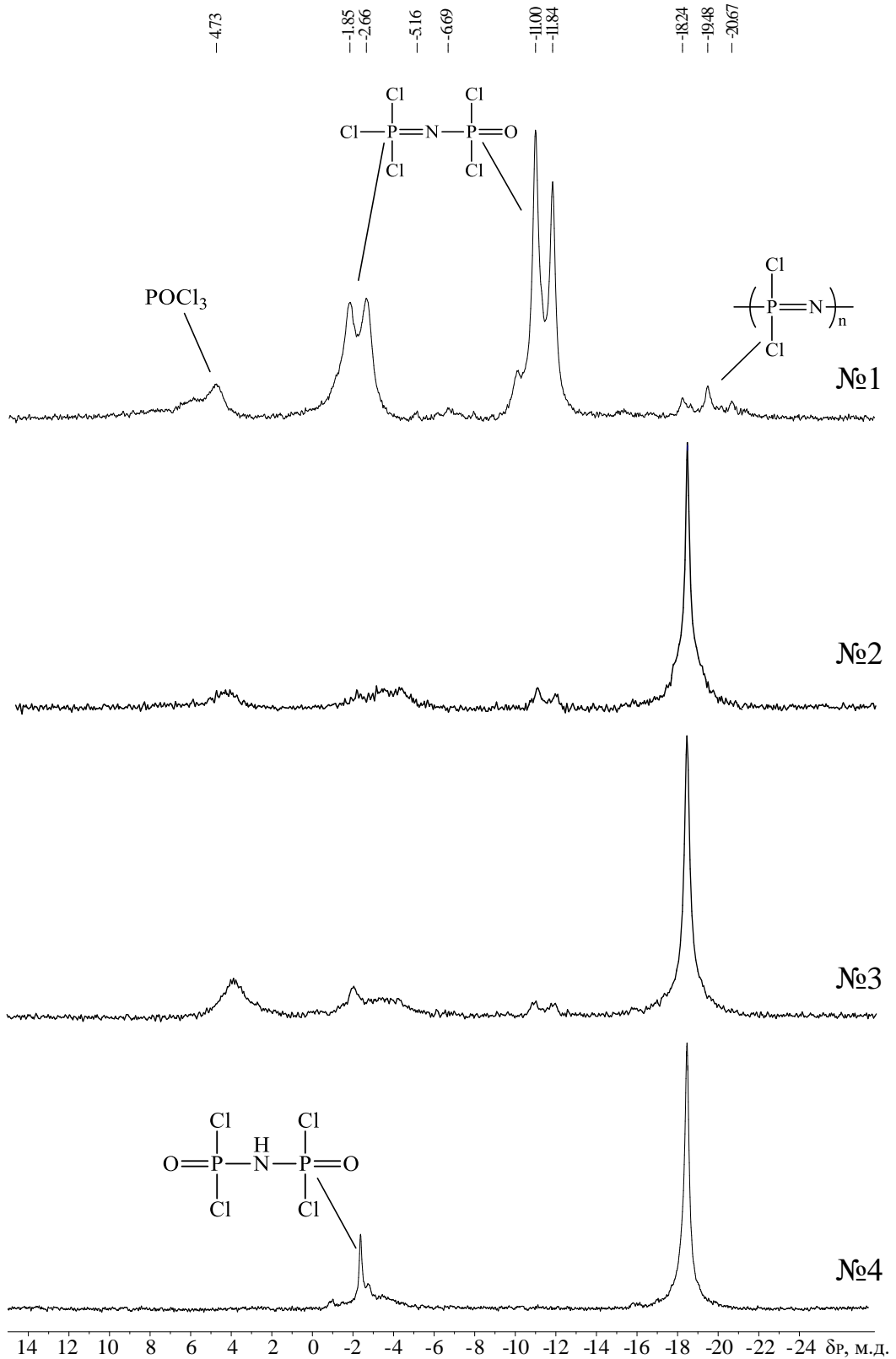
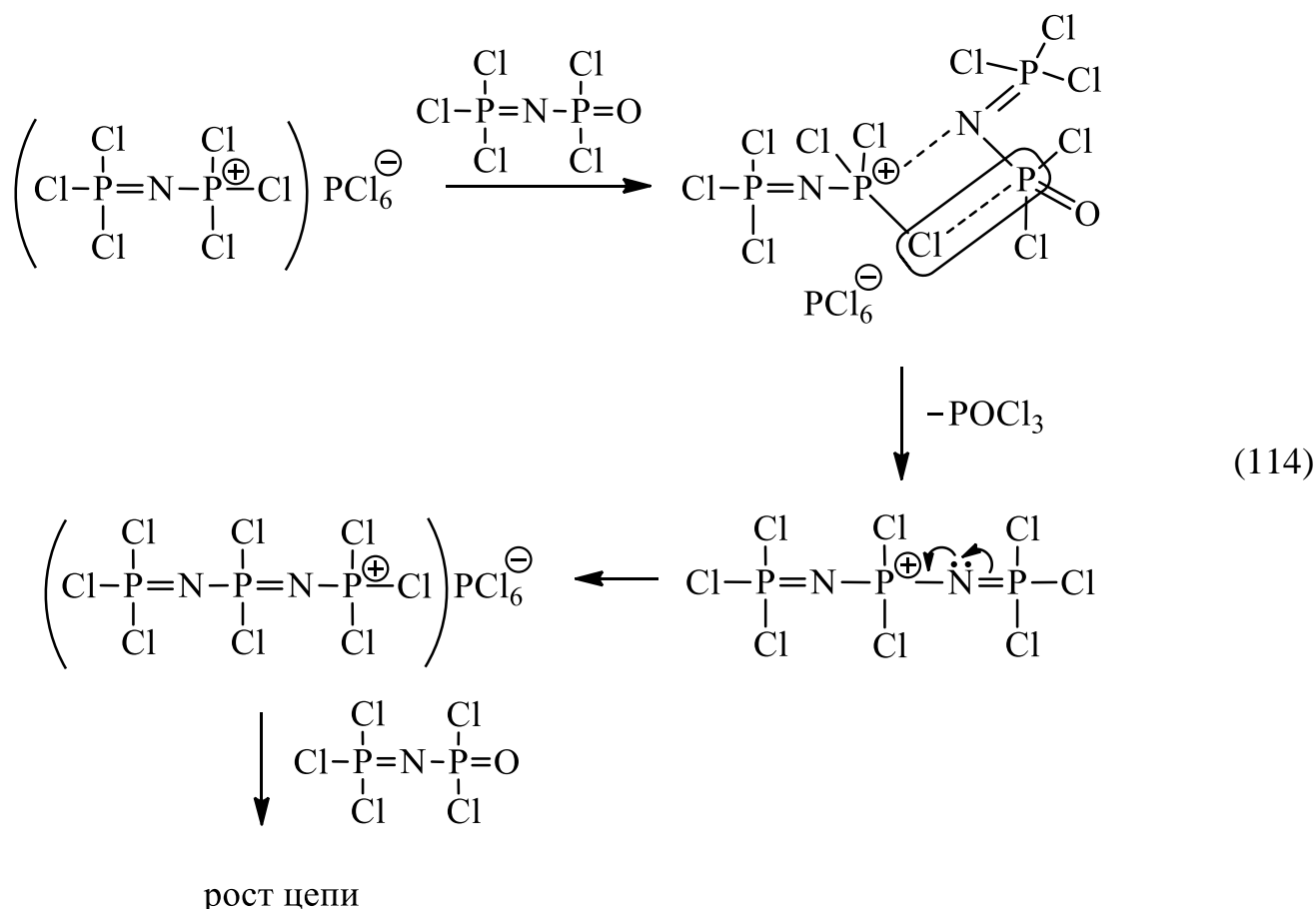


Рисунок 48 – ^{31}P ЯМР спектры продуктов поликонденсации ТХДФ в присутствии PCl_5 . Обозначения спектров соответствуют номерам опытов в таблице 30



Протекание процесса полимерообразования по данному механизму подтверждается результатами экспериментов, приведенных в п. 2.5.6. При анализе MALDI-TOF масс-спектров органохлорзамещенных олигофосфазофосфилов, синтезированных из хлоролигомеров, полученных в свою очередь, поликонденсацией ТХДФ в присутствии PCl_5 , обнаружено одновременное присутствие исходного мономера ТХДФ и олигомеров с числом фосфазеновых звеньев $n > 6$. Промежуточные короткоцепные олигомеры отсутствуют. Это указывает на отличие механизма процесса образования фосфазеновых цепей в данных условиях от классического равновесного и свидетельствует о достоверности механизма, представленного на схемах 113, 114.

2.5.5 Синтез функционализированных фосфазенов на основе трихлорфосфазодихлорфосфонила $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$

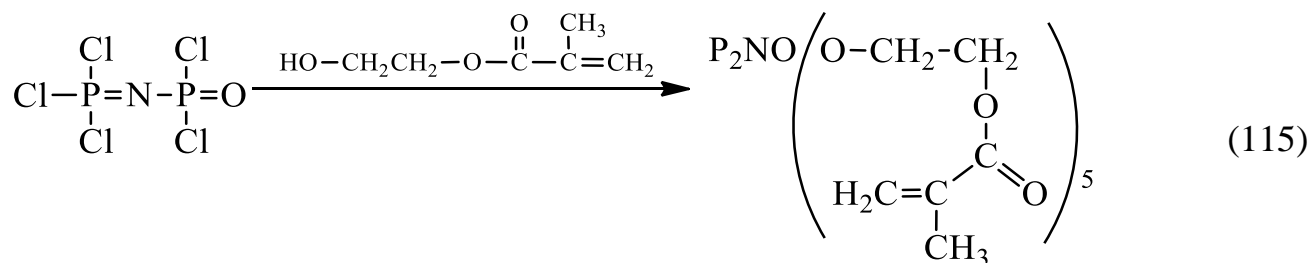
В данном подразделе работы основные направления синтеза функциональных фосфазенов ориентированы на формирование в органических заместителях у атомов фосфора наиболее востребованных в соответствующих полимерных композициях функциональных групп – в первую очередь метакриловых и эпоксидных.

Основные подходы были отработаны на модельном соединении – трихлорфосфазодихлорфосфониле (ТХДФ), который является низкомолекулярным аналогом линейных олиго- и полихлорфосфазенов,

содержащих концевые группы $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-$ и $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{---P=O} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$.

2.5.5.1 Синтез метакрилатсодержащих фосфазофосфониллов

Среди разнообразия возможных подходов к синтезу метакрилатсодержащих олигофосфазенов наиболее очевидным с точки зрения доступности реагентов и технологичности процесса является одностадийный метод синтеза метакрилатсодержащих фосфазофосфониллов взаимодействием ТХДФ с 2-гидроксиэтилметакрилатом (2-ГЭМ) по схеме 115:



Взаимодействие осуществляли при комнатной температуре в среде ТГФ или толуола (продолжительность реакции 20 ч) в присутствии пиридина (таблица 31).

Комплексный анализ полученных продуктов методами ^1H , ^{31}P ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии показал, что они представляют

собой смеси метакрилатсодержащих фосфонилов, в том числе олигомерного строения.

Таблица 31 – Взаимодействие ТХДФ с 2-гидроксиэтиметакрилатом

№ опыта	Мольное соотношение ТХДФ : 2-ГЭМ	Растворитель	Общий выход метакрилатсодержащих фосфонилов, %
1	1:6	Толуол	85
2	1:6	ТГФ	78
3	1:5	ТГФ	69
4	1:4	ТГФ	55

В ^{31}P ЯМР спектрах (Рисунок 49) продуктов реакции присутствуют два ярко выраженных синглетных сигнала с $\delta_{\text{P}} = +0,3$ и $-2,5$ м.д., отвечающие ядрам фосфора

в фосфонильных фрагментах с двумя $\text{O}=\overset{\text{OR}}{\underset{\text{OR}}{\text{P}}}-\underset{\text{H(R)}}{\text{N}}-\dots$ и одной $\dots-\underset{\text{(R)H}}{\text{N}}-\overset{\text{OR}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{O}-\dots$

метакрилоксиэтоксигруппами (OR) у атомов фосфора, здесь и ниже R –

метакрилоксиэтильный фрагмент $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$.

При этом в этих спектрах не наблюдается расщепления сигналов, характерных для фосфазофосфонильных соединений в виде двух дублетов [240]. Этот факт свидетельствует об отсутствии в образующихся продуктах соединений с фосфазо-звеньями, которые претерпевают превращения до дифосфониламинных, ядра фосфора в которых являются магнитноэквивалентными, а их сигналы в ^{31}P ЯМР спектрах, как правило, – синглетными.

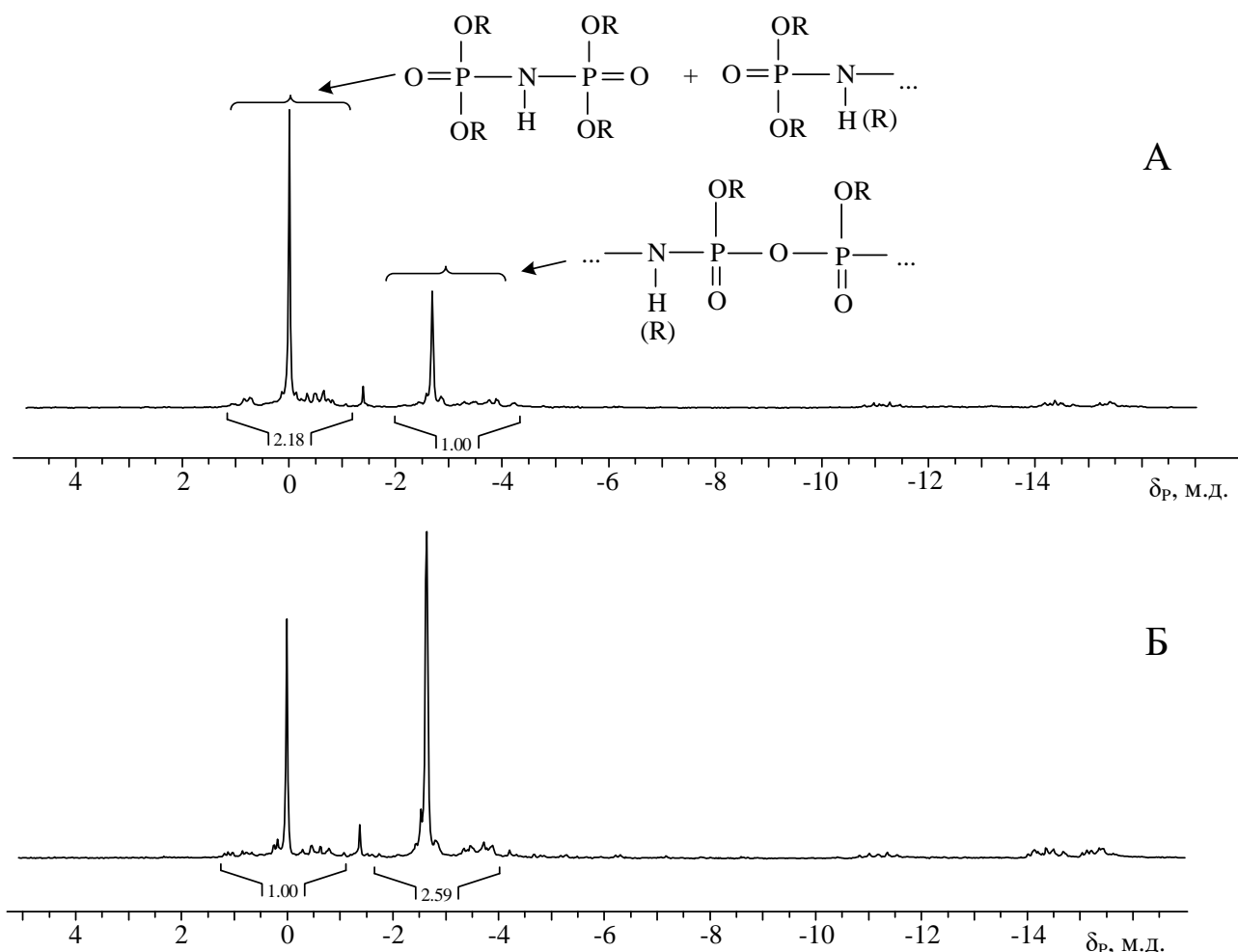
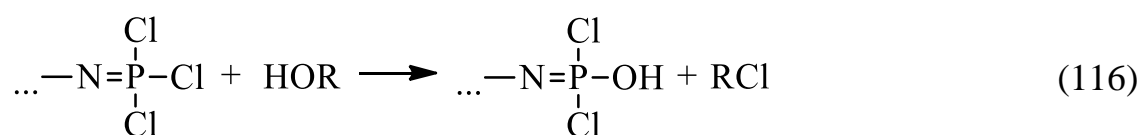


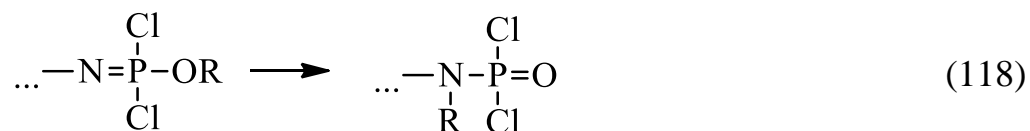
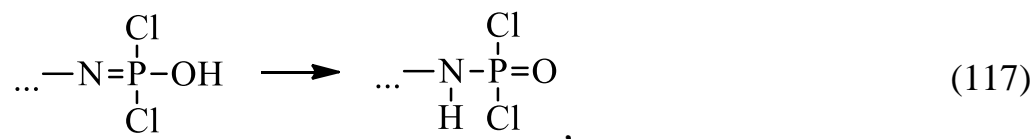
Рисунок 49 – ^{31}P ЯМР спектры метакрилатсодержащих фосфонилов, полученных взаимодействием ТХДФ и 2-ГЭМ в ТГФ (А) и в толуоле (Б). Мольное соотношение ТХДФ : 2-ГЭМ = 1:6

С высокой степенью достоверности можно заключить, что при взаимодействии ТХДФ с 2-ГЭМ помимо основной реакции нуклеофильного замещения с образованием P–OR-связи по схеме 115 протекают следующие побочные процессы:

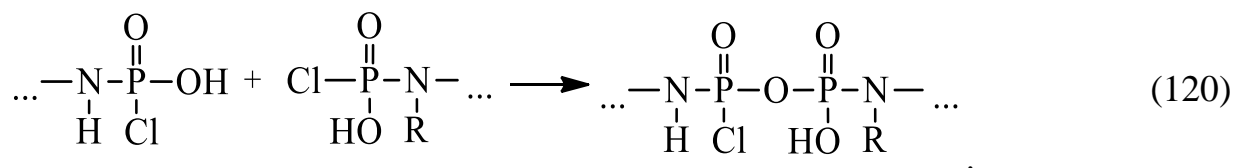
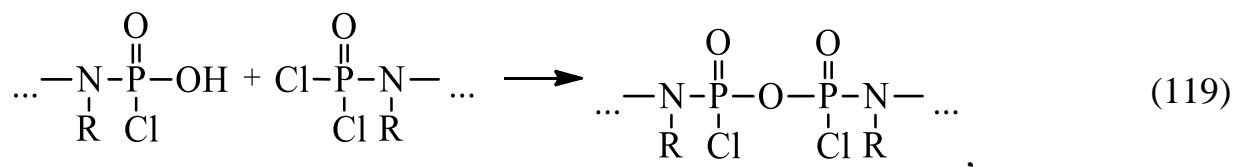
– нуклеофильное замещение с образованием P–ОН-групп и метакрилатсодержащего алкиленхлорида R–Cl (схема 116),



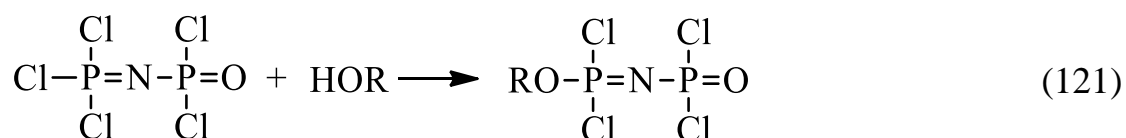
– фосфазен-фосфазановая перегруппировка фрагментов $-N=P-OH$ и $-N=P-OR$ (схемы 117, 118),



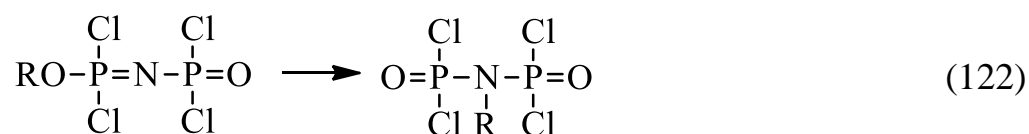
– и конденсационный процесс с участием POH групп с образованием $P-O-P$ -мостиков (схемы 119, 120) [241],



Отметим, что первой стадией процесса является нуклеофильное замещение с участием фосфазенильного атома фосфора (схема 121):



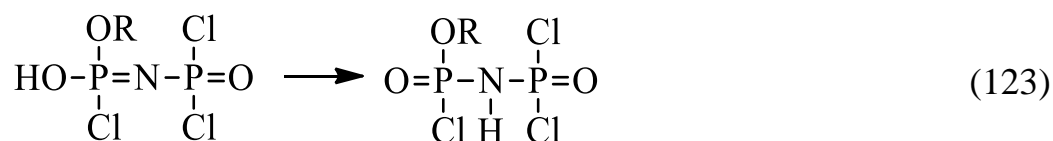
Дальнейшее протекание реакции зависит от мольного соотношения реагентов. Если последующего замещения не происходит, в стандартных условиях на второй стадии практически неминуемо следует фосфазен-фосфазановая перегруппировка с образованием N -алкилтетрахлордифосфонилamina (схема 122).



Ее протекание для моноалкокситетрахлорфосфазофосфонилa подтверждено в работе [242], в которой в ^{31}P ЯМР спектре продукта взаимодействия

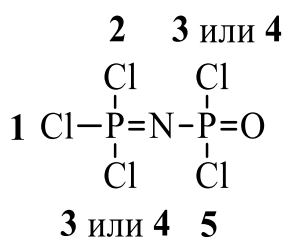
равномольных количеств ТХДФ и алифатического спирта наблюдали синглетный сигнал, указывающий на магнитную эквивалентность ядер фосфора для образующегося монозамещенного продукта – N-алкилтетрахлордифосфиламина.

Очевидно, что в случае побочного процесса образования P–ОН группы, она в большей степени склонна к фосфазен-фосфазановой перегруппировке по сравнению с P–OR-группой (схема 123):



При соотношении ТХДФ : 2-ГЭМ выше эквимольного на начальных этапах взаимодействия нуклеофильное замещение протекает с более высокой скоростью, чем процесс фосфазен-фосфазановой перегруппировки.

Анализ литературных данных в совокупности с данными настоящей работы показывает, что последовательность замещения атомов хлора в ТХДФ на гидроксильные и алкоксигруппы различного строения следующий:



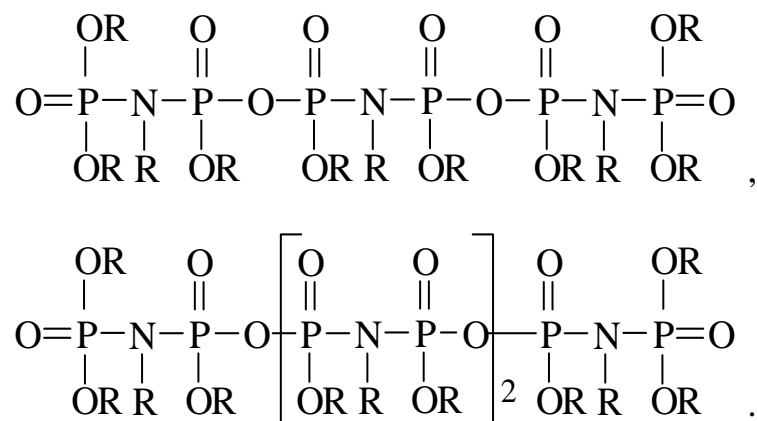
Происходит образование P–OR- или P–ОН-групп по схемам, аналогичным 121 и 116 соответственно, которые могут в дальнейшем участвовать в гетерофункциональных конденсационных процессах с остаточными P–Cl-группами (схемы 119 и 120). Процесс гомоконденсации P–ОН групп с образованием P–O–P мостиков представляется менее вероятным, так как концентрация соединений с гидроксильными группами у атомов фосфора на протяжении всего процесса остается достаточно низкой вследствие их образования только в результате побочного процесса нуклеофильного замещения, аналогичного представленному в схеме 116. Тем не менее, мольное содержание

конденсированных звеньев $\begin{array}{c} \text{OR} \\ | \\ -\text{N}-\text{P}-\text{O}- \\ | \quad || \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$ и $\begin{array}{c} \text{OR} \\ | \\ -\text{N}-\text{P}-\text{O}- \\ | \quad || \\ \text{R} \quad \text{O} \end{array}$ во всех опытах таблицы

31 варьируется от 46 % (опыт 1) до 72 % (опыт 2). Учитывая высокую концентрацию P–Cl связей в системе на начальных и промежуточных стадиях гетерофункциональная конденсация является предпочтительной.

Совокупный анализ продуктов алкоголиза ТХДФ методами ^1H , ^{31}P ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии (Рисунок 50) позволяет утверждать, что нуклеофильное замещение третьего атома хлора у фосфазенильного атома фосфора и второго атома хлора у фосфонильного атома фосфора протекает с более высокой вероятностью с образованием P–OH группы и выделением метакрилатсодержащего алкилхлорида аналогично схеме 116. Это, в свою очередь, хорошо согласуется с наличием в продуктах конденсированных олигомеров с P–O–P-мостиками.

Соотношение интегральных интенсивностей основных сигналов в ^{31}P ЯМР спектрах продуктов взаимодействия в ТГФ и толуоле различны (Рисунок 49). Полученный в толуоле продукт содержит более высокое содержание конденсированных метакрилатсодержащих фосфониллов с P–O–P мостиками. Соотношение интегральных интенсивностей составляет 1:2,59, что условно указывает на предполагаемое преимущественное образование близкой к эквимольной смеси продуктов с 6 и 8 атомами фосфора в цепи:



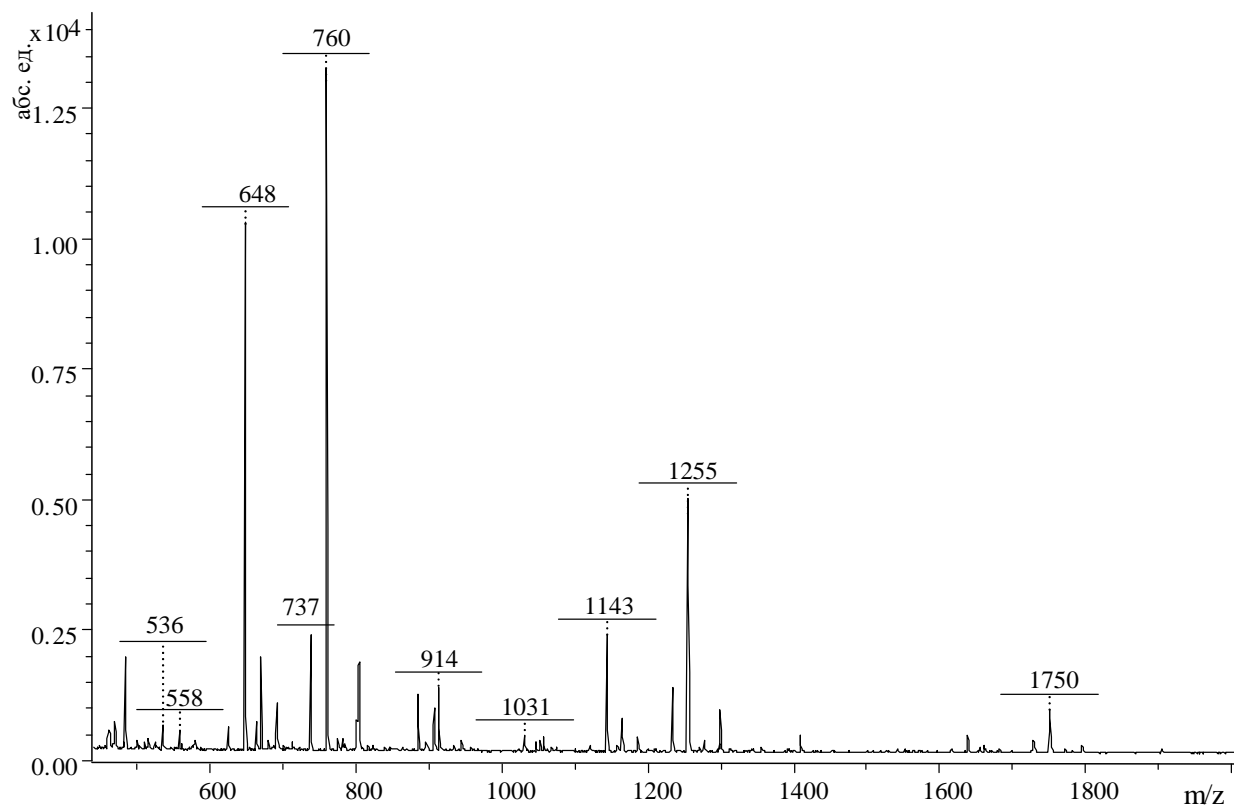
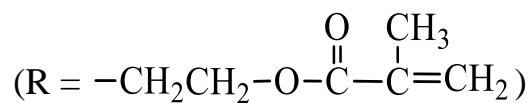


Рисунок 50 – MALDI-TOF масс-спектр метакрилатсодержащих фосфонилов, полученных взаимодействием ТХДФ с 2-ГЭМ (растворитель – толуол). Мольное соотношение 1:6 [171]

Анализ MALDI-TOF масс-спектра продукта взаимодействия ТХДФ с 2-ГЭМ в толуоле (опыт 1 таблицы 31) подтверждает образование конденсированных фосфонильных соединений с Р–О–Р-мостиками (Рисунок 50). Предполагаемые формулы детектируемых катионов и отвечающие им значения m/z представлены в таблице 32.

Пики с наибольшей интенсивностью в MALDI-TOF масс-спектре продукта взаимодействия ТХДФ и 2-гидроксиэтилметакрилата относятся к катионизированным натриевым формам тетра- и пентазамещенного производных ТХДФ ($m/z = 648$ и 760).

Таблица 32 – Данные MALDI-TOF масс-спектров продуктов взаимодействия ТХДФ с 2-ГЭМ (мольное соотношение 1:6) в толуоле.



Число атомов фосфора в молекуле	Число метакриловых групп	Предполагаемая формула	Расчетное значение m/z для приведенных формул	Найденное значение m/z
1	2	3	4	5
2	3	$\left[\begin{array}{c} OH \quad OH \\ \quad \\ O=P-N-P=O \\ \quad \quad \\ OR \quad R \quad OR \end{array} \right] Na^+$	536	536
2	3* (4)	$\left[\begin{array}{c} OR \quad OR \\ \quad \\ O=P-N-P=O \\ \quad \quad \\ OR \quad H \quad O(CH_2)_2O^\bullet \end{array} \right] H^+$	557	558
2	4	$\left[\begin{array}{c} OR \quad OR \\ \quad \\ O=P-N-P=O \\ \quad \quad \\ OR \quad H \quad OR \end{array} \right] H^+$	626	626
2	4	$\left[\begin{array}{c} OR \quad OR \\ \quad \\ O=P-N-P=O \\ \quad \quad \\ OR \quad H \quad OR \end{array} \right] Na^+$	648	648
2	4	$\left[\begin{array}{c} OR \quad OR \\ \quad \\ O=P-N-P=O \\ \quad \quad \\ OR \quad H \quad OR \end{array} \right] K^+$	664	664

* – здесь и далее в таблице указано число метакриловых групп в детектируемом катион-радикале, образующемся при ионизации в процессе съемки MALDI-TOF масс-спектра; в скобках – в исходной молекуле до ионизации

1	2	3	4	5
2	4*(5)	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{R} \quad \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}^\bullet \end{array} \right] \text{H}^+$	670	670
2	5	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{R} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{H}^+$	738	737
2	5	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{R} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	761	760
4	6	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{H} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{H} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	1032	1031
4	7	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{R} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{H} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	1144	1143
4	7*(8)	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{R} \quad \text{O} \quad \text{OR} \quad \text{R} \quad \text{OR} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^\bullet \end{array} \right] \text{H}^+$	1165	1166
4	8	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{R} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{R} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{H}^+$	1234	1233

1	2	3	4	5
4	8	$\left[\begin{array}{cccccc} \text{OR} & \text{O} & \text{O} & \text{OR} & & \\ & & & & & \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} & & & & & \\ & & & & & \\ \text{OR} & \text{R} & \text{OR} & \text{OR} & \text{R} & \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	1256	1255
6	10	$\left[\begin{array}{cccccc} \text{OR} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{OR} \\ & & & & & \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} & & & & & \\ & & & & & \\ \text{OR} & \text{R} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	1639	1638
6	11	$\left[\begin{array}{cccccc} \text{OR} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{OR} \\ & & & & & \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} & & & & & \\ & & & & & \\ \text{OR} & \text{R} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} & \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	1751	1750

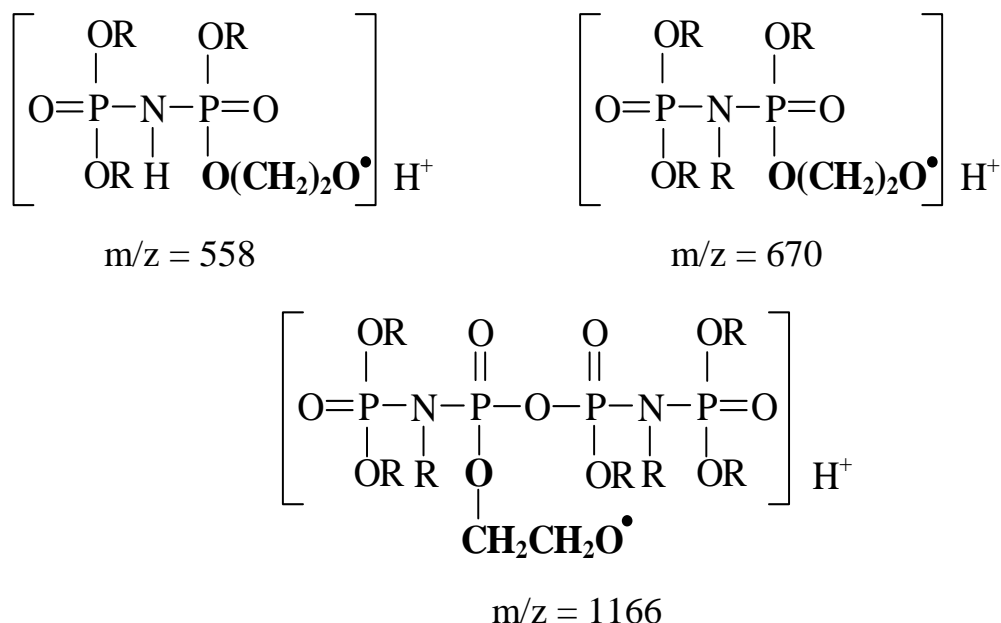
Продукты конденсации представляют собой димерные и тримерные линейные олигомеры, содержащие 4 или 6 атомов фосфора и образующиеся сочетанием три- и тетразамещенных производных ТХДФ. Однако нельзя исключать и образование более высокомолекулярных олигомеров, которые не детектируются в выбранных условиях съемки MALDI-TOF масс-спектра.

Более высокое содержание конденсированных продуктов с P–O–P мостиками, полученных в среде толуола, указывает на меньшее химическое сродство более полярных метакрилатсодержащих фосфониллов с гидроксильными и остаточными атомами хлора по отношению к толуолу как неполярному растворителю, что способствует их ассоциации в реакционной смеси в большей степени по сравнению с синтезом в ТГФ.

Кроме того, в процессе съемки MALDI-TOF масс-спектра наблюдается частичная деструкция в метакрилоксиэтоксизаместителях у атомов фосфора с

отщеплением метакрилового радикала $\cdot\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ и образованием соответствующих катион-радикалов, выражающаяся в появлении ряда сигналов с

m/z , уменьшенными на 67–68 атомных единиц (558, 670, 1166), относительно катионов, не подвергшихся отщеплению метакриловых радикалов (626, 737, 1233).



^{31}P ЯМР спектры продуктов взаимодействия ТХДФ и 2-гидроксиэтилметакрилата при мольных соотношениях 1:5 и 1:4 содержат сигналы атомов фосфора в тех же областях, что и для соотношения 1:6, но более высокой интенсивности (Рисунок 51). Однако, низкое разрешение минорных сигналов не позволяет сделать более точных выводов о строении продуктов, чем приведенные выше.

Анализ MALDI-TOF масс-спектров продуктов взаимодействия ТХДФ и 2-гидроксиэтилметакрилата при мольных соотношениях 1:6, 1:5, 1:4 показал, что их спектры, несмотря на снижение выходов в реакциях при меньших относительных количествах 2-ГЭМ (опыты 3 и 4 таблицы 31), близки (Рисунок 52), а для продуктов при соотношениях 1:6 и 1:5 практически идентичны.

Одним из отличий, наблюдаемым для продукта взаимодействия ТХДФ с 2-гидроксиэтилметакрилатом при их мольном соотношении 1:4, является отсутствие пиков продуктов конденсации с m/z выше 1300 в MALDI-TOF масс-спектре. Это свидетельствует о преобладании гетерофункциональной конденсации над гомофункциональной: первую условно можно представить схемой (124).

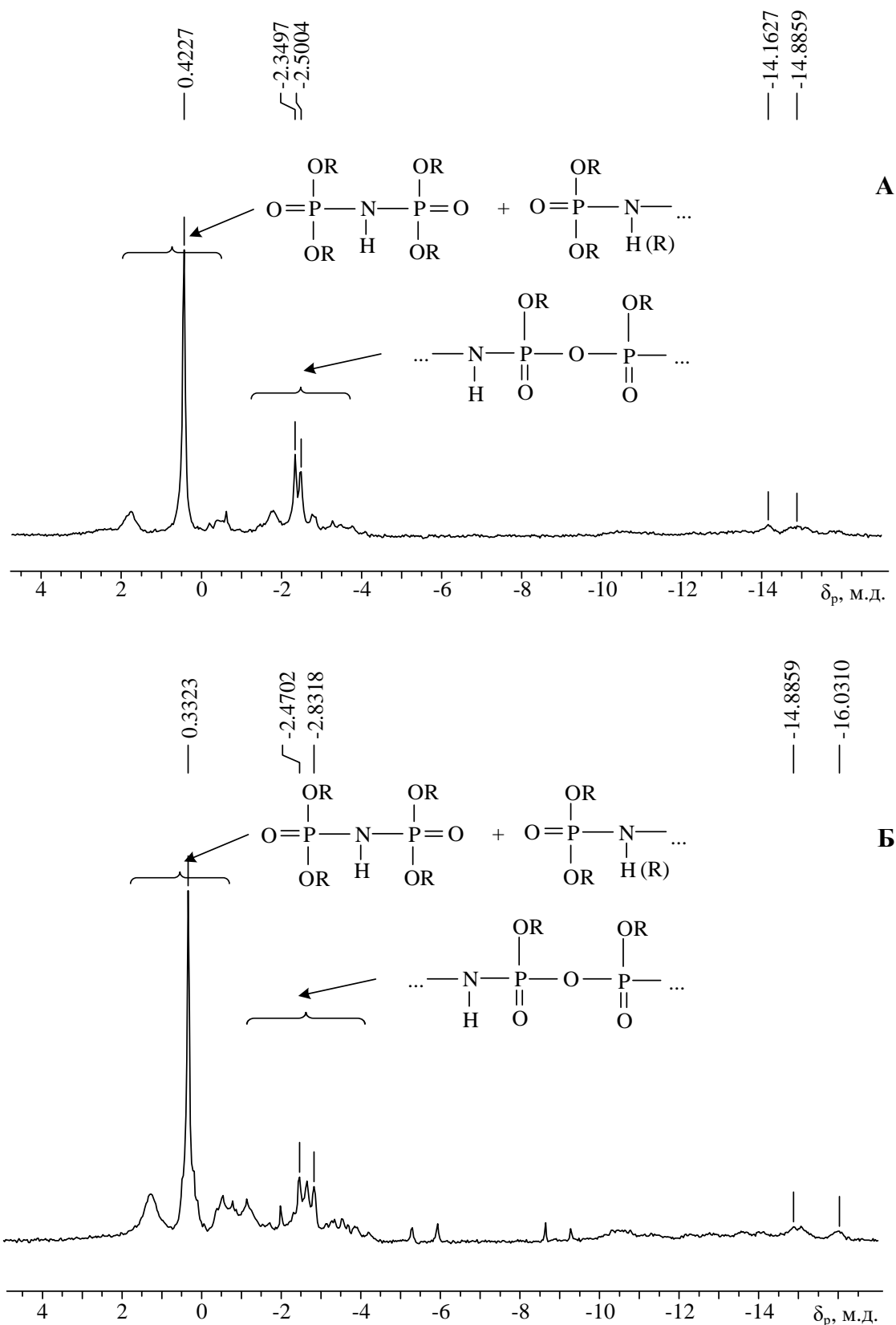


Рисунок 51 – ^{31}P ЯМР спектры метакрилатсодержащих фосфонилов, полученных взаимодействием ТХДФ и 2-ГЭМ (растворитель – ТГФ) при их мольных соотношениях 1:5 (А) и 1:4 (Б)

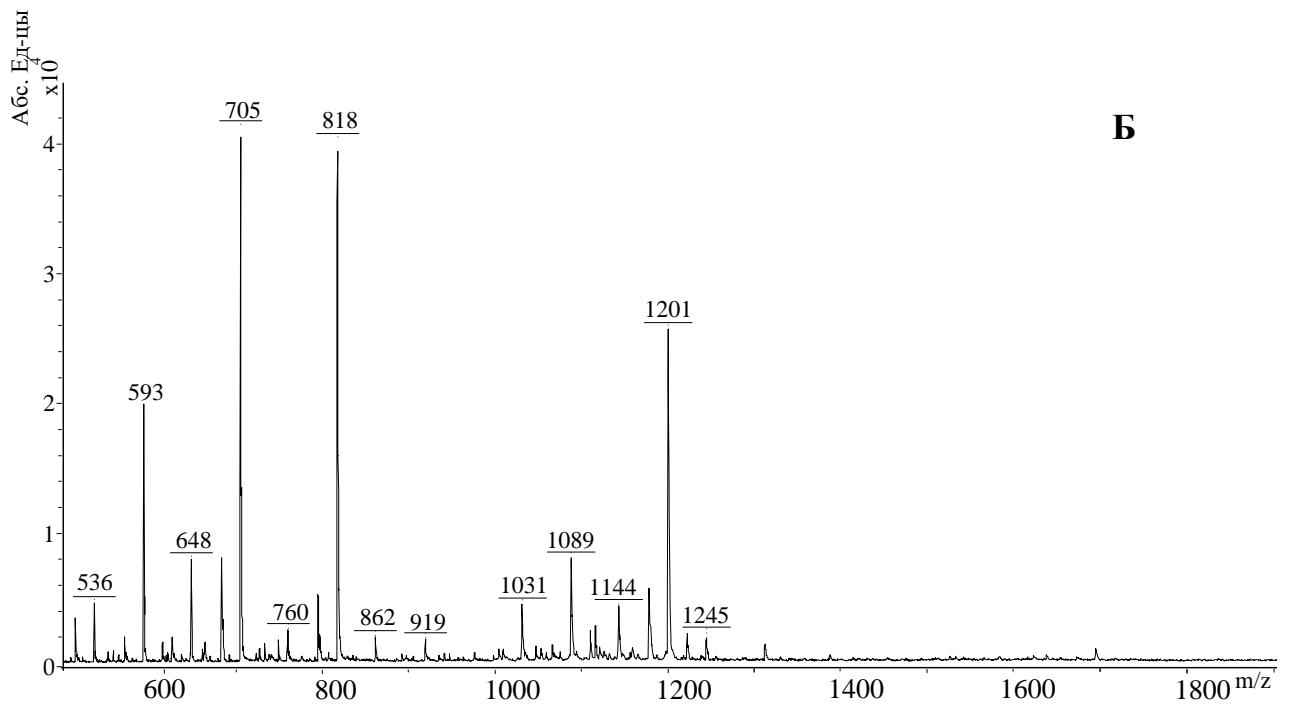
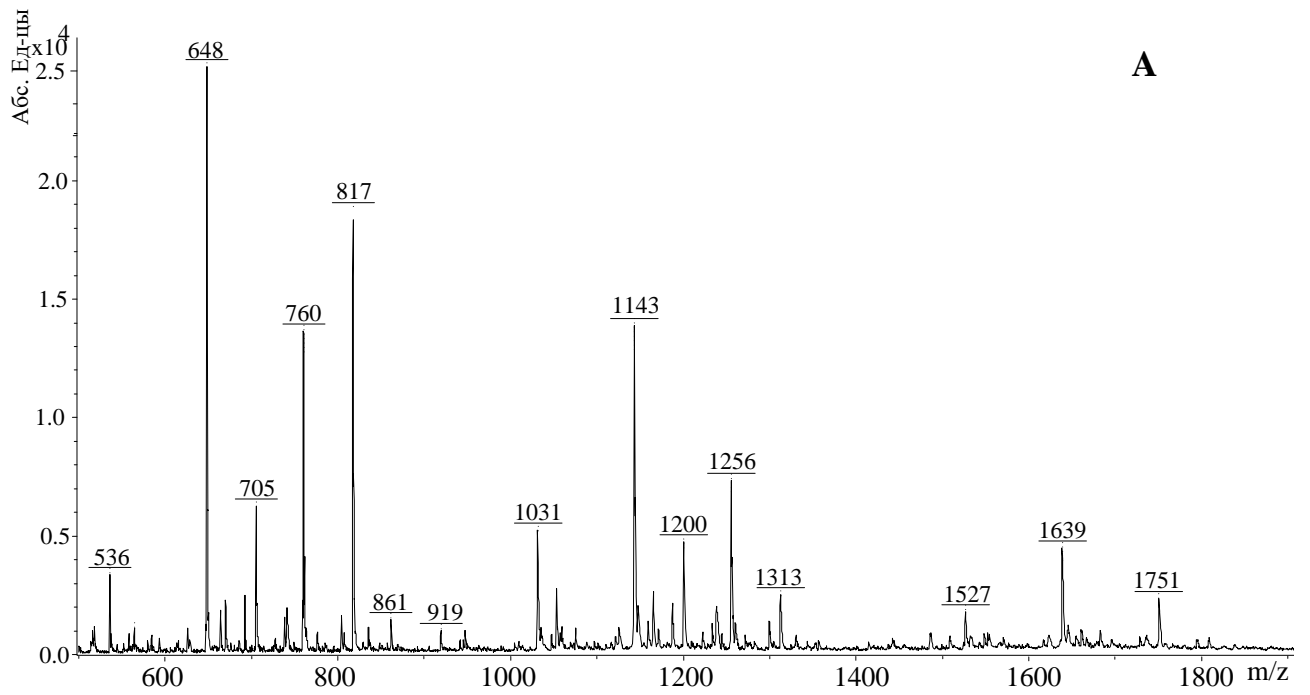
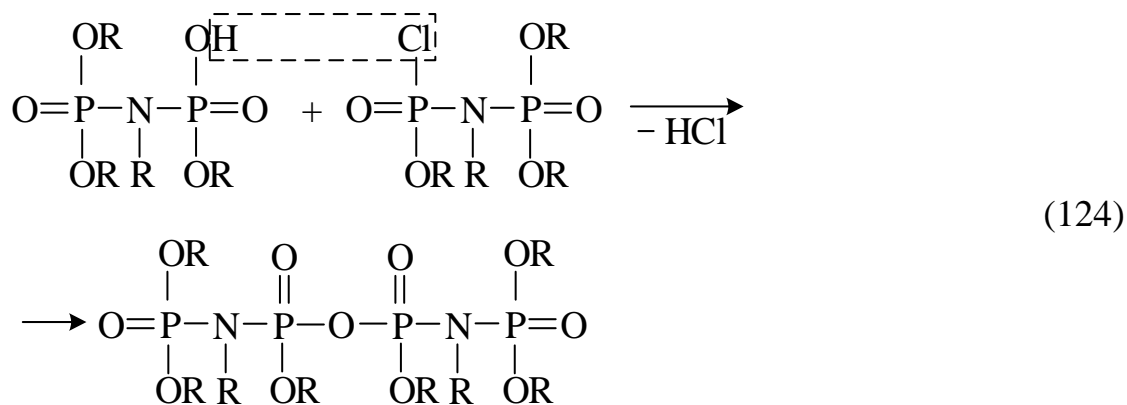
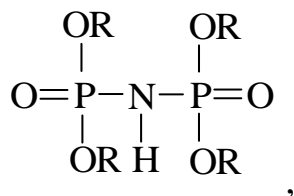


Рисунок 52 – MALDI-TOF масс-спектры продуктов взаимодействия ТХДФ и 2-ГЭМ при их мольных соотношениях 1:5 (А) и 1:4 (Б) в среде ТГФ



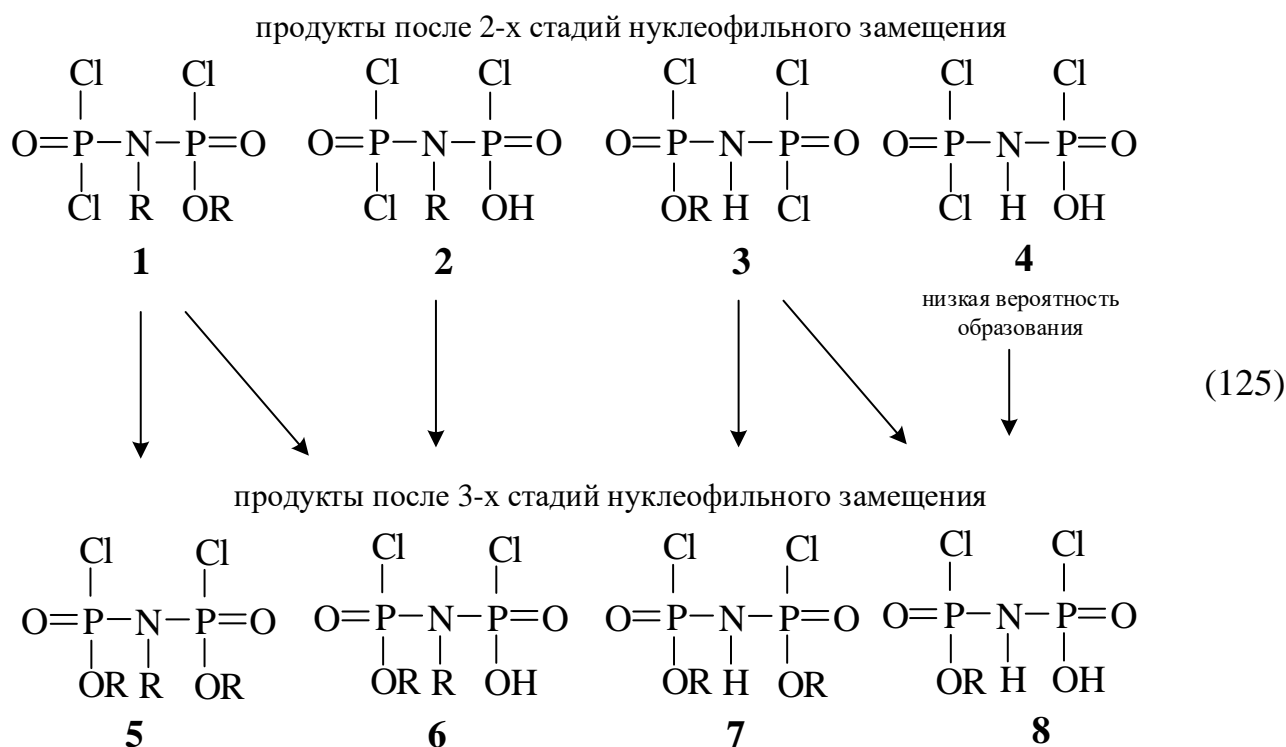
Однако, представляется маловероятным, что такого рода конденсация протекает после множества стадий нуклеофильного замещения. Тем более, анализ ^{31}P ЯМР спектров указывает на преимущественное образование тетразамещенного производного ТХДФ следующего строения



которое не может участвовать ни в гетерофункциональной, ни в гомофункциональной конденсации.

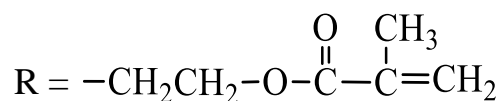
Более вероятно, что конденсация происходит с участием соединений, в которых были замещены 2-3 атома хлора и прошла фосфазен-фосфазановая перегруппировка (схема 125).

Можно заметить, что все соединения 1–8 в схеме 125 могут участвовать в реакциях гетерофункциональной конденсации по P–Cl-связям, но только присутствие в реакционной смеси соединений 2, 4, 6, 8, содержащих гидроксильные группы у атомов фосфора, является необходимым условием для указанного процесса. Таким образом, любое из соединений 2, 4, 6, 8 может участвовать в конденсационных процессах с любым из соединений 1–8. Остаточные атомы хлора конденсированных олигомеров далее могут быть замещены на метакрилоксиэтокси- или гидроксигруппы.



Возможность гетерофункциональных конденсационных процессов очевидно снижается по мере исчерпания гидроксильных групп у атомов фосфора в реакционной смеси. Наличие последних в системе напрямую коррелирует с вероятностью протекания побочного процесса нуклеофильного замещения, аналогичного схеме 116, которая, в свою очередь, повышается с ростом количества молей 2-ГЭМ по отношению к ТХДФ. Это объясняет присутствие в продуктах конденсированных олигомерных соединений с более высокой молекулярной массой для опытов таблицы 31 с мольными соотношениями ТХДФ : 2-ГЭМ, равными 1:6 и 1:5, которым в MALDI-TOF масс-спектрах отвечают пики с m/z более 1300 [171] (таблица 33).

Таблица 33 – Продукты взаимодействия ТХДФ с 2-гидроксиэтилметакрилатом в среде ТГФ. Акцептор – пиридин, комнатная температура,



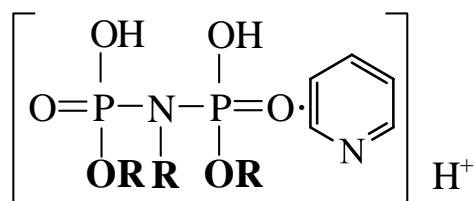
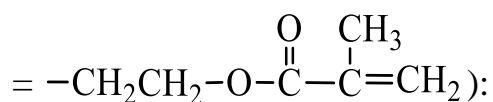
Число атомов фосфора в соединении	Число метакриловых групп	Наличие сигналов в MALDI-TOF масс-спектрах при соотношениях ТХДФ: 2-ГЭМ		Предполагаемая формула	Расчетное значение m/z для приведенных формул	Найденное значение m/z
		1 : 5÷6	1 : 4			
1	2	3	4	5	6	7
2	3	+	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{R} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	536	536
2	3	-	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \cdot \text{Py} \\ \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{R} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{H}^+$	593	593
2	4	+	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{H} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	648	648
2	4	+	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \cdot \text{Py} \\ \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{H} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{H}^+$	706	705
2	5	+	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{R} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	761	760

1	2	3	4	5	6	7
2	5	+	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{R} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{H}^+$	818	818
4	4	+	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{H} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{H} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{H}^+$	864	862
4	5	+	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{H} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{H} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	919	919
4	6	+	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{H} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{H} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	1032	1031
4	5	-	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{H} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{H} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{H}^+$	1089	1089
4	7	+	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{R} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{H} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{Na}^+$	1144	1143
4	7	+	+	$\left[\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OR} \quad \text{R} \quad \text{OR} \quad \text{OR} \quad \text{H} \quad \text{OR} \end{array} \right] \text{H}^+$	1201	1200

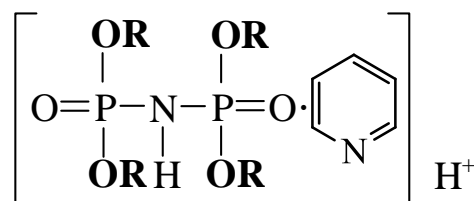
1	2	3	4	5	6	7
4	8	+	-	$\left[\begin{array}{ccccccc} \text{OR} & \text{O} & \text{O} & \text{OR} & & & \\ & & & & & & \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} & & & & & & \\ & & & & & & \\ \text{OR} & \text{R} & \text{OR} & \text{OR} & \text{R} & \text{OR} & \end{array} \right] \text{Na}^+$	1256	1256
4	8	+	-	$\left[\begin{array}{ccccccc} \text{OR} & \text{O} & \text{O} & \text{OR} & & & \\ & & & & & & \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N} & & & & & & \\ & & & & & & \\ \text{OR} & \text{R} & \text{OR} & \text{OR} & \text{R} & \text{OR} & \end{array} \right] \text{H}^+$	1313	1313
6	9	+	-	$\left[\begin{array}{cccccccc} \text{OR} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{OR} & & \\ & & & & & & & \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ \text{OR} & \text{H} & \text{OR} & \text{OR} & \text{R} & \text{OR} & \text{OR} & \text{H} & \text{OR} & \end{array} \right] \text{Na}^+$	1527	1527
6	10	+	-	$\left[\begin{array}{cccccccc} \text{OR} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{OR} & & \\ & & & & & & & \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ \text{OR} & \text{R} & \text{OR} & \text{OR} & \text{R} & \text{OR} & \text{OR} & \text{H} & \text{OR} & \end{array} \right] \text{Na}^+$	1639	1639
6	11	+	-	$\left[\begin{array}{cccccccc} \text{OR} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{OR} & & \\ & & & & & & & \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ \text{OR} & \text{R} & \text{OR} & \text{OR} & \text{R} & \text{OR} & \text{OR} & \text{R} & \text{OR} & \end{array} \right] \text{Na}^+$	1751	1751

Представленные закономерности и факты основаны на анализе продуктов после стадии очистки в соответствии с экспериментальными методиками, в результате которых часть растворимых в воде соединений была удалена. Это прежде всего эфиры алкилфосфонитрильных кислот низкой степени замещения, которые образуются в реакциях гидролиза с участием остаточных P-Cl-групп при промывке. Это характерно для продуктов опытов 3 и 4 таблицы 31 со сниженными выходами метакрилатсодержащих фосфониллов.

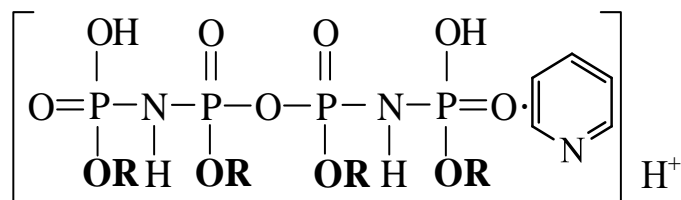
Анализ данных MALDI-TOF масс-спектров синтезируемых в ТГФ продуктов опытов 2–4 таблицы 31 показал наличие не описанных в литературе катионизированных аддуктов метакрилатсодержащих фосфониллов с пиридином (R



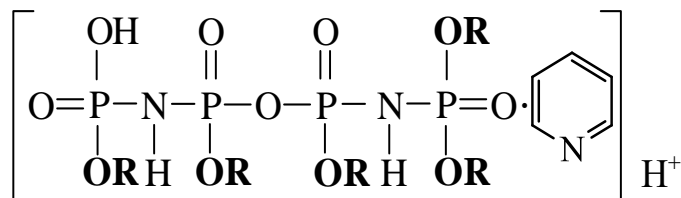
$$m/z = 593$$



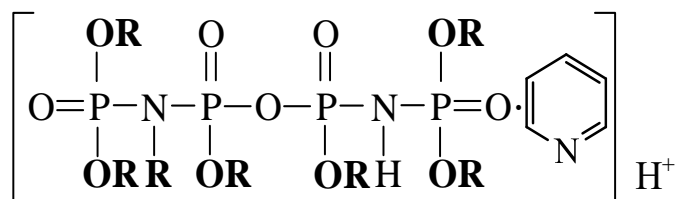
$$m/z = 705$$



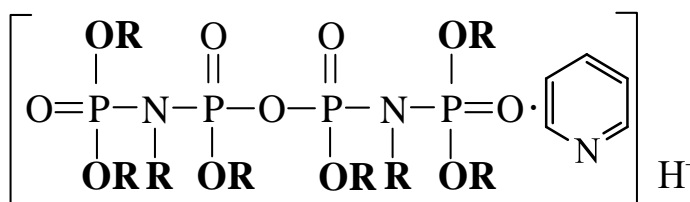
$$m/z = 862$$



$$m/z = 1089$$



$$m/z = 1200$$



$$m/z = 1313$$

Вызывает интерес стабильность данных аддуктов, не разрушаемых ионизацией при съемке MALDI-TOF масс-спектров. В отличие от прочих катионов с участием натрия, аддукты с пиридином детектируются в виде протонированных катионизированных форм и характерны как для дифосфониламинов, так и конденсированных олигомеров с P–O–P-мостиками.

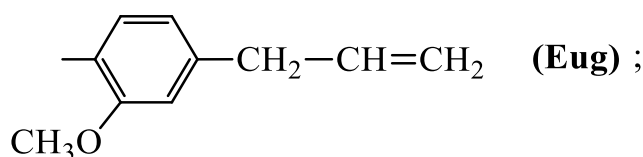
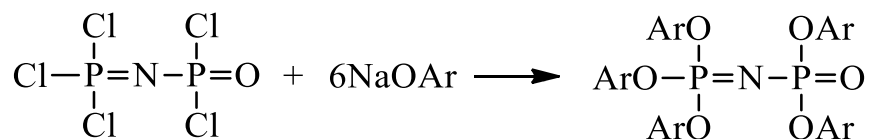
2.5.5.2 Реакция трихлорфосфазодихлорфосфонила с фенолятами натрия различного строения

Реакции линейных хлорфосфазофосфонилов с фенолами различного строения позволяют получать гидролитически стабильные соединения органо-неорганической природы с ценным комплексом свойств. Данные, касающиеся состава, строения и молекулярно-массовых характеристик образующихся арилоксифосфазофосфонилов могут быть использованы для ретроспективного анализа исходных линейных хлорфосфазофосфонилов, которые подвергались фенолизу. Однако, такая оценка молекулярно-массовых характеристик возможна только при условии отсутствия превращений, затрагивающих фосфазеновый скелет.

Представленные ниже в п. 2.5.6 (стр. 229) данные демонстрируют применимость метода замещения для определения молекулярно-массовых характеристик олигомерных хлорфосфазофосфонилов по данным для полученных на их основе феноксидолигомеров. Реакции фенолов и фенолятов различного строения с линейным кароткоцепным ТХДФ были описаны в работах [171]. Реакции фенолиза с участием олигомерных фосфазофосфонилов в литературе отсутствуют, поэтому в настоящей работе были определены оптимальные условия взаимодействия олигомер-гомологов ТХДФ с участием фенолятов различного строения. Полнота замещения атомов хлора в указанных хлорфосфазофосфонилах при взаимодействии с избытками указанных фенолятов зависит от ряда факторов, важнейшими из которых являются: температура, продолжительность процесса,

чистота исходных реагентов и растворителей и, в меньшей степени, химическое строение атакующего нуклеофила.

В настоящей работе осуществляли взаимодействие ТХДФ с фенолятами натрия различного строения по следующей схеме 126:



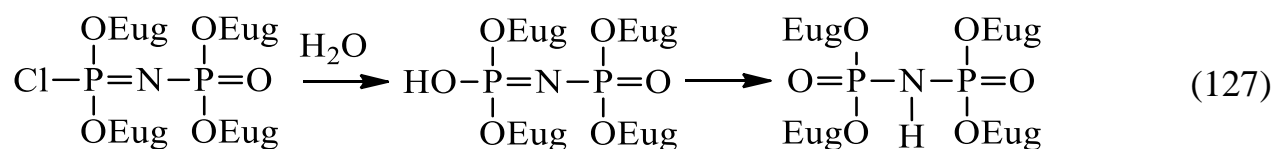
(126)

Было найдено, что оптимальными условиями для получения полностью замещенных пентаарилоксипроизводных являются следующие: избыток $\text{ArONa} \geq 6$ моль/ 1 моль ТХДФ, растворитель – диоксан, 100°C , 48 ч, чистота ТХДФ $\geq 99,7$ мас. %, чистота $\text{ArONa} \geq 99,5$ %, содержание воды в диоксане не более 50 ppm. Несоответствие даже одному из указанных параметров снижает выход пентаарилоксипроизводных ТХДФ, зависящий от величины отклонения.

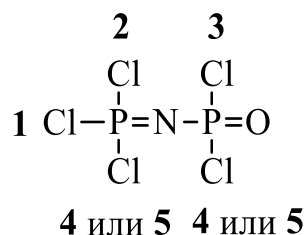
В качестве промежуточных продуктов для дальнейшего формирования метакриловых групп в органических радикалах у атомов фосфора получали эвгенольные производные ТХДФ – тетраakis-(4-аллил-2-метоксифенокси)дифосфониламин (ТЭДФ) и его смеси с пентаkis-(4-аллил-2-метоксифенокси)фосфазофосфонилом. Синтез 4-аллил-2-метоксифеноксипроизводных ТХДФ осуществляли двухстадийным методом с предварительным получением 4-аллил-2-метоксифенолята натрия (эвгенолята натрия, EugONa) и его последующей реакцией с ТХДФ в среде диоксана при 100°C . Для получения арилоксипроизводного с максимальной степенью замещения

использовали избыток EugONa; молярное соотношение ТХДФ:EugONa составляло 1:6. Однако конечный продукт наряду с целевым пентаэвгеноксифосфазофосфонилем (в ^{31}P ЯМР спектре два дублетных сигнала атомов фосфора в $(\text{EugO})_3\text{P}=\text{N}$ -группе с $\delta_{\text{P}} = -15 \div -17$ м.д. и дублеты для группы $-\text{P}(=\text{O})(\text{OEug})_2$ при $\delta_{\text{P}} = -22 \div -23$ м.д.) также включал тетразамещенное соединение в виде комплексной соли с ионом натрия ТЭДФ-Na (синглет в области $\delta_{\text{P}} = -6,7$ м.д.) (Рисунок 53А).

Синглетный сигнал (Рисунок 53А) указывает на магнитную эквивалентность ядер фосфора и, соответственно, симметрию в расположении фосфорсодержащих фрагментов в молекуле. Количество тетразамещенного продукта в полученном продукте, рассчитанное по соотношению интегральных интенсивностей сигналов атомов фосфора в спектре, варьировалось от 30 до 45 мол. % в зависимости от содержания следовых количеств воды в диоксане (15–90 ppm H_2O в растворителе) и чистоты исходного ТХДФ (97–99,5 мас. %). Тем не менее ключевой стадией при образовании ТЭДФ-Na является гидролиз пентакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)хлорфосфазофосфонила на стадии промывки реакционной смеси (схема 127):



Это может свидетельствовать о несколько ином порядке замещения, при котором пятый атом хлора сложнее замещается у фосфазенильного, а не фосфонильного атома хлора:



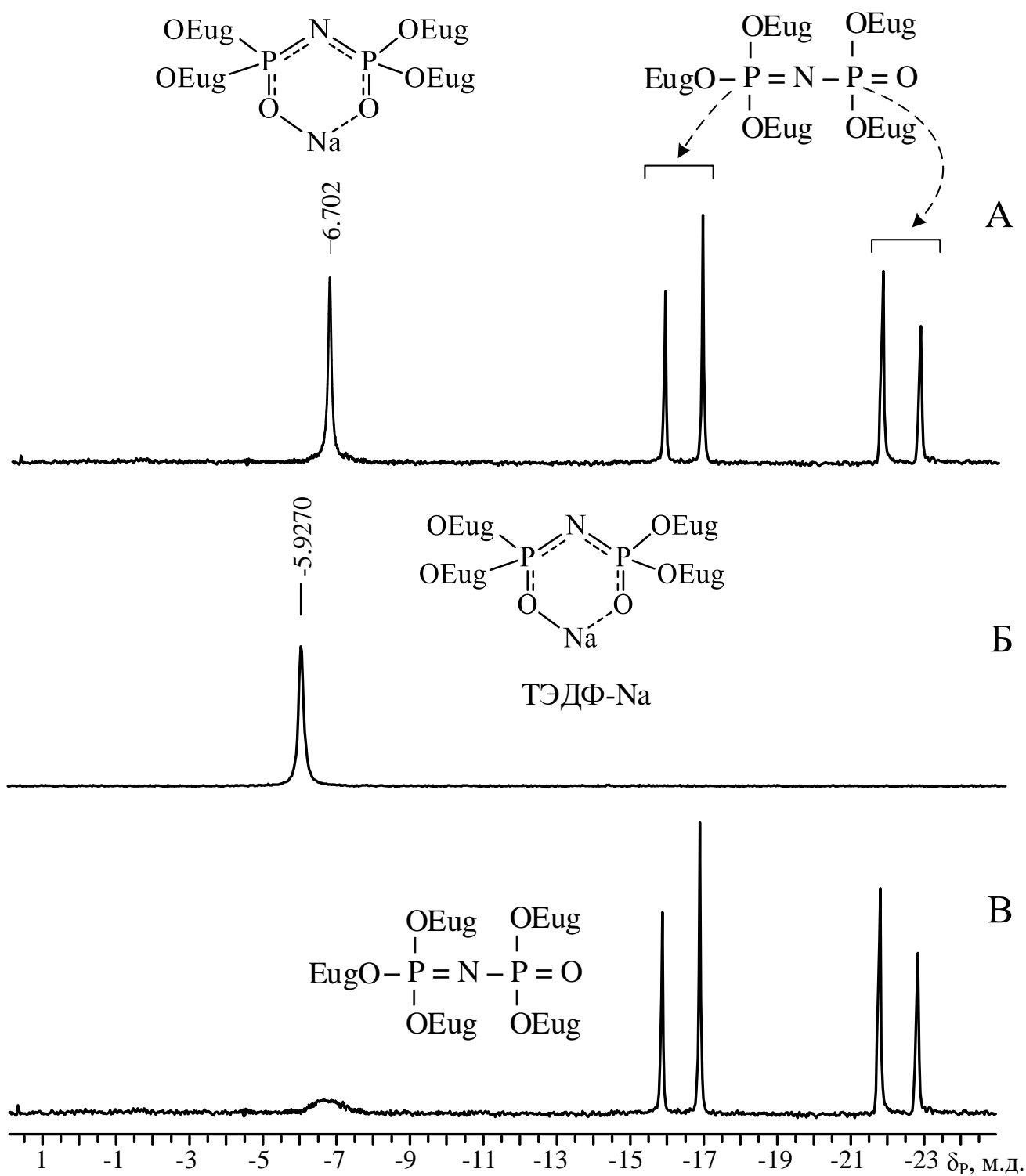
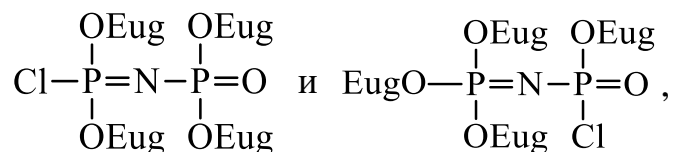


Рисунок 53 – ^{31}P ЯМР спектры продукта взаимодействия ТХДФ с 4-аллил-2-метоксифенолятом натрия (мольное соотношение 1:6) (А) и соединений, выделенных из полученной смеси многократной перекристаллизацией (Б, В, см. пояснения в тексте)

Однако, более вероятным является образование обоих хлорсодержащих тетразамещенных продуктов:

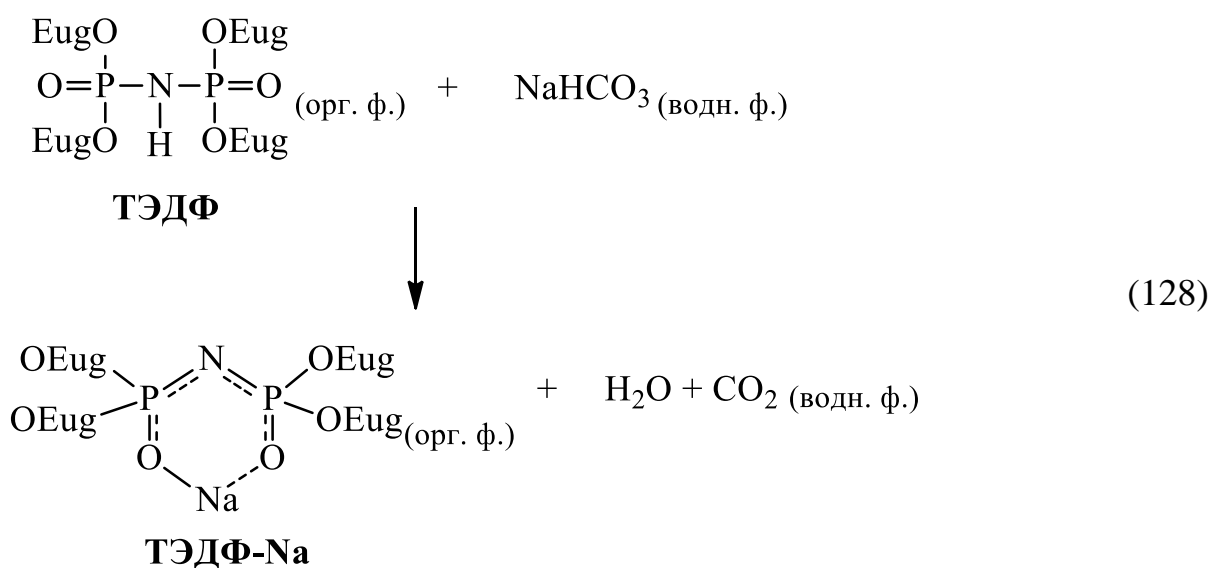


последний из которых гидролизуется до растворимого в водных растворах



диффундирующих в водную фазу на стадии промывки.

Интересным является факт образования в данном случае тетразамещенного продукта не в виде предполагаемого ТЭДФ, а его комплексной соли с ионом натрия, что совсем не является очевидным, так как дифосфониламин ТЭДФ является более слабой кислотой, и образование побочного NaCl в реакции ТХДФ с EugONa должно быть более предпочтительным. Однако, здесь нет никаких противоречий, так как образование ТЭДФ-Na на самом деле происходит на одном из этапов многократной промывки, где помимо дистиллированной воды для лучшей отмывки от 4-аллил-2-метоксифенолята натрия использовали 5–10% разбавленный раствор NaHCO₃ (схема 128):



Аналогичный процесс может незначительно протекать и с участием NaOH, образующимся при гидролизе избытка 4-аллил-2-метоксифенолята натрия на стадии высаживания продукта (реакционная смесь в диоксане) в воду. При съемке ^{31}P ЯМР спектра выделенной в чистом виде многократной перекристаллизацией комплексной соли ТЭДФ-Na наблюдается синглетный сигнал в области $-5,9$ м.д. (Рисунок 53Б), т.е. смещенный в область слабого поля (влево) на $0,8$ м.д., относительно положения синглета в спектре смеси (Рисунок 53А). Такие смещения в химических сдвигах, зависящие от состава смеси, хоть и не значительные, сильно усложняют анализ ^{31}P ЯМР спектров для определения состава и строения образующихся веществ.

Комплексная соль ТЭДФ-Na может быть переведена в ТЭДФ промывкой ее раствора в хлороформе водным раствором 2 %-ной соляной кислоты, о чем свидетельствует сдвиг синглета в ^{31}P ЯМР спектре смеси ТЭДФ с пентакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)фосфазофосфонилем в область $-10,05$ м.д. (Рисунок 54).

Стоит отметить достаточную стабильность образующихся комплексных солей за счет формирования хелатных структур, в которых катион металла (в данном случае натрия) взаимодействует одновременно с двумя фосфонильными группами, и их значительную растворимость в органических фазах (хлороформ, толуол и др.).

При исследовании кристаллов комплексной соли с участием тетрафеноксидифосфонилламинных лигандов и ионов натрия методом рентгеноструктурного анализа было обнаружено, что надмолекулярная структура представляет собой гексамер с металлосодержащим ядром и органической «оболочкой», в которой наблюдается высокая степень симметричности в пространственном расположении атомов лигандных дифосфонильных фрагментов. Длины связи P–O, P–N во всех солевых комплексах гексамера составляли $1,48$ Å и $1,56$ Å. Однако углы P–N–P были различны ($130,5^\circ$, 132° и $133,7^\circ$), а длины связей O–Na варьировались от $2,23$ до $3,05$ Å [172].

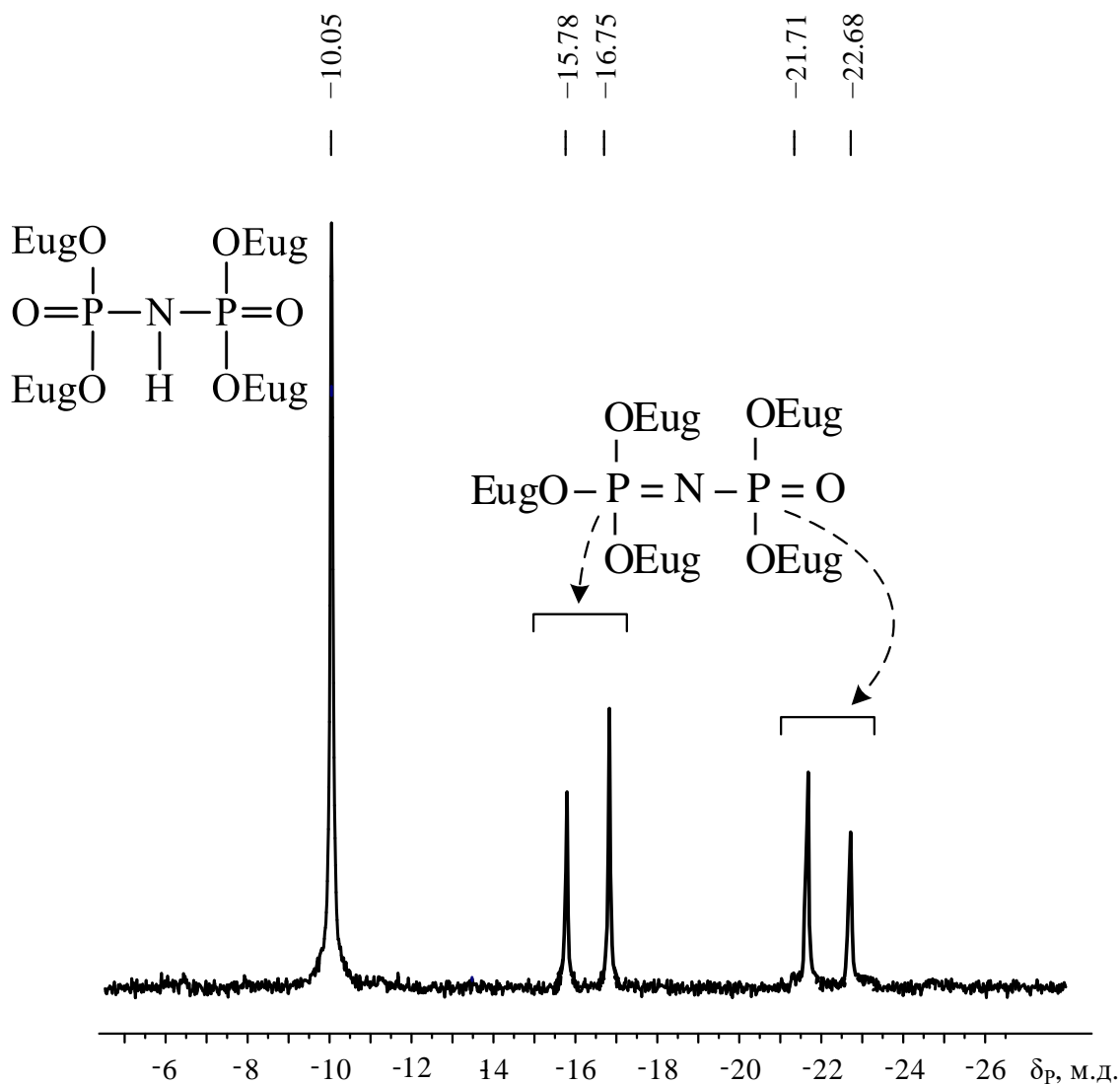


Рисунок 54 – ^{31}P ЯМР спектр эвгенольного производного ТХДФ

В ^1H ЯМР спектрах продуктов взаимодействия ТХДФ с избытком 4-аллил-2-метокси фенолята натрия (Рисунок 55) присутствуют сигналы ароматических протонов при $\delta_{\text{H}} = 6,5\text{--}7,4$ м.д., сигналы протонов в метоксигруппах с $\delta_{\text{H}} = 3,7$ м.д., сигналы с $\delta_{\text{H}} = 6,0$ (м, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), $5,0$ (д, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) и $3,2$ м.д. (м, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), соответствующие протонам аллильной группы. Из расщепленного характера сигналов ароматических и метоксигрупп можно сделать вывод, что эти протоны не являются эквивалентными для эвгенольных заместителей при фосфазенильных и фосфонильных атомах фосфора в пентаэвгеноксид- и тетраэвгеноксидхлорфосфазофосфонатах.

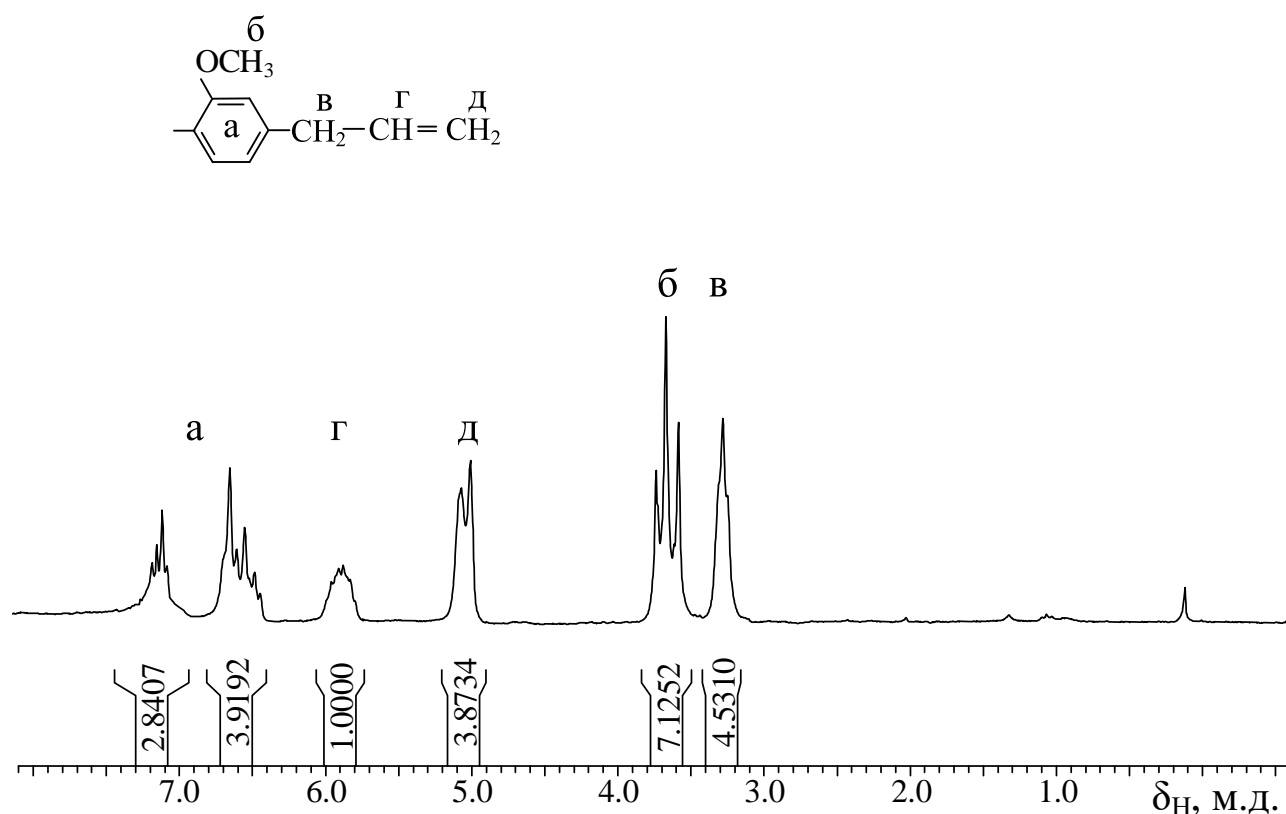


Рисунок 55 – ^1H ЯМР спектр продукта взаимодействия ТХДФ с 4-аллил-2-метоксифенолятом натрия. Мольное соотношение 1:6, растворитель – диоксан

Наличие продуктов неполного замещения даже в присутствии избытка 4-аллил-2-метоксифенолята натрия по отношению к ТХДФ связано со стерическим фактором, наиболее сильно проявляющимся при замещении последнего третьего атома хлора в дизамещенной фосфазенильной группе $\text{Cl}(\text{EugO})_2\text{P}=\text{N}-$.

Образование смеси пента- и тетразамещённых производных ТХДФ было дополнительно подтверждено методом MALDI-TOF масс-спектрометрии (Рисунок 56А).

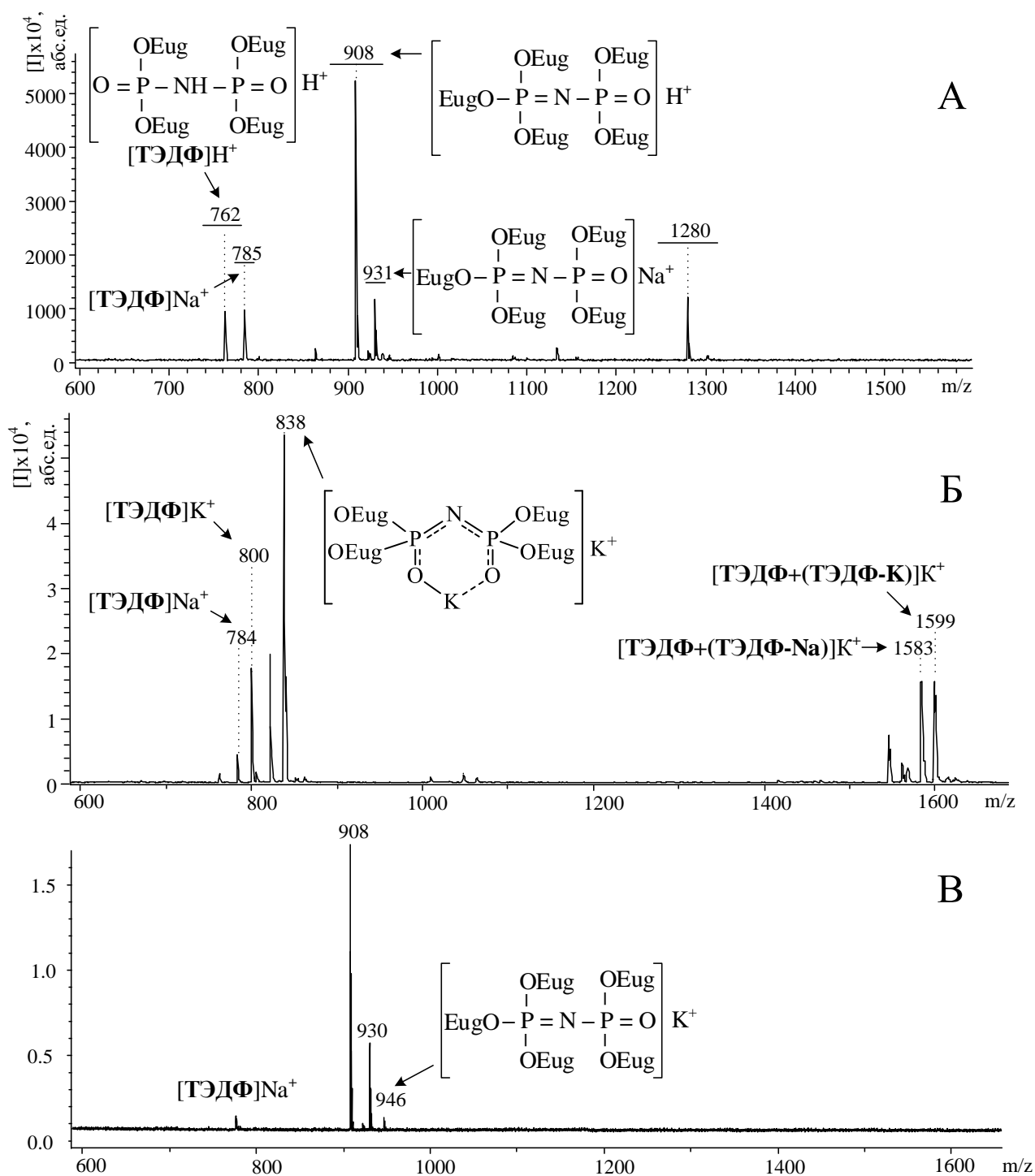
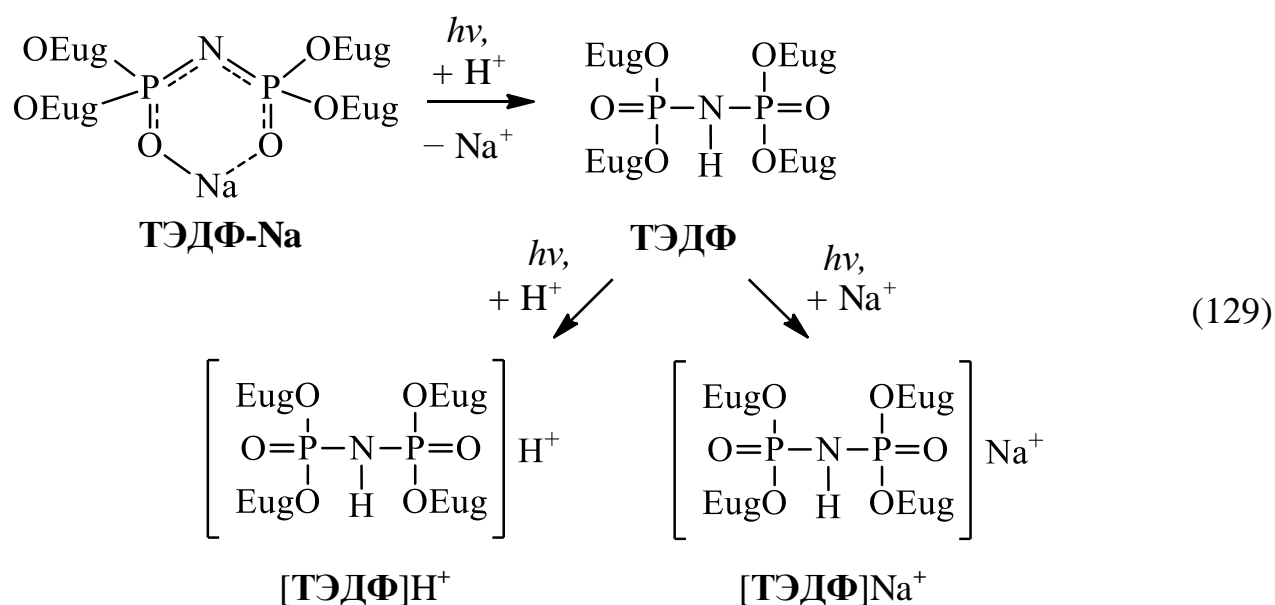
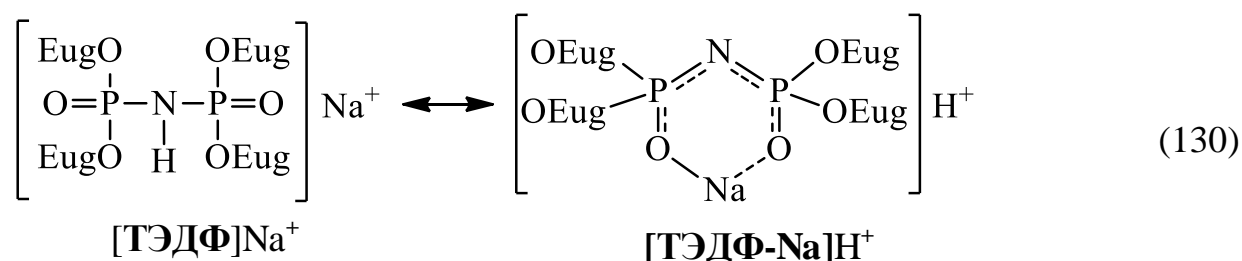


Рисунок 56 – MALDI-TOF масс-спектры продукта взаимодействия ТХДФ с 4-аллил-2-метоксифенолятом натрия при их мольном соотношении 1:6 (А) и соединений, выделенных из полученной смеси многократной перекристаллизацией, – ТЭДФ-Na (Б) и пентакис-(4-аллил-2-метоксифеноксифосфазофосфонил) (В) [171]

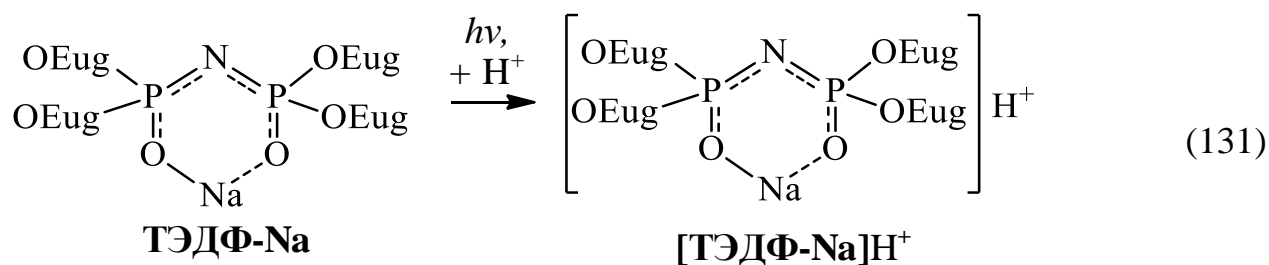
В MALDI-TOF-масс-спектре продукта взаимодействия ТХДФ с 4-аллил-2-метоксифенолятом натрия при их мольном соотношении 1:6 наблюдаются две группы пиков, отвечающие целевому пентакис-(4-аллил-2-метоксифеноксифосфазофосфонилу ($m/z = 908, 930, 946$) и ТЭДФ-Na ($m/z = 762, 785$). Присутствие пика $m/z = 762$ указывает на частичное разрушение хелатных комплексов ТЭДФ-Na в процессе съемки MALDI-TOF масс-спектра под действием лазерного излучения с последующим образованием протонсодержащих катионов [ТЭДФ]H⁺ по схеме 129:



Детектируемый пик с $m/z = 785$ отвечает натрийсодержащему катиону [ТЭДФ]Na⁺, брутто-формула которого эквивалентна протонированному хелатному комплексу [ТЭДФ-Na]H⁺ (схема 130):

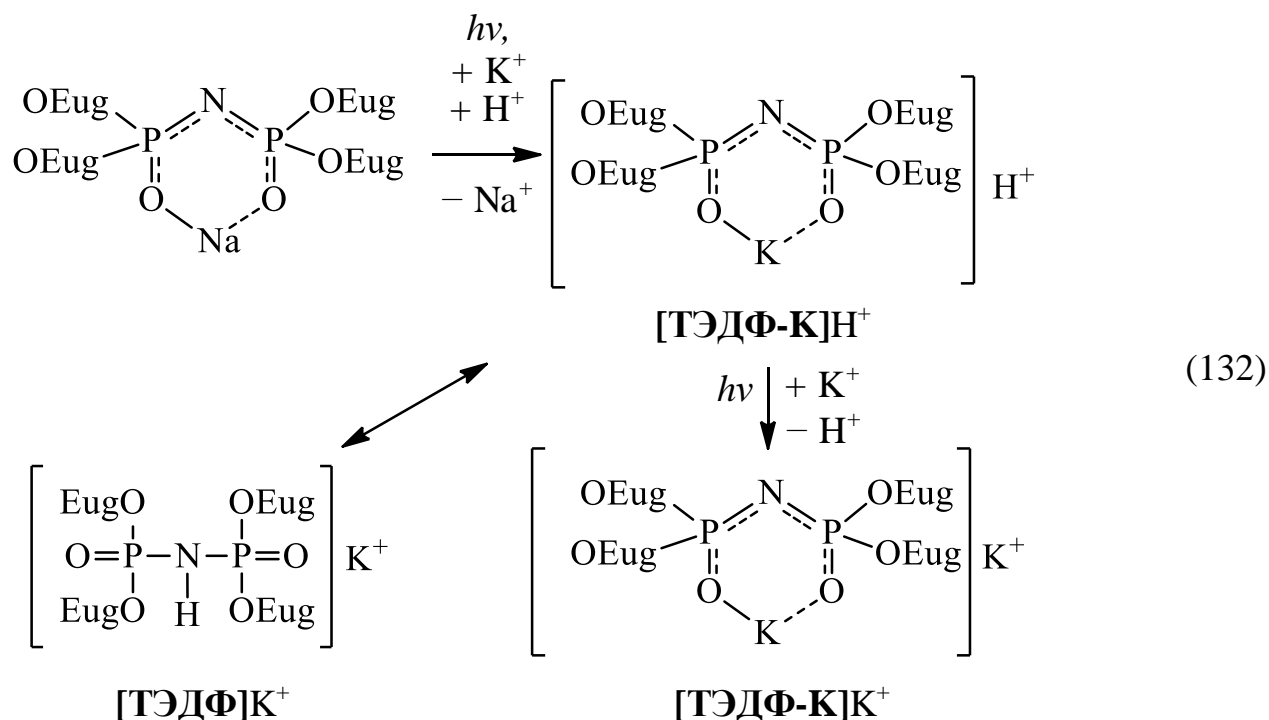


Очевидно, что катион [ТЭДФ-Na]H⁺ может быть получен протонированием ТЭДФ-Na (схема 131):

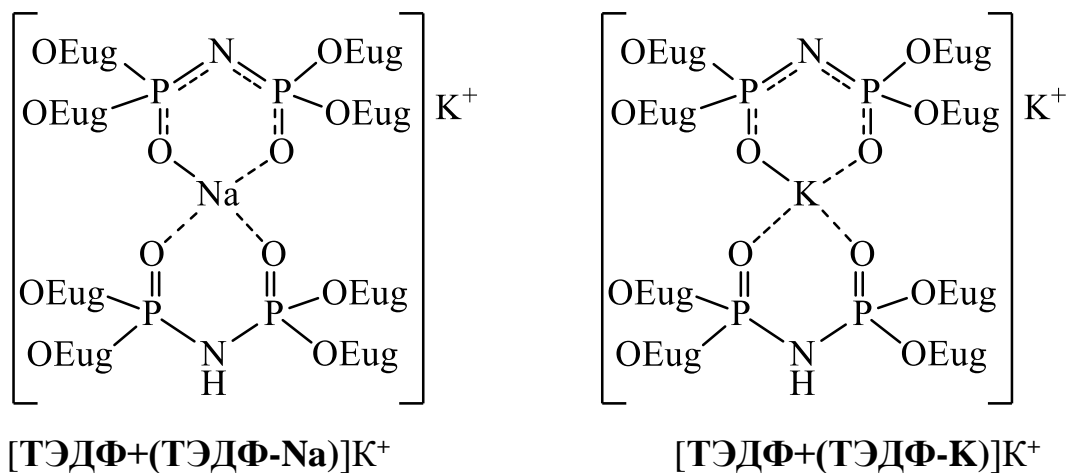


Поэтому достоверно определить, какого типа молекулярный катион достигает детектора – [ТЭДФ]Na⁺ или [ТЭДФ-Na]H⁺ (либо и тот и другой), а также его химическое строение и схему его образования – затруднительно. Тем не менее, представляется более вероятным, что [ТЭДФ]Na⁺ существует только в виде [ТЭДФ-Na]H⁺.

MALDI-TOF масс-спектры очищенных ТЭДФ-Na (Рисунок 56Б) и пентакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)фосфазофосфонилла (Рисунок 56В) содержат несколько отличные наборы сигналов по сравнению с MALDI-TOF масс-спектром смеси и не совместимы с ним простым наложением. Так в MALDI-TOF масс-спектре ТЭДФ-Na помимо расчетного пика $m/z = 784$, отвечающего [ТЭДФ]Na⁺, присутствуют пики $m/z = 800$ и 838 , которые можно отнести к [ТЭДФ]K⁺ (либо [ТЭДФ-K]H⁺, так как формирование указанных катионов условно считаем равновероятным) и [ТЭДФ-K]K⁺, образующимся по схеме 132:



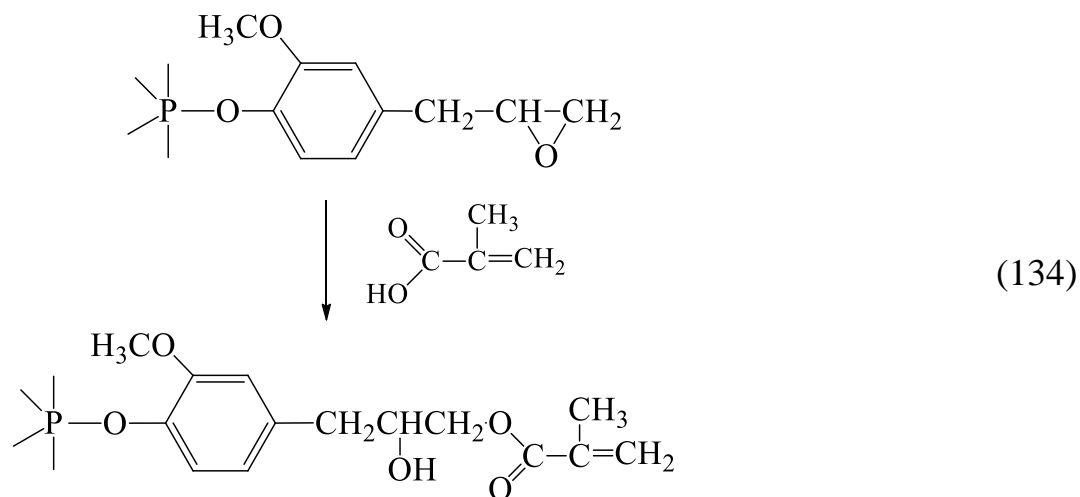
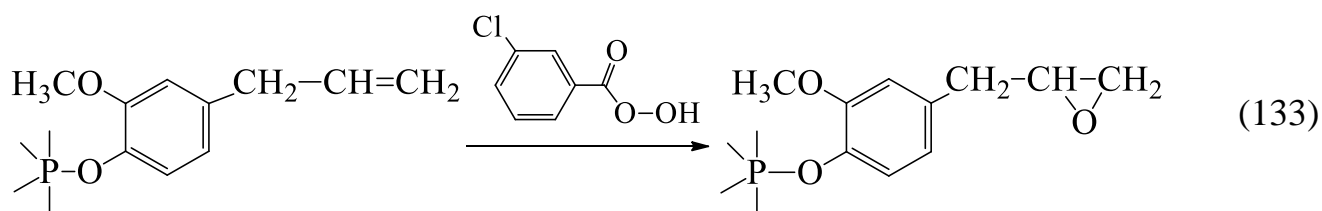
Интересным является присутствие в спектрах пиков с $m/z = 1583$ и 1599 , соответствующих хелатным молекулярно-солевым структурам с ионами натрия и калия:



Резюмируя данные MALDI-TOF масс-спектров эвгенольных производных ТХДФ (Рисунок 56), можно сделать вывод о большей склонности к ионизации и более простом детектировании пентакис-(4-аллил-2-метоксифеноксифосфазофосфонил) как в составе смесей, так и в индивидуальном виде. В случае ТЭДФ-Na (Рисунок 56Б) съемка MALDI-TOF масс-спектра затруднена незначительным детектированием катионизированных протонных и натриевых форм; наблюдается своего рода избирательность по отношению к катионизированным солевым комплексам с калием.

2.5.5.3 Метакрилатсодержащие фосфонилы, полученные модификацией арилоксипроизводных трихлорфосфазодихлорфосфонил

Введение метакриловых групп в органические фрагменты с участием аллильных групп эвгенольных производных ТХДФ проводили двухстадийным методом в соответствии со схемами 133, 134.

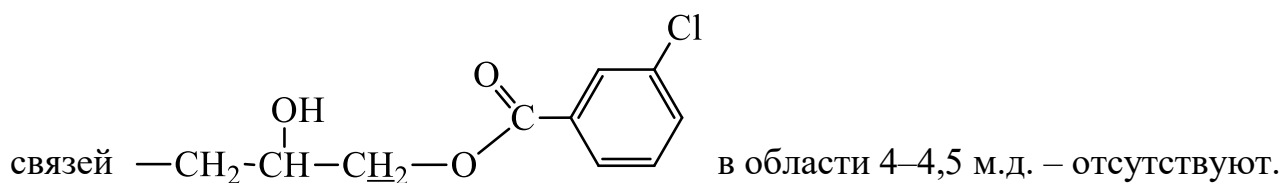


Исходный продукт для модификации представлял собой предварительно полученную смесь 76% ТЭДФ и 24% пентакис-(4-аллил-2-метоксифеноксифосфазофосфонил), полученную взаимодействием ТХДФ и EugONa при их мольном соотношении 1:6 (см. п. 2.5.5.2, стр. 210).

Эпоксидование смеси эвгенольных производных проводили в присутствии избытка м-хлорнадбензойной кислоты в растворе дихлорметана (таблица 34). Было обнаружено, что при проведении реакции при нормальных условиях наряду с основным процессом эпоксидования наблюдается раскрытие эпоксидных колец под действием образующейся в реакционной смеси м-хлорбензойной кислоты. Побочного процесса удастся избежать снижением температуры синтеза до 4°C, при этом достигается практически полная конверсия аллильных групп в эпоксидные (99%), а эпоксидное число близко к расчетному (20,7% – найдено, 21,0% – вычислено).

В ^1H ЯМР спектре продукта взаимодействия смеси эвгенольных производных с м-хлорнадбензойной кислотой в течение 90 ч присутствуют целевые сигналы протонов в эпоксидных группах в области $\delta_{\text{H}} = 2,2\text{--}3,3$ м.д.

(Рисунок 57 № 4), в то время как сигналы метиленовых протонов сложноэфирных



В остальных опытах таблицы 34 происходит частичное раскрытие эпоксидных групп, характеризующееся появлением в ^1H ЯМР спектрах указанного характерного сигнала с $\delta_{\text{H}} = 4\text{--}4,5$ м.д., наиболее отчетливо наблюдаемого для опыта № 3 (Рисунок 57 № 3).

Заключительный этап модификации с формированием метакриловых групп в органических радикалах у атомов фосфора в соответствии со схемой 134 представляет собой взаимодействие полученной смеси эпоксидных производных ТХДФ с избытком метакриловой кислоты. Данный процесс осуществляли в присутствии каталитических количеств четвертичной аммонийной соли, однако провести количественное присоединение метакриловых групп не удается. Доля раскрытия эпоксидных групп не превышала 36 мол. %.

Таблица 34 – Эпоксидирование смеси эвгенольных производных ТХДФ м-надхлорбензойной кислотой (м-ХНБК). Мольное соотношение аллильная группа : м-ХНБК = 1:2

№ опыта	Температура, °С	Время выдержки, ч	Конверсия аллильных групп, %	Содержание эпоксидных групп по данным ^1H ЯМР спектров, % от расчетного содержания	Выход, мас. %
1	20	72	85	73	45
2	25	66	94	85	20
3*	25	72	99	75	60
4	4	90	99	99	48

* – мольное соотношение аллильная группа : м-МХНК = 1:1,2

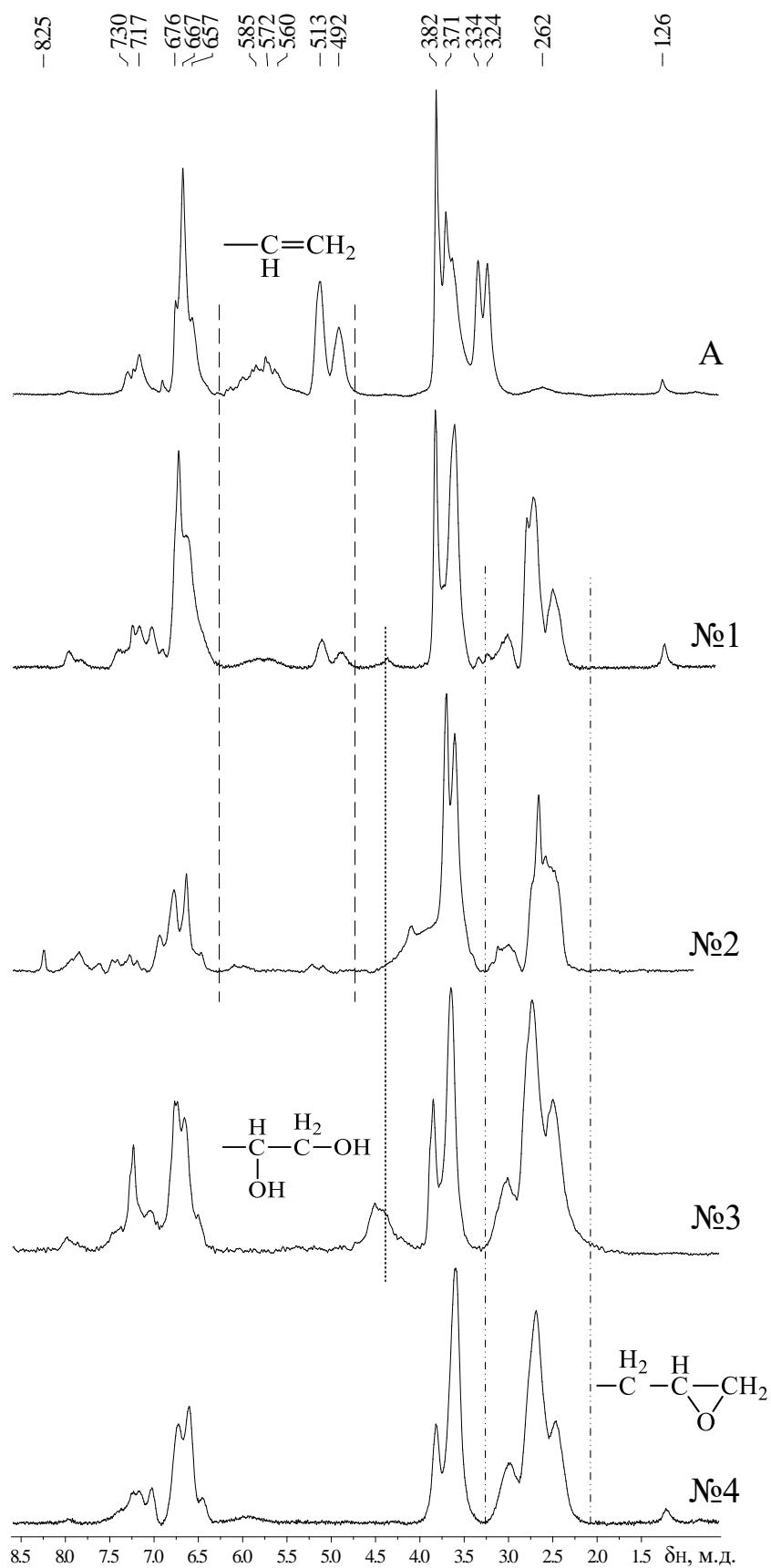


Рисунок 57 – ^1H ЯМР спектры смеси эвгенольных производных ТХДФ (А) и продуктов его эпоксидирования. Обозначения спектров соответствуют номерам опытов в таблице 34

Неполное раскрытие эпоксидных групп объясняется либо недостаточной полярностью реакционной смеси при проведении процесса в гомогенных растворах (хлороформ) либо гетерогенностью реакционной смеси вызванной низкой растворимостью катализатора или эпоксидного продукта (диоксан, ТГФ, ацетон, толуол, хлорбензол или их смеси).

Отметим характеристические сигналы в ^1H ЯМР спектре продукта взаимодействия смеси эпоксидных производных ТХДФ с метакриловой кислотой в 10 %-ном растворе толуола (100°C , 24 ч): сигнал метиленовых протонов (е, 4,11 м.д.) и протонов при кратной связи (з, 5,5 и 6,1 м.д.), свидетельствующий о присоединении метакриловой кислоты (Рисунок 58).

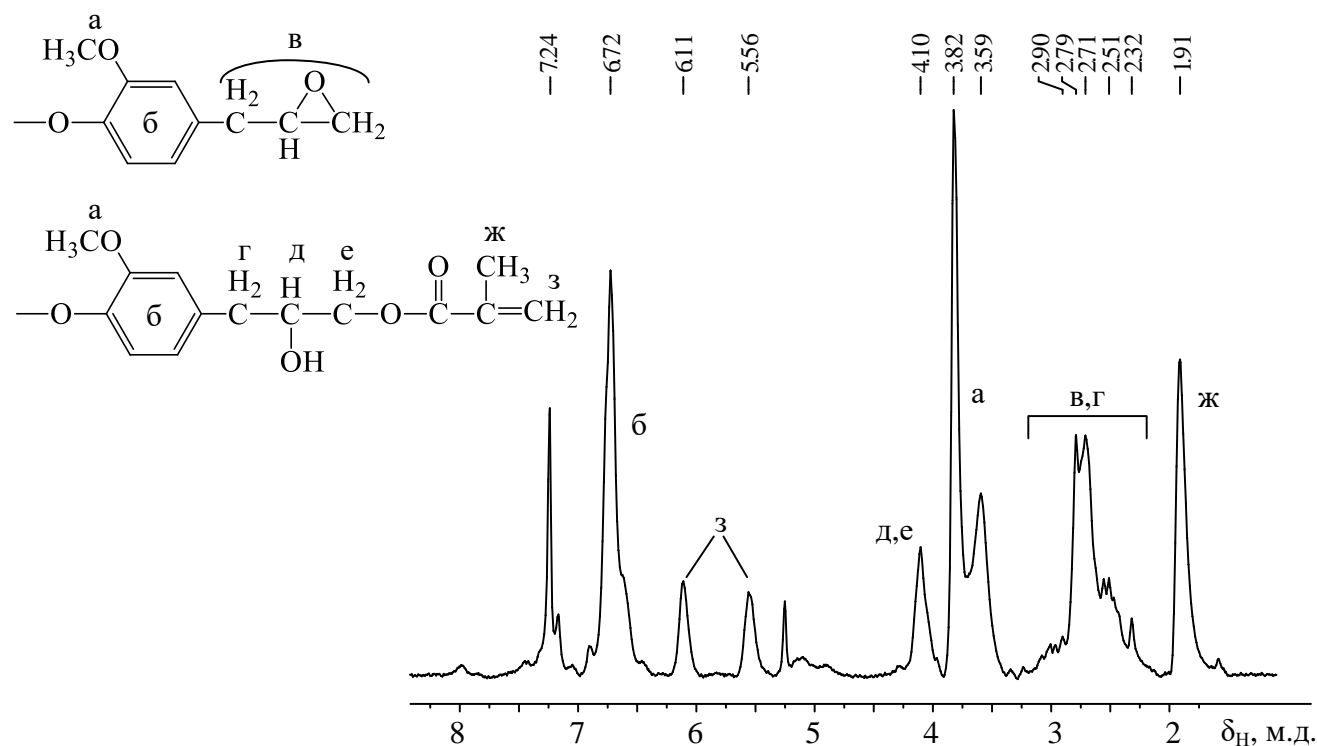
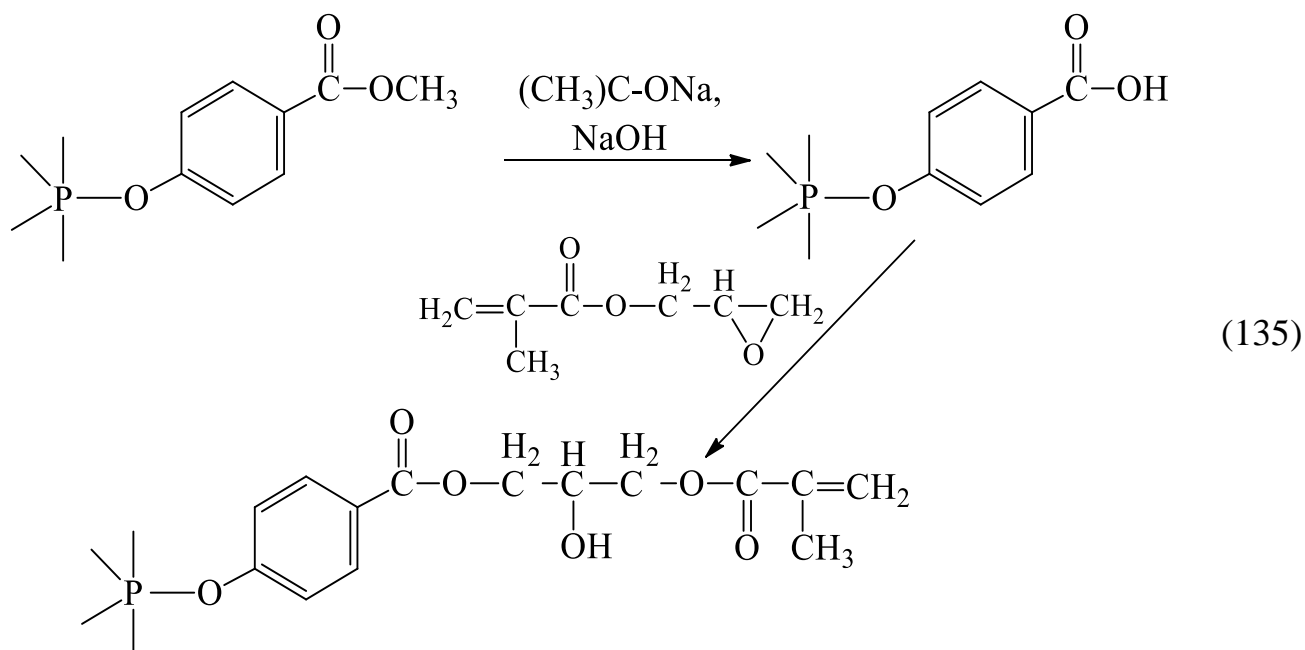


Рисунок 58 – ^1H ЯМР спектр метакриловых производных фосфазофосфонилов

Еще одним возможным методом получения гидролитически стабильных арилоксифосфазофосфонилов, содержащих в органических заместителях метакриловые группы является трехстадийный процесс, первым этапом которого является взаимодействие ТХДФ с *p*-метилкарбоксифенолятом натрия (ParONa, натриевая соль метилпарабена), с гидролизом метилкарбоксильных групп на

втором этапе и взаимодействием полученных карбоксилсодержащих фосфазофосфилов с глицидилметакрилатом на заключительном этапе в соответствии со следующей схемой 135:



На первом этапе взаимодействия ТХДФ с избытком п-метилкарбоксифенолята натрия (мольное соотношение ТХДФ: ParONa = 1:6) происходит образование смеси три-, тетра- и пентазамещенных фосфонилов (Рисунок 59). Расщепление протонов метоксигруппы в ^1H ЯМР спектре можно объяснить различным положением заместителей в пространстве относительно атомов фосфора.

Омыление сложноэфирной группы проводили по известной методике в растворе толуола в присутствии трет-бутоксид натрия [243]. По данным ^1H ЯМР спектров (Рисунок 60) гидролизу подвергается только 40 мол. % метилкарбоксильных групп (найден по снижению относительной интегральной интенсивности сигнала протонов метоксигрупп в области 3,7 м.д. относительно дублетных сигналов протонов арилоксигрупп с $\delta_{\text{H}} = 6,0$ и 6,8 м.д.).

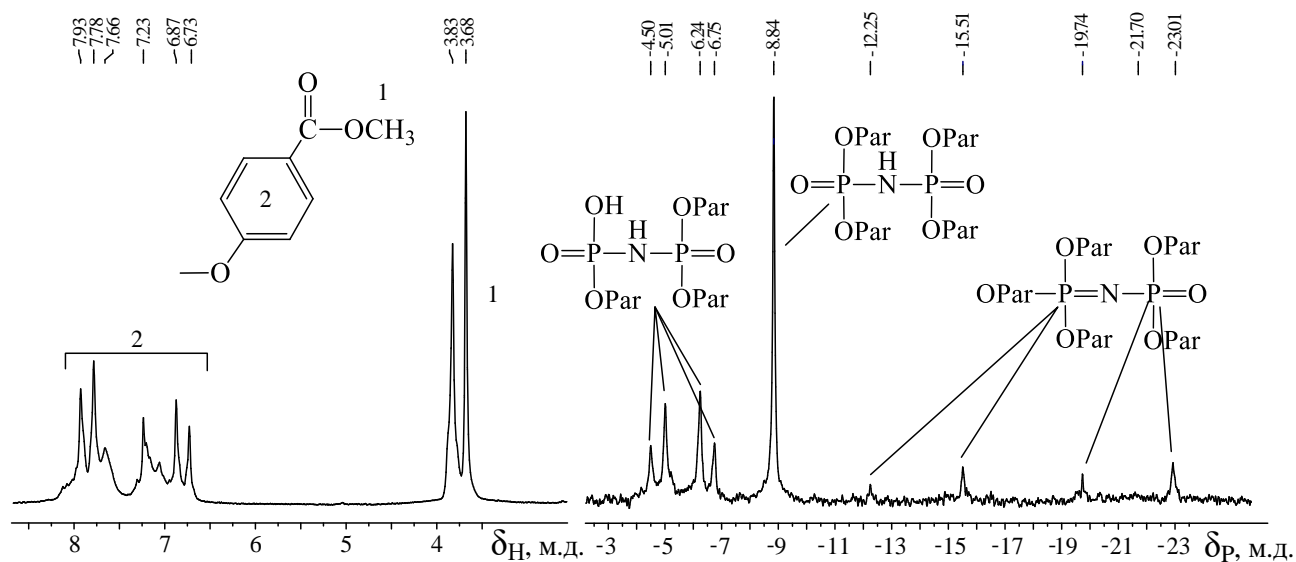


Рисунок 59 – ^1H и ^{31}P ЯМР спектры смеси п-метилкарбоксифеноксипроизводных фосфонилов, полученных взаимодействием ТХДФ с избытком п-метилкарбоксифенолята натрия в диоксане при 100°C

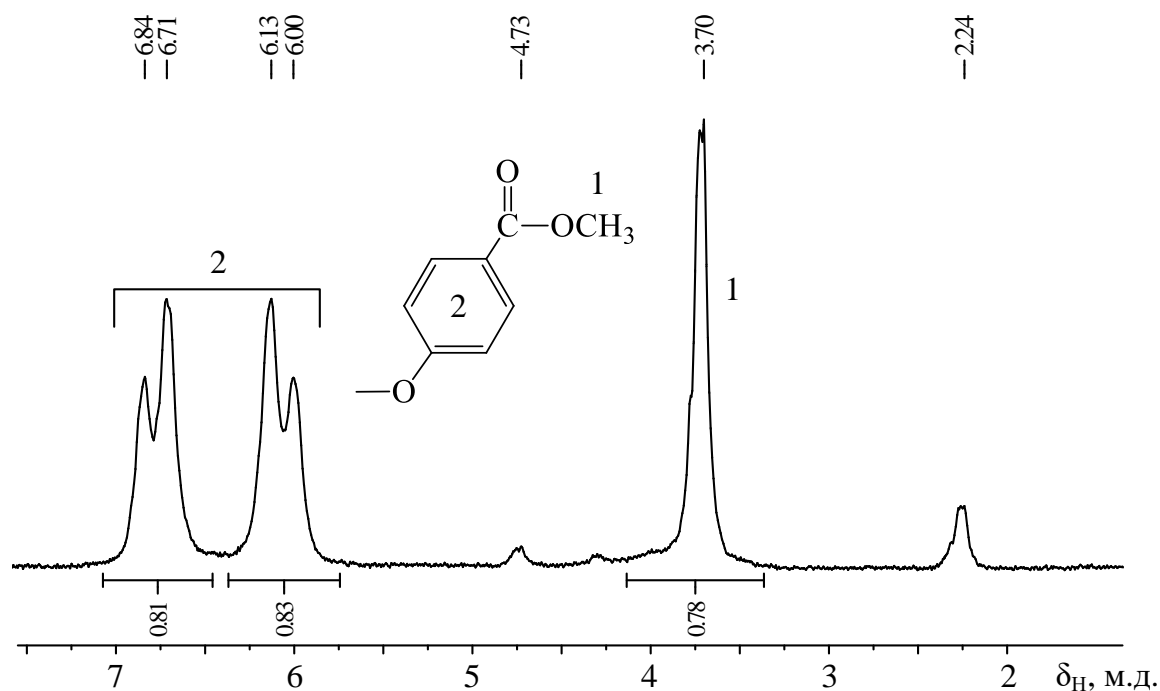


Рисунок 60 – ^1H ЯМР спектр продуктов гидролиза смеси п-метилкарбоксифеноксипроизводных фосфонилов в присутствии трет-бутоксид натрия в среде толуола

Гидролиз сложноэфирных групп в присутствии гидроксида натрия в среде ТГФ приводит к полной конверсии метилкарбокисильных групп до карбокисильных. В ^1H ЯМР спектре продукта гидролиза отсутствуют сигналы протонов метильных групп в области 3,7 м.д. (Рисунок 61). Указанный процесс сопровождался побочными реакциями, затрагивающими фосфоразотистый скелет, а также реакциями с участием ТГФ и фосфорсодержащих продуктов гидролиза с образованием предполагаемых аддуктов, приводящим к неполной отгонке ТГФ даже в условиях достаточно глубокого вакуума (20-40 Па) при 100°C .

Необходимо отметить выявившуюся сложность с проведением дальнейших этапов взаимодействия полученных карбокисильных производных фосфилов с глицидиметакрилатом, связанную с растворимостью полученных соединений исключительно в щелочных водных растворах либо растворах апротонных растворителей (ДМСО, диметилацетамид).

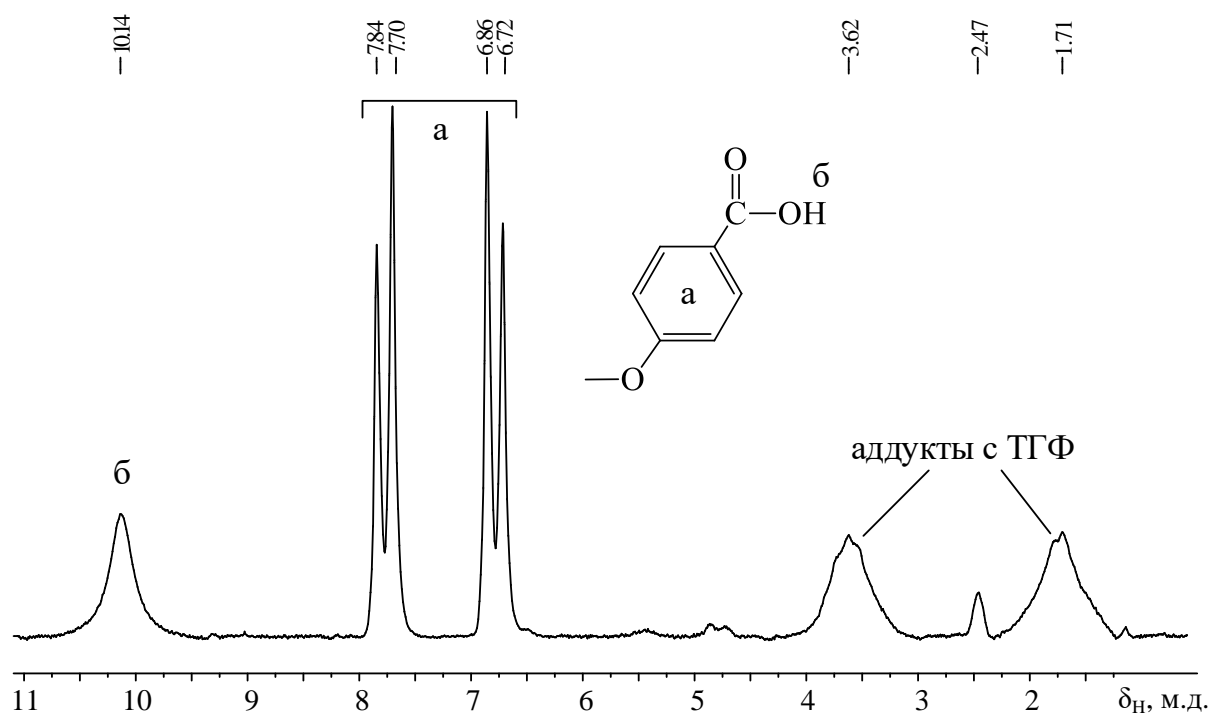
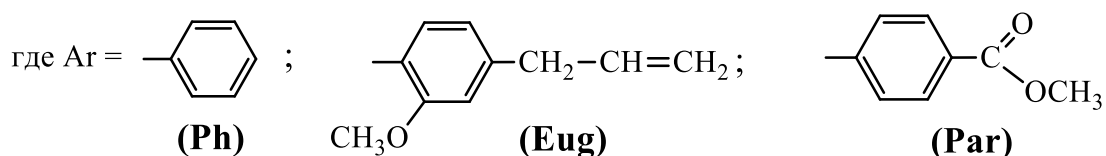
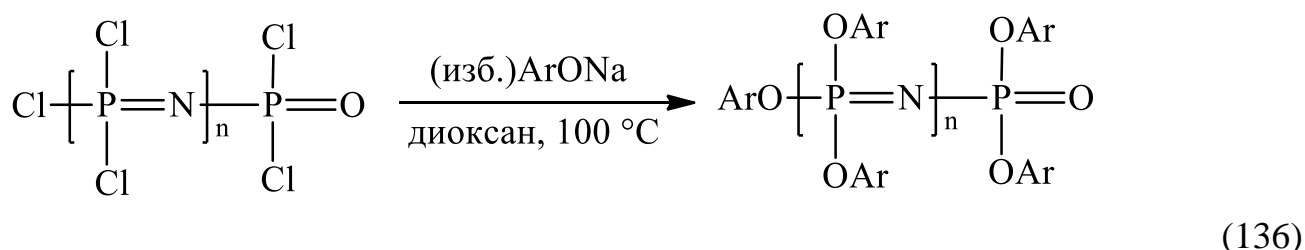


Рисунок 61 – ^1H ЯМР спектр продукта гидролиза в ТГФ смеси п-метилкарбокисифеноксипроизводных фосфилов в присутствии NaOH

2.5.6 Синтез олигомерных линейных арилоксифосфазенов

Для синтеза указанных олигомеров были использованы Na-арилаты эвгенола, метилпарабена и, для сравнения, фенола (схема 136):



Отметим ограниченное число растворителей, которые можно использовать в реакциях фенолятов с хлорфосфазенами. Как известно, в реакциях нуклеофильного замещения эффективно используют полярные растворители. С учетом побочных взаимодействий реакционноспособных линейных хлорфосфазенов по отношению к большинству полярных растворителей и побочных процессов с их участием при получении фенолятов натрия целесообразно применяли: хлорбензол, толуол, диоксан, ацетонитрил. Замещение в хлорбензоле и толуоле происходит схожим образом и не позволяет достичь высоких степеней замещения атомов хлора в хлоролигомерах, в то время как использование ацетонитрила ограничено сложностью его очистки от воды до целевых значений ее содержания 40–50 ppm.

Как видно из таблицы 35, при синтезе олигофеноксифосфазенов повышение температуры процесса от 80°C до 100°C оказывает более существенное влияние на полноту замещения атомов хлора в олигохлорфосфазенах, чем продолжительность реакции.

Таблица 35 – Взаимодействие олигохлорфосфазенов $\text{Cl}-(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{POCl}_2$ с фенолятом натрия в диоксане

№ опыта	n*	Сорастворитель**	T, °C	Время реакции, ч	Выход, %	Соотношение P=N- и P(=O)NH-звеньев в продукте (^{31}P ЯМР), моль/моль
1	20	хлороформ	66	25	59	57/43
2	20	хлороформ	80	25	56	74/26
3	8	толуол	30	88	73	42/58
4	8	—***	100	48	68	~100/0

* – расчет по количеству выделившегося POCl_3 в процессе синтеза исходного олигохлорфосфазена

** – сорастворитель (хлороформ или толуол) использовали для приготовления истинного раствора хлоролигомера, который приливали к раствору фенолята натрия в диоксане

*** – к раствору фенолята натрия в диоксане добавляли коллоидный раствор хлоролигомера в диоксане

Олигодифеноксифосфазены, полученные в опыте 4 таблицы 35, были охарактеризованы при помощи ^1H и ^{31}P ЯМР спектроскопии (Рисунок 62). Их совместный анализ с данными MALDI-TOF масс-спектрометрии позволяет с высокой точностью оценить полноту замещения атомов хлора на феноксидные группы. Уширенный пик (6,85 м.д.) в ^1H ЯМР спектре соответствует протонам бензольного кольца, синглет в области –20 м.д. в ^{31}P ЯМР спектре подтверждает образование олигодифеноксифосфазена, не содержащего остаточного хлора.

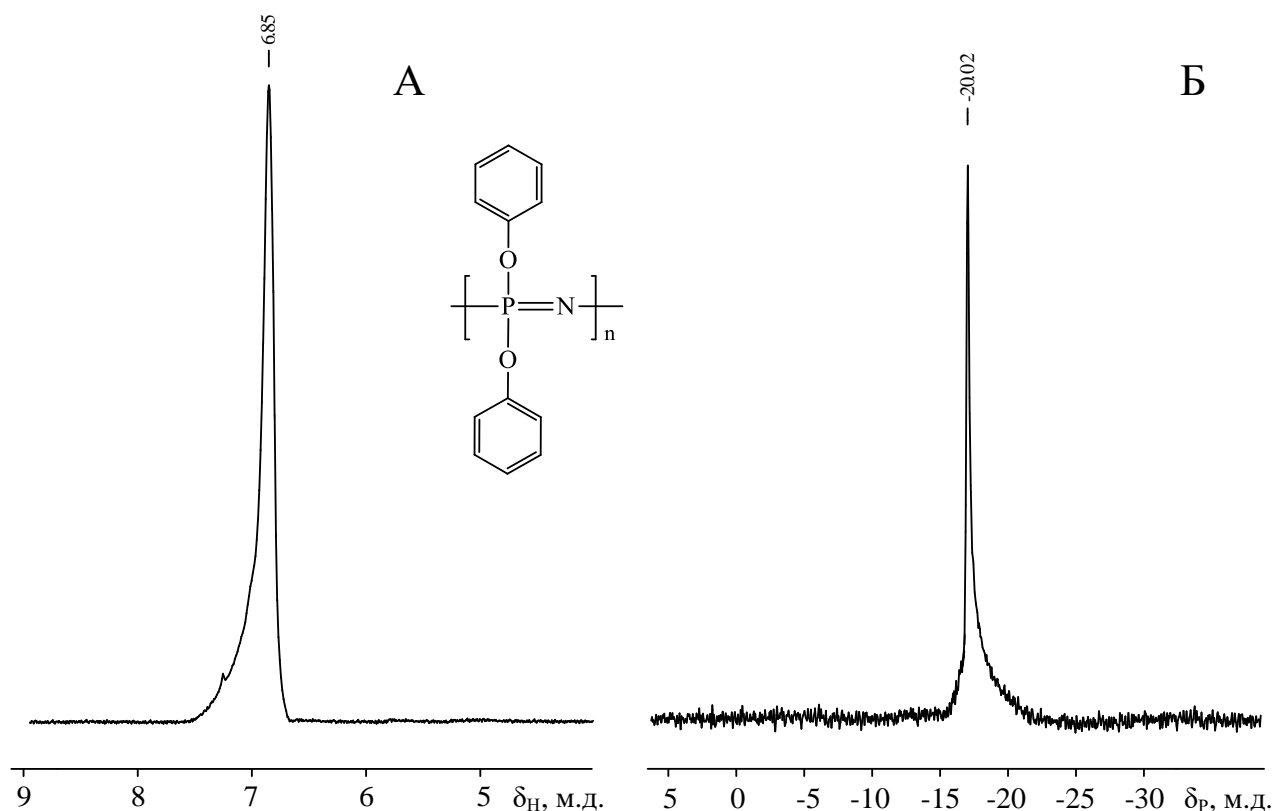
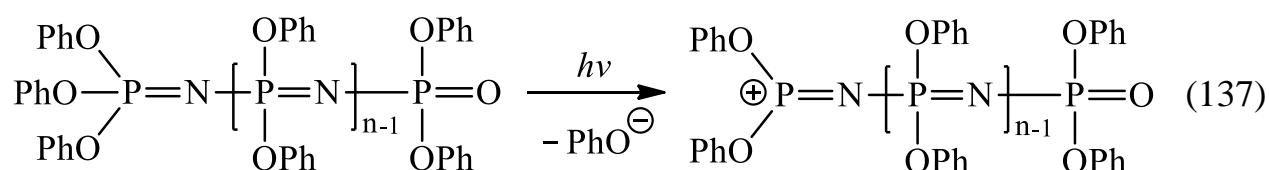


Рисунок 62 – ^1H (А) и ^{31}P (Б) ЯМР спектры олигодифеноксифосфазена с расчетным числом звеньев $n = 8$

Данные MALDI-TOF масс-спектрометрии олигодифеноксифосфазена (Рисунок 63, таблица 36), полученного в опыте 4 таблицы 35, свидетельствуют о широком молекулярно-массовом распределении с преобладанием фракций, в которых размеры цепей близки к задаваемым при синтезе исходных олигодихлорфосфазенов.

Из анализа данных MALDI-TOF масс-спектрометрии (таблица 36) следует, что образование катиона при воздействии лазерного излучения на образец олигомера в матрице и десорбции аналита происходит не за счет потери электрона, а вследствие разрыва более слабой связи PhOP в концевых фосфазенильных фрагментах $(\text{PhO})_3\text{P}=\text{N}-$ с элиминированием аниона PhO^- [238]:



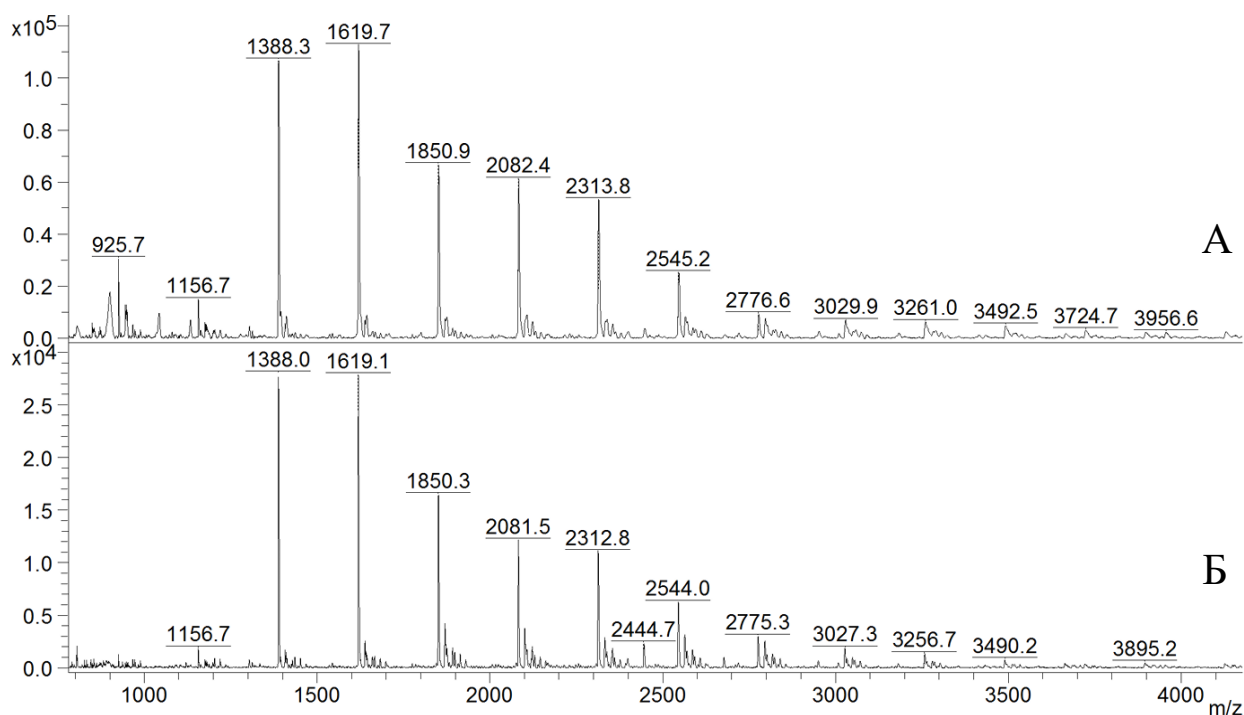
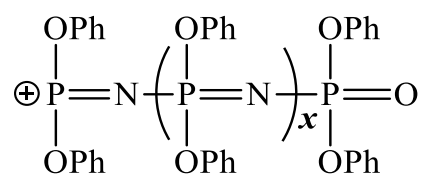


Рисунок 63 – MALDI-TOF масс-спектры олигодифеноксифосфазенов (опыт 4 таблица 35). Матрицы – 2,5-дигидроксibenзойная (А) и α -циано-4-гидроксикоричная (Б) кислоты [238]

Таблица 36 – Данные MALDI-TOF масс-спектрометрии олигодифеноксифосфазена, синтезированного из олигомера $\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_8\text{-POCl}_2$ (опыт 4 таблица 35)



x	Значения m/z		x	Значения m/z	
	вычислено	найдено		вычислено	найдено
2	926	926	9	2543	2545
3	1157	1157	10	2774	2776
4	1388	1388	11	3027	3027
5	1619	1620	12	3260	3261
6	1850	1851	13	3493	3493
7	2081	2082	14	3726	3725
8	2312	2314	15	3959	3957

Из MALDI-TOF масс-спектров следует, что исходные олигодихлорфосфазены с расчетным средним значением $n = 8$ в действительности включают статистический набор гомологов, содержащих от 4 до 17 атомов фосфора с преобладающим количеством соединений с 7–9 атомами фосфора в молекуле (Рисунок 63). Наиболее высокомолекулярные олигомеры лучше определяются при использовании в качестве матрицы 2,5-дигидроксibenзойной кислоты.

Строение олигофосфазенов, полученных реакцией олигохлорфосфазенов с EugONa, также подтверждали методами ^1H и ^{31}P ЯМР спектроскопии (Рисунок 64). Наличие синглетного сигнала $\delta_{\text{P}} = -24,2$ м.д. в ^{31}P ЯМР спектре олигомера с $n = 6$ свидетельствует о полном замещении атомов хлора на 4-аллил-2-метоксифеноксигруппы.

MALDI-TOF масс-спектры указывают на содержание в продукте смеси олигомеров с различным содержанием фосфазеновых звеньев (Рисунок 65) и подтверждает данные ^{31}P ЯМР спектроскопии о полном замещении атомов хлора.

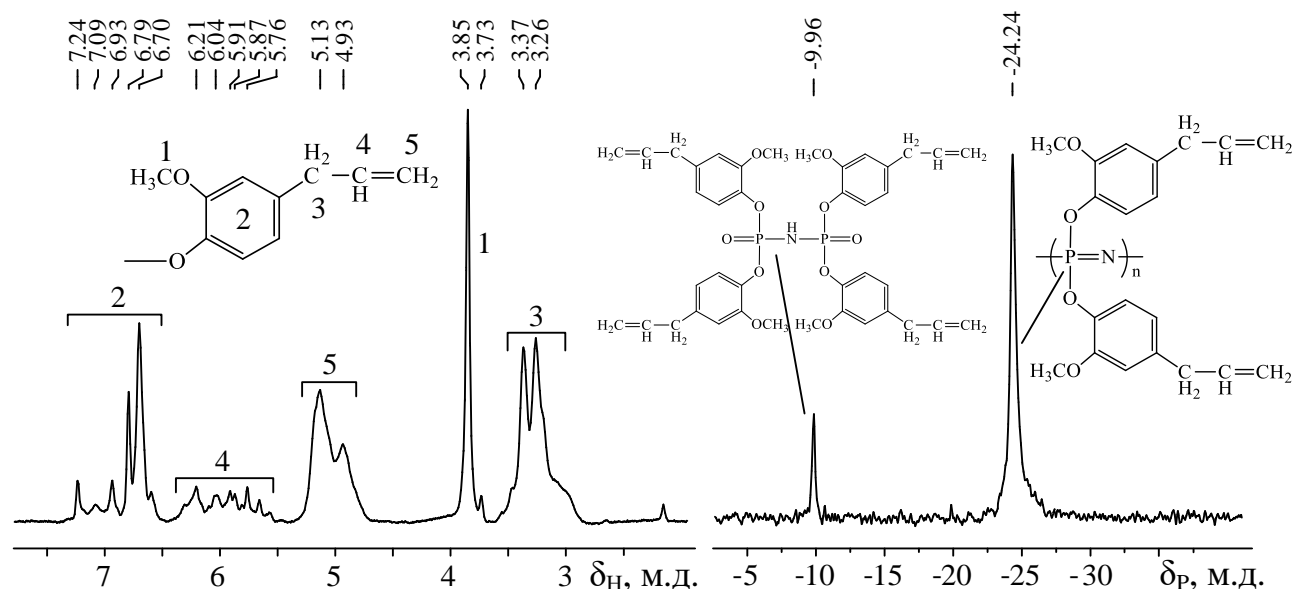


Рисунок 64 – ^1H и ^{31}P ЯМР спектры эвгенольных производных, синтезированных из олигохлорфосфазофосфилов $\text{Cl}-(\text{PCl}_2=\text{N})_6-\text{POCl}_2$

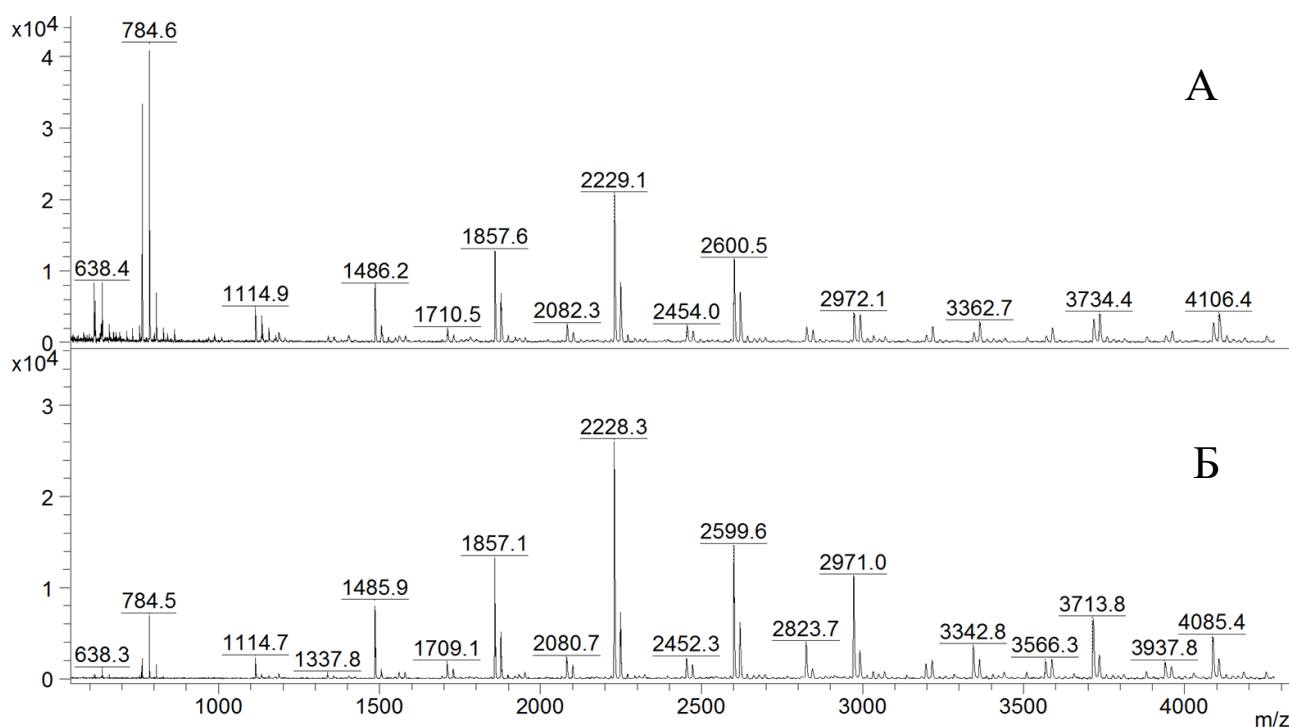
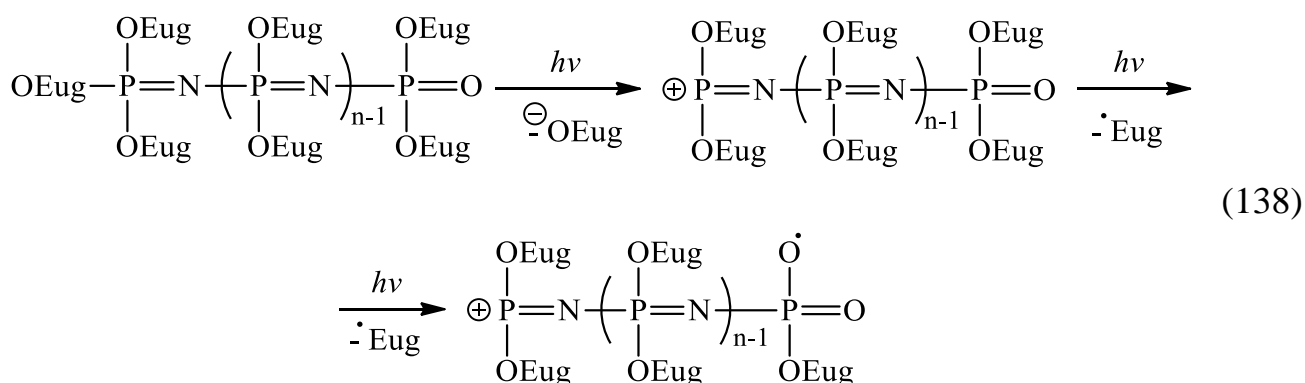


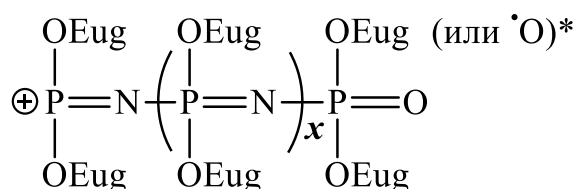
Рисунок 65 – MALDI-TOF масс-спектры олиго(ди-[4-аллил-2-метокси]-фенокси)фосфазенов с расчетным числом повторяющихся звеньев $n = 6$. Матрицы – 2,5-дигидроксibenзойная (А) и α -циано-4-гидроксикоричная (Б) кислоты

Необычной здесь является фрагментация в условиях снятия MALDI-TOF масс-спектров линейных молекул с отщеплением 4-аллил-2-метоксифеноксильного аниона $^-\text{OEug}$ и одновременно 4-аллил-2-метоксифенильного радикала $\cdot\text{Eug}$ (схема 138). Три- и тетразамещенные производные ТХДФ, присутствующие в реакционной массе, детектируются в виде комплексов с Na^+ (см. примечание к таблице 37).



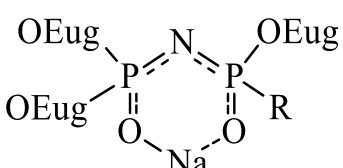
Согласно данным MALDI-TOF масс-спектрометрии полученный олигомер представляет собой смесь 4-аллил-2-метоксифеноксифосфазенов с числом атомов фосфора от 3 до 11 (таблица 37). Этот результат хорошо согласуется с расчетным для исходного олигохлорфосфазена средним значением числа звеньев $n = 6$, определенных по количеству выделившегося POCl_3 в процессе термической поликонденсации ТХДФ.

Таблица 37 – Данные MALDI-TOF масс-спектров синтезированного из олигохлорфосфазена $\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_6\text{-POCl}_2$ эвгенольного олигомера



x	Значения m/z		x	Значения m/z	
	вычислено	найдено		вычислено	найдено
0**	637	638	5*	2453	2454
0**	783	785	5	2600	2601
1	1116	1115	6*	2826	2824
2	1487	1486	6	2973	2972
3*	1711	1711	7	3344	3343
3	1859	1858	8*	3569	3566
4*	2083	2082	8	3716	3714
4	2230	2229	9*	3940	3938
			9	4087	4085

* в структуре олигомера вместо одной P-OEug -группы присутствует радикальный фрагмент P-O^\bullet

** соединение  , в которых $\text{R} = \text{OH}$ (первая строка) или $\text{R} = \text{OEug}$ (вторая)

эвгенольного олигомеров, а также отщеплением предположительно метильного радикала в метоксизаменителе ароматического кольца, следствием чего является разница $\Delta_{m/z} = m/z_{\text{расч.}} - m/z_{\text{найд.}} = 15$. Значения m/z между основными группами сигналов соответствуют фосфазеновому звену с двумя эпоксидными группами (ОЕроху), что согласуется с ^{31}P ЯМР спектром.

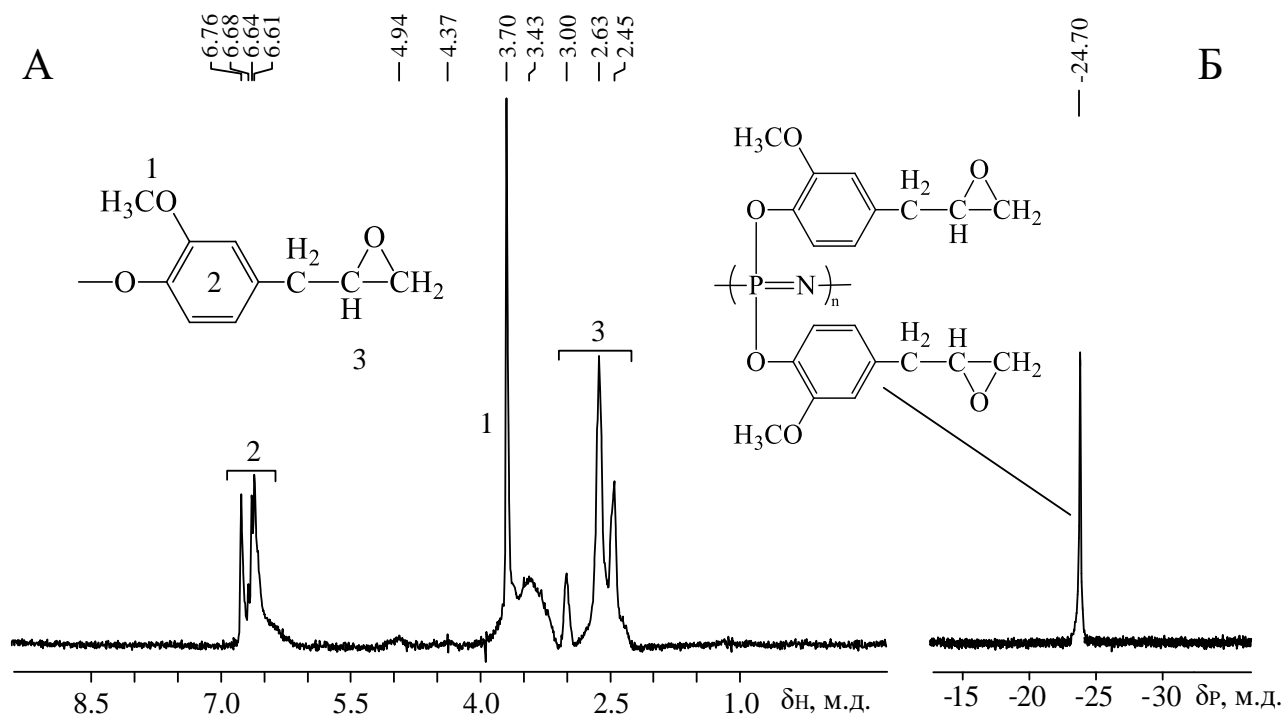


Рисунок 66 – ^1H (А) и ^{31}P (Б) ЯМР спектры олиго(ди-[4-(2,3-эпоксипропил)-2-метоксифенокси])фосфазена

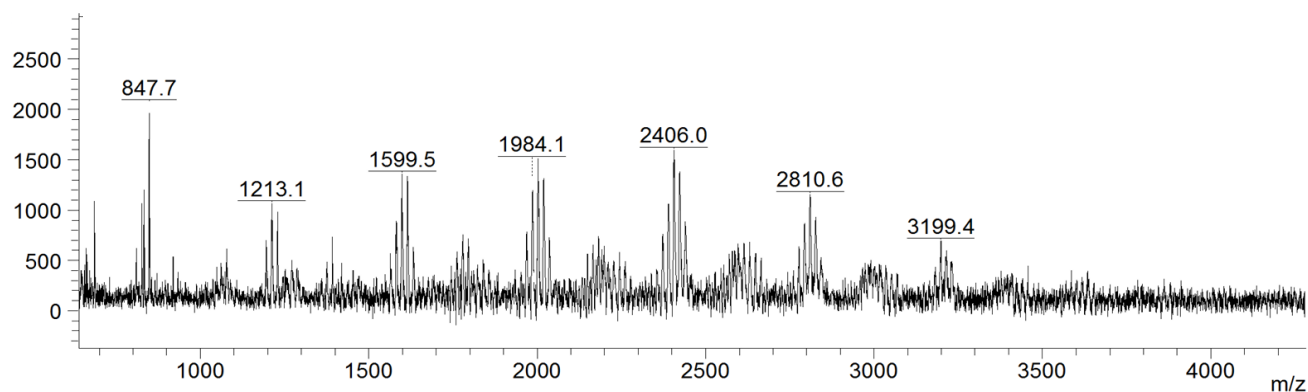
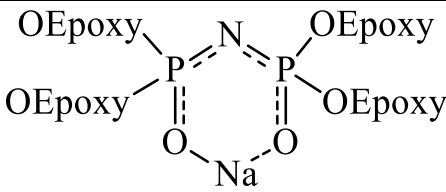
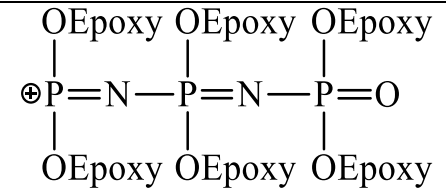
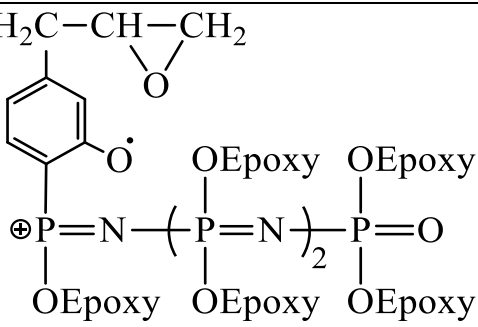
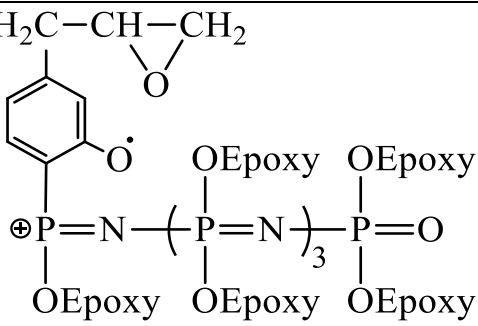
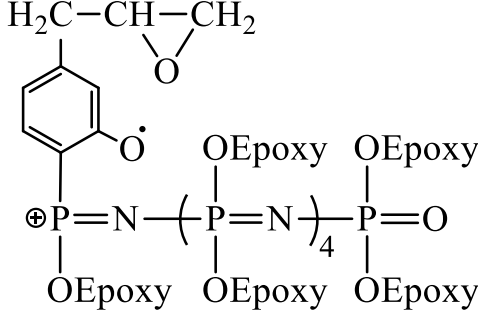
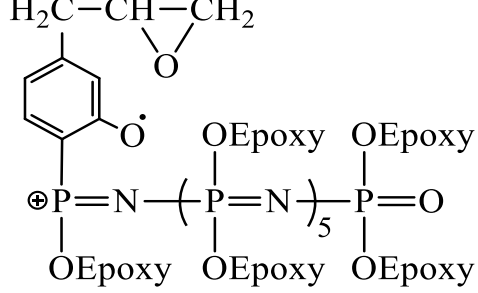
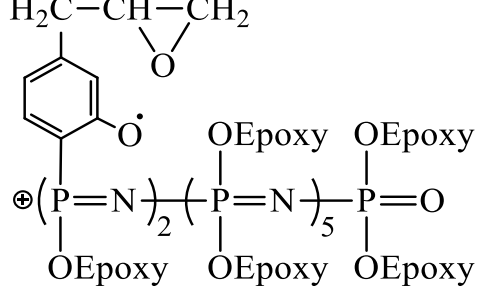


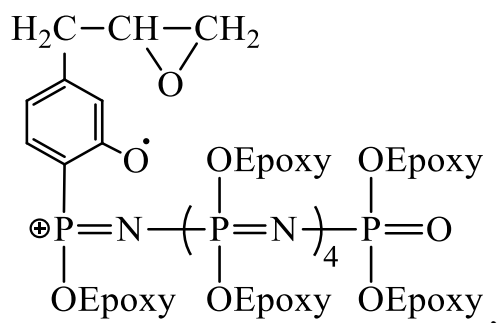
Рисунок 67 – MALDI-TOF масс-спектр олиго(ди-[4-(2,3-эпоксипропил)-2-метоксифенокси])фосфазена с расчетным числом повторяющихся звеньев $n = 6$. Матрица – α -циано-4-гидроксикоричная кислота

Таблица 38 – Данные MALDI-TOF масс-спектрометрии олиго(ди-[4-(2,3-эпоксипропил)-2-метоксифенокси])фосфазена, синтезированного на основе эвгенольного олигомера с $n = 6$. Матрица – α -циано-4-гидроксикоричная кислота

Число атомов фосфора в молекуле	Предполагаемая формула	Расчетное значение m/z для приведенных формул	Найденное значение m/z
1	2	3	4
2		848	848
3		1212	1213
4		1600	1600
5		1989	1984

1	2	3	4
6		2407	2406
7		2810	2811
8		3199	3199

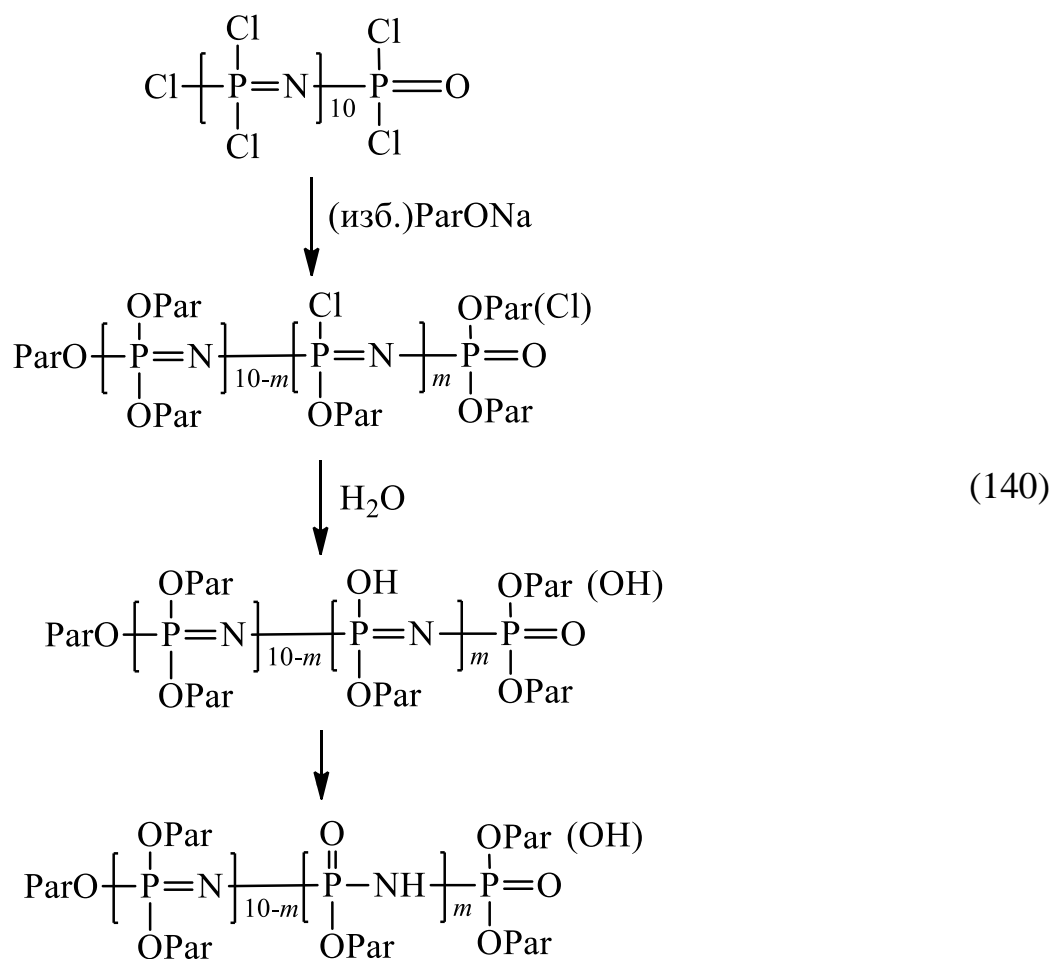
Наиболее интенсивный сигнал в MALDI-TOF масс-спектре эпоксидного олигомера с $m/z = 2406$ отвечает катион-радикалу



в котором метильный радикал условно удален из конечного катионизированного фосфазенового звена (для простоты изображения формулы), но в действительности радикал $-O^\bullet$ случайным образом может находиться в любом звене катиона

фосфазония. Приведенные в таблице 38 формулы катионов и катион-радикалов представлены с учетом отщепления одного аниона $^-\text{OEtOx}$ и одного метильного радикала CH_3^\bullet .

Замещение атомов хлора в олигохлорфосфазене на 4-метилкарбоксифенокси-заместители (OPar) по схеме 136 происходит с образованием соответствующих олигомерных арилоксифосфазенов, имеющих широкий сигнал атомов фосфора в ^{31}P ЯМР спектре с δ_{P} от -18 до -22 м.д. с максимумом $\delta_{\text{P}} = -19,2$ м.д. Это свидетельствует об отличном от схемы 136 протекании процесса, вызванным, в первую очередь, неполным замещением атомов хлора, их последующим гидролизом на стадии очистки олигомера промывкой водой в растворе хлороформа, а также фосфазен-фосфазановой перегруппировкой в $-\text{P}(\text{OPar})(\text{OH})=\text{N}-$ звеньях (схема 140).



MALDI-TOF масс-спектры олигомеров с 4-метилкарбоксифенокси-заместителями демонстрируют более широкие возможности их детектирования до m/z порядка 8000 (Рисунок 68), что соответствует молекулам с содержанием до 22 атомов фосфора. Анализ данных MALDI-TOF масс-спектрометрии (Рисунок 68, таблица 39) указывает на присутствие в спектре сигналов катионизированных олигомеров, претерпевающих достаточно сильное фрагментирование в процессе съемки с образованием 4-метилкарбоксифеноксизамещенных продуктов (для основной серии сигналов с m/z от 2500 до 6000), содержащих n фосфазеновых звеньев (одно из которых является концевым) и исключительно одно фосфазановое звено ($m = 1$) и одну концевую фосфонильную группу.

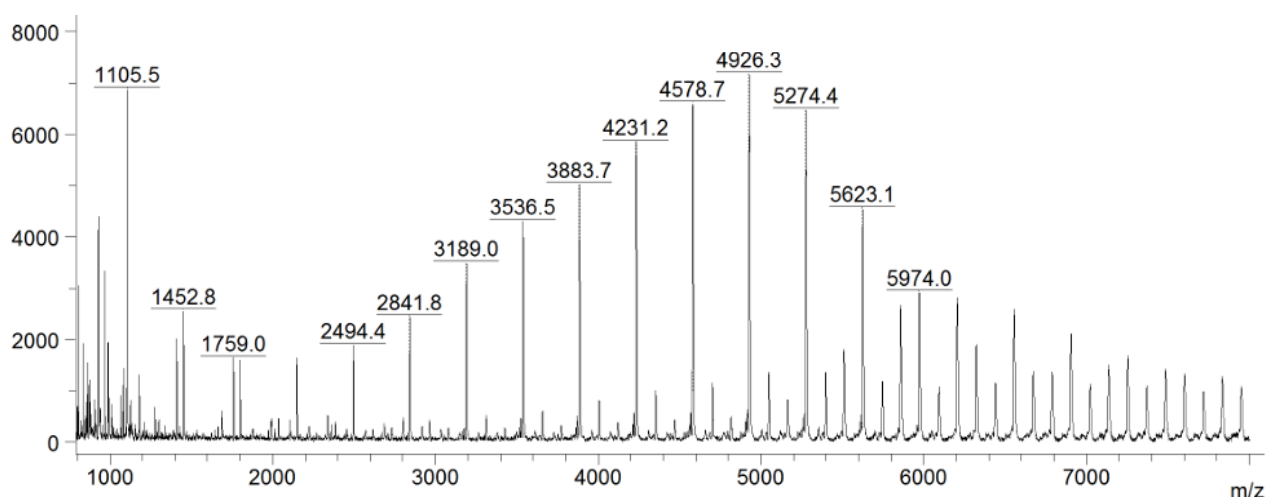
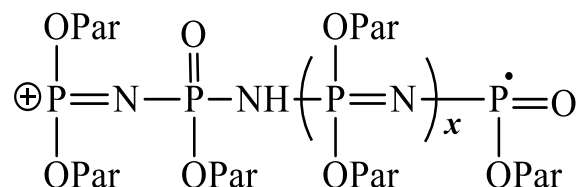


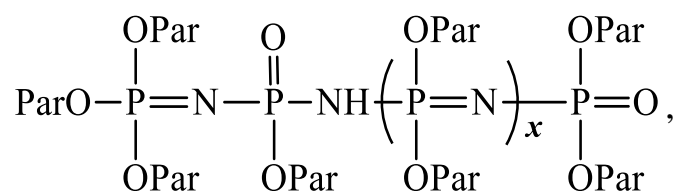
Рисунок 68 – MALDI-TOF масс-спектр олиго(ди[4-метилкарбоксо]фенокси]фосфазена, синтезированного на основе олигомера $\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_{10}\text{-POCl}_2$. Матрица – α -циано-4-гидроксикоричной кислота

Таблица 39 – Данные MALDI-TOF масс-спектрометрии олиго(ди[4-метилкарбоксифенокси])фосфазена, синтезированного из олигомера $\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_{10}-\text{POCl}_2$. Матрица – α -циано-4-гидроксикоричная кислота

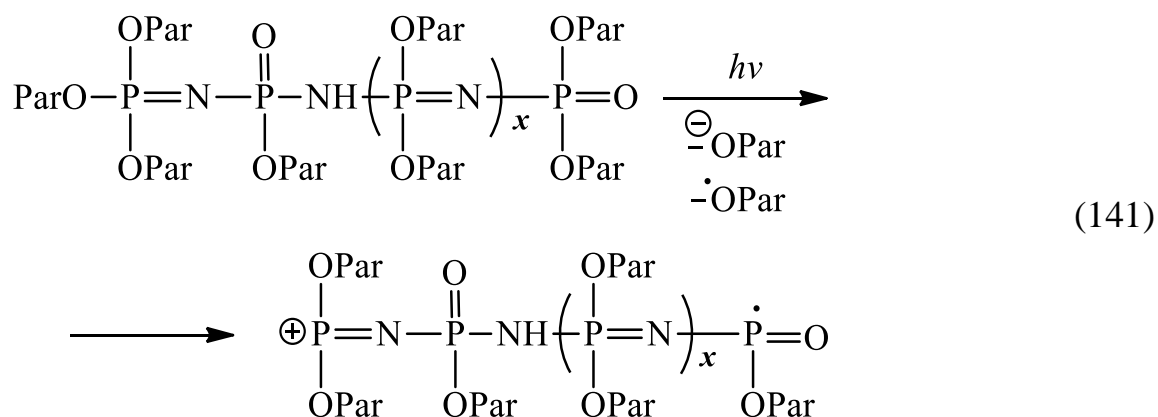


x	Значения m/z		x	Значения m/z	
	вычислено	найдено		вычислено	найдено
1	1106	1106	8	3536	3538
2	1453	1453	9	3884	3886
3	1801	-	10	4231	4233
4	2148	2148	11	4578	4580
5	2495	2495	12	4926	4926
6	2842	2842	13	5273	5274
7	3189	3191	14	5620	5623

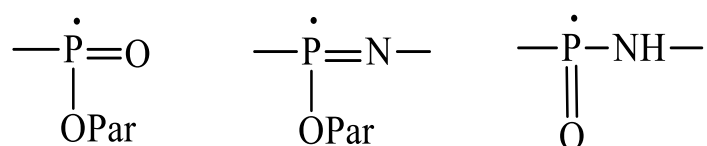
В связи с этим, химическое строение продуктов замещения можно представить в виде:



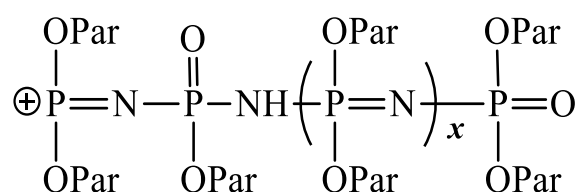
в результате фрагментирования которых с отщеплением двух 4-метилкарбоксифеноксильных (OPar) групп в виде аниона ($^-\text{OPar}$) и радикала ($^{\cdot}\text{OPar}$) в результате съемки MALDI-TOF масс-спектра происходит детектирование соответствующих фосфазониевых катион-радикалов (схема 141):



Образование катиона при ионизации очевидно происходит в конечном фосфазенильном звене, содержащем три OPar-заметителя в исходной молекуле олигомерного фосфазофосфазанфосфонила аналогично образованию катионов фосфазония для олигомеров с фенокси-, 4-аллил-2-метоксифенокси- (OEug), эпокси- (OEроху) заместителями. Отщепление же радикала $\cdot\text{OPar}$ представляется равновероятным как для конечных фосфонильных (показано на схеме 141), так и неконцевых фосфазановых и фосфазеновых звеньев. Таким образом, в результате ионизации возможно образование одного из трех радикалсодержащих фрагментов цепи:



Отметим также присутствие в MALDI-TOF масс-спектре минорной серии сигналов с m/z от ~ 3500 до 8000 , смещенных вправо на $\Delta_{m/z} \approx 150$ относительно основных пиков таблицы 39, вероятно отвечающих катионам фосфазония без отщепления $\cdot\text{OPar}$ -радикала:



Несмотря на представленные сложности достоверного описания химического строения молекул в образующихся фосфазеновых олигомерах, совместное использование ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии позволяет сделать важные выводы как об эффективности предложенных методик их синтеза (оценка полноты замещения на органические радикалы при нуклеофильном замещении подтверждением наличия или отсутствия фосфазановых структур), так и о молекулярно-массовых характеристиках полученных продуктов (определение числа атомов фосфора в олигомерной цепи).

2.6 Применение линейных олигомерных фосфазанфосфонилов

Метакрилатсодержащие олигофосфазанфосфонилов, полученные взаимодействием ТХДФ с 2-гидроксиэтилметакрилатом в среде ТГФ (МФ1 и МФ2) и толуола (МФ3) (см. п. 2.5.5.1, стр. 191), были исследованы в качестве модифицирующих добавок стоматологических композиций. Состав олигомеров МФ1–МФ3 представлен в таблице 40.

Таблица 40 – Модифицирующие добавки к базовой стоматологической композиции ($R = -CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$)

Обозначение	Мольное содержание фрагментов в смеси олигомеров по данным ^{31}P и 1H ЯМР спектроскопии, %	
	$\begin{array}{c} OR \\ \\ O=P-N-... \\ \quad \\ OR \quad H(R) \end{array}$	$\begin{array}{c} OR \\ \\ ...-N-P-O-... \\ \quad \\ H \quad O \\ (R) \end{array}$
МФ1*	29	66
МФ2	37	63
МФ3	62	38

* – содержит 5 мол. % олиготетраметиленоксида

Для оценки эффективности влияния их добавок к связующим стоматологических пломбирочных составов была использована та же, как и в случае с силсесквиоксановыми добавками (п. 2.4.3, стр. 161), базовая стоматологическая композиция, представляющая собой смесь 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоксипропокси)-фенил]пропана (Бис-ГМА) и триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3), взятая в соотношении 70:30 (мас. %). При приготовлении наполненных композиций массовая доля наполнителя (силанизированный тонкодисперсный порошок со средним размер частиц 0,7 мкм) составляла 77%. Испытания проведены в АО «ОЭЗ «ВладМиВа» к.т.н. Посоховой В.Ф.

Введение 10 мас. % добавок МФ1–МФ3 от массы связующего улучшает адгезионные характеристики отвержденных стоматологических композитов в 5–6 раз (к тканям зуба) и в 9–12 раз (к металлу) (таблица 41). Адгезия к тканям зуба обусловлена наличием в составе модификаторов –P(O)–NH–фрагментов, имеющих кислую природу и способных к комплексообразованию с катионами Ca²⁺ в гидроксиапатите, являющегося основным минералом в составе зубной эмали и дентина. Схожая картина наблюдается при взаимодействии и с поверхностью металла. Введение указанных добавок положительно влияет на водопоглощение и водорастворимость, которые удается снизить на 50–60% при введении МФ2 и МФ3.

Влияние добавок МФ1–МФ3 на механические характеристики отвержденных композитов не является однозначным (Рисунок 69). Несмотря на рост параметров разрушающего напряжения при сжатии ($\sigma_{сж.}$) и изгибе ($\sigma_{изг.}$) до 40% (для МФ2), микротвердость (HV) показывает снижение, а незначительный рост в 7 % зафиксирован только для образца МФ3 при его введении в количестве 5 мас. % от массы связующего. Оптимальным следует признать введение 5 мас. % добавок МФ для улучшения как адгезионных, так и прочностных характеристик.

Представленные результаты испытаний наглядно демонстрируют эффективность использования малых количеств (5 мас. % от массы связующего)

добавок метакрилатсодержащих фосфазанфосфонилов для повышения физико-механических показателей отвержденных стоматологических пломбирочных составов.

Таблица 41 – Физико-химические характеристики модифицированных добавками МФ1–МФ3 отвержденных наполненных стоматологических композитов [240]

Добавка	Количество добавки, % от массы связующего	Физико-химические характеристики			
		Адгезия к тканям зуба, МПа	Адгезия к металлу, МПа	Водопоглощение, мкг/мм ³	Водорастворимость, мкг/мм ³
–	0	2,5±0,1	1,7±0,1	18,4±0,3	4,9±0,1
МФ1	3	12,6±0,1	15,2±0,2	12,3±0,2	3,3±0,3
	5	13,5±0,2	16,5±0,1	13,6±0,5	2,8±0,2
	7	14,9±0,1	18,1±0,2	14,1±0,3	3,2±0,3
	10	16,1±0,1	20,4±0,1	13,2±0,4	3,9±0,1
МФ2	3	10,1±0,1	12,8±0,1	14,3±0,2	4,6±0,1
	5	11,0 ±0,2	13,5±0,1	12,8±0,2	4,1±0,1
	7	12,5±0,1	15,1±0,2	11,4±0,3	3,8±0,2
	10	14,7±0,2	16,7±0,1	10,1±0,2	3,2±0,2
МФ3	3	9,3±0,2	11,4±0,2	16,3±0,3	3,6±0,1
	5	10,7±0,2	12,9±0,2	15,0±0,2	3,1±0,1
	7	11,5±0,1	13,8±0,1	13,8±0,2	2,2±0,1
	10	12,9±0,1	15,3±0,1	12,3±0,2	1,8±0,1
	Требования ГОСТ 31574-2012	не менее 7	не менее 5	не более 50	не более 5

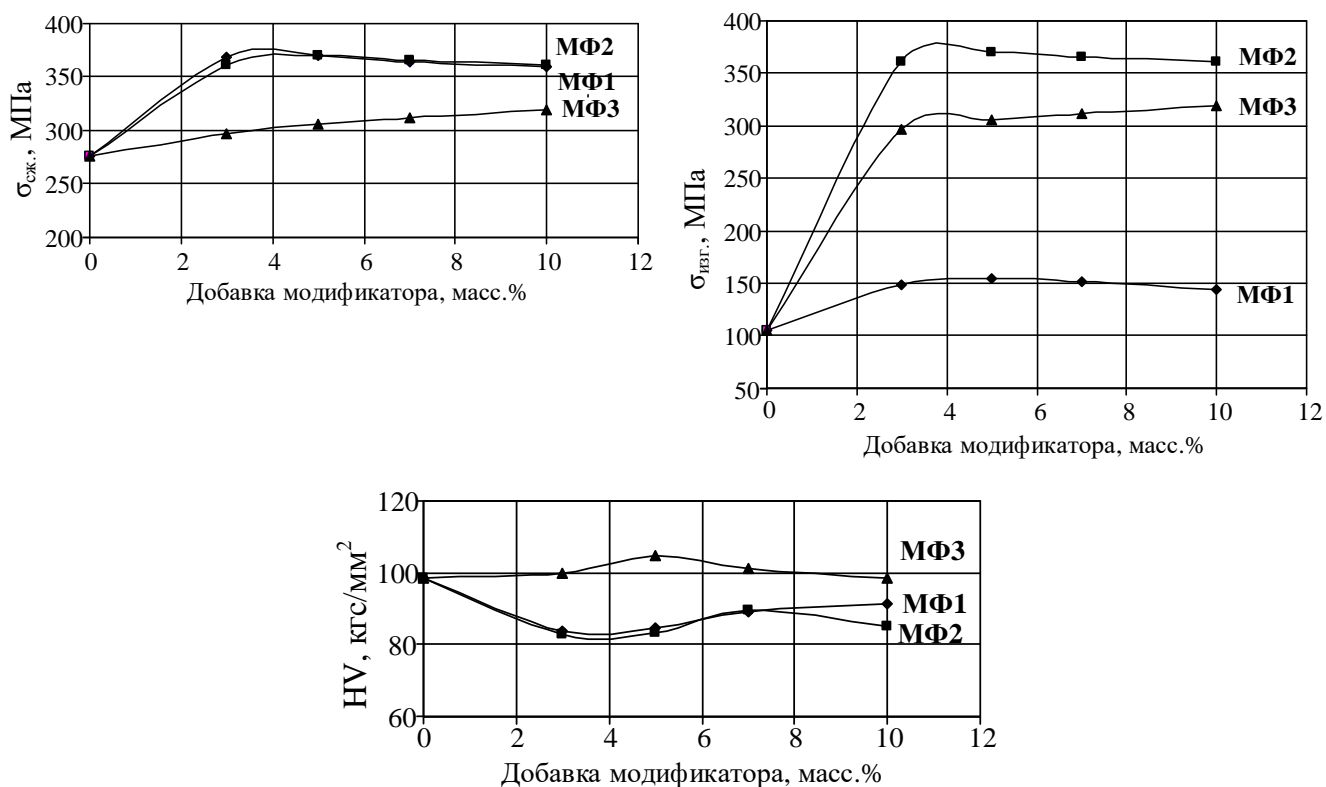


Рисунок 69 – Физико-механические характеристики наполненных отвержденных композитов, модифицированных добавками МФ1÷МФ3. Обозначения характеристик представлены в тексте

2.7 Синтез олиго- и полисилоксанфосфазенов

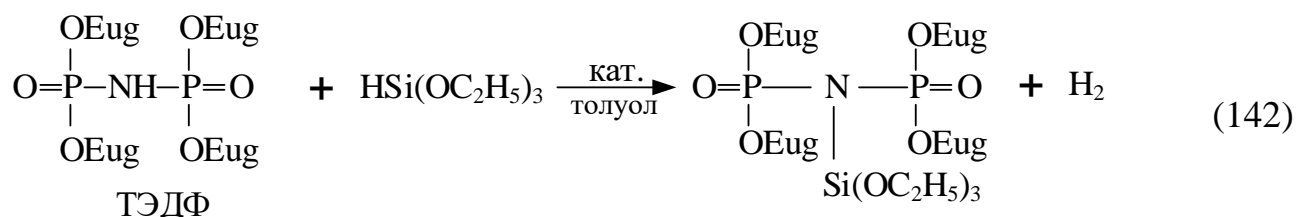
Ниже представлены подходы к синтезу олигомерных (модельные системы) и полимерных силоксанфосфазенов с включением как циклических, так и линейных фосфазеновых фрагментов, сочетание которых проводили совместным гидросилилированием эвгенольных олигофосфазенов гидридсиланами и гидридсилоксанами в присутствии платинового катализатора Карстедта.

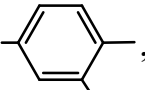
2.7.1 Синтез триэтоксисилилсодержащих фосфазофосфилов реакцией гидросилилирования

Получение силоксанофосфазенов реакциями гидросилилирования различных органооксипроизводных циклофосфазенов рассмотрено в работах [31, 86]. Однако гидросилилирование с участием ненасыщенных углеводородных заместителей у атомов фосфора в линейных фосфазенах в литературе не описано.

В качестве исходных органофосфорных соединений использовали полученные в п. 2.5.5.2 (стр. 210) 4-аллил-2-метоксифенольные (эвгенольные) производные ТХДФ: тетраakis-(4-аллил-2-метоксифеноксидифосфонил)амин (ТЭДФ) и его смесь с пентаkis-(4-аллил-2-метоксифеноксидифосфорил)ом (ТЭДФ-С). Реакцию эвгенольных производных ТХДФ с триэтоксисиланом (ТЭС) проводили в 30 %-ном растворе реагентов в толуоле в присутствии катализатора Карстедта.

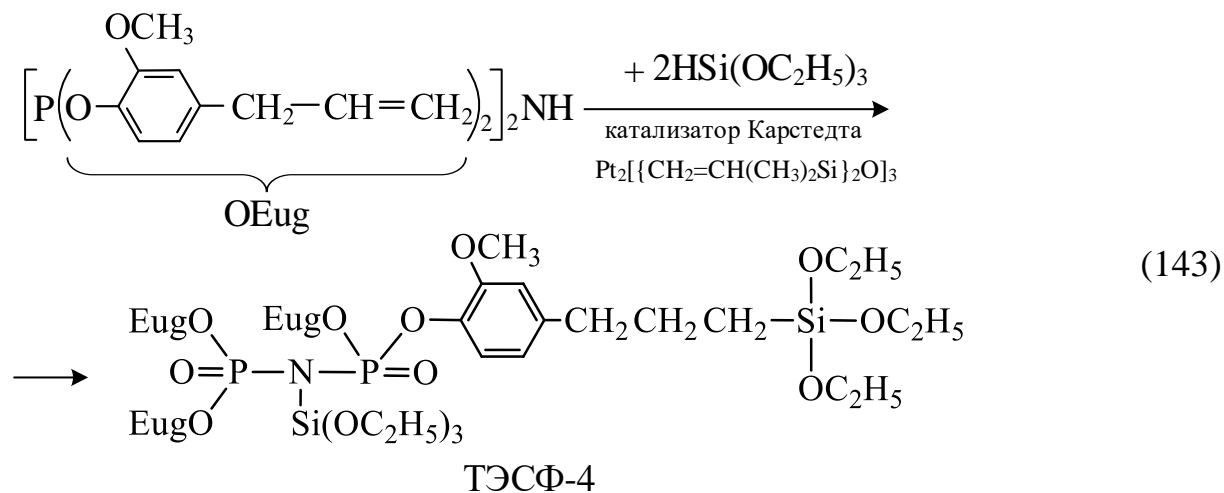
Гидросилилирование ТЭДФ и его смеси ТЭДФ-С триэтоксисиланом проводили с последовательной трехэтапной выдержкой реакционной смеси при 60, 70, 80 °С (по 4 ч при каждой температуре). Мольные соотношения фосфонил : ТЭС составляли 1:1, 1:2 и 1:5. При гидросилилировании ТЭДФ был обнаружен побочный процесс дегидроконденсации с образованием связи N–Si, предшествовавший основной реакции (схема 142):



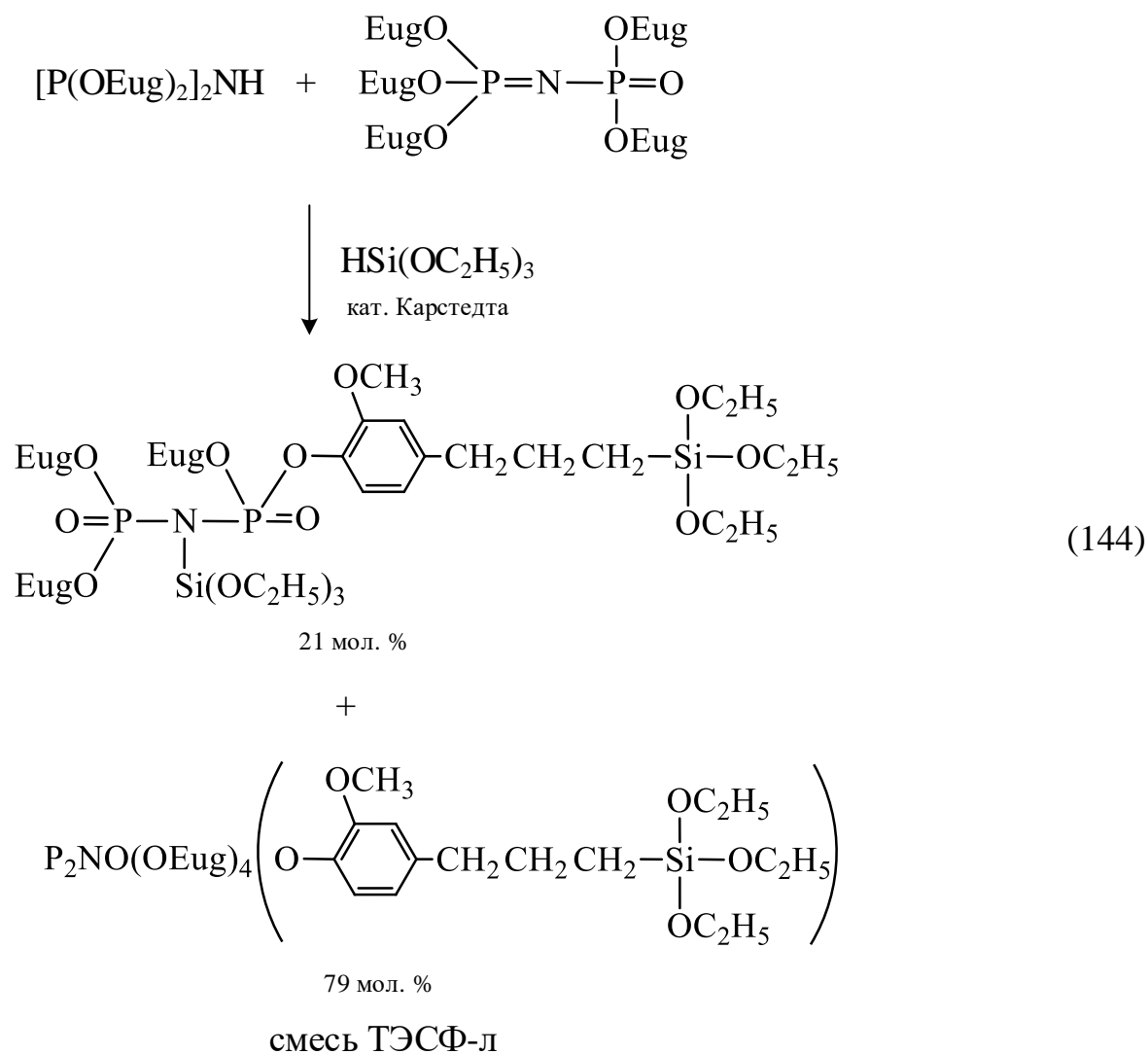
Наличие в ^1H ЯМР спектре продукта, полученного для равномольной смеси ТЭДФ и триэтоксисилана (Рисунок 70А), сигналов протонов этоксигрупп с $\delta_{\text{H}} = 1,2$ (CH_3) и 3,8 (OCH_2) м.д., позволяет сделать предположение о протекании дегидроконденсационного процесса с образованием Si–N-связи; сигналы протонов триметиленовой цепочки $-\overset{|}{\text{Si}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , характерные для продуктов реакции гидросилилирования, отсутствуют.

Увеличение мольного соотношения ТЭДФ : ТЭС при их взаимодействии в присутствии катализатора Карстедта приводит к последовательному протеканию процессов дегидроконденсации и гидросилилирования (Рисунок 70Б, В). В ^1H ЯМР спектре продукта ТЭСФ-4, полученного при мольном соотношении ТЭДФ : силан

= 1:2, присутствуют сигналы протонов триметиленовой цепочки с δ_{H} от 0,6 до 3,8 м.д., указывающие на успешное гидросилилирование в среднем одной аллильной группы на молекулу ТЭДФ (Рисунок 70Б, схема 143).



Из практических соображений, а также для снижения доли продукта дегидроконденсационного процесса, в синтезе триэтоксисилил(фосфазо)фосфониллов более рациональным является использование смеси фосфониллов (ТЭДФ-С): ТЭДФ (21 мол. %) и пентакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)фосфазофосфонилла (79 мол. %), образующихся при взаимодействии ТХДФ с 4-аллил-2-метоксифенолятом натрия (их мольное соотношение 1:6, растворитель – диоксан, 100 °С, 24 ч). Расчет интегральных интенсивностей по данным ^1H ЯМР спектра продукта гидросилилирования смеси ТЭДФ-С при мольном соотношении фосфонил : ТЭС = 1:2 указывает на преимущественную конверсию в среднем одной аллильной группы в молекулах ТЭДФ и пентакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)фосфазофосфонилла (Рисунок 71А) (схема 144):



Полноту протекания гидросилилирования смеси ТЭДФ-С оценивали по отсутствию в ^1H ЯМР спектрах (Рисунки 70В и 71Б) сигналов протонов аллильных групп с химическими сдвигами $\delta_{\text{H}} = 3,3$ м.д. ($-\text{ArCH}_2-$), 5,1 и 5,9 м.д. ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). В то же время в ^1H ЯМР спектрах наблюдаются характерные сигналы протонов триметиленовой цепочки с $\delta_{\text{H}} = 0,65$, 1,65 и 2,5 м.д., образующейся при присоединении Si-H-группы по правилу Фармера (против правила Марковникова).

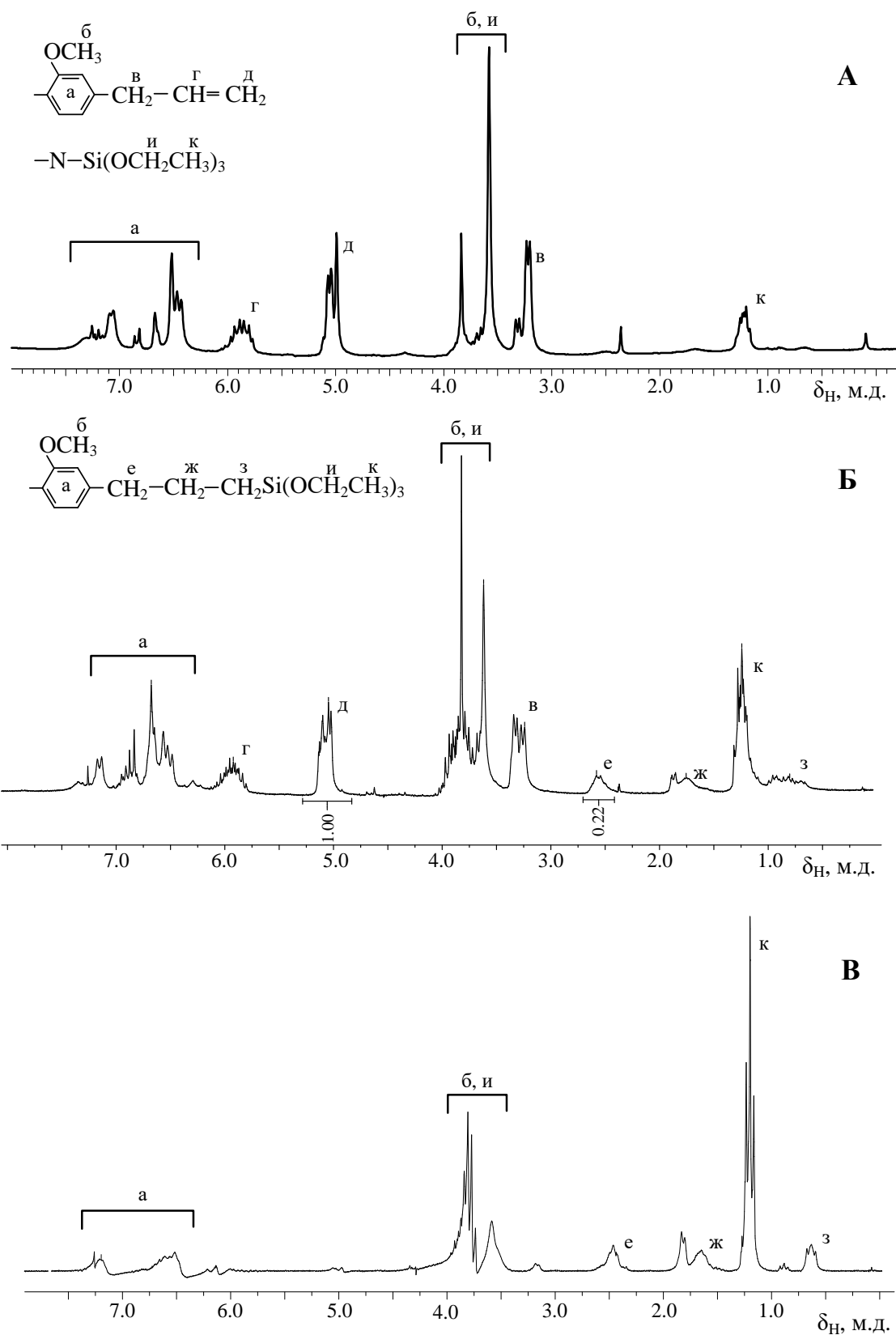


Рисунок 70 – ^1H ЯМР спектры продуктов гидросилилирования ТЭДФ триэтоксисиланом при их мольном соотношении 1:1 (А); 1:2 (Б) и 1:5 (В)

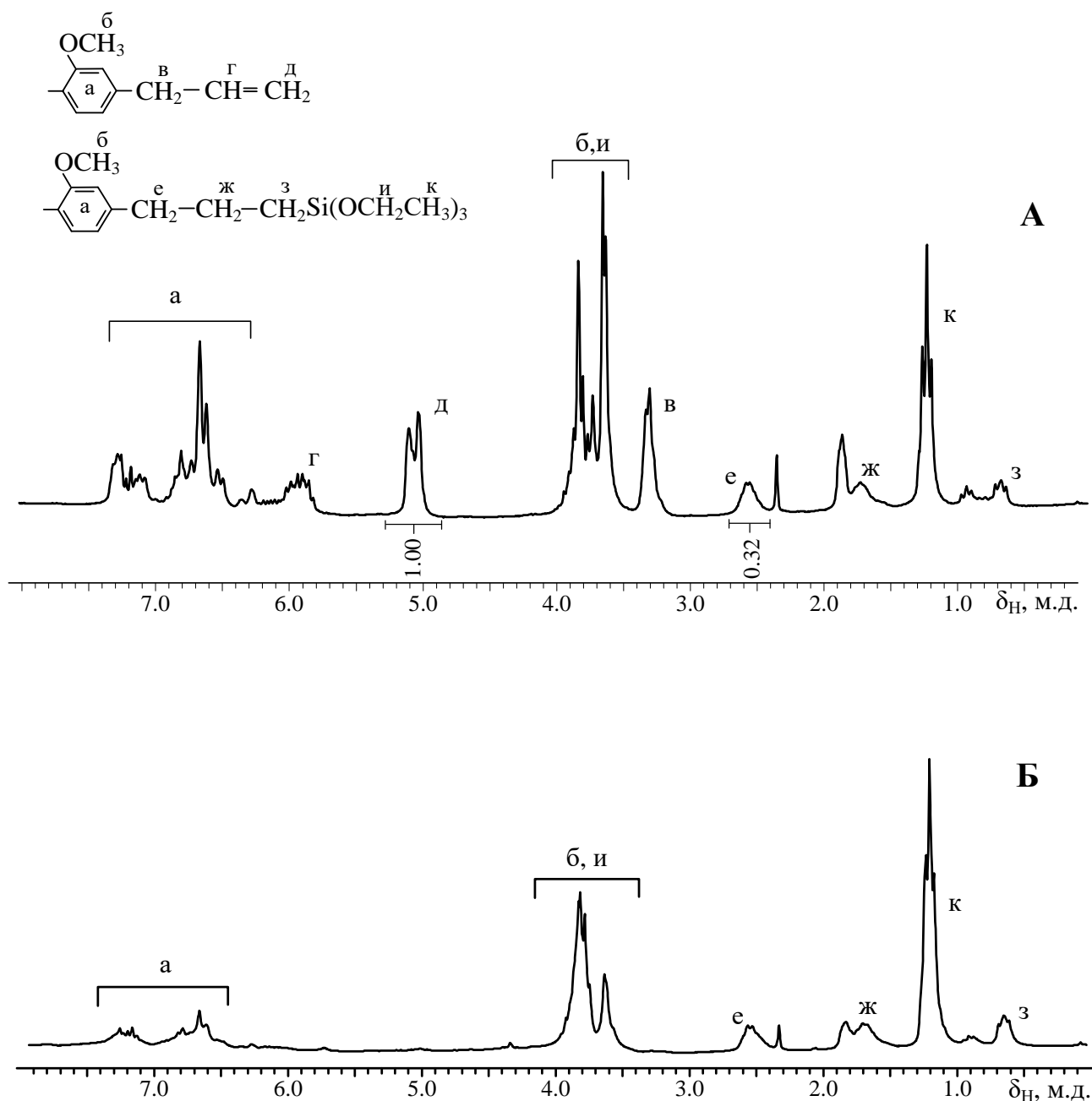


Рисунок 71 – ^1H ЯМР спектры продуктов гидросилилирования ТЭДФ-С триэтоксисиланом при их мольном соотношении 1:1,2 (А) и 1:5,0 (Б)

В ^{31}P ЯМР спектре олигомера ТЭСФ-4 присутствует синглет в области $-7,8$ м.д. (Рисунок 72А); в ^{31}P ЯМР спектре ТЭСФ-л (Рисунок 72Б), в котором помимо синглетного сигнала наблюдаются два дублета, отвечающих фосфазофосфонильному производному с пятью органическими заместителями в молекуле.

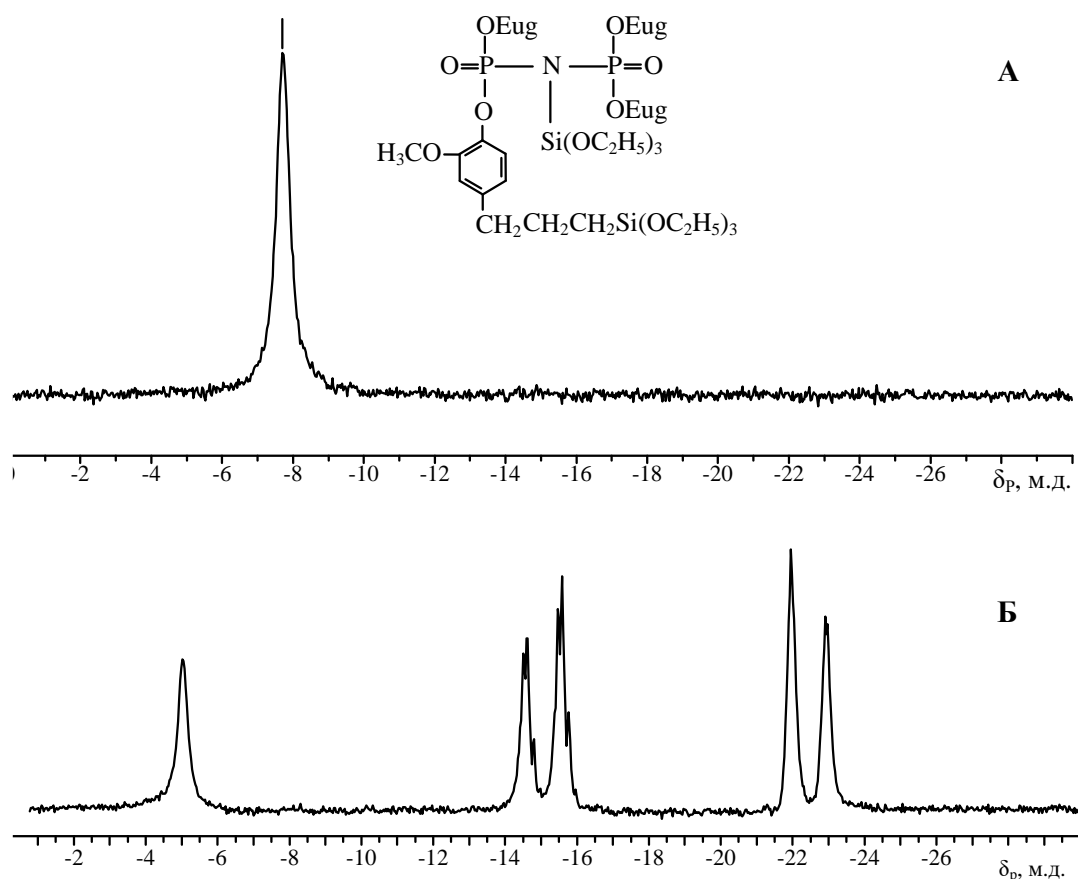
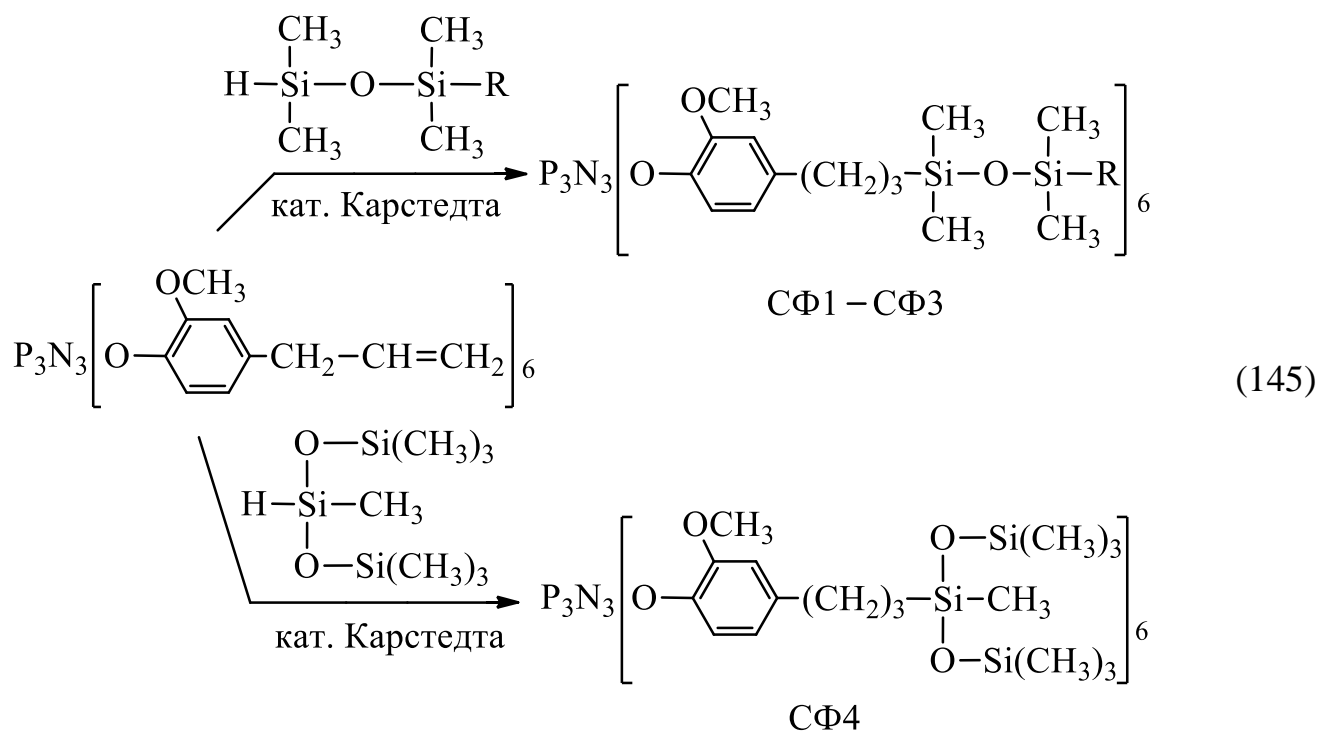


Рисунок 72 – ^{31}P ЯМР спектры продуктов реакции гидросилилирования ТЭДФ и ТЭДФ-С триэтоксисиланом. Мольные соотношения ТЭДФ : ТЭС = 1:2,0 (А) и ТЭДФ-С : ТЭС = 1:1,2 (Б)

2.7.2 Синтез гибридных олигомеров с циклическими фосфазеновыми и линейными силоксановыми фрагментами реакцией гидросилилирования

Для получения силоксанфосфазенов с циклотрифосфазеновыми фрагментами использовали гексакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазен (ГЭФ) [244], гидросилилирование которого гидридсилоксанами различного строения осуществляли по схеме 145:



где R = CH₃ (СФ1), R = n-C₈H₁₇ (СФ2), R = CH₂CH₂C₆H₅ + CH(CH₃)C₆H₅ (СФ3).

Гидросилилирование аллильных групп в молекуле ГЭФ избытком моногидридсилоксанов в растворе толуола под действием катализатора Карstedта протекает количественно и с преимущественным образованием триметиленовой цепочки Si-CH₂CH₂CH₂-Ar (по Фармеру). В ¹H ЯМР спектрах олигомеров СФ1-СФ4 наблюдаются сигналы соответствующих протонов -Si-CH₂-CH₂-CH₂-группировок в областях δ_H = 0,5, 1,5 и 2,5 м.д. (Рисунок 73) [245]. В то же время сигналы протонов аллильных групп отсутствуют. ²⁹Si ЯМР спектры СФ1-СФ4 подтверждают количественное присоединение моногидридсилоксанов по аллильным группам (Рисунок 74). Однако, в MALDI-TOF масс-спектрах СФ1-СФ4 помимо основных пиков, отнесенных к целевым продуктам гидросилилирования детектируются катионы, свидетельствующие о присутствии соединений с меньшим числом присоединенных силоксановых фрагментов (Рисунок 75). Значения молекулярных масс для основных пиков в MALDI-TOF масс-спектрах представлены в таблице 42.

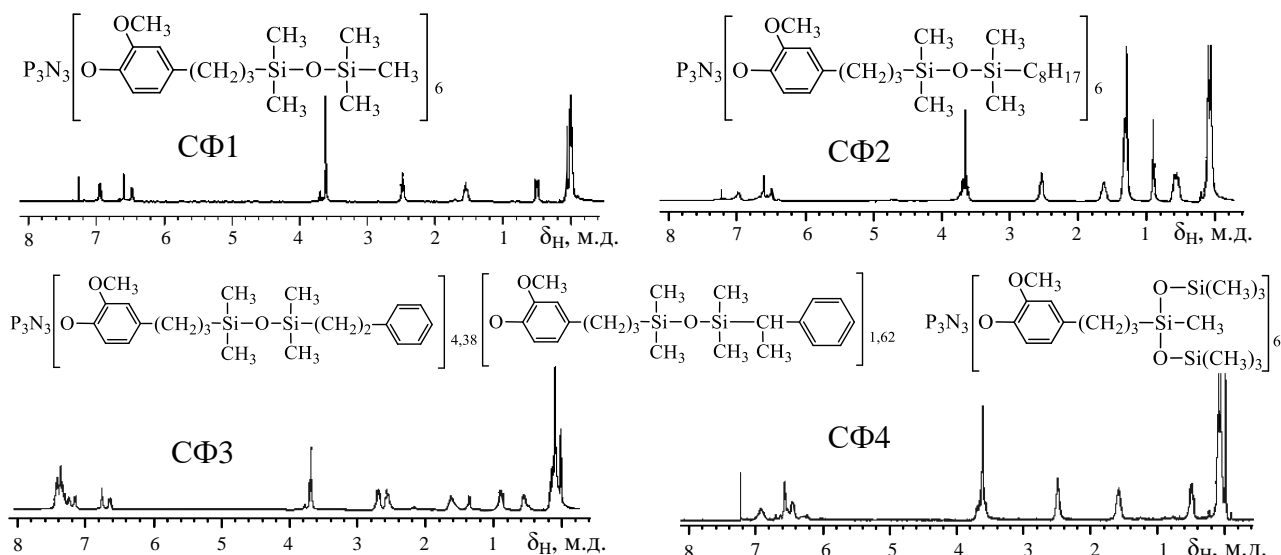


Рисунок 73 – ^1H ЯМР спектры силосанциклотрифосфазенов СФ1–СФ4

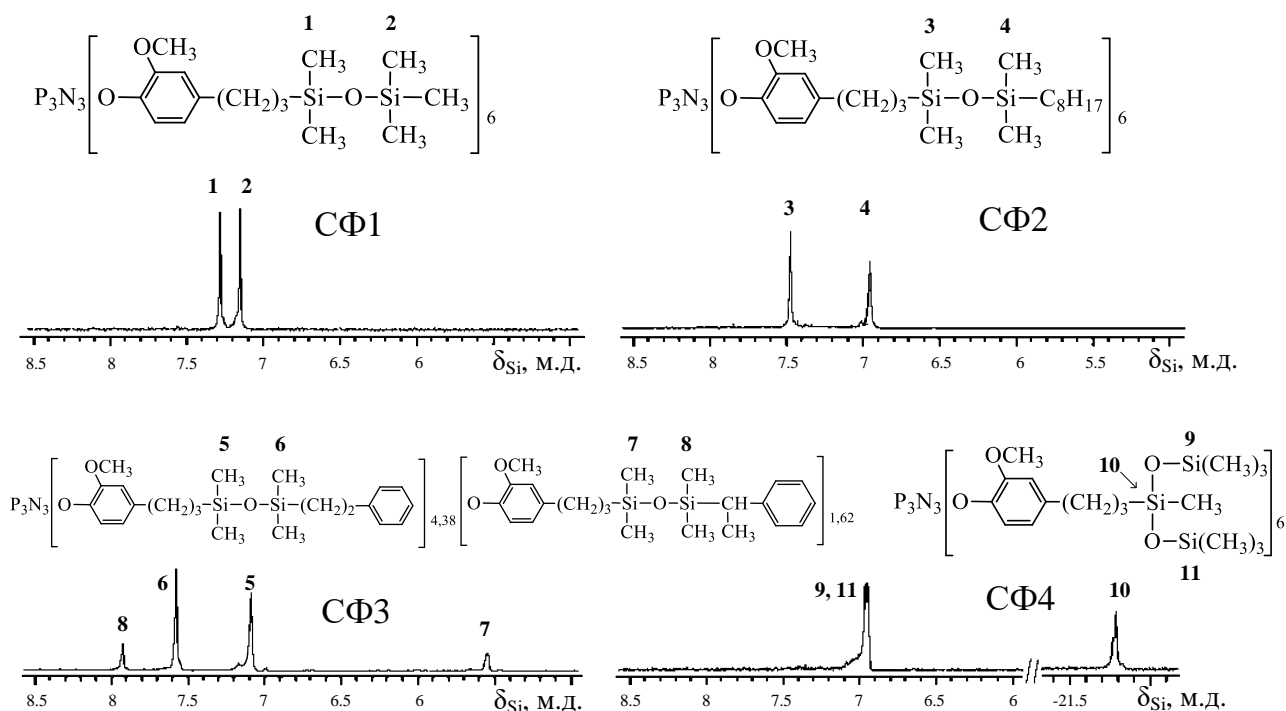


Рисунок 74 – ^{29}Si ЯМР спектры силосанциклотрифосфазенов СФ1–СФ4

Химические сдвиги сигналов атомов фосфора в ^{31}P ЯМР спектрах олигомеров СФ1 и СФ4 наблюдаются в той же области $\delta_{\text{P}} = 9,2\text{--}9,4$ м.д., что и для исходного ГЭФ (Рисунок 76). Однако помимо основного сигнала в них присутствуют 1–2 минорных пика, смещенных в область слабого поля на $\sim 0,2$ м.д.

Это может указывать на наличие в силоксанциклотрифосфазенах предпочтительных конформаций с участием заместителей у атомов фосфора в растворе CDCl_3 , несмотря на высокую гибкость силоксановых фрагментов.

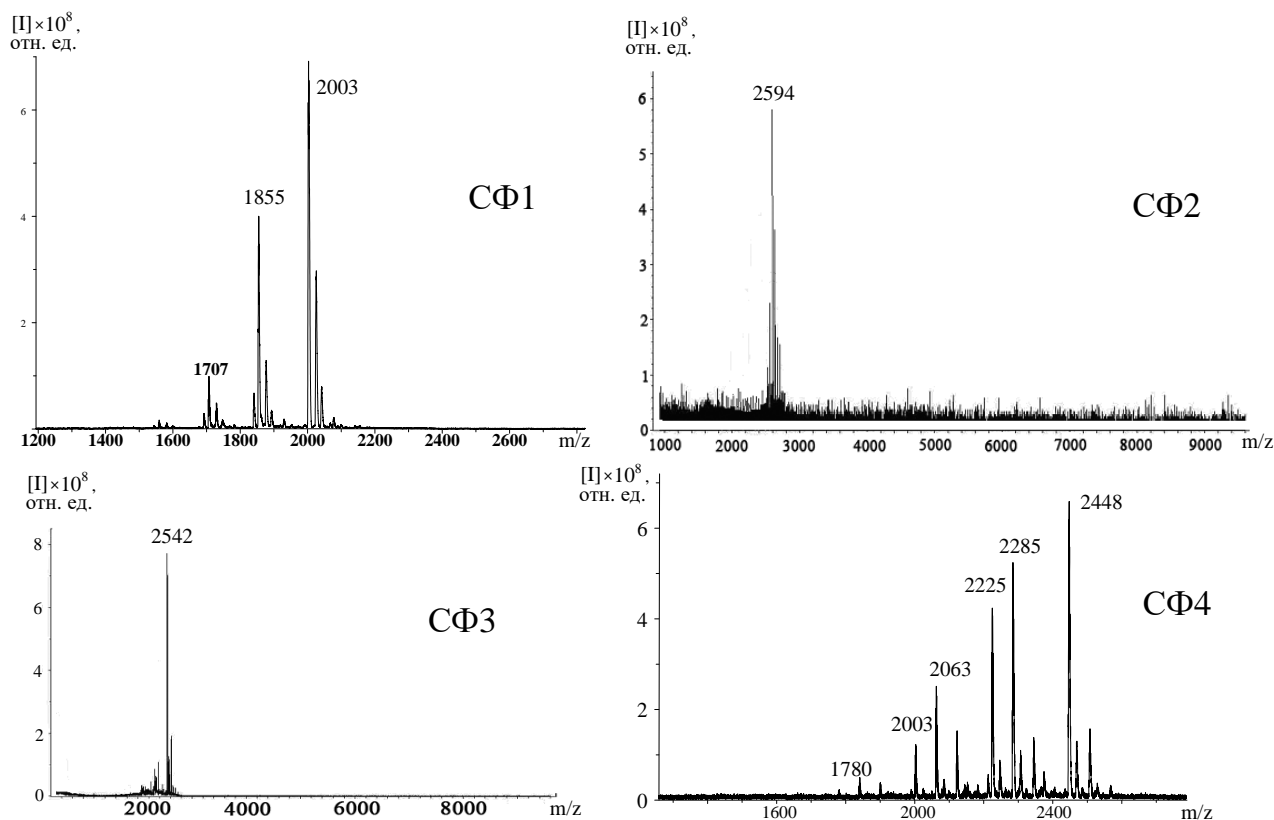


Рисунок 75 – MALDI-TOF масс-спектры силоксанциклотрифосфазенов СФ1–СФ4

Таблица 42 – Характеристики олигомерных силоксанциклотрифосфазенов

Обозначения силоксан- циклотрифосфазенов	Выход, %	m/z	Найдено/Вычислено, %	
			P	Si
СФ1	95	2003/2001	4,50/4,64	16,40/16,79
СФ2	92	2594/2589	3,55/3,59	12,75/12,97
СФ3	93	2542/2539	3,75/3,81	20,18/20,66
СФ4	94	2448/2445	3,50/3,65	13,00/13,22

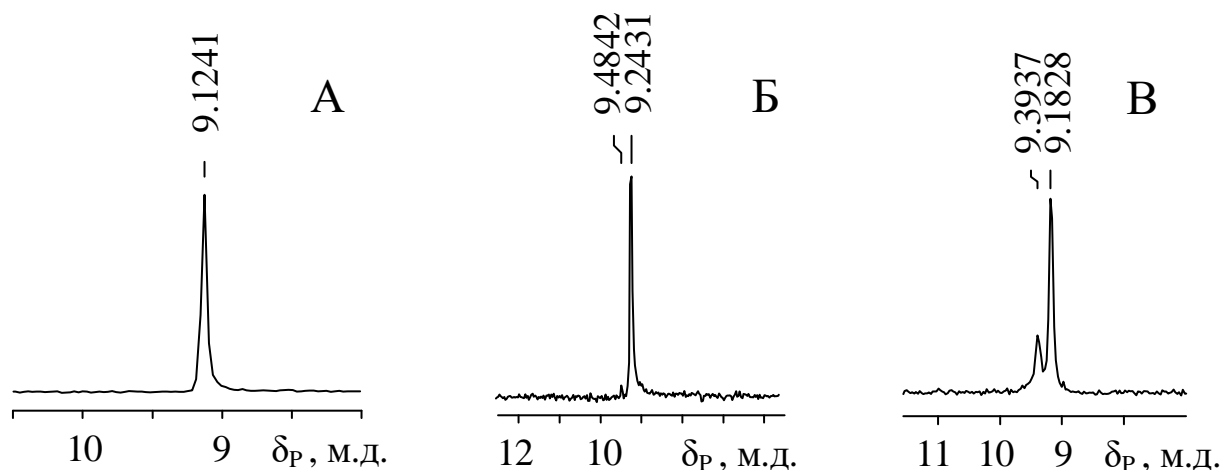
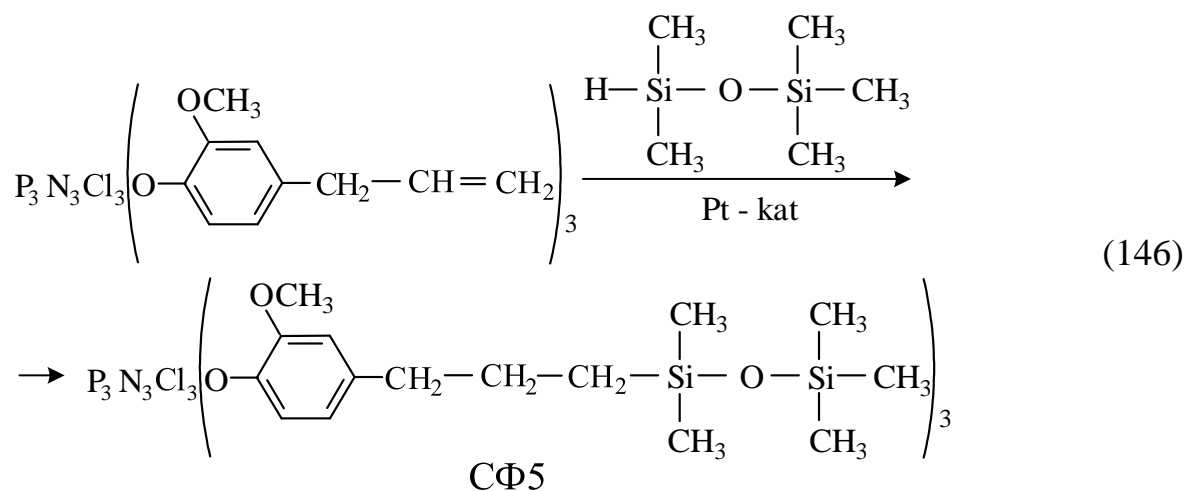


Рисунок 76 – ^{31}P ЯМР спектры ГЭФ (А) и силоксанциклотрифосфазенов СФ1 (Б) и СФ4 (В)

Гидросилилирование трис-(4-аллил-2-метоксифенокси)трихлорциклотрифосфазена (ТЭФ) пентаметилдисилоксаном проводили аналогично представленному выше для ГЭФ по следующей схеме 146:



По данным ^1H ЯМР спектроскопии присоединение Si–H-групп при гидросилилировании ТЭФ пентаметилдисилоксаном происходит как в α - (по Фармеру), так и в β -положение (по Марковникову) двойной связи аллильной группы (мольное соотношение фрагментов 60:40, Рисунок 77). ^{31}P ЯМР спектр СФ5 остается без изменений.

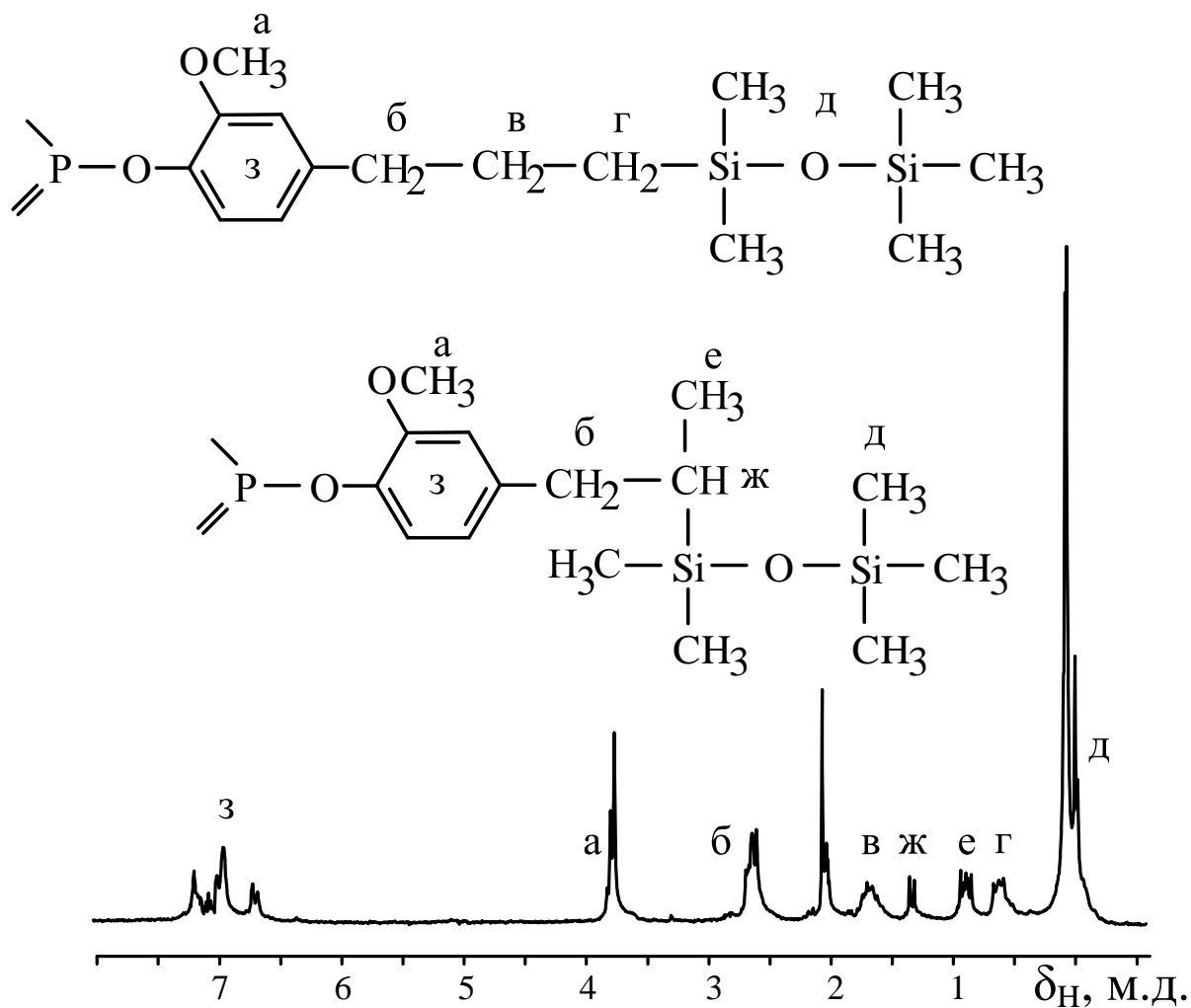


Рисунок 77 – ¹H ЯМР спектр силоксанциклотрифосфазена СФ5

Кривые ДСК силоксанциклотрифосфазенов СФ1–СФ4 (Рисунок 78) демонстрируют различие в температурных переходах в зависимости от химического строения силоксановых фрагментов в их молекулах. В случае СФ1 с наименее объемистыми пентаметилдисилоксановыми фрагментами кривая ДСК имеет два перехода при -32 и $+65^{\circ}\text{C}$, которые могут свидетельствовать о наличии в этом температурном интервале мезоморфного состояния.

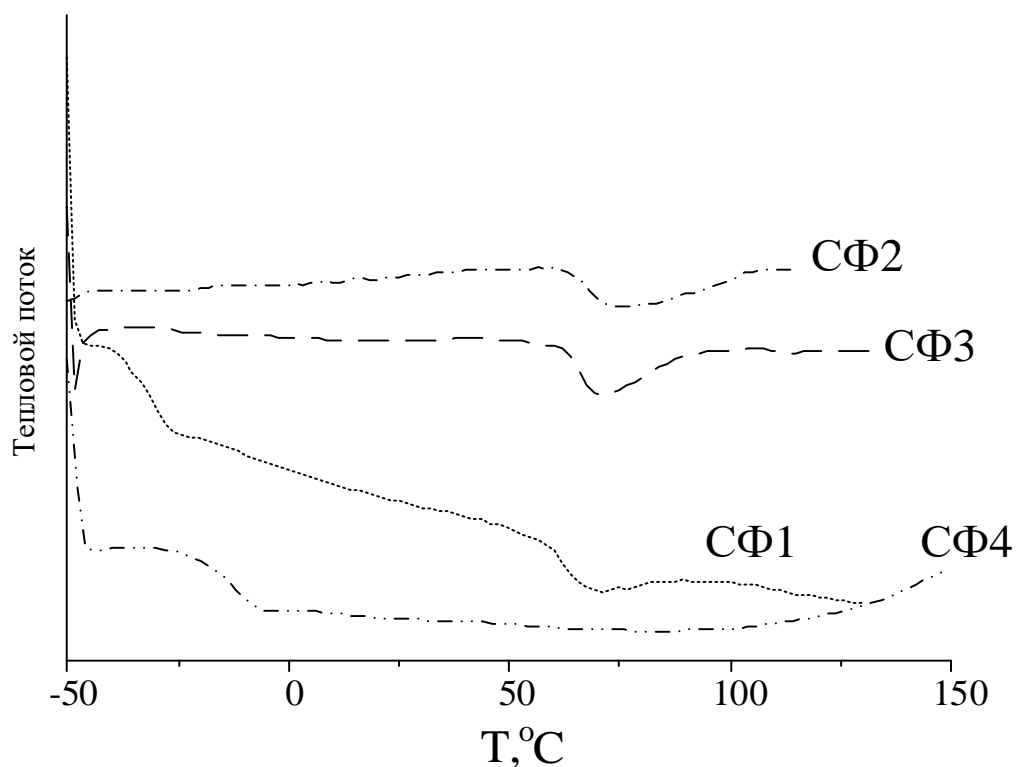


Рисунок 78 – Кривые ДСК олигомеров СФ1–СФ4, скорость нагревания 10 град/мин

Для СФ4 с более объемистыми трисилоксановыми фрагментами на кривой ДСК наблюдается единственный переход при -15°C , очевидно связанный с размораживанием подвижности этих фрагментов. Кривые ДСК силоксанциклотрифосфазенов СФ2 и СФ3 не обнаруживают переходов, связанных с размораживанием силоксановых фрагментов из-за наличия объемистых октильных и алкилфенильных групп у атомов кремния.

Достаточную термостойкость при нагревании на воздухе (350°C) по результатам ТГА (скорость нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) демонстрирует только СФ3 (Рисунок 79). Для остальных силоксанциклотрифосфазенов наблюдается монотонное снижение массы образца уже после 100°C . Для СФ3 масса остатка при нагреве 700°C составляла $\sim 25\%$.

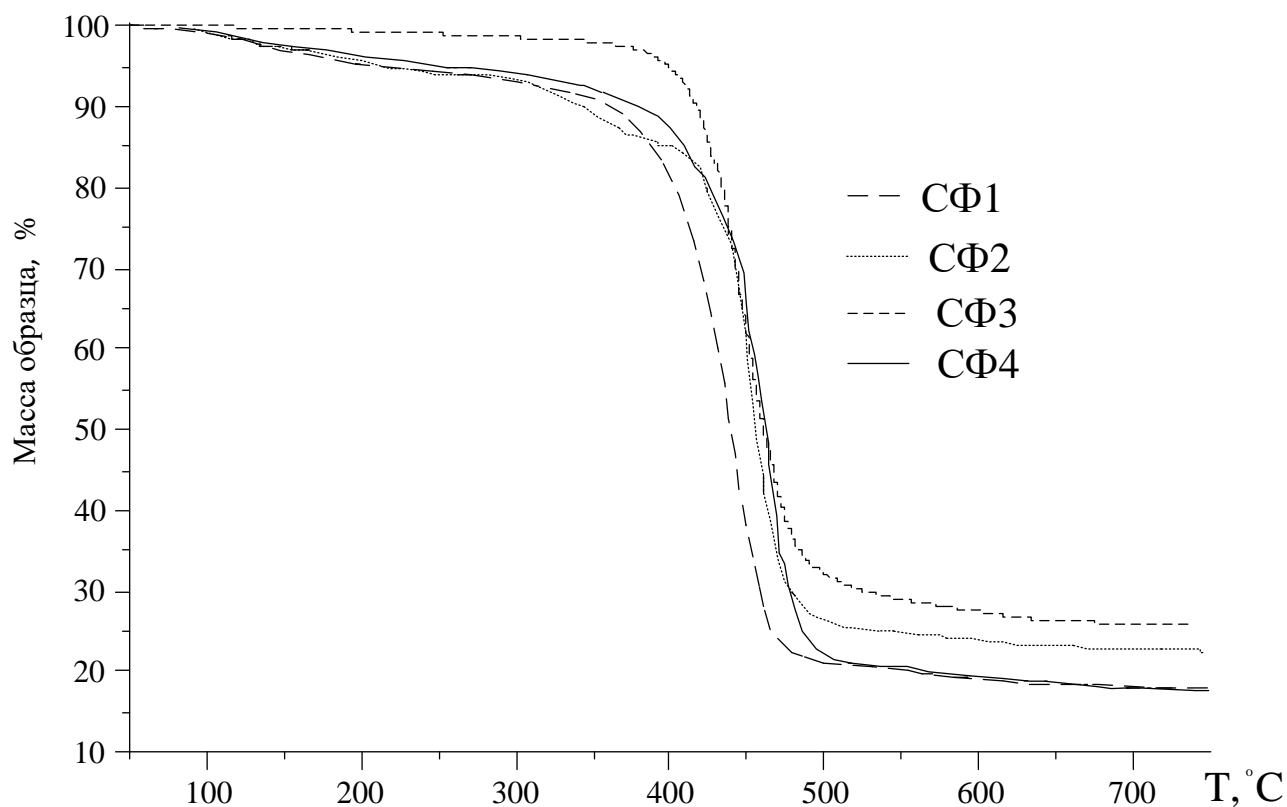
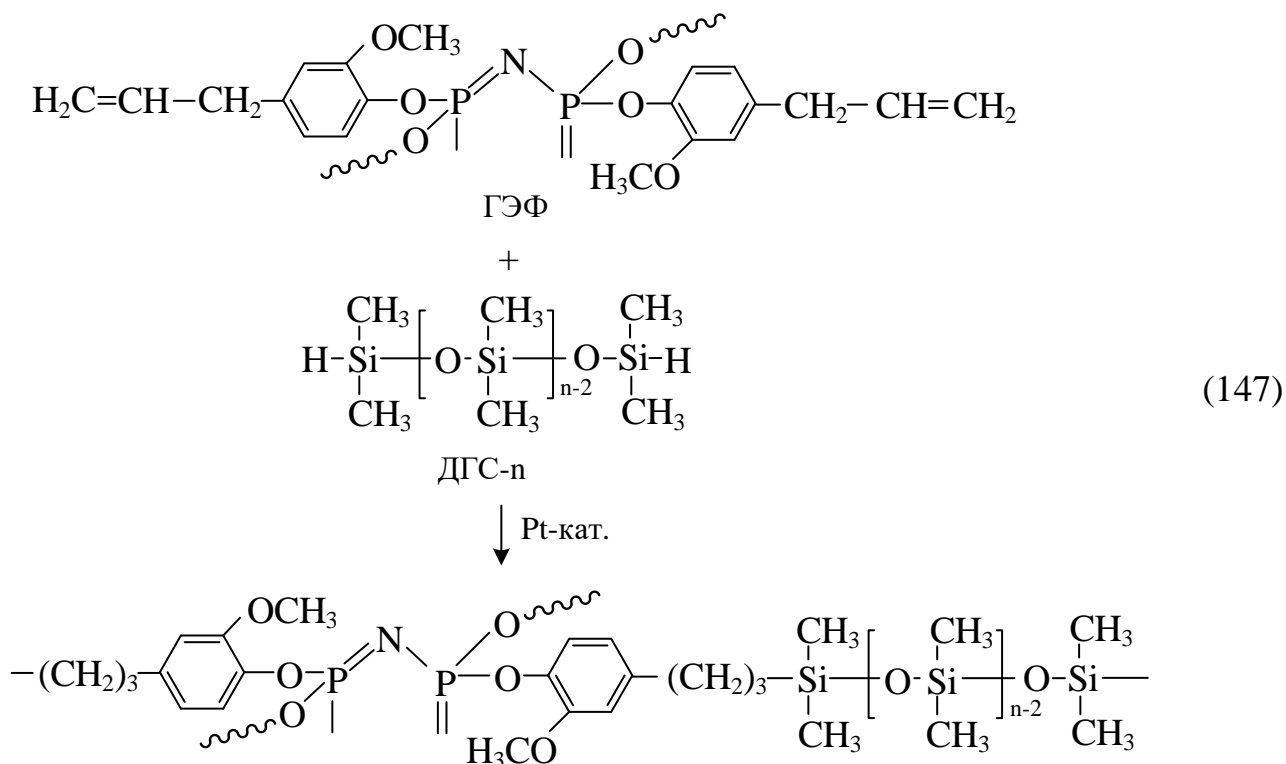


Рисунок 79 – Кривые ТГА силоксанциклотрифосфазенов СФ1–СФ4

Гидросилилированием гексакис-(4-аллил-2-метоксифеноксид)циклотрифосфазена (ГЭФ) с дигидридсилоксанами (ДГС- n , где n – число атомов кремния в молекуле) могут быть получены гибридные силоксанциклотрифосфазены циклолинейного строения (схема 147).

Мольное соотношение мономеров ГЭФ и ДГС- n критически влияет на химическое строение и растворимость синтезируемых полимеров. При эквимольном или близком к нему соотношении ГЭФ и ДГС- n образуются нерастворимые трехмерные цикломатричные продукты. Для анализа химического строения таких полимеров использовали твердотельную ^{29}Si ЯМР спектроскопию. В твердотельном ^{29}Si ЯМР спектре продукта взаимодействия ГЭФ и ДГС-2 (1,3-дигидридтетраметилдисилоксан) при их мольном соотношении 1:3 присутствует единственный сигнал с $\delta_{\text{Si}} = 8,2$ м.д., отвечающий атомам кремния в $-\text{CH}_2-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\text{O}-$ группе (Рисунок 80Б).



В твердотельном ^{29}Si ЯМР спектре продукта реакции ГЭФ и ДГС-8 (молярное соотношение 1:1) помимо вышеописанного сигнала с $\delta_{\text{Si}} = 8,2$ м.д., наблюдается сигнал атомов кремния, характеризующий внутренние силоксановые звенья $\delta_{\text{Si}} = -20,6$ м.д. (Рисунок 80В), в то время как сигналы атомов кремния в концевых Si-H группах, наблюдаемые для исходного ДГС-8 (Рисунок 80А), отсутствуют.

В избытке дигидридсилоксанов ДГС-n по отношению к ГЭФ могут быть получены растворимые в органических растворителях силоксанциклотрифосфазены с шестью гидридсилоксановыми группами. В ^1H ЯМР спектре продукта гидросилилирования ГЭФ и ДГС-2 при их молярном соотношении 1:30 наблюдаются целевые сигналы протонов триметиленового фрагмента $\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Ar}$ ($\delta_{\text{H}} = 0,6, 1,7, 2,6$ м.д.) и гидридсилоксановой группы $\text{Si}-\text{H}$ ($\delta_{\text{H}} = 4,7$ м.д.). Сигналы остаточных аллильных групп отсутствуют (Рисунок 81).

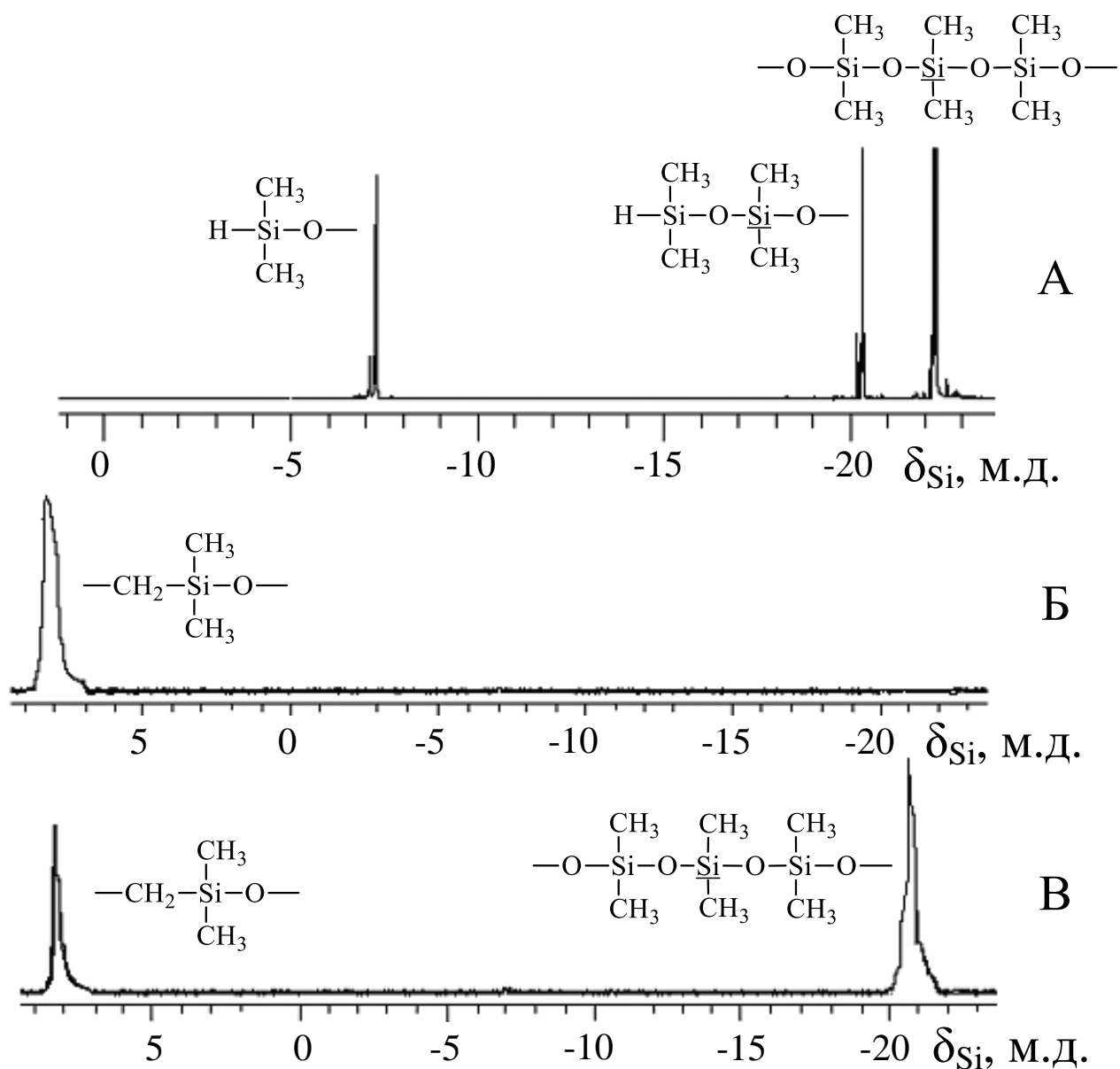


Рисунок 80 – ^{29}Si ЯМР спектр ДГС-8 (А) и твердотельные ^{29}Si ЯМР спектры:
 Б – нерастворимый продукт реакции ГЭФ и 1,3-дигидридтетраметилдисилоксана (1:3); В – нерастворимый продукт реакции ГЭФ и ДГС-8 (1:1)

В ^{31}P ЯМР спектре продукта гидросилилирования ГЭФ и ДГС-2 наблюдается несколько пиков с близкими значениями химических сдвигов $\delta_{\text{P}} = 9,06, 9,27$ и $9,45$ м.д., вероятно соответствующих различным пространственным конформациям молекулы (Рисунок 82).

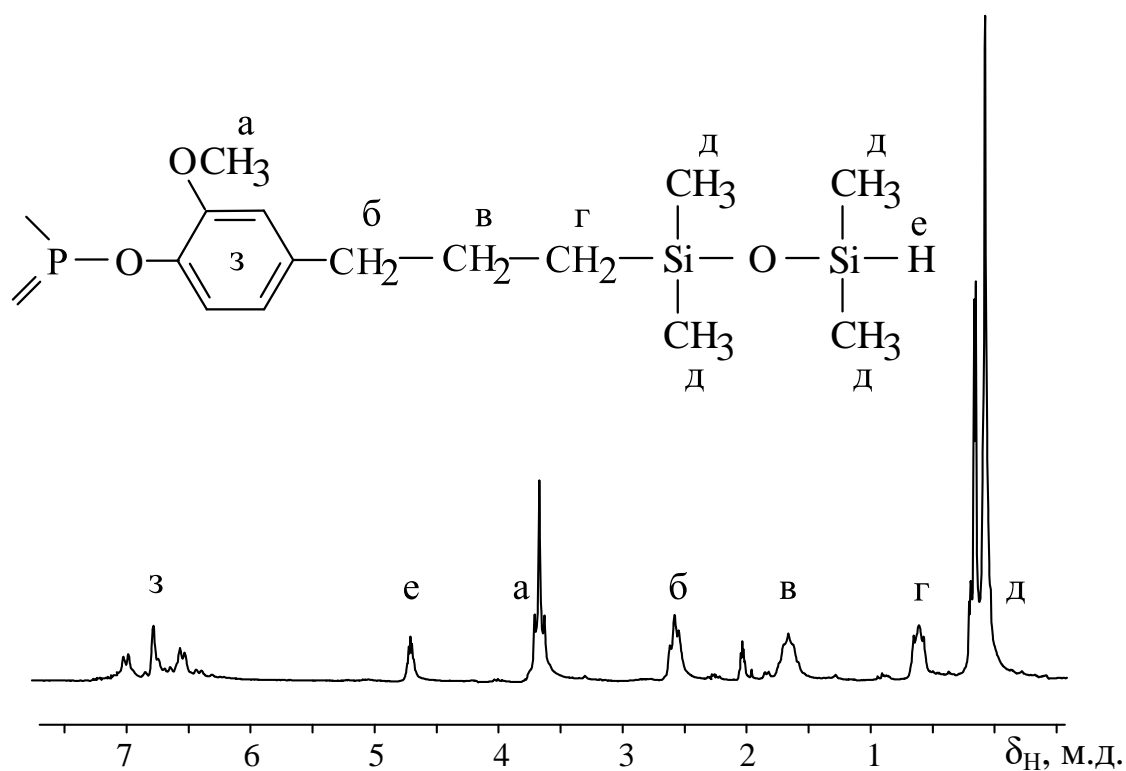


Рисунок 81 – ^1H ЯМР спектр силоксанциклотрифосфазена, полученного взаимодействием ГЭФ и ДГС-2. Мольное соотношение 1:30

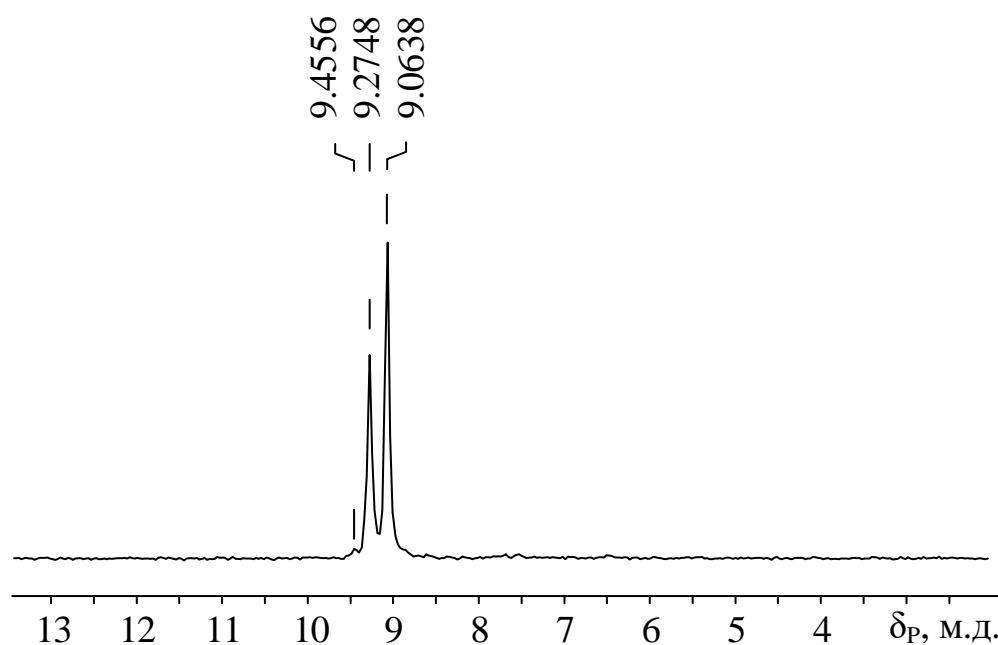
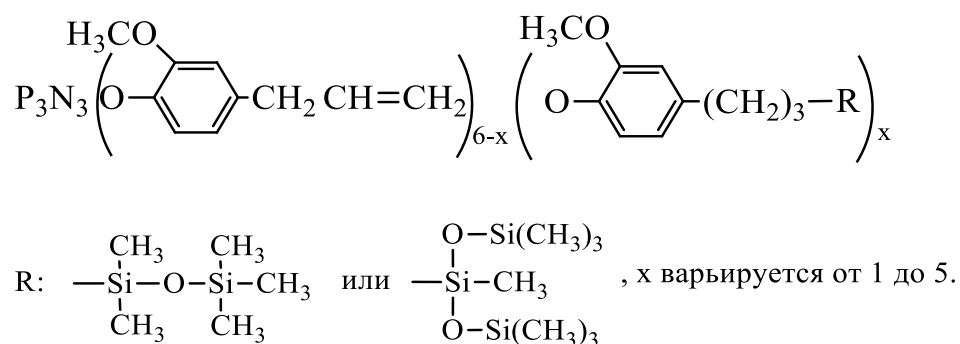


Рисунок 82 – ^{31}P ЯМР спектр спектра силоксанциклотрифосфазена, полученного взаимодействием ГЭФ и ДГС-2. Мольное соотношение 1:30

Для получения высокомолекулярных циклолинейных силоксанфосфазенов проводили гидросилилирование ГЭФ в две стадии: на первой осуществляли взаимодействие с моногидридсилоксанами (пентаметилдисилоксан (ПМДС) и 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан (ГМТС)) для понижения функциональности циклофосфазена (2 ч), а на второй – с дигидридсилоксаном ДГС-8 (8 ч). Химическое строение силоксанциклотрифосфазенов, полученных после первой стадии гидросилилирования при мольном соотношении ГЭФ:моногидридсилоксан от 1:3,5 до 1:4,2, по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии можно представить общей формулой:



При мольном соотношении моногидридсилоксан : ГЭФ $\geq 3,3:1$ и дальнейшем взаимодействии остаточных аллильных групп с ДГС-8 на второй стадии образуются разветвленные растворимые полисилоксанфосфазены с M_n 15–17 тысяч (таблица 43). Узлами ветвления в образующемся полимере являются фрагменты, образованные присоединением к ГЭФ одной, двух и трех молекул моногидридсилоксана и имеющие 3–5 конвертированных взаимодействием с ДГС-8 аллильных групп соответственно (черные кружки на рисунке 83). Компоненты с двумя оставшимися после реакции с моногидридсилоксаном аллильными группами при дальнейшем взаимодействии с ДГС-8 образуют линейные фрагменты между узлами (волнистые линии), а молекулы с одной аллильной связью блокируют ветви разветвленных молекул (светлые кружки).

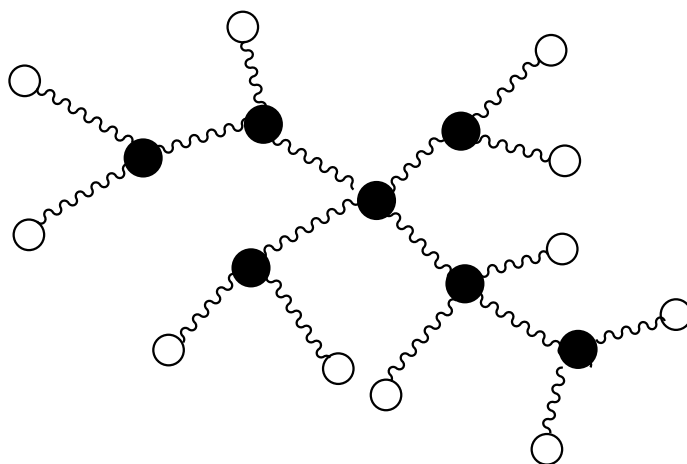


Рисунок 83 – Схематическое изображение разветвленного растворимого силосанциклотрифосфазена

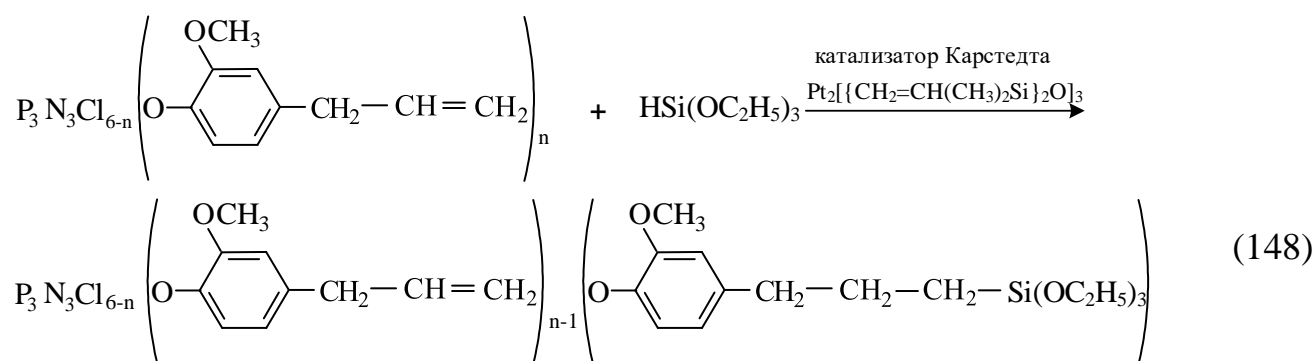
Таблица 43 – Некоторые характеристики полисилосанциклотрифосфазенов

Мольное соотношение ГЭФ : моногидридсилоксан: ДГС-8	$M \times 10^{-3}$		M_w/M_n	$T_c, ^\circ\text{C}$ (ДСК)	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$ (ТГА, воздух)
	M_n	M_w			
ДГС-8 + ГМТС					
1 : 3,5 : 1,3	17	34	2,0	-95	390
1 : 4,0 : 1,0	16	40	2,5	-75	320
1 : 4,2 : 0,9	17	36	2,1	-80	380
ДГС-8 + ПМДС					
1 : 3,5 : 1,3	16	33	2,1	-100	280
1 : 4,0 : 1,0	16	29	1,8	-70	260
1 : 4,2 : 0,9	15	34	2,2	-70	260

Найденные температуры стеклования для полученных полисилосанциклотрифосфазенов в диапазоне от -70 до -100°C , очевидно связаны с появлением сегментальной подвижности силосановых фрагментов этих макромолекул. Уменьшение доли линейных олигосилосановых звеньев способствует повышению T_c .

Полисилоксанциклотрифосфазены могут быть использованы в качестве модификаторов когезионных свойств полисилоксанов, а также отверждающих компонентов композиций на основе силоксановых каучуков. Также полисилоксанциклотрифосфазены могут найти применение для получения газоразделительных мембран или в качестве носителей лекарственных веществ [245].

Для введения в состав олигосилсесквиоксанов фосфазеновых циклов были использованы специально синтезированные для процесса совместной гидролитической поликонденсации (п. 2.2.4, стр. 106) эвгенольные циклотрифосфазеновые триэтоксисиланы (ТЭСФ) [221] (схема 148):



где $n = 3$ (ТЭСФ-3); $n = 5$ (77 масс. %) и 6 (23 масс. %) (ТЭСФ-ц).

В ^1H ЯМР спектрах фосфазенсодержащих триэтоксисиланов ТЭСФ-3 и ТЭСФ-ц присутствуют сигналы протонов целевых этоксисилановых групп с $\delta_{\text{H}} = 1,3$ ($-\text{OCH}_2-$) и $3,7$ м.д. ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), а также сигналы протонов триметиленовой цепочки $\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Ar}$ с $\delta_{\text{H}} = 0,7, 1,75$ и $2,6$ м.д. (Рисунок 84). Отношение интегральных интенсивностей сигналов протонов в исходных аллильных и пропилсилановых фрагментах заместителей после гидросилилирования указывает на количественное присоединение триэтоксисилановых групп. Сравнительный анализ ^{31}P ЯМР спектров исходных эвгенольных циклотрифосфазенов и полученных на их основе циклотрифосфазенсодержащих триэтоксисиланов ТЭСФ-3 и ТЭСФ-ц демонстрирует отсутствие изменений в химических сдвигах сигналов атомов

фосфора и их интенсивности при введении одной триэтоксисилановой группы на молекулу.

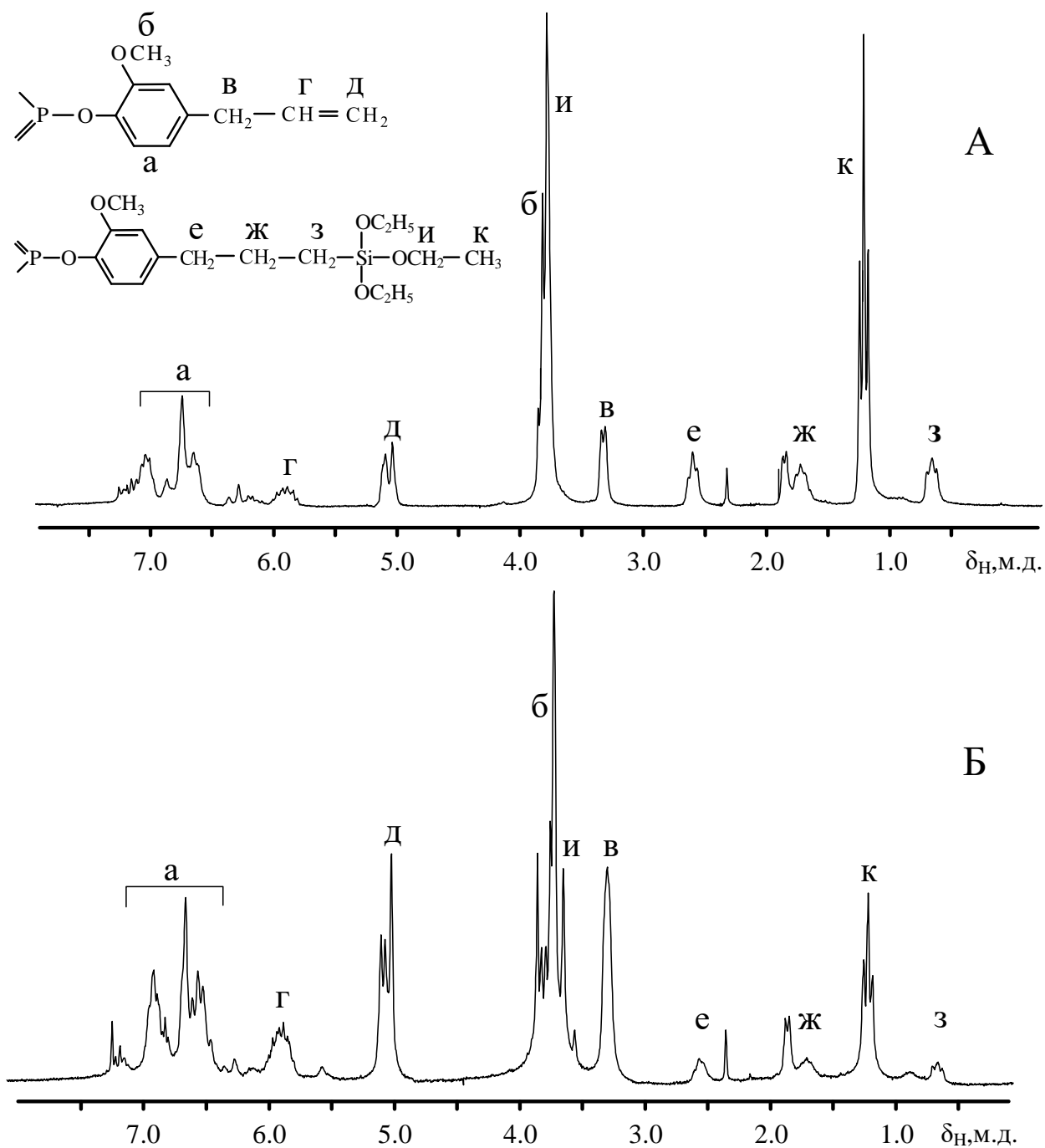


Рисунок 84 – ^1H ЯМР спектры продуктов ТЭСФ-3 (А) и ТЭСФ-ц (Б)

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Характеристики исходных соединений

4-Аллил-2-метоксифенол (эвгенол). Бесцветная жидкость с запахом гвоздичного масла. $M = 164,2$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 254^{\circ}\text{C}$. $\rho = 1,06$ г/см³. CAS 97-53-0. Очищали вакуумной перегонкой.

3-Аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9). Прозрачная жидкость. $M = 221,37$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 217^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,945$ г/см³. CAS 919-30-2. Очищали вакуумной перегонкой.

Ацетон. Бесцветная жидкость. $M = 58,08$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 56^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,975$ г/см³. CAS 67-64-1. Очищали перегонкой, сушили над молекулярными ситами типа 3А.

3-[N,N-Бис(2-гидрокси-3-метакрилоксипропил)амино]пропилтриэтоксисилан (П-61). Вязкая бесцветная или с желтоватым оттенком прозрачная жидкость. $M = 505,67$ г/моль. $n_D^{20} = 1,4504$. $\rho = 1,038$ г/см³.

3-N-[(2-гидрокси-3-метакрилоксипропил)амино]пропилтриэтоксисилан (П-62). Вязкая бесцветная или с желтоватым оттенком прозрачная жидкость. $M = 363,52$ г/моль. $n_D^{20} = 1,420495$. $\rho = 1,033$ г/см³.

Бисфенол-А-диглицидилметакрилат (Бис-ГМА). Бесцветная или светло-желтая прозрачная вязкая жидкость. $M = 512,59$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 210^{\circ}\text{C}$ (1 мм рт. ст.). $\rho = 1,17$ г/см³. CAS 1565-94-2.

Бифторид аммония ($\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$). Белые кристаллы. $M = 57,04$ г/моль. $T_{\text{пл}} = 125,6^{\circ}\text{C}$. $\rho = 1,50$ г/см³. CAS 1341-49-7.

Гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ). Бесцветное твердое вещество. $M = 347,64$ г/моль. $T_{\text{пл}} = 112\text{--}114^{\circ}\text{C}$. $\rho = 1,98$ г/см³, CAS 940-71-6. Очищали многократной перекристаллизацией из н-гексана.

Гексакис-(4-аллил-2-метоксифеноксид)циклотрифосфазен (ГЭФ). Белый с желтоватым оттенком порошок. $T_{\text{пл}} = 82\text{--}85^{\circ}\text{C}$. Синтезирован по методике, представленной в [244].

Гексаметилдисилазан. Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 141,4$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 126^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,77$ г/см³. CAS 999-97-3.

1,1,1,3,5,5,5-Гептаметилтрисилоксан (ГМТС). Прозрачная бесцветная жидкость. $M = 222,50$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 142^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,82$ г/см³. CAS 1873-88-7. Очищали перегонкой.

Гидрокарбонат натрия. Белый порошок. $M = 84,01$ г/моль. $T_{\text{разл}} = 60\text{--}200^{\circ}\text{C}$. $\rho = 2,159$ г/см³. CAS 144-55-8.

Гидроксид натрия. Белые кристаллы. $M = 39,997$ г/моль. $T_{\text{пл}} = 323^{\circ}\text{C}$. $\rho = 2,13$ г/см³. CAS 1310-73-2.

2-Гидроксиэтилметакрилат (2-ГЭМ). Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 130,14$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 205\text{--}208^{\circ}\text{C}$. CAS 868-77-9. Очищали вакуумной перегонкой.

1,3-Дигидридтетраметилдисилоксан. Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 134,33$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 71^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,76$ г/см³. CAS 3277-26-7.

Диметилсульфоксид (ДМСО). Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 78,13$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 189^{\circ}\text{C}$. $\rho = 1,100$ г/см³. CAS 67-68-5.

Диметилдиметоксисилан (ДМДМС). Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 120,22$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 81,4^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,88$ г/см³. CAS 1112-39-6.

Диметилдиэтоксисилан (ДМДЭС). Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 148,28$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 114^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,865$ г/см³. CAS 78-62-6.

Диметилформамид (ДМФА). Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 73,09$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 153^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,944$ г/см³. CAS 68-12-2.

Диоксан-1,4. Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 88,11$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 101,2^{\circ}\text{C}$. $\rho = 1,033$ г/см³. CAS 123-91-2. Кипятили с металлическим натрием с последующей перегонкой. Хранили над молекулярными ситами 3А.

Камфорохинон. Порошок желтого цвета. $M = 166,22$ г/моль. $T_{\text{пл}} = 197\text{--}203^{\circ}\text{C}$. $\rho = 1,0$ г/см³. CAS 10373-78-1.

Карбонат калия. Белый порошок. $M = 138,205$ г/моль. $T_{\text{пл}} = 891^{\circ}\text{C}$. $\rho = 2,44$ г/см³. CAS 584-08-7.

Метакриловая кислота. Бесцветная жидкость. $M = 86,06$ г/моль. $T_{пл} = 16^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = 161^{\circ}\text{C}$. CAS 79-41-4. Очищали вакуумной перегонкой.

3-Метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174). Прозрачная жидкость. $M = 248,35$ г/моль. $T_{кип} = 190^{\circ}\text{C}$. $\rho = 1,045$ г/см³. CAS 2530-85-0. Очищали вакуумной перегонкой.

Метил-4-гидроксibenзоат. Белое кристаллическое вещество. $M = 152,15$ г/моль. $T_{пл} = 125-128^{\circ}\text{C}$. $\rho = 1,46$ г/см³. CAS 99-76-3.

Метилметакрилат. Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 100,12$ г/моль. $T_{кип} = 101^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,94$ г/см³. CAS 80-62-6. Очищали вакуумной перегонкой.

Метилфенилдиметоксисилан (МФДМС). Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 182,292$ г/моль. $T_{кип} = 198^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,99$ г/см³. CAS 3027-21-2.

Муравьиная кислота. Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 46,03$ г/моль. $T_{кип} = 100,7^{\circ}\text{C}$. $\rho = 1,22$ г/см³. CAS 64-18-6.

Натрий металлический. Щелочной металл серебристо-белого цвета. $M = 22,99$ г/моль. $T_{пл} = 98^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,971$ г/см³. CAS 7440-23-5.

Пентаметилдисилоксан (ПМДС). Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 148,35$ г/моль. $T_{кип} = 82^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,760$ г/см³. CAS 1438-82-0.

Пентахлорид фосфора. Кристаллическое вещество с зеленоватым оттенком. $M = 208,24$ г/моль. $T_{пл} = 160^{\circ}\text{C}$. $\rho = 2,1$ г/см³. CAS 10026-13-8.

Перекись бензоила (дибензоилпероксид). Бесцветное кристаллическое вещество. $T_{пл} = 107^{\circ}\text{C}$. $\rho = 1,334$ г/см³. CAS 94-36-0. Очищали перекристаллизацией из хлороформа при 4°C .

Пиридин. Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 79,1$ г/моль. $T_{кип} = 115,2^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,982$ г/см³. CAS 8032-32-4.

Плавиновая кислота (70%). Бесцветная жидкость. $M = 20,00$ г/моль. $T_{кип} = 85,8^{\circ}\text{C}$. $\rho = 1,258$ г/см³. CAS 7664-39-3.

Смола ЭД-20. Жидкая эпоксидная смола на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана. ГОСТ 10587-87.

Соляная кислота. Водный раствор 37%-ной концентрации. Бесцветная жидкость. $M = 36,46$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 48^{\circ}\text{C}$. $\rho = 1,19$ г/см³. CAS 7647-01-0.

Стирол. Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 104,15$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 145,2^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,91$ г/см³. CAS 100-42-5. Очищали вакуумной перегонкой.

Сульфат магния. Белое твердое кристаллическое вещество. $M = 120,37$ г/моль. $T_{\text{пл}} = 1124^{\circ}\text{C}$. $\rho = 2,66$ г/см³. CAS 7487-88-9.

Сульфокатионит КУ-23. Макропористая ионообменная смола. ГОСТ 20298-74.

Сульфат натрия. Белый порошок. $M = 142,04$ г/моль. $T_{\text{пл}} = 884^{\circ}\text{C}$. $\rho = 2,66$ г/см³. CAS 7757-82-6.

Сульфит натрия. Белый порошок. $M = 126,037$ г/моль. $T_{\text{пл}} = 500^{\circ}\text{C}$. $\rho = 2,633$ г/см³. CAS 7757-83-7.

Тетрагидрофуран. Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 72,11$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 66^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,889$ г/см³. CAS 109-99-9. Кипятили с металлическим натрием с последующей перегонкой. Хранили над молекулярными ситами типа 3А.

Толуол. Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 92,14$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 110^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,87$ г/см³. CAS 108-88-3. Очищали перегонкой, сушили над молекулярными ситами типа 3А.

Тетраэтоксисилан. Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 208,33$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 165\text{--}168^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,933$ г/см³. CAS = 78-10-4.

Триэтиламин. Бесцветная жидкость. $M = 101,19$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 89,5^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,726$ г/см³. CAS 121-44-8. При работе с кремнийорганическими соединениями использовали без очистки, при работе с фосфорорганическими – очищали перегонкой.

Триэтиленгликоля диметакрилат (ТГМ-3). Прозрачная вязкая жидкость. $M = 286,32$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 170\text{--}172^{\circ}\text{C}$ (5 мм рт. ст.). $\rho = 1,092$ г/см³. CAS 109-16-0.

Октаметилциклотетрасилоксан (метил-D₄). Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 296,62$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 175\text{--}176^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,956$ г/см³. CAS 556-67-2. Очищали перегонкой.

н-Октен-1. Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 112,21$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 121^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,715$ г/см³. CAS 111-66-0.

Уксусная кислота. Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 60,05$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 118,1^{\circ}\text{C}$. $\rho = 1,049$ г/см³. CAS 54-19-7.

Фенилтриметоксисилан (ФТМС). Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 198,29$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 233^{\circ}\text{C}$. $\rho = 1,062$ г/см³. CAS 2996-92-1.

Фенол. Бесцветные игольчатые кристаллы. $M = 94,11$ г/моль. $T_{\text{пл}} = 41^{\circ}\text{C}$. $\rho = 1,07$ г/см³. CAS 108-95-2. Очищали вакуумной перегонкой.

Хлористый метилен. Прозрачная жидкость. $M = 84,9$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 40^{\circ}\text{C}$. $\rho = 1,327$ г/см³. CAS 75-09-2. Сушили над хлоридом кальция с последующей перегонкой.

м-Хлорнадбензойная кислота. Белое твердое вещество. $M = 156,57$ г/моль. $T_{\text{пл}} = 154^{\circ}\text{C}$. $\rho = 1,517$ г/см³. CAS 535-80-8.

Хлорид натрия. Белый порошок. $M = 58,44$ г/моль. $T_{\text{пл}} = 801^{\circ}\text{C}$. $\rho = 2,165$ г/см³. CAS 7647-14-5.

Хлороформ. Бесцветная жидкость. $M = 119,38$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 61^{\circ}\text{C}$. $\rho = 1,483$ г/см³. CAS 67-66-3. Сушили над хлоридом кальция с последующей перегонкой.

Этанол. Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 46,069$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 78^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,789$ г/см³. CAS 64-17-5. Очищали перегонкой.

Этилацетат. Бесцветная прозрачная жидкость. $M = 88,11$ г/моль. $T_{\text{кип}} = 77^{\circ}\text{C}$. $\rho = 0,902$ г/см³. CAS 141-78-6.

Этил-4-(диметиламино)бензоат. Желтоватый порошок. $M = 193,24$ г/моль. $T_{\text{пл}} = 63\text{--}66^{\circ}\text{C}$. $\rho = 1,08$ г/см³. CAS 10287-53-3.

3.2 Методики синтеза

Гидролитическая сополиконденсация 3-аминопропилтриэтоксисилана и фенилтриметоксисилана при их мольных соотношениях 1:1÷1:10

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и перемешивающим устройством, приливали расчетное количество АГМ-9 и ФТМС в виде раствора в этаноле, объем которого обеспечивал выбранное мольное соотношение вода : силан = 6:1. Мольное соотношение ТЭА : силан = 0.01. Реакционную смесь перемешивали при 80–85°C в течение 10–50 ч, затем отгоняли в вакуумном испарителе растворитель и легколетучие продукты; остаток сушили в вакууме без нагревания, получая смолообразные олигомеры с выходом более 90%.

Гидролитическую поликонденсацию только 3-аминопропилтриэтоксисилана или фенилтриметоксисилана проводили в аналогичных условиях.

Гидролитическая поликонденсация 3-[N,N-Бис(2-гидрокси-3-метакрилоксипропил)амино]пропилтриэтоксисилана (П-61) в среде диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3)

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и перемешивающим устройством, последовательно загружали 10 г (0,0198 моль) П-61, 5,66 г (0,0198 моль) ТГМ-3, 1,061 г воды и 0,045 г 85%-ной фосфорной кислоты. Процесс вели при постоянном перемешивании в течение 24 ч при комнатной температуре, по окончании которого проводили отгонку низкомолекулярных продуктов на роторно-вакуумном испарителе при 40 °С. Получали 13,85 г продукта, в который вводили 0,1 г иницирующей системы (камфорохинон/этил-4-(диметиламино)бензоат, их мольное соотношение 1:1), отверждали (фотополимеризация, $\lambda_{\text{max}} = 470$ нм, $T_{\text{комн}}$, 40 с), измельчали до состояния мелкодисперсного порошка и исследовали методом твердотельной ЯМР спектроскопии.

Гидролитическая сополиконденсация 3-[N,N-Бис(2-гидрокси-3-метакрилоксипропил)амино]пропилтриэтоксисилана (П-61) и тетраэтоксисилана (ТЭОС)

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и перемешивающим устройством, последовательно загружали 18 г (0,0356 моль) П-61, 2 г (0,0096 моль) ТЭОС, 13,6 г этилацетата и 6,4 г 3%-ного водного раствора плавиковой кислоты (получали смешением 6,2 г воды с 0,547 г $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$) и выдерживали полученную реакцию смесь при постоянном перемешивании в течение 24 ч при комнатной температуре. Далее проводили отгонку низкомолекулярных продуктов с использованием роторно-вакуумного испарителя при 40 °С. Полученный продукт смешивали с 0,75 мас. % иницирующей системы (камфорохинон/этил-4-(диметиламино)бензоат, их мольное соотношение 1:1), отверждали (фотополимеризация, $\lambda_{\text{max}} = 470$ нм, $T_{\text{комн}}$, 40 с), измельчали до состояния мелкодисперсного порошка и исследовали методом твердотельной ЯМР спектроскопии.

Совместную гидролитическую сополиконденсацию 3-[N-(2-гидрокси-3-метакрилоксипропил)амино]пропилтриэтоксисилана (П-62) и тетраэтоксисилана проводили в аналогичных условиях.

Гидролитическая сополиконденсация 3-аминопропилтриэтоксисилана и 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана при их мольных соотношениях 5:1÷1:5

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и перемешивающим устройством, последовательно приливали расчетное количество АГМ-9 и А-174 в 96%-ном этаноле, количество которого обеспечивало мольное соотношение вода : силан = 6:1, ТЭА (1 мол. % от массы силанов) и перемешивали реакцию смесь при 80–85 °С в течение 10–20 ч.

По окончании процесса в вакууме отгоняли растворитель и летучие продукты, остаток сушили в вакууме при температуре $< 50^{\circ}\text{C}$. С выходом более 90% получали прозрачные высоковязкие масла или стеклообразные продукты.

Гидролитическая сополиконденсация триэтоксисиллфосфазенов (ТЭСФ) с 3-метакрилоксипропилтриметоксисиланом (А-174)

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником последовательно вводили 3,6 г А-174, 13 г ТЭСФ, 355 мл ТГФ (мольное соотношение ТЭСФ : А-174 = 1 : 1) и после образования раствора добавляли 0,47 г конц. соляной кислоты и 1,26 г воды. Процесс проводили при 50°C в течение 30 ч при постоянном перемешивании. По окончании процесса содержимое колбы высаждали в 10%-ный водный раствор NaCl. Выпавший осадок отделяли, растворяли в хлороформе, промывали полученный раствор водой (3–4 раза), сушили над безводным сульфатом магния. После фильтрования раствора от сульфата магния отгоняли растворитель на роторно-вакуумном испарителе и высушивали продукт в вакууме. Получали 13,75 г вязкого светло-желтого олигомера. Аналогично проводили сополиконденсацию с использованием смеси пента- и гексазамещенных ГХФ.

Ацидогидролитическая поликонденсация 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) в присутствии уксусной кислоты

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, приемником-ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, последовательно приливали 30 г (0,12 моль) А-174, 12,7 г (0,21 моль) ледяной уксусной кислоты, 0,1 г (0,001 моль) соляной кислоты и перемешивали реакционную смесь при 95°C в течение 10 ч. По окончании процесса (степень завершенности контролировали по количеству выделившейся в приемнике-ловушке Дина-Старка жидкости, а также методом отбора проб реакционной смеси и анализа их ^1H ЯМР спектров) реакционную смесь загружали в одногорлую колбу, отгоняли низкомолекулярные

продукты на роторно-вакуумном испарителе и окончательно сушили в вакуумном шкафу. Получали 22,17 г слабоокрашенной вязкой жидкости (степень завершенности реакции 97,5%). ЯМР ^{29}Si (CDCl_3), δ_{Si} , м.д.: -49,41, -54,15, -54,76, -56,42, -57,16, -57,65, -57,96, -58,03, -58,86, -60,31, -61,09, -65,06, -65,70, -65,99, -66,87, -67,25, -67,82; ЯМР ^1H (CDCl_3), δ_{H} , м.д.: 0,6–0,7 (ш.с., CH_2Si), 1,7–1,8 (ш.с., $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 1,9 (с, CH_3), 4,1–4,2 (ш.с., $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 5,5 и 6,2 (с+с, $=\text{CH}_2$).

Ацидогидролитическая поликонденсация А-174 под действием уксусной кислоты в среде метакрилатов (на примере метилметакрилата (ММА))

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, приемником-ловушкой Дина-Старка с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, последовательно приливали 5 г (0,02 моля) А-174, 2,14 г (0,0214 моля) ММА, 2,11 г (0,035 моля) ледяной уксусной кислоты, 0,014 г конц. соляной кислоты и перемешивали реакционную смесь при 95°C в течение 10 ч. Степень завершенности реакции контролировали по количеству сконденсировавшейся в приемнике-ловушке Дина-Старка жидкости, а также методом отбора проб реакционной смеси и анализа их спектров ЯМР ^1H . После окончания процесса низкомолекулярные продукты, включая ММА, отгоняли на роторно-вакуумном испарителе при температуре не выше 65°C, остаток растворяли в хлороформе и многократно промывали 1%-ным раствором NaHCO_3 до нейтральной среды. Полученный раствор сушили сульфатом натрия, фильтровали, отгоняли растворитель и сушили в вакууме при 50°C, получая 3,05 г (выход продукта 90%) слабоокрашенной вязкой жидкости.

Ацидогидролитическую поликонденсацию А-174 в смеси бис-ГМА и ТГМ-3 осуществляли аналогично, однако выделение силоксановых олигомеров не проводили, снимая спектры ЯМР и MALDI-TOF масс-спектры растворов этих олигомеров непосредственно в смеси бисметакрилатов.

Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и ФТМС в среде бисметакрилатов (на примере смеси с мольным соотношением А-174 : ФТМС = 1:5)

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, приемником-ловушкой Дина-Старка с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, последовательно загружали 15,5 г (0,0625 моль) А-174, 61,88 г (0,3125 моль) ФТМС, 19,34 г приготовленной заранее смеси бис-ГМА/ТГМ-3, 45 г (0,75 моль) ледяной уксусной кислоты, 0,266 г конц. соляной кислоты, 0,002 г гидрохинона и перемешивали реакционную смесь при 95°С в течение 20 ч.

Завершенность процесса P оценивали по уравнению:

$$P = \frac{m_{л.}^H}{m_{л.}^6} = \frac{m_1 + m_2 - m_3}{m_{л.}^6} \times 100\%$$

Где $m_{л.}^H$ – практически найденная масса летучих компонентов, $m_{л.}^6$ – вычисленная масса летучих компонентов ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ и CH_3OH , вода), m_1 – масса исходных силанов, m_2 – масса нелетучих бисметакрилатов, m_3 – масса реакционной смеси после завершения процесса и удаления летучих продуктов. Также процесс контролировали по исчезновению сигналов метоксигрупп в ^1H ЯМР спектрах. После окончания процесса низкомолекулярные продукты отгоняли на роторно-вакуумном испарителе при температуре не выше 65°С, остаток растворяли в хлороформе и многократно промывали 1%-ным раствором NaHCO_3 до нейтральной среды. Полученный раствор сушили безводным Na_2SO_4 , фильтровали и отгоняли растворитель в вакууме. Окончательно продукт сушили в вакуумном сушильном шкафу, получая 64,6 г (степень завершенности процесса – 87,4%) слабоокрашенной вязкой жидкости. При мольном соотношении А-174 и ФТМС равном 1:1 степень завершенности составила 72%. Выделение силоксановых олигомеров не проводили, снимая ЯМР и MALDI-TOF масс-спектры растворов этих олигомеров непосредственно в смеси бисметакрилатов.

Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и диорганодиалкоксисиланов

В трехгорлую колбу с мешалкой, приемником-ловушкой Дина–Старка, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, последовательно вводили 0,242 моля А-174, 0,242 моля диорганодиалкоксисилана, 0,704 моля ледяной уксусной кислоты, 0,344 г соляной кислоты (36%) и перемешивали реакционную смесь при 95 °С в течение 10 ч. Степень завершенности реакции контролировали по количеству сконденсировавшейся в приемнике-ловушке Дина–Старка жидкости (метил- и/или этилацетат, метанол и/или этанол, вода), а также методом отбора проб реакционной смеси и анализа их ¹Н ЯМР спектров. После окончания процесса продукт растворяли в хлороформе и многократно промывали 1% водным раствором гидрокарбоната натрия до нейтральной среды. Раствор олигомера в хлороформе сушили над безводным сульфатом натрия, фильтровали, отгоняли растворитель в вакууме и сушили остаток при 100 °С и 0.1 мм рт.ст., получая с выходом > 80–85% бесцветную или слабоокрашенную вязкую жидкость.

Синтез 1,1,3,3-тетраметил-3-октилдисилоксана, а также смеси 1,1,3,3-тетраметил-3-(β-фенилэтил)дисилоксана и 1,1,3,3-тетраметил-3-(α-фенилэтил)дисилоксана

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром последовательно вводили олефин (н-октен-1 или стирол), катализатор Карстедта и при перемешивании прикапывали тетраметилдисилоксан. Далее реакционную смесь выдерживали при температуре 70°С в течение 12 ч. По завершении процесса избыток олефина отгоняли, к реакционной смеси добавляли эквимолярное количество тетраметилдисилоксана, сульфокатионит КУ-23, перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч и далее проводили фракционную разгонку, выделяя 1,1,3,3-тетраметил-3-октилдисилоксан с выходом 87%, T_{кип} = 215°С. ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ_н, м.д.: 0,88-0,92 (т, CH₃-(CH₂)₆), 1,29-1,32 (т, CH₃-(CH₂)₆), 0,52-0,57(т, CH₃-(CH₂)₆-CH₂), 0,17-0,18 (д, CH₂-Si(CH₃)₂-O), 0,05-0,09

(м, O-Si(CH₃)₂H), 4,69-4,71 (м, O-Si(CH₃)₂H). ²⁹Si ЯМР (CDCl₃), δ_{Si}, м.д.: 9,72 (C₈H₁₇Si(CH₃)₂-O), -7,17 (O-Si(CH₃)₂H). Вычислено: С, 58,46; Н, 12,26. Найдено: С, 58,13; Н, 11,68.

Смесь 1,1,3,3-тетраметил-3-(β-фенилэтил)дисилоксана и 1,1,3,3-тетраметил-3-(α-фенилэтил)дисилоксана выделяли с выходом 83%, T_{кип} = 235°C. Вычислено: С, 60,44; Н, 9,30. Найдено: С, 60,92; Н, 8,78. По данным ¹H и ²⁹Si ЯМР спектров содержание 1,1,3,3-тетраметил-3-(β-фенилэтил)дисилоксана составляет 73%, 1,1,3,3-тетраметил-3-(α-фенилэтил)дисилоксана – 27%.

Синтез α,ω-дигидридолигодиметилсилоксана (ДГС-8)

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром вводили 1 моль тетраметилдисилоксана, 1,5 моля октаметилциклотетрасилоксана и перемешивали в присутствии серной кислоты (1 мас. %) при 70°C в течение 12 ч. Затем реакционную массу обрабатывали водным раствором соды до pH 7, растворяли в хлороформе, промывали 2-3 раза дистиллированной водой, сушили от воды над сульфатом натрия. Далее раствор фильтровали и отгоняли летучие продукты на роторно-вакуумном испарителе при температуре 120°C и остаточном давлении 1.3 кПа в течение 3 ч. Содержание HSi групп составляло 0,317%. ЯМР ²⁹Si (CDCl₃), δ_{Si}, м.д.: -7,29, -20,32, -22,29; ¹H ЯМР (CDCl₃), δ_H, м.д.: 4,79 (с), 0,21–0,23 (т), 0,10–0,13 (т).

Гидросилилирование эвгенольных производных (на примере взаимодействия гексакис-(4-аллил-2-метоксифеноксид)циклотрифосфазена (ГЭФ) с пентаметилдисилоксаном).

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, последовательно загружали 17,11 г толуола, 3,97 г ГЭФ, 0,117 мг катализатора Карстедта, 3,8 г (20% избыток в расчете на шесть функциональных групп ГЭФ) пентаметилдисилоксана. Синтез проводили при постоянном перемешивании при 60°C, затем 65°C и 70°C (по 4 ч при каждой

температуре соответственно). После удаления растворителя и избытка пентаметилдисилоксана получали прозрачную желтоватую вязкую жидкость, которую растворяли в смеси изопропилового спирта и хлористого метилена (10:1) и выдерживали при -20°C . Наблюдали выпадение белого твердого вещества со следующими характеристиками: ^{31}P ЯМР (CDCl_3), δ_{P} , м.д.: 9,28 (с), 9,48 (с). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ_{H} , м.д.: 0,5–0,6 (м, CH_2Si), 1,4–1,6 (м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 2,5–2,6 (м, $\text{Ar}-\text{CH}_2$), 3,6–3,7 (т, CH_3O), 6,5–7,0 (м, Ar).

Гидросилилирование эвгенольных производных циклотрифосфазенов триэтоксисиланом (на примере триэвгенольных производных гексахлорциклотрифосфазена, ТЭФ)

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником последовательно загружали 28,6 г толуола, 10 г ТЭФ, 0,184 мг катализатора Карстедта, 2,25 г триэтоксисилана. Синтез осуществляли при постоянном перемешивании по 4 ч при температуре 60, 70 и 80°C . После отгонки растворителя получали 11,6 г прозрачной светло-желтой вязкой жидкости.

Гидросилилирование смеси пента- и гексаэвгенольных производных ГХФ проводили аналогично.

Синтез трис-(4-аллил-2-метоксифенокс)трихлорциклотрифосфазена (ТЭФ)

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и холодильником последовательно загружали 3,5 г эвгенола, 60 мл ТГФ и при перемешивании вводили 1,9 г металлического натрия в виде тонких пластинок. После растворения всего натрия в реакционную смесь добавляли раствор, полученный смешением 9,54 г ГХФ в 50 мл ТГФ (мольное соотношение ГХФ : NaOPh = 1:3), и нагревали при 50°C в течение 5 ч. По завершении процесса реакционную смесь высаждали в 10-кратный избыток дистиллированной воды, отделяли образовавшийся вязкий продукт светло-коричневого цвета от подвижной жидкой фазы, растворяли в 50 мл

CHCl_3 , промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили раствор над безводным сульфатом натрия. После удаления растворителя продукт многократно перекристаллизовывали из смеси метиленхлорида и изопропанола (1:20 по объему) и получали белые кристаллы ТЭФ с $T_{\text{пл}} = 68 \pm 1^\circ\text{C}$, ^{31}P ЯМР (CDCl_3), $\delta_{\text{P}} = 18,12$ м.д. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ_{H} , м.д.: 3,3-3,4 (д, CH_2Ar), 3,6-3,7 (т, CH_3O), 5,1 (д, $\text{CH}_2=$), 5,8-6,0 (м, $-\text{CH}=\text{}$), 6,6-7,0 (м, Ar).

Синтез гексакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена (ТЭФ) проводили в соответствии с методикой, представленной в [244].

Синтез N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина в среде дихлорметана

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром, в токе аргона загружали 7,03 г (43,7 ммоль) гексаметилдисилазана и 70 мл дихлорметана. Реакционную смесь перемешивали при -55°C в течение 30 мин, после чего добавляли 7 г (33,6 ммоль) твердого пентахлорида фосфора. Полученную смесь интенсивно перемешивали при -55°C в течение 1 ч, постепенно нагревали смесь до 0°C в течение 2 ч и выдерживали 1 ч при 0°C . Затем выпавший из реакционного раствора в виде порошка хлорид аммония фильтровали при атмосферном давлении в токе аргона. Полученный раствор подвергали вакуумной дистилляции при комнатной температуре, последовательно отгоняя дихлорметан (90 мм рт. ст.), триметилхлорсилан (25 мм рт. ст.) и N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимин (0,1 мм рт. ст.). Выделенный таким образом фосфоранимин представлял собой бесцветную жидкость с выходом 55% и содержанием остаточного триметилхлорсилана не более 5%. ^1H ЯМР (200 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}} = 0,16$ м.д. (с). ^{13}C NMR (50,3 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}} = 1,9$ м.д. (с, SiMe_3). ^{31}P NMR (81 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{P}} = -55,1$ м.д. (с).

Синтез олигохлорфосфазена методом живой катионной полимеризации (на примере продукта с расчетным числом фосфазеновых звеньев 7)

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, в атмосфере аргона загружали 4,03 г (0,025 моль) гексаметилдисилазана, 100 мл дихлорметана, перемешивали при -55°C в течение 15 минут и вводили 5 г (0,024 моль) пентахлорида фосфора. Реакционную массу термостатировали в течении 15 минут при -55°C , повышали температуру до 0°C в течение 2 часов и поддерживали неизменной в течение 1 часа, после чего повышали до комнатной и продолжали перемешивание в течение 2 часов. Затем реакционную массу фильтровывали в токе инертного газа от осадка хлорида аммония и отгоняли низкомолекулярные вещества на роторно-вакуумном испарителе. Получали вязкую прозрачную жидкость со светло-зеленоватым оттенком с выходом 84%.

Синтез полидихлорфосфазена с расчетной M_n $23,4 \cdot 10^3$ (мольное соотношение PCl_5 : гексаметилдисилазан = 1 : 1,32)

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, в атмосфере аргона загружали 5,11 г (0,0317 моль) гексаметилдисилазана, 80 мл дихлорметана, перемешивали при -55°C в течение 15 минут и вводили 5 г (0,024 моль) пентахлорида фосфора. Далее процесс осуществляли по методике, аналогичной синтезу олигохлорфосфазенов. Выход полидихлорфосфазена составил 92%.

Синтез трихлорфосфазодихлорфосфонила (ТХДФ)

ТХДФ был синтезирован реакцией $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с PCl_5 в хлорбензоле по методике, описанной в [156]. Очистка проводилась вакуумной дистилляцией, были получены белые кристаллы с $T_{\text{пл}} = 32-35^{\circ}\text{C}$; ^{31}P ЯМР (CDCl_3): δ_{P} , м.д.: $-3,1$ м.д. (д, $-\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-$), $-11,6$ м.д. (д, $-\text{P}(=\text{O})\text{Cl}_2$). Выход: 73%.

Взаимодействие трихлорфосфазодихлорфосфонила с 2-гидроксиэтилметакрилатом (2-ГЭМ)

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, перемешивающим устройством и подключенную к системе подачи аргона, последовательно загружали 86,83 г (0,668 моль) 2-ГЭМ, 377,66 г (424,72 мл) ТГФ, 30 г (0,111 моль) ТХДФ, 52,76 г (0,667 моль) пиридина и при постоянном перемешивании выдерживали при комнатной температуре в течение 6 ч. После этого реакционную смесь вливали при перемешивании в 5%-ный водный раствор соляной кислоты, а выпавший в осадок продукт растворяли в хлороформе и многократно промывали дистиллированной водой. Органический слой высушивали безводным сульфатом магния, и после фильтрации отгоняли растворитель на роторно-вакуумном испарителе, получая вязкую жидкость желто-оранжевого оттенка с выходом 73%.

Синтез с использованием толуола в качестве растворителя проводили аналогичным образом за исключением стадии выделения продукта. В этом случае реакционную смесь после окончания синтеза сразу промывали водным раствором соляной кислоты, затем многократно дистиллированной водой. Органический слой высушивали безводным сульфатом магния, и после фильтрации отгоняли растворитель на роторно-вакуумном испарителе. Получали вязкую жидкость желто-оранжевого оттенка с выходом 78%.

Получение олигохлорфосфазенов поликонденсацией ТХДФ

В одногорлую колбу в токе аргона загружали 5 г (0,0186 моль) ТХДФ и подсоединяли насадку Вюрца, подключенную к системе подачи аргона и снабженную приемником-ловушкой Дина–Старка с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой. Реакционную массу нагревали до 270 °С и выдерживали при заданной температуре в течении 3 часов, собирая выделяющийся POCl_3 в приемнике-ловушке Дина–Старка. Основной продукт представлял собой

оранжево-коричневую вязкую жидкость, растворимую в хлороформе. Загрузку и синтез вели в атмосфере аргона. Получали 2,48 г олигомера (выход 49,6 %).

Синтез олигодифеноксифосфазена

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, перемешивающим устройством и подключенную к системе подачи аргона, последовательно загружали 3,06 г фенола (0,0325 моль), 10 мл диоксана и 0,7535 г металлического натрия (0,0325 моль). Синтез фенолята натрия осуществляли при 80°C до полного растворения натрия при постоянном перемешивании. Полученную смесь охлаждали до комнатной температуры.

Навеску олигомера (с расчетным числом звеньев $n = 9$) массой 1,25 г (0,0108 моль) растворяли в 30 мл диоксана и приливали к раствору фенолята натрия. Смесь нагревали до 100 °C и выдерживали в течение 48 часов при указанной температуре и постоянном перемешивании. Затем отгоняли диоксан, полученный продукт растворяли в хлороформе и промывали водой до нейтральной среды. Раствор продукта в хлороформе сушили над безводным сульфатом натрия, фильтровали от осушителя и отгоняли растворитель. Продукт сушили в термошкафу при 90°C в течение 30 часов. Выход составил 68%.

Синтез эвгенольных производных трихлорфосфазодихлорфосфонила (ТХДФ)

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, перемешивающим устройством и подключенной к системе подачи аргона, последовательно загружали 10,85 г 4-аллил-2-метоксифенола (эвгенола), 100 мл диоксана и при постоянном перемешивании порционно вводили 1,52 г металлического натрия в виде тонких пластинок, постепенно повышая температуру до 100°C. Далее реакционную смесь выдерживали при этой температуре до полного растворения всего металлического

натрия (24–48 ч), охлаждали до комнатной температуры и вводили раствор 3 г (0,011 моль) ТХДФ в 20 мл диоксана. Смесь перемешивали и выдерживали при температуре 100°C в течении 48 часов. По завершении процесса диоксан частично отгоняли на роторно-вакуумном испарителе, полученную пастообразную массу растворяли в хлороформе и последовательно промывали насыщенным раствором гидрокарбоната натрия (2–3 раза) и дистиллированной водой (4–5 раз). Полученный после промывок раствор фильтровали через двойной обеззоленный фильтр и отгоняли растворитель на роторно-вакуумном испарителе. Получали 9,47 г (выход 95%) смолообразного продукта красно-коричневого цвета.

Синтез эвгенольных производных олигохлорфосфазенов осуществляли по аналогичной методике.

Эпоксидирование эвгенольных производных ТХДФ

В плоскодонной одногорлой колбе растворяли 1,25 г смеси тетраakis-(4-аллил-2-метоксифеноксидифосфонил)амина и пентаkis-(4-аллил-2-метоксифеноксидифосфазо)фосфонил в 10 мл хлористого метилена и приливали предварительно приготовленный раствор 2,3 г (0,0133 моль) м-надхлорбензойной кислоты в 30 мл хлористого метилена. Полученную реакционную смесь выдерживали в течение 90 часов при температуре 4°C. Раствор фильтровали от м-хлорбензойной кислоты и последовательно промывали растворами сульфата натрия (1 раз), карбоната натрия (2 раза) и водой (4 раза). После отгонки растворителя получали 0,64 г (выход 48%) стеклообразной смолы оранжево-коричневого цвета.

Эпоксидирование эвгенольных олигофосфазенов

В плоскодонной одногорлой колбе растворяли 1,5 г олиго(ди[4-аллил-2-метоксифеноксидифосфазо])фосфазена в 20 мл хлористого метилена и приливали предварительно приготовленный раствор 2,8 г (0,016 моль) м-надхлорбензойной кислоты в 50 мл хлористого метилена. Полученную реакционную смесь

выдерживали в течение 90 часов при температуре 4°C. Раствор фильтровали от м-хлорбензойной кислоты и последовательно промывали растворами сульфата натрия (1 раз), карбоната натрия (2 раза) и водой (4 раза). После отгонки растворителя получали 0,68 г (выход 43%) стеклообразной смолы оранжево-коричневого цвета.

Взаимодействие трихлорфосфазодихлорфосфонила с метилкарбоксифенолятом натрия (натриевая соль метилпарабена)

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, перемешивающим устройством и подключенную к системе подачи аргона, загружали 7,8 г (0,045 моль) натриевой соли метилпарабена, 50 диоксана и приливали раствор, полученный смешением 2,25 г (0,008 моль) ТХДФ в 10 мл диоксана. Реакционную смесь выдерживали при постоянном перемешивании в течение 48 часов при 100°C. После отгонки растворителя продукт растворяли в хлороформе и многократно промывали 5 %-ным водным раствором хлорида натрия. После отгонки растворителя получали смолообразный продукт бежевого цвета. Выход 90%.

Взаимодействие метилкарбоксифенолята натрия с олигохлорфосфазенами проводили по аналогичной методике.

3.3 Методы анализа

^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{29}Si ЯМР спектры снимали на спектрометре «Bruker AMX-360» на частотах 360, 90,6, 145,8, 71,5 МГц соответственно, на спектрометре «СХР-200» на частотах 200, 50,3, 81,0, 39,7 МГц соответственно. Твердотельные ^{29}Si ЯМР спектры снимали с использованием метода кросс-поляризации с вращением под магическим углом. Ряд соединений анализировали с использованием ^1H , ^{13}C ЯМР спектров, снятых на ЯМР спектрометре «Bruker WB Avance III 600» на частотах 600 и 150,9 МГц соответственно. ^1H и ^{31}P ЯМР спектры продуктов рутинных экспериментов снимали на настольном приборе «Nanalysis NMReady-60Pro» на

частотах 60 и 24,3 МГц. В качестве внутренних стандартов использовали сигналы растворителей CDCl_3 , D_2O , ацетона- d_6 , DMCO-d_6 .

Масс-спектрометрический анализ MALDI-TOF осуществляли на приборах MALDI Bruker Autoflex II (Bruker Daltonics Inc., Германия) и “Bruker MicroFlex LRF” (“Bruker Daltonics GmbH”), лазер “LTB MNL 100” (106 PD) V002.61. Использовали рефлекторный режим работы прибора с детекцией положительно заряженных частиц (RP). Для анализа готовили растворы 4 мг анализируемого вещества в 2 мл ТГФ. Матрицами служили 2,5-дигидроксибензойная, α -циано-4-гидроксикоричная и 3-гидроксипиколиновая кислоты.

Количественное определение углерода, водорода, азота (CHNS/O) проводили на приборе Thermo Flash 2000.

Молекулярную массу олигосилсесквиоксанов определяли методом ГПХ на приборах со стирогелевыми колонками «Waters» и УФ-детектором или «Shimadzu» с дифференциальным рефрактометрическим детектором, элюентом служил ТГФ, скорость элюирования составляла 1 мл/мин.

Молекулярные массы модифицированных олигосилсесквиоксанами полиметилметакрилатов определяли вискозиметрическим методом с использованием стеклянного калилярного вискозиметра Уббелодде ВПЖ-1 0,54.

Эпоксидное число определяли методом кислотно-основного титрования (ГОСТ Р 56752-2015).

Содержание воды в растворителях определяли кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру на Кулонометре 899 Metrohm AG.

Определение двойных связей в растворах метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов в смесях бисметакрилатов проводили согласно ГОСТ 8997-89 методом Кауфмана.

Содержание аминогрупп в силсесквиоксановых олигомерах определяли методом обратного титрования по методике [72]. В колбу загружали 0,5 г образца, 20 мл 0,1 Н раствора HCl и перемешивали полученную суспензию в течение 3 ч на магнитной мешалке при комнатной температуре. Затем осадок фильтровали, а

фильтрат титровали водным раствором 0,1 Н NaOH, используя фенолфталеин в качестве индикатора.

Ненаполненные композиции получали смешением в смесителе СПЛ-1,6 бисметакрилатов Бис-ГМА и ТГМ-3 (60:40) и соответствующего количества метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов в той же смеси. В качестве фотосенсибилизаторов добавляли 0,2 мас. % камфорохинона и 0,7 мас. % этил-(4-диметиламино)бензоата. При получении наполненных композиций дополнительно вводили 70 или 77 мас. % мелкодисперсного порошка натрий-бариевого стекла.

Полимерные композиции отверждали с помощью фотополимеризационной лампы ($\lambda = 470$ нм) в течение 40 сек.

Определение физико-механических характеристик ненаполненных и наполненных отвержденных композитов проводили в соответствии с методиками ГОСТ 31574-2012 (ISO 4049:1988, ISO 10477:1992, ISO 11405:1994). Разрушающее напряжение при сжатии, изгибе, модуль упругости определяли с помощью разрывной машины ИР-5040-5. Коэффициент термического расширения исследуемых фотоотверждаемых композиций находили с помощью высокотемпературного горизонтального дилатометра L75 Platinum Series в интервале температур 277–333 К. Микротвердость определяли на микротвердомере HVS-100В.

Диссертационная работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования РХТУ имени Д.И. Менделеева.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены закономерности реакций гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации функционализированных органотриалкоксисиланов, равновесной поликонденсации и живой катионной полимеризации трихлорфосфазеновых мономеров и реакций присоединения гидридсиланов и гидридсилоксанов к аллильным фосфазеновым олигомерам. Синтезированы и с использованием комплекса современных методов исследования охарактеризованы новые силсесквиоксанные и силсесквиоксан-силоксановые олигомеры, линейные фосфазеновые и силоксанфосфазеновые олигомеры. В составе полученных олигомеров идентифицировано более 100 индивидуальных соединений.

Выводы:

1. Гидролитической гомо- и сополиконденсацией функциональных органотриалкоксисиланов синтезированы и охарактеризованы новые плавкие и растворимые олигоорганосилсесквиоксаны, содержащие 5–35 мас. % звеньев $-(R)Si(OH)O-$ и 30–95 мас. % силсесквиоксанных звеньев $(RSiO_{1,5})_n$ в составе линейных двухтяжевых и клеткоподобных фрагментов.
2. При гидролитической сополиконденсации алкоксисиланов с аминными и метакриловыми группами установлено протекание побочных процессов взаимодействия указанных групп по типу реакции Михаэля, а также частичного гидролиза сложноэфирных связей и образования цвиттер-ионных структур.
3. Ацидогидролитическая гомо- и сополиконденсация метакрилатсодержащих органотриалкоксисиланов протекает в более мягких условиях без побочных реакций и приводит к образованию олигомеров с молекулярной массой от 1000 до 4000 и преимущественном содержанием в составе смешанных клеткоподобных и линейных двухтяжевых структур.

4. Показано, что окончательное термическое отверждение синтезированных олигосилсесквиоксанов при температуре выше 200°C происходит за счет межцепного взаимодействия остаточных силанольных групп с силоксановыми связями двухтяжевых звеньев.
5. Ацидогидролитической сополиконденсацией органотриалкоксисиланов с диорганодиалкоксисиланами синтезированы и охарактеризованы олигомеры, молекулы которых построены из чередующихся лестничных и линейных силоксановых участков, причем размеры последних можно регулировать соотношением исходных алкоксисиланов.
6. При совместной ацидогидролитической поликонденсации с участием органотриалкоксисиланов с объемистыми фосфазеновыми заместителями в составе молекул образующихся олигомеров преобладают незавершенные клеткоподобные составные звенья с трицикло- и тетрациклосилоксановыми звеньями, содержащими остаточные функциональные группы $-\text{OSiMe}_3$, $-\text{O}(\text{O})\text{CSiMe}_3$ и $-\text{OH}$.
7. Установлено, что образование олигодихлорфосфазенов из фосфазеновых мономеров $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{X}$ протекает по механизму живой катионной полимеризации в присутствии инициатора PCl_5 ($\text{X} = -\text{SiMe}_3$, 20°C), или по схеме равновесной поликонденсации ($\text{X} = -\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, $>250^{\circ}\text{C}$). Молекулярную массу олигодихлорфосфазенов в случае полимеризации по живому механизму можно регулировать количеством PCl_5 .
8. Взаимодействием олигодихлорфосфазофосфонилов с фенолятами натрия синтезированы и охарактеризованы ряды олигодиарилоксифосфазенов с молекулярной массой до $(4\div 8)\cdot 10^3$, содержащие в ароматических циклах метакриловые, аллильные и сложноэфирные заместители.
9. Обнаружен необычный факт образования катионов фосфазония в процессе снятия MALDI-TOF масс-спектров олигомерных арилоксифосфазофосфонилов за счет отщепления анионов ArO^- от концевых фосфазенильных групп.

10. Установлены возможности применения синтезированных функционализированных олигосилсесквиоксанов и линейных олигоариллоксифосфазенов в качестве модификаторов и связующих для стоматологических полимерных композиционных материалов с повышенными физико-химическими и механическими характеристиками.

Дальнейшие исследования будут направлены на масштабирование разработанных процессов синтеза функционализированных кремний- и фосфорорганических олигомеров и полимеров, совершенствование составов композиций на их основе и получении полимерных материалов и покрытий с улучшенным комплексом физико-химических и механических свойств.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность и признательность за помощь в выполнении отдельных экспериментов и исследований, советы и замечания д.х.н. профессору Кирееву В.В., д.х.н., профессору Биличенко Ю.В., к.х.н. Горлову М.В., Есину А.С., к.х.н. Шпорте Е.Ю., Чернышевой А.И., Карповой Е.А., Гореловой П.В., к.ф.-м.н. Сокольской И.Б., к.х.н. Полякову В.А., к.т.н. Рускол И.Ю., д.х.н., профессору Чуеву В.П., к.х.н. Посоховой В.Ф., к.х.н. Агеенкову А.Д., к.х.н. Борисову Р.С., д.х.н., доценту Сиротину И.С., к.х.н., доценту Солдатову М.А., к.х.н. Му Цзяньсиню, к.х.н. Нгуену Ван Туану, к.х.н. Ле Фу Шоану, д.х.н., профессору Чистякову Е.М., д.х.н., профессору Дятлову В.А., к.х.н., доценту Тупикову А.С., д.х.н., профессору Филатову С.Н. и всем сотрудникам кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- А-174 – 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан
 АГПК – ацидогидролитическая поликонденсация
 АГМ-9 – 3-аминопропилтриэтоксисилан
 АССО – аминопропилсодержащий олигосилсесквиоксан
 АССО-Ф – олигосилсесквиоксан с аминопропильными и фенильными группами у атомов кремния
 Бис-ГМА – 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоксипропокси)фенил]-пропан
 Гет – гетерофазная
 Г – гомофазная
 ГМДС – гексаметилдисилазан
 ГМТС – 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан
 ГПК – гидролитическая поликонденсация
 ГПК-АС – гидролитическая поликонденсация в активной среде
 ГСФ – гибридный силоксанфосфазен
 ГПХ – гель-проникающая хроматография
 ГХФ – гексахлорциклотрифосфазен
 2-ГЭМ – 2-гидроксиэтилметакрилат
 ГЭФ – гексакис-(4-аллил-2-метоксифеноксид)циклотрифосфазен
 ДГС – дигидридсилоксан
 ДМДМС – диметилдиметоксисилан
 ДМДЭС – диметилдиэтоксисилан
 ДМСО – диметилсульфоксид
 ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
 КИ – кислородный индекс
 КЛТР – коэффициент линейного термического расширения
 ММ – молекулярная масса
 ММА – метилметакрилат
 МФДМС – метилфенилдиметоксисилан
 МЭЭФ – полибис(метоксиэтоксиэтокси)фосфазен
 НИИ – научно-исследовательский институт
 ОССО – олигомерные органосилсесквиоксаны

- ОМССО – олигометакрилоксипропилсилсесквиоксан
- ОМССО-Ф – олигосилсесквиоксан с метакриловыми и фенильными группами у атомов кремния
- ОЦФ – олигомерные циклические фосфазены
- П-61 – N,N-бис(3-метакрилокси-2-гидроксипропил)-3-аминопропилтриэтоксисилан
- П-62 – N-(3-метакрилокси-2-гидроксипропил)-3-аминопропилтриэтоксисилан
- ПМДС – пентаметилдисилоксан
- ПММА – полиметилметакрилат
- СФ – силоксанциклотрифосфазен
- ТГА – термогравиметрический анализ
- ТГМ-3 – триэтиленгликоля диметакрилат
- ТГФ – тетрагидрофуран
- ТХДФ – трихлорфосфазодихлорфосфонил
- ТЭС – триэтоксисилан
- ТЭДФ – тетракис-(4-аллил-2-метоксифеноксидифосфонил)амин
- ТЭДФ-С – смесь тетракис-(4-аллил-2-метоксифеноксидифосфонил)амин с пентакис-(4-аллил-2-метоксифеноксидифосфазофосфонил)ом
- ТЭОС – тетраэтоксисилан
- ТЭФ – трис-(4-аллил-2-метоксифеноксидифосфонил)амин
- ТЭСФ-3 – триэтоксисилан, имеющий при атоме кремния циклотрифосфазеновый заместитель с тремя органооксигруппами и тремя атомами хлора у атомов фосфора
- ТЭСФ-4 – триэтоксисилан, имеющий при атоме кремния линейный фосфоразотистый фрагмент, в котором атомы фосфора содержат четыре органооксизаместителя
- ТЭСФ-л – смесь триэтоксисиланов, имеющих при атоме кремния линейные фосфоразотистые фрагменты различного строения
- ТЭСФ-ц – смесь триэтоксисиланов, имеющих при атоме кремния отличные по строению циклотрифосфазеновые группы
- ФТМС – фенилтриметоксисилан

- м-ХНБК – мета-хлорнадбензойная кислота
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс
- ш.с. – широкий сигнал
- с – синглет
- д – дублет
- т – триплет
- м – мультиплет
- м.д. – миллионная доля
- δ – химический сдвиг в ЯМР спектре
- дт. – дублет триплетов
- $T_{\text{кип}}$ – температура кипения
- $T_{\text{пл}}$ – температура плавления
- АРТ – The attached proton test, режим связанных протонов при съемке ^{13}C ЯМР спектра
- Бу – бутил
- Су – циклогексил
- Ероху – 4-(2,3-эпоксипропил)2-метоксифенильная группа
- Еуг – 4-аллил-2-метоксифенильная группа
- Et – этил
- M_n – среднечисловая молекулярная масса
- M_η – средневязкостная молекулярная масса
- M_w – средневесовая молекулярная масса
- Me – метил
- MALDI-TOF – матрично-активированная лазерная десорбционно-ионизационная времяпролетная масс-спектрометрия
- Par – 4-(метилкарбоксо)фенильная группа
- Ph – фенил

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allcock R. Polyphosphazenes // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1992. V. 2, № 2. P. 197–211.
2. Allcock H.R. Polymerization of cyclic phosphazenes // *Polymer.* 1980. V. 21. P. 673–683.
3. Allcock H.R., Desorcie J.L., Riding G.H. The Organometallic Chemistry of Phosphazenes. // *Polyhedron.* 1987. V. 6, № 2. P. 119–157.
4. Gleria M., Jaeger R. D. Aspects of Phosphazene Research // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2001. V. 11, № 1. P. 1–45.
5. Виноградова С.В., Тур Д.Р., Васнев В.А. Полиорганофосфзены с открытой цепью. Синтез и свойства // *Успехи химии.* 1998. V. 67, № 6. С. 573–594.
6. Sułkowski W., Sułkowska A., Kireev V. Spectroscopic Studies on Poly(diorgano)phosphazenes, a New Class of Medical Polymers // *J. Mol. Struct.* 1995. V. 349. P. 353–356.
7. Allcock H. R. The Expanding Field of Polyphosphazene High Polymers // *Dalton Trans.* 2016. V. 45, № 5. P. 1856–1862.
8. Allcock H.R., Gardner J.E., Smeltz K.M. Polymerization of Hexachlorocyclotriphosphazene. The Role of Phosphorus Pentachloride, Water, and Hydrogen Chloride // *Macromolecules.* 1975. V. 8, № 1. P. 36–42.
9. Allcock H.R. Poly(organophosphazenes) – Unusual New High Polymers // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1977. V. 16. P. 147–156.
10. Becke-Goehring M., Fluck E. Der Weg von Phosphorpentachlorid zu den Phosphornitrilchloriden // *Angew. Chem.* 1962. V. 74, № 11. P. 382–386.
11. De Jaeger R. Poly(organophosphazene)s and related compounds: Synthesis, properties and applications // *Prog. Polym. Sci.* 1998. V. 23, № 2. P. 179–276.
12. Honeyman C.H., Manners I. Ambient Temperature Synthesis of Poly(dichlorophosphazene) with Molecular Weight Control // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. P. 7035–7036.

13. “Living” Cationic Polymerization of Phosphoranimines as an Ambient Temperature Route to Polyphosphazenes with Controlled Molecular Weights / Allcock H. R. [et al.]. *Macromolecules*. 1996. V. 29, № 24. P. 7740–7747.
14. Synthesis of Poly(dichlorophosphazenes) from $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$. 1. Kinetics and Reaction Mechanism / D’Halluin G. [et al.]. *Macromolecules*. 1992. V. 25, № 4. P. 1254–1258.
15. Cordes D.B., Lickiss P.D., Rataboul F. Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes // *Chem. Rev.* 2010. V. 110, № 4. P. 2081–2173.
16. Kawakami Y. Structural control and functionalization of oligomeric silsesquioxanes // *React. Funct. Polym.* 2007. V. 67, № 11. P. 1137–1147.
17. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)-Containing Nanohybrid Polymers / Pielichowski K. [et al.]. *Supramolecular Polymers Polymeric Betains Oligomers*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006. V. 201. P. 225–296.
18. Silsesquioxanes / Baney R. H. [et al.]. *Chem. Rev.* 1995. V. 95. P. 1409–1430.
19. Kuo S.-W. Hydrogen bonding interactions in polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanomaterials // *J. Polym. Res.* 2022. V. 29, № 2. P. 69.
20. Dudziec B., Zak P., Marciniak B. Synthetic Routes to Silsesquioxane-Based Systems as Photoactive Materials and Their Precursors // *Polymers*. 2019. V. 11. P. 504.
21. Light Fluoride-Ion Encapsulation within a Silsesquioxane Cage / Bassindale A. R. [et al.]. *Angew. Chem.* 2003. V. 115, № 30. P. 3612–3614.
22. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Thermal Degradation / Fina A. [et al.]. *Thermochim. Acta*. 2006. V. 440, № 1. P. 36–42.
23. Silanetriols as Powerful Starting Materials for Selective Condensation to Bulky POSS Cages / Hurkes N. [et al.]. *Organometallics*. 2014. V. 33, № 24. P. 7299–7306.
24. Synthesis of Aromatic Functionalized Cage-Rearranged Silsesquioxanes (T_8 , T_{10} , and T_{12}) via Nucleophilic Substitution Reactions / Chimjarn S. [et al.]. *Dalton Trans.* 2015. V. 44, № 3. P. 916–919.

25. Unno M., Suto A., Matsumoto T. Laddersiloxanes – Silsesquioxanes with Defined Ladder Structure // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82, № 4. P. 289–302.
26. A Higher Yielding Route to Octasilsesquioxane Cages Using Tetrabutylammonium Fluoride, Part 2: Further Synthetic Advances, Mechanistic Investigations and X-Ray Crystal Structure Studies into the Factors that Determine Cage Geometry in the Solid State / Bassindale A. R. [et al.]. *J. Organomet. Chem.* 2004. V. 689, № 21. P. 3287–3300.
27. Mori H. Design and Synthesis of Functional Silsesquioxane-Based Hybrids by Hydrolytic Condensation of Bulky Triethoxysilanes // *Int. J. Polym. Sci.* 2012. V. 2012. P. 1–17.
28. Sato Y., Hayami R., Gunji T. Characterization of NMR, IR, and Raman spectra for siloxanes and silsesquioxanes: a mini review // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2022. V. 104, № 1. P. 36–52.
29. Tert-Butoxysilanols as Model Compounds for Labile Key Intermediates of the Sol-Gel Process: Crystal and Molecular Structures of $(t\text{-BuO})_3\text{SiOH}$ and $\text{HO}[(t\text{-BuO})_2\text{SiO}]_2\text{H}$ / Beckmann E. [et al.]. *Appl. Organometal. Chem.* 2003. V. 17. P. 52–62.
30. Williams A., Cargioli J. D., Laroche W. Silicon-29 NMR. Solvent Effects on Chemical Shifts of Silanols and Silylamines // *J. Organometall. Chem.* 1976. V. 108. P. 153–158.
31. Hook R. J. A ^{29}Si NMR Study of The Sol-Gel Polymerisation Rates of Substituted Ethoxysilanes // *J. Non-Cryst. Solids.* 1996. V. 195, № 1–2. P. 1–15.
32. Nishiyama N., Horie K., Asakura T. Hydrolysis and Condensation Mechanisms of a Silane Coupling Agent Studied by ^{13}C and ^{29}Si NMR // *J. Appl. Polym. Sci.* 1987. V. 34, № 4. P. 1619–1630.
33. Smith K. A. Polycondensation of Methyltrimethoxysilane // *Macromolecules.* 1987. V. 20, № 10. P. 2514–2520.
34. Abe Y., Gunji T. Oligo- and Polysiloxanes // *Prog. Polym. Sci.* 2004. V. 29, № 3. P. 149–182.

35. Brochier Salon M.-C., Bardet M., Belgacem M. N. Solvolysis–Hydrolysis of N-Bearing Alkoxysilanes: Reactions Studied with ^{29}Si NMR // *Silicon Chem.* 2008. V. 3, № 6. P. 335–350.
36. Preparation and Constitution of the Crystalline Silicic Acid Trimethylsilyl Ester $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_6\text{Si}_6\text{O}_{15}$ / Hoebbel D. [et al.]. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1987. V. 552, № 9. P. 236–240.
37. Synthesis of Ladder and Cage Silsesquioxanes from 1,2,3,4-Tetrahydroxycyclotetrasiloxane / Unno M. [et al.]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2000. V. 73, № 1. P. 215–220.
38. Formation and Hydrogen Bonding of a Novel POSS-Trisilanol / Spirk S. [et al.]. *Dalton Trans.* 2009. № 1. P. 163–167.
39. Synthesis of Hexasilsesquioxanes Bearing Bulky Substituents: Hexakis((1,1,2-trimethylpropyl)silsesquioxane) and Hexakis(*tert*-butylsilsesquioxane) / Unno M. [et al.]. *Organometallics.* 1996. V. 15, № 9. P. 2413–2414.
40. Kahr J., Belaj F., Pietschnig R. Preparation and Molecular Structure of a Cyclopentyl-Substituted Cage Hexasilsesquioxane T_6 (T = cyclopentyl- $\text{SiO}_{1.5}$) Starting from the Corresponding Silanetriol // *Inorganics.* 2017. V. 5, № 4. P. 66.
41. Styryl-Functionalized Cage Silsesquioxanes as Nanoblocks for 3-D Assembly / Laird M. [et al.]. *Organometallics.* 2020. V. 39, № 10. P. 1896–1906.
42. Substituent Effects on the Sol–Gel Chemistry of Organotrialkoxysilanes / Loy D. A. [et al.]. *Chem. Mater.* 2000. V. 12, № 12. P. 3624–3632.
43. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review / Li G. [et al.]. *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2001. V. 11, № 3. P. 123–154.
44. Hydrolysis and Solvolysis of Methyltriethoxysilane Catalyzed with HCl or Trifluoroacetic Acid: IR Spectroscopic and Surface Energy Studies / Orel B. [et al.]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2005. V. 34, № 3. P. 251–265.
45. Agaskar P. A., Klemperer W. G. The Higher Hydridospherosiloxanes: Synthesis and Structures of $\text{H}_n\text{Si}_n\text{O}_{1.5n}$ (n= 12, 14, 16, 18) // *Inorg. Chim. Acta.* 1995. V. 229. P. 355–364.

46. Rikowski E., Marsmann H.C. Cage-rearrangement of Silsesquioxanes // *Polyhedron*. 1997. V. 16, № 19. P. 3357–3361.
47. Imai K., Kaneko Y. Preparation of Ammonium-functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes with High Proportions of Cagelike Decamer and Their Facile Separation // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56, № 7. P. 4133–4140.
48. Matsumoto T., Kaneko Y. Selective and High-yielding Preparation of Ammonium-functionalized Cage-like Octasilsesquioxanes Using Superacid Catalyst in Dimethyl Sulfoxide // *Chem. Lett.* 2018. V. 47, № 7. P. 864–867.
49. Koželj M., Orel B. Synthesis of Polyhedral Phenylsilsesquioxanes with KF as the Source of the Fluoride Ion // *Dalton Trans.* 2008. № 37. P. 5072.
50. Synthesis and Characterization of Polyhedral Silsesquioxanes Bearing Bulky Functionalized Substituents / Fasce D. P. [et al.]. *Macromolecules*. 1999. V. 32, № 15. P. 4757–4763.
51. Theoretical and Experimental Investigations on Mono-substituted and Multi-Substituted Functional Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes / Xia Y. [et al.]. *RSC Adv.* 2015. V. 5, № 98. P. 80339–80345.
52. Higher Polyhedral Silsesquioxane (POSS) Cage by Amine-catalyzed Condensation of Silanols and Related Siloxanes / Kawakami Y. [et al.]. *Chem. Lett.* 2007. V. 36, № 6. P. 792–793.
53. Zur Konstitution des neuen Silicatanions $[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]_{10}^-$ / Hoebbel D. [et al.]. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1975. V. 418, № 1. P. 35–44.
54. A Higher Yielding Route for T_8 Silsesquioxane Cages and X-ray Crystal Structures of Some Novel Spherosilicates / Bassindale A. R. [et al.]. *Dalton Trans.* 2003. № 14. P. 2945.
55. Preparation of Polysilsesquioxane $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_8$ Crystals from Swollen PHEMA / Luo Q. [et al.]. *Chem. Lett.* 2006. V. 35, № 3. P. 278–279.
56. Handke M., Kowalewska A. Siloxane and Silsesquioxane Molecules – Precursors for Silicate Materials // *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2011. V. 79, № 4. P. 749–757.

57. Preliminary Silylation for Structure Determination of Oligomeric Silsesquioxanes by Matrix-assisted Laser Desorption/Ionisation Mass Spectrometry / Zaikin V.G. [et al.]. *Eur. J. Mass. Spectrom. (Chichester)*. 2009. V. 15, № 2. P. 231–238.
58. Methacrylate-containing Oligoorganosilsesquioxanes / Kireev V. V. [et al.]. *Polym. Sci. Ser. B*. 2008. V. 50, № 3–4. P. 101–104.
59. Preparation and Properties of Polycarbonate/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Hybrid Composites: Preparation and Properties of Polycarbonate/POSS / Cai H. [et al.]. *Polym. Adv. Technol.* 2012. V. 23, № 4. P. 765–775.
60. Can an Intact and Crystalline Octakis(Methacryloxypropyl)silsesquioxane Be Prepared by Hydrolysis-Condensation of a Trimethoxysilane Precursor? / Peng J. [et al.]. *RSC Adv.* 2014. V. 4, № 14. P. 7124.
61. Oben D. T. Synthesis of Advanced Hybrid Polymeric Nanomaterials and Characterization of Novel Silsesquioxanes with Desirable Superhydrophobic Coating Properties. PhD thesis in Chemistry and Nanotechnology. The Open University, 2016. 391 p.
62. Бредов Н.С. Новые функциональные олигосилсесквиоксаны и олигофосфазены для модификации полимерных композиций стоматологического назначения. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. 134 с.
63. Dutkiewicz M., Maciejewski H., Marciniak B. Functionalization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) via Nucleophilic Substitution // *Synthesis*. 2009. V. 2009, № 12. P. 2019–2024.
64. Ervithayasuporn V., Chimjarn S. Synthesis and Isolation of Methacrylate- and Acrylate-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (T₈, T₁₀, and T₁₂) and Characterization of the Relationship between Their Chemical Structures and Physical Properties // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52, № 22. P. 13108–13112.
65. Morita M., Tanaka A., Onose K. Methacrylated Silicone-Based Negative Photoresist for High Resolution Bilayer Resist Systems // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 1986. V. 4, № 1. P. 414–417.

66. Hedgehog Buckyball: A High-Symmetry Complete Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) / Hu Y. [et al.]. *Polymers*. 2016. V. 8, № 8. P. 315.
67. The synthesis of phosphorylated silsesquioxanes and the investigation of the ability to aggregation and interaction with aromatic dicarboxylic acids / Khairova R. R. [et al.]. *J. Organomet. Chem.* 2014. V. 772–773. P. 84–92.
68. The Stability of Amino-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes in Water / Neyertz S. [et al.]. *J. Phys. Chem. B*. 2015. V. 119, № 21. P. 6433–6447.
69. Moedritzer K., Irani R.R. The Direct Synthesis of α -Aminomethylphosphonic Acids. Mannich-Type Reactions with Orthophosphorous Acid // *J. Org. Chem.* 1966. V. 31(5), P. 1603–1607.
70. Synthesis of Methyl(1-aminophosphonate)siloxane Oligomers / Khairova R. R. [et al.]. *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65, № 5. P. 1285–1288.
71. Schneider A., Kairies S., Rose K. Synthesis of Alkoxysilyl Substituted Cyclophosphazenes and their Properties in the Sol-Gel Process // *Monatsh. Chem.* 1999. V. 130(1). P. 89-98
72. Preparation and Characterization of Copolymerized Aminopropyl/phenylsilsesquioxane Microparticles / Liu S. [et al.]. *Eur. Polym. J.* 2005. V. 41, № 5. P. 996–1001.
73. Mori H., Yamada M. Synthesis and Characterization of Cationic Silsesquioxane Hybrids by Hydrolytic Condensation of Triethoxysilane Derived from 2-(Dimethylamino)ethyl Acrylate // *Colloid Polym. Sci.* 2012. V. 290, № 18. P. 1879–1891.
74. Zhang Z., Liang G., Lu T. Synthesis and Characterization of Cage Octa(aminopropylsilsesquioxane) // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 103, № 4. P. 2608–2614.
75. Naka K., Sato M., Chujo Y. Stabilized Spherical Aggregate of Palladium Nanoparticles Prepared by Reduction of Palladium Acetate in Octa(3-aminopropyl)octasilsesquioxane as a Rigid Template // *Langmuir*. 2008. V. 24, № 6. P. 2719–2726.

76. Kaneko Y., Shoiriki M., Mizumo T. Preparation of cage-like octa(3-aminopropyl)silsesquioxane trifluoromethanesulfonate in higher yield with a shorter reaction time // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22, № 29. P. 14475.
77. Zhang W., Camino G., Yang R. Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: An overview of fire retardance // *Prog. Polym. Sci.* 2017. V. 67. P. 77–125.
78. Isomerization in the Reaction of (Aminoalkyl)trialkoxysilanes with Carboxylic Acid Anhydrides / Kovyazin V.A. [et al.]. *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. V. 77, № 1. P. 47–54.
79. Loman-Cortes P., Binte Huq T., Vivero-Escoto J. L. Use of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) in Drug Delivery, Photodynamic Therapy and Bioimaging // *Molecules.* 2021. V. 26, № 21. P. 6453.
80. Chatterjee S., Ooya T. Amphiphilic Copolymer of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Methacrylate for Solid Dispersion of Paclitaxel // *Materials.* 2019. V. 12, № 7. P. 1058.
81. Ghanbari H., Cousins B. G., Seifalian A. M. A Nanocage for Nanomedicine: Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) // *Macromol. Rapid Commun.* 2011. V. 32, № 14. P. 1032–1046.
82. Development of novel dental nanocomposites reinforced with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) / Wu X. [et al.]. *Dent. Mater.* 2010. V. 26, № 5. P. 456–462.
83. POSS-Containing Bioinspired Adhesives with Enhanced Mechanical and Optical Properties for Biomedical Applications / Pramudya I. [et al.]. *Biomacromolecules.* 2016. V. 17, № 12. P. 3853–3861.
84. Mitra S.B. Nanoparticles for dental materials // *Emerging Nanotechnologies in Dentistry.* Elsevier, 2018. P. 17–39.
85. Synthesis and characterization of POSS-(PAA)₈ star copolymers and GICs for dental applications / Zelmer C. [et al.]. *Dent. Mater.* 2016. V. 32, № 4. P. e82–e92.

86. Characterization of low-shrinkage dental composites containing methacrylethyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane (ME-POSS) / Canellas T. A. T. [et al.]. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2019. V. 90. P. 566–574.
87. Bactericidal dental nanocomposites containing 1,2,3-triazolium-functionalized POSS additive prepared through thiol-ene click polymerization / Burujeny S. B. [et al.]. *Dent. Mater.* 2017. V. 33, № 1. P. 119–131.
88. Long-Term Bone Regeneration Enabled by a Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Enhanced Biodegradable Hydrogel / Chen M. [et al.]. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2019. V. 5, № 9. P. 4612–4623.
89. Du Y., Liu H. Cage-like silsesquioxanes-based hybrid materials // *Dalton Trans.* 2020. V. 49, № 17. P. 5396–5405.
90. Kuo S.-W., Chang F.-C. POSS related polymer nanocomposites // *Prog. Polym. Sci.* 2011. V. 36, № 12. P. 1649–1696.
91. Peptide dendrimer-crosslinked inorganic-organic hybrid supramolecular hydrogel for efficient anti-biofouling / Lian X. [et al.]. *Chin. Chem. Lett.* 2018. V. 29, № 3. P. 501–504.
92. Oleksy M., Galina H. Unsaturated Polyester Resin Composites Containing Bentonites Modified with Silsesquioxanes // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52, № 20. P. 6713–6721.
93. Liu H., Zheng S. Polyurethane Networks Nanoreinforced by Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane // *Macromol. Rapid Commun.* 2005. V. 26, № 3. P. 196–200.
94. Synthesis of fluorinated polyacrylate/polysilsesquioxane composite soap-free emulsion with partial trilayer core-shell structure and its hydrophobicity / Xu W. [et al.]. *J. Polym. Res.* 2015. V. 22, № 2. P. 20.
95. Zhao F., Huang Y. Grafting of polyhedral oligomeric silsesquioxanes on a carbon fiber surface: novel coupling agents for fiber/polymer matrix composites // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21, № 11. P. 3695.
96. Li L., Feng S., Liu H. Hybrid lanthanide complexes based on a novel β -diketone functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) and their

- nanocomposites with PMMA via in situ polymerization // RSC Adv. 2014. V. 4, № 74. P. 39132–39139.
97. Zhang C., Wu G., Jiang H. Tuning interfacial strength of silicone resin composites by varying the grafting density of octamaleamic acid-POSS modified onto carbon fiber // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 2018. V. 109. P. 555–563.
98. Han Z., Xi Y., Kwon Y. Thermal Stability and Ablation Behavior of Modified Polydimethylsiloxane-Based Polyurethane Composites Reinforced with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane // J. Nanosci. Nanotechnol. 2016. V. 16, № 2. P. 1928–1933.
99. Blanco I., Abate L., Bottino F. A. Variously substituted phenyl hepta cyclopentyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane (ph,hcp-POSS)/polystyrene (PS) nanocomposites: The influence of substituents on the thermal stability // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 112, № 1. P. 421–428.
100. Rheological and crystallization enhancement in polyphenylenesulfide and polyetheretherketone POSS nanocomposites / Knauer K.M. [et al.]. J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 134, № 7.
101. Bandyopadhyay P., Banerjee S. Synthesis, Characterization and Gas Transport Properties of Polyamide-Tethered Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Nanocomposites // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53, № 47. P. 18273–18282.
102. Syntheses of highly functionalized cube-octameric polyhedral oligosilsesquioxanes ($R_8Si_8O_{12}$) / Feher F. J. [et al.]. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999. № 9. P. 1491.
103. Octa-ammonium POSS-conjugated single-walled carbon nanotubes as vehicles for targeted delivery of paclitaxel / Naderi N. [et al.]. Nano Rev. 2015. V. 6, № 1. P. 28297.
104. Towards click bioconjugations on cube-octameric silsesquioxane scaffolds / Fabritz S. [et al.]. Org. Biomol. Chem. 2010. V. 8, № 9. P. 2212.
105. A “Clickable” Hybrid Nanocluster of Cubic Symmetry / Heyl D. [et al.]. Chem. Eur. J. 2010. V. 16, № 19. P. 5544–5548.

106. Peptide 18-4/chlorin e6-conjugated polyhedral oligomeric silsesquioxane nanoparticles for targeted photodynamic therapy of breast cancer / Kim Y.-J. [et al.]. *Colloids Surf., B*. 2020. V. 189. P. 110829.
107. Fluorinated POSS-Star Polymers for ^{19}F MRI / Wang K. [et al.]. *Macromol. Chem. Phys.* 2016. V. 217. P. 2262–2274.
108. A Simple Approach to a New T₈-POSS Based MRI Contrast Agent / Strauch H. [et al.]. *Dalton Trans.* 2016. V. 45, № 38. P. 15104–15113.
109. Liu L., Zhang W., Yang R. Flame retardant epoxy composites with epoxy-containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes // *Polym. Adv. Technol.* 2020. V. 31, № 9. P. 2058–2074.
110. Abbasi M. R., Karimi M., Atai M. Modified POSS nano-structures as novel co-initiator-crosslinker: Synthesis and characterization // *Dent. Mater.* 2021. V. 37, № 8. P. 1283–1294.
111. Acar S. B., Tasdelen M. A., Karaagac B. Methacrylate-functionalized POSS influence on cross-linking and mechanical properties of styrene-butadiene rubber // *Iran Polym. J.* 2021. V. 30, № 7. P. 697–705.
112. Wu G., Chen L., Liu L. Direct grafting of octamaleamic acid-polyhedral oligomeric silsesquioxanes onto the surface of carbon fibers and the effects on the interfacial properties and anti-hydrothermal aging behaviors of silicone resin composites // *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52, № 2. P. 1057–1070.
113. Fabrication of composite films with poly(methyl methacrylate) and incompletely condensed cage-silsesquioxane fillers / Yuasa S. [et al.]. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 135, № 12. P. 46033.
114. Silsesquioxane-siloxane copolymers from polyhedral silsesquioxanes / Lichtenhan J. D. [et al.]. *Macromolecules.* 1993. V. 26, № 8. P. 2141–2142.
115. Highly selective mono-functionalization of open-cage silsesquioxane toward film-formable homopolymer / Igarashi A. [et al.]. *J. Polym. Sci.* 2021. V. 59, № 2. P. 131–138.

116. Synthesis and structure of ladder polymethylsilsesquioxanes from sila-functionalized cyclotetrasiloxanes / Seki H. [et al.]. *J. Organomet. Chem.* 2010. V. 695, № 9. P. 1363–1369.
117. Synthesis and Structure of *syn*, *anti*, *syn*-Pentacyclic Ladder Oligomethylsilsesquioxane / Seki H. [et al.]. *Chem. Lett.* 2011. V. 40, № 7. P. 722–723.
118. A Well-Defined Ladder Polyphenylsilsesquioxane (Ph-LPSQ) Synthesized via a New Three-Step Approach: Monomer Self-Organization–Lyophilization—Surface-Confined Polycondensation / Zhang Z.-X. [et al.]. *Chem. Mater.* 2008. V. 20, № 4. P. 1322–1330.
119. Preparation of organoalkoxysiloxanes by partial acidolysis of organoalkoxysilanes / Ivanov A. G. [et al.]. *Russ. J. Gen. Chem.* 2012. V. 82, № 1. P. 66–71.
120. Compositions and structures of oligosiloxanes forming during the partial acidolysis of $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ / Ivanov A. G. [et al.]. *Polym. Sci. Ser. B.* 2015. V. 57, № 1. P. 9–15.
121. Condensation of methylphenylalkoxysilanes in an active medium as a selective method for synthesis of cyclic or linear methylphenylsiloxanes / Bychkova A. A. [et al.]. *Russ. Chem. Bull.* 2011. V. 60, № 11. P. 2384–2389.
122. Polycondensation of Diethoxydimethylsilane in Active Medium / Kalinina A. [et al.]. *Silicon.* 2015. V. 7, № 2. P. 95–106.
123. Synthesis of Fluorine-Containing-Organosilicon Oligomer in Trifluoroacetic Acid as Active Medium / Soldatov M. A. [et al.]. *Silicon.* 2015. V. 7, № 2. P. 211–216.
124. Synthesis of dimethylcyclosiloxanes in the active medium / Kalinina A.A. [et al.]. *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65, № 4. P. 1013–1019.
125. Tatarinova E., Vasilenko N., Muzafarov A. Synthesis and Properties of MQ Copolymers: Current State of Knowledge // *Molecules.* 2017. V. 22. P. 1768.
126. Multifunctional hydrophobic coatings based on siloxane polymers with branched perfluoroalkyl substituents: Fast, simple and ecologically safe synthesis in active media / Drozdov F. V. [et al.]. *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 921. P. 121398.

127. Non-accumulative in the environment facile hydrophobic coatings based on branched siloxanes with perfluoroalkyl substituents / Shkinev P. [et al.]. *J. Organomet. Chem.* 2021. V. 948. P. 121910.
128. Sharp K. G. A two-component, non-aqueous route to silica gel: Code: A7 // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1994. V. 2, № 1–3. P. 35–41.
129. Pope E. J. A., Mackenzie J. D. Sol-Gel Processing of Silica II. The role of the catalyst // *J. Non-Cryst. Solids.* 1986. V. 87. P. 185–198.
130. Polycondensation of alkoxy silanes in an active medium as a versatile method for the preparation of polyorganosiloxanes / Egorova E. V. [et al.]. *Dokl. Chem.* 2009. V. 424, № 1. P. 15–18.
131. New approaches in silicon production and recycling for sustainable future / Muzafarov A. M. [et al.]. *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82, № 7. P. 635–647.
132. A MALDI mass spectrometry investigation of the compositions of the products of the partial acidolysis of $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ / Ivanov A. G. [et al.]. *Polym. Sci. Ser. B.* 2014. V. 56, № 1. P. 49–54.
133. 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 / Eisenberg P. [et al.]. *Macromolecules.* 2002. V. 35, № 4. P. 1160–1174.
134. Synthesis of silsesquioxanes based in (3-methacryloxypropyl)-trimethoxysilane using methacrylate monomers as reactive solvents / Asmussen S. V. [et al.]. *Eur. Polym. J.* 2010. V. 46, № 9. P. 1815–1823.
135. Способ получения полифенилсилсесквиоксанполидиорганилсилоксановых блоксополимеров: пат. RU 2135529 C1; заявл. 23.10.1997; опубл. 27.08.1999.
136. Кремнийорганическая композиция для защиты изделий электронной техники: пат. RU 2631820 C1; заявл. 08.08.2016; опубл. 26.09.2017.
137. Thermolysis of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Macromers and POSS–Siloxane Copolymers / Mantz R. A. [et al.]. *Chem. Mater.* 1996. V. 8, № 6. P. 1250–1259.

138. The reactions of dialkyl and diarylethoxysilanes with T_6 silsesquioxane cages // Bassindale A. R. [et al.]. *J. Organomet. Chem.* 2003. V. 687, № 1. P. 1–11.
139. Bassindale A. R., Gentle T. E. Siloxane and hydrocarbon octopus molecules with silsesquioxane cores // *J. Mater. Chem.* 1993. V. 3, № 12. P. 1319.
140. New polysilsesquioxane materials of ladder-like structure / Handke M. [et al.]. *J. Mol. Struct.* 2009. V. 924–926. P. 254–263.
141. New cycloliner permethyloligosilane-siloxanes / Chernyavskii A. I. [et al.]. *J. Organomet. Chem.* 1999. V. 579, № 1–2. P. 328–331.
142. Highly flexible silica aerogels derived from methyltriethoxysilane and polydimethylsiloxane / Zhong L. [et al.]. *New J. Chem.* 2015. V. 39, № 10. P. 7832–7838.
143. Crosslinked siloxane–silsesquioxane elastomer with pyrene functionalization for rapid adsorption of benzene, toluene, and xylene (BTX) from water and sensing of charged species / Bureerug T. [et al.]. *Polym. Chem.* 2024. V. 15, № 29. P. 2981–2991.
144. A facile approach for the synthesis of novel silsesquioxanes with mixed functional groups / Walczak M. [et al.]. *New J. Chem.* 2019. V. 43, № 46. P. 18141–18145.
145. Feher F.J., Newman D. A., Walzer J. F. Silsesquioxanes as models for silica surfaces // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111, № 5. P. 1741–1748.
146. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. М., 1976. 564 с.
147. Pyridine Phosphonitrilic Halide Trimer Process: пат. 4656017 US; заявл. 19.07.1985. опубл. 07.04.1987.
148. Becke-Goehring M., Lehr W. Uber Phosphor-Stickstoff-Verbindungen. XVI Die Synthese der Phosphornitrid-dichloride // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1964. V. 324. P. 128–138.
149. Emsley J., Udy P. B. Elucidation of the reaction of phosphorus pentachloride and ammonium chloride by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy // *J. Chem. Soc., A.* 1970. P. 3025.

150. Hammoutou P. Y., Heubel J., Jaeger R. D. Differentiation Par L'Anion De La Reaction De Deux Sels Ayant Un Cation Commun: Action De L'Hexamethyldisilazane Sur Le Chlorure Et L'Hexachlorophosphate D'hexachlorodiphosphazonium // Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 1993. V. 79. P. 97–106.
151. Structure and Conformation of the Medium-Sized Chlorophosphazene Rings / Bowers D. J. [et al.]. Inorg. Chem. 2014. V. 53, № 17. P. 8874–8886.
152. A New Route to the Phosphazene Polymerization Precursors, $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$ and $(\text{NPCI}_2)_3$ / Allcock H. R. [et al.]. Inorg. Chem. 1999. V. 38, № 2. P. 280–283.
153. Niecke E., Bitter W. N-trimethylsilyl-trichlorophosphinimin // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1973. V. 9, № 2. P. 127–129.
154. Wang B., Rivard E., Manners I. A New High-Yield Synthesis of $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$, a Monomeric Precursor for the Controlled Preparation of High Molecular Weight Polyphosphazenes // Inorg. Chem. 2002. V. 41, № 7. P. 1690–1691.
155. Elayan A. S., Allen C. W., Peterson E. S. Synthesis of Poly(dichlorophosphazene) by the Melt Phase Polymerization of P-Trichloro-N-(dichlorophosphoryl)monophosphazene // J. Inorg. Organomet. Polym. 2017. V. 27, № S1. P. 119–123.
156. Emsley J., Moore J., Udy P. B. A new and simple method of preparing dichlorophosphinylphosphorimidic trichloride // J. Chem. Soc., A. 1971. P. 2863.
157. Arslan M., Aslan F., Ozturk A. I. Arylation reaction of N-dichlorophosphoryl- P-trichlorophosphazene // Heteroat. Chem. 2003. V. 14, № 2. P. 138–143.
158. Зеленецкий С.Н. Синтез и исследование олигомерных и полимерных органооксифосфазенов. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1977. 163 с.
159. Phosphazenes: a worldwide insight / Gleria M., Jaeger R. D. (Eds.) New York: Nova Science Publishers, 2004. 1047 с.

160. Becke-Goehring M., Lehr W. Uber Phosphorstickstoff-Verbindungen, XII. Ein neues Phosphornitrid-chlorid, P_3NCl_{12} // Chem. Ber. 1961. V. 94, № 6. P. 1591–1594.
161. Fluck E. Untersuchungen der kernmagnetischen Resonanz von Phosphorverbindungen. IV. Die Konstitution von Phosphornitridhalogeniden // Z. Anorg. Allg. Chem. 1962. V. 315, № 3–4. P. 181–190.
162. Fluck E. Untersuchungen der kernmagnetischen Resonanz von Phosphorverbindungen. VI. Die Konstitution von Phosphornitridhalogeniden. II // Z. Anorg. Allg. Chem. 1963. V. 320, № 1–4. P. 64–70.
163. Fluck E. Untersuchungen der kernmagnetischen Resonanz von Phosphorverbindungen, II. Zur Kenntnis des Trichlor-phosphornitrido-phosphoryldichlorids // Chem. Ber. 1961. V. 94, № 5. P. 1388–1391.
164. 514. Phosponitrilic derivatives. Part I. The preparation of cyclic and linear phosponitrilic chlorides / Lund L. G. [et al.]. J. Chem. Soc. 1960. P. 2542.
165. Groenweghe L.C.D., Maier L., Moedritzer K. Nuclear Magnetic Resonance Studies of the P^{31} Nucleus in Phosphorus Compounds // J. Phys. Chem. 1962. V. 66, № 5. P. 901–904.
166. Riesel V. L., Somerski R. Synthese und Eigenschaften linearer Phosphorylchlorphosphazene // Z. Anorg. Allg. Chem. 1975. V. 411. P. 148–152.
167. Evolution of chemical structure of polydichlorophosphazene in various solvents and ways to prolong its stability / Zhang S. [et al.]. J. Mol. Liq. 2017. V. 225. P. 536–543.
168. Modzelewski T., Wonderling N. M., Allcock H. R. Polyphosphazene Elastomers Containing Interdigitated Oligo-*p*-phenyleneoxy Side Groups: Synthesis, Mechanical Properties, and X-ray Scattering Studies // Macromolecules. 2015. V. 48, № 14. P. 4882–4890.
169. Li Z., Allcock H.R. Polyphosphazenes with Immobilized Dyes as Potential Color Filter Materials // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7, № 24. P. 13518–13523.

170. Alkylgruppenumlagerung bei N-phosphorylierten Alkoxyphosphazenen / Riesel V.L. [et al.]. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1977. V. 435. P. 61–68.
171. Шпорта Е.Ю. Функциональные производные олигомерных фосфазенов и силоксанов. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 154 с.
172. Silvestru C., Drake J.E. Tetraorganodichalcogenoimidodiphosphorus acids and their main group metal derivatives // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 223. P. 117–216.
173. Richter H., Fluck E., Schwarz W. Reaktion von Imidodiphosphorsäuretetraphenylester mit Quecksilber(II)-oxid und Phenylquecksilberhydroxid / Reaction of Imidodiphosphoric Tetraphenylester with Mercury (II) Oxide and Phenylmercuryhydroxide // *Z. Naturforsch. B.* 1980. V. 35, № 5. P. 578–583.
174. Allcock H.R., Kugel R.L. Synthesis of High Polymeric Alkoxy- and Aryloxyphosphonitriles // *J. Am. Chem. Soc.* 1965. V. 87, № 18. P. 4216–4217.
175. Vinogradova S. V., Tur D. R., Minosyants I. I. Polyfluoroalkoxyphosphazenes — a Promising Class of Organoelemental Polymers // *Russ. Chem. Rev.* 1984. V. 53, № 1. P. 49–60.
176. Austin P. E., Riding G. H., Allcock H. R. Improved method for the synthesis of poly(organo-phosphazenes) and hindered cyclophosphazenes // *Macromolecules.* 1983. V. 16, № 5. P. 719–722.
177. Poly[(aryloxy)phosphazenes] with phenylphenoxy and related bulky side groups: synthesis, thermal transition behavior, and optical properties / Allcock H. R. [et al.]. *Macromolecules.* 1989. V. 22, № 11. P. 4179–4190.
178. Functionalization of phosphazenes. 1. Synthesis of phosphazene materials containing hydroxyl groups / Medici A. [et al.]. *Macromolecules.* 1992. V. 25, № 10. P. 2569–2574.
179. Allcock H. R., Klingenberg E. H., Welker M. F. Alkanesulfonation of cyclic and high polymeric phosphazenes // *Macromolecules.* 1993. V. 26, № 20. P. 5512–5519.

180. Functionalization of Poly(organophosphazenes). 4. Radical-Induced Grafting of Anhydride Groups onto Poly[bis(4-ethylphenoxy)phosphazene] / Gleria M. [et al.]. *Macromolecules*. 1995. V. 28, № 13. P. 4399–4407.
181. Allcock H. R., Kugel R. L., Valan K. J. Phosponitrilic Compounds. VI. High Molecular Weight Poly(alkoxy- and aryloxyphosphazenes) // *Inorg. Chem.* 1966. V. 5, № 10. P. 1709–1715.
182. Allcock H. R., Kugel R. L. Phosponitrilic Compounds. VII. High Molecular Weight Poly(diaminophosphazenes) // *Inorg. Chem.* 1966. V. 5, № 10. P. 1716–1718.
183. Neilson R.H., Wisian-Neilson P. Poly(alkyl/arylphosphazenes) and Their Precursors // *Chem. Rev.* 1988. V. 88. P. 541–562.
184. Synthesis of Poly(alkyl/arylphosphazenes) via the Ambient Temperature Phosphite-Mediated Chain-Growth Polycondensation of (*N*-Silyl)bromophosphoranimines / Taylor T. J. [et al.]. *Macromolecules*. 2010. V. 43, № 18. P. 7446–7452.
185. Molecular Motion of Phosphazene-Bound Nonlinear Optical Chromophores / Allcock H. R. [et al.]. *Macromolecules*. 1996. V. 29, № 1. P. 233–238.
186. Phosphazene High Polymers and Models with Cyclic Aliphatic Side Groups: New Structure–Property Relationships / Tian Z. [et al.]. *Macromolecules*. 2015. V. 48, № 13. P. 4301–4311.
187. Allcock H. R., Krause W. E. Polyphosphazenes with Adamantyl Side Groups // *Macromolecules*. 1997. V. 30, № 19. P. 5683–5687.
188. Hybrid Polyphosphazene–Organosilicon Polymers as Useful Elastomers / Tong C. [et al.]. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2019. V. 1, № 7. P. 1881–1886.
189. Allcock H. R., Chen C. Polyphosphazenes and the Process of Macromolecular Substitution // *ACS Polym. Au.* 2025. V. 5, № 6. P. 811–826.
190. Ferrar W., Marshall A.S., Whitefield J. Polymer Morphology of Poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene], $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$ // *Macromolecules*. 1987. V. 20, № 2. P. 317–322.

191. Dependency of thermal and mechanical properties on the composition of mixed-substituent poly(fluoroalkoxyphosphazenes) / Maher A. E. [et al.]. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 92, № 4. P. 2569–2576.
192. Substituent Exchange Reactions of Linear Oligomeric Aryloxyphosphazenes with Sodium 2,2,2-Trifluoroethoxide / Liu X. [et al.]. *Inorg. Chem.* 2012. V. 51, № 21. P. 11910–11916.
193. Methacrylate-Containing Phosphazene Oligomers / Sirotin I. S. [et al.]. *Polym. Sci. Ser. B.* 2022. V. 64, № 2. P. 109–116.
194. Филатов С.Н. Синтез функциональных производных олигоорганоксициклотрифосфазенов и полимеров на их основе. Дис. ... докт. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. 199 с.
195. Hayes R.F., Allen C.W. The mechanism of a phosphazene–phosphazane rearrangement // *Dalton Trans.* 2016. V. 45, № 5. P. 2060–2068.
196. Allcock H.R., Kuharcik S.E. Hybrid phosphazene-organosilicon polymers: II. High-polymer and materials synthesis and properties // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1996. V. 6, № 1. P. 1–41.
197. Allcock H.R. Developments at the interface of inorganic, organic, and polymer chemistry // *Chemical and Engineering News.* 1985. V. 63. P. 22–36.
198. Synthesis and Molecular Structure of Methylsilane- and Methylsiloxane-Cyclotriphosphazenes / Allcock H. R. [et al.]. *Organometallics.* 1986. V. 5. P. 2434–2446.
199. Ferrar W.T., DiStefano F.V., Allcock H.R. Thermal Rearrangement of $[\text{NP}(\text{OCH}_3)_2]_3$ and $[\text{NP}(\text{OCH}_3)_2]_4$ // *Macromolecules.* 1980. V. 13, № 6. P. 1345–1350.
200. Allcock H.R., Brennan D.J., Graaskamp J.M. Ring-Opening Polymerization of Methylsilane- and Methylsiloxane-Substituted Cyclotriphosphazene // *Macromolecules.* 1988. V. 21, № 1. P. 1–10.

201. Allcock H.R., Brennan D.J., Allen R.W. Reactions between hexachlorocyclotriphosphazene and hexamethylcyclotrisiloxane: polymerization, ring cleavage, and crosslinking // *Macromolecules*. 1985. V. 18, № 2. P. 139–144.
202. Allcock H.R., Coggio W.D. Organosiloxaphosphazene polymers: synthesis via aminosiloxane reagents // *Macromolecules*. 1990. V. 23, № 6. P. 1626–1635.
203. Yasuda H., Sharma A. K., Yasuda T. Effect of orientation and mobility of polymer molecules at surfaces on contact angle and its hysteresis // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1981. V. 19, № 9. P. 1285–1291.
204. Polyphosphazenes with Novel Architectures: Influence on Physical Properties and Behavior as Solid Polymer Electrolytes / Allcock H. R. [et al.]. *Macromolecules*. 1998. V. 31, № 23. P. 8026–8035.
205. Preparation of Poly(bis(phenoxy)phosphazene) and ³¹P NMR Analysis of Its Structural Defects under Various Synthesis Conditions / Zhang S. [et al.]. *J. Phys. Chem. B*. 2016. V. 120, № 43. P. 11307–11316.
206. Allcock H. R., Kuharcik S. E. Hybrid phosphazene-organosilicon polymers: I. Background, rationale, and small-molecule model compound chemistry // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1995. V. 5, № 4. P. 307–342.
207. Novel Phosphazene-Substituted Siloxanes and Silanes / van De Grampel J.C. [et al.]. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1993. V. 76, № 1–4. P. 215–218.
208. Poly(organophosphazenes) Containing Allyl Side Groups: Crosslinking and Modification by Hydrosilylation / Allcock H. R. [et al.]. *Macromolecules*. 1994. V. 27, № 18. P. 5206–5215.
209. Allcock H.R., Smith D.E. Surface Studies of Poly(organophosphazenes) Containing Dimethylsiloxane Grafts // *Chem. Mater.* 1995. V. 7, № 8. P. 1469–1474.
210. Silicon-Containing Polymers Derived from Mono and Disubstituted Cyclophosphazenes / Van De Grampel J. C. [et al.]. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1994. V. 93, № 1–4. P. 273–276.

211. Evans T.L., Fuller T.J., Allcock H.R. Preparation of $[\text{NP}(\text{p-OC}_6\text{H}_4\text{Li})_2]_3$ by Metal-Halogen Exchange, and Its Reactions with Electrophiles // *J. Am. Chem. Soc.* 1979. V. 101, № 1. P. 242.
212. Allcock H.R., Evans T.L., Fuller T.J. Small-molecule cyclic models for the synthesis of new polyphosphazenes: side-group construction via lithiophenoxy derivatives // *Inorg. Chem.* 1980. V. 19, № 4. P. 1026–1030.
213. Synthesis and pyrolysis of silicon and tin containing poly(2,2'-dioxy-1,1'-biphenoxy-phosphazenes) / Carriedo G.A. [et al.]. *Eur. Polym. J.* 2008. V. 44, № 3. P. 686–693.
214. Wisian-Neilson P., Islam M.S. Poly(methylphenylphosphazene)-graft-poly(dimethylsiloxane) // *Macromolecules.* 1989. V. 22, № 4. P. 2026–2028.
215. Soldatov M.A., Liu H. A POSS-Phosphazene Based Porous Material for Adsorption of Metal Ions from Water // *Chem. Asian J.* 2019. V. 14. P. 4345–4351.
216. 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.* 2021. V. 16, № 14. P. 1901–1905.
217. Revathi R., Prabunathan P., Alagar M. Synthesis and studies on phosphazene core-based POSS-reinforced polyimide nanocomposites // *Polym. Bull.* 2019. V. 76, № 1. P. 387–407.
218. Synthesis and Characterization of Trifluoroethoxy Polyphosphazenes Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Side Groups / Tong C. [et al.]. *Macromolecules.* 2016. V. 49, № 4. P. 1313–1320.
219. Oligomeric Silsesquioxanes Bearing 3-Aminopropyl Groups / Bredov N. S. [et al.]. *Polym. Sci. Ser. B.* 2021. V. 63, № 4. P. 350–357.
220. Structure of the Products of Hydrolytic Copolycondensation of 3-Aminopropyltriethoxysilane and 3-Methacryloxypropyltrimetoxysilane: NMR Study / Bredov N. S. [et al.]. *Polym. Sci. Ser. B.* 2021. V. 63, № 4. P. 341–349.

221. Methacrylate compositions modified by oligosilsesquioxanes with methacryl and cyclotriphosphazene substituents / Bredov N. S. [et al.]. *Polym. Sci. Ser. B.* 2015. V. 57, № 5. P. 444–450.
222. Гидролитическая поликонденсация метакрилатсодержащих триэтоксисиланов / Посохова В. Ф. [и др.]. *Химическая промышленность сегодня.* 2010. № 7. С. 31–35.
223. The Influence of Conditions of Polycondensation in Acid Medium on the Structure of Oligosilsesquioxanes with a Novel Eugenol-Containing Substituent / Ageenkov A. D. [et al.]. *Polymers.* 2024. V. 16, № 20. P. 2951.
224. Synthesis of methacrylate-containing oligosilsesquioxanes via acidic hydrolytic polycondensation in the medium of methacrylate monomers / Bredov N. S. [et al.]. *Polym. Sci. Ser. B.* 2017. V. 59, № 3. P. 240–247.
225. Synthesis of oligoorganosilsesquioxanes via acidohydrolytic polycondensation / Bredov N. S. [et al.]. *Polym. Sci. Ser. B.* 2013. V. 55, № 7–8. P. 472–477.
226. Methacrylate-containing polymer compounds for dentistry / Bredov N. S. [et al.]. *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90, № 4. P. 595–601.
227. Oligomeric Silsesquioxane–Siloxane Modifiers for Polymer Dental Compounds / Bredov N. S. [et al.]. *Polym. Sci. Ser. B.* 2020. V. 62, № 3. P. 182–189.
228. Синтез метакрилатсодержащих олиготитаноорганосилсесквиоксанов / Воробьева Т. А. [и др.]. *Высокомолек. соед. Сер. Б.* 2025. Т. 67, № 4. С. 250–258.
229. Modern Approaches to Obtaining Organofunctional Silsesquioxanes / Bredov N. S. [et al.]. *Polym. Sci. Ser. C.* 2023. V. 65, № 2. P. 180–195.
230. Киреев В. В., Биличенко Ю. В., Бредов Н. С. Термостойкие связующие на основе олигомерных органосилсесквиоксанов // *Пластические массы.* 2022. № 3–4. С. 5–10.
231. Посохова В.Ф. Метакрилатсодержащие олигоораносилсесквиоксаны и модифицированные ими полимерные стоматологические материалы. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. 124 с.

232. A Direct Synthesis of $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$ from PCl_5 and Hexamethyldisilazane / Gorlov M. V. [et al.]. *J. Organomet. Chem.* 2016. V. 818. P. 82–84.
233. Preparation and characterization of poly(*N*-isopropylacrylamide) films on a modified glass surface via surface initiated redox polymerization / Wang Y.-P. [et al.]. *Mater. Lett.* 2005. V. 59, № 14–15. P. 1736–1740.
234. Горлов М.В. Синтез и полимеризация *N*-триметилсилилтрихлорфосфоранимина и химические превращения образующихся олиго- и полидихлорфосфазенов. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. 164 с.
235. Experimental and Theoretical Study of the Living Polymerization of *N*-Silylphosphoranimines. Synthesis of New Block Copolyphosphazenes / Suárez Suárez S. [et al.]. *Organometallics*. 2012. V. 31, № 7. P. 2571–2581.
236. Gleria M., De Jaeger R. Polyphosphazenes: A Review // *New Aspects in Phosphorus Chemistry V* / под ред. Majoral J.-P. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. V. 250. P. 165–251.
237. Riesel L. Bildung und NMR-spektroskopische Charakterisierung von Alk-(ar-)oxyderivaten von Trichlorphospharen-*N*-phosphoryldichlorid, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, Imido- und *N*-Methylimidodiphosphoryltetrachlorid, $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Cl}_2$ bzw. $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ // *Z. anorg. allg. Chem.* 1984. V. 511. P. 33–40.
238. Определение химического строения и молекулярной массы олигохлорфосфазенов с помощью методов спектроскопии ЯМР ^{31}P и масс-спектрометрии MALDI-TOF / Горелова П. В. [и др.]. *Высокомолек. соед. Сер. Б.* 2025. Т. 67, № 2. С. 91–100.
239. Polycondensation of impure P_2NOCl_5 into uncrosslinked poly(dichlorophosphazenes) in the presence of PCl_5 : пат. 5132389 US; заявл. 22.10.1990; опубл. 21.07.1992.
240. Synthesis and characterization of linear multi-functional phosphazene structures for polymer cross-linking / Chernysheva A. I. [et al.]. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2021. V. 1117, № 1. P. 012027.

241. Полимерные композиции, модифицированные метакриловыми производными фосфазофосфониллов / Бредов Н. С. [и др.]. Химическая промышленность сегодня. 2013. № 2. С. 30–33.
242. Linear 2-Ethylhexyl Imidophosphoric Esters as Effective Rare-Earth Element Extractants / Bredov N. S. [et al.]. Appl. Sci. 2020. V. 10, № 4. С. 1229.
243. Биличенко Ю.В. Синтез функционализированных олигоарилоксифосфазенов и полимеров на их основе. Дис. ... докт. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2025. 207 с.
244. Epoxy oligomers based on eugenol cyclotriphosphazene derivatives / Kireev V. V. [et al.]. Polym. Sci. Ser. A. 2008. V. 50, № 6. P. 609–615.
245. Oligo- and polysiloxanephosphazenes based on eugenol cyclotriphosphazene derivatives / Kireev V. V. [et al.]. Polym. Sci. Ser. B. 2011. V. 53, № 1–2. P. 64–72.