

**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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2026

Работа выполнена на кафедре химической технологии пластических масс в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Киреев Вячеслав Васильевич, профессор кафедры химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: академик РАН, доктор химических наук, профессор
Берлин Александр Александрович, научный руководитель Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

доктор химических наук, профессор
Серенко Ольга Анатольевна, заместитель директора по научной работе, руководитель отдела высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

доктор химических наук, профессор
Зеленецкий Александр Николаевич, главный научный сотрудник лаборатории твердофазных химических реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

Ведущая организация: Акционерное общество «Государственный Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

Защита состоится 24 сентября 2026 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»:

https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.05,
доктор химических наук, доцент

Биличенко Юлия Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 органосилсесквиоксанов (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 олигомеров.

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 силсесквиоксановых 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 дифосфониламина 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 для 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, гель-проникающей хроматографии (ГПХ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГА), Cl, P, N элементного анализа, стандартизированных методик определения механических характеристик. Оценка свойств функционализированных олигомерных силсесквиоксанов, силсесквиоксан-силоксанов, линейных фосфазенов, гибридных силоксанфосфазенов 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 исследования подтверждены участием в научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 15 работ в материалах всероссийских и международных конференций. Получено 4 патента РФ.

Объем и структура 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, изложена научная новизна, теоретическая и практическая значимости.

В первом разделе диссертации проанализировано современное состояние исследований в области синтеза лестничных и клеткоподобных олигосилсесквиоксанов, линейных фосфоразотистых соединений, гибридных олигомерных и полимерных силоксанфосфазенов.

Второй раздел включает сведения о выявленных особенностях и закономерностях реакций образования:

- олигомерных силсесквиоксанов гидролитической и ацидогидролитической поликонденсацией органотриалкоксисиланов;
- олигодихлорфосфазенов с регулируемой длиной цепи и их органооксипроизводных;
- олиго- и полисилоксанфосфазенов как ацидогидролитической поликонденсацией соответствующих органотриалкоксисиланов, так и присоединением гидридсиланов, дигидридсилоксанов или их смесей к аллилсодержащим органоциклотрифосфазенам.

В этом же разделе приведены характеристики полимерных композиционных материалов на основе синтезированных олигомеров и выявлены некоторые направления использования этих материалов.

В третьем разделе приведены методики синтеза и исследования полученных элементоорганических мономеров, олигомеров и полимеров, а также материалов на их основе.

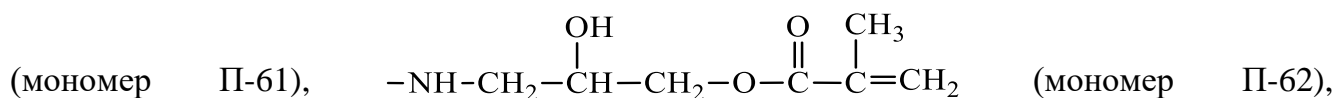
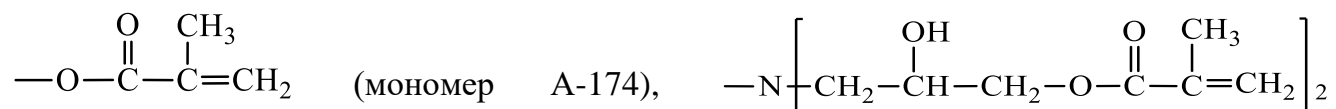
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

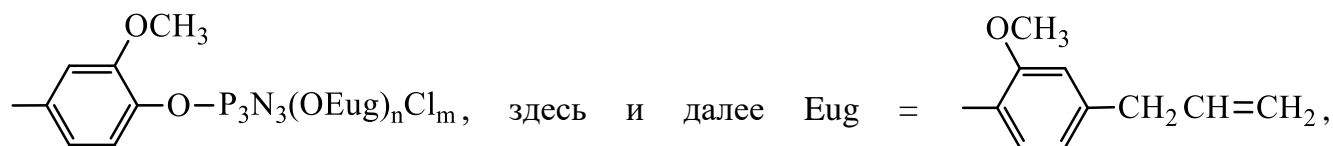
1 Синтез функционализированных олигоорганосилсесквиоксанов

Для синтеза олигоорганосилсесквиоксанов (ОССО) были использованы органотриалкоксисиланы общей формулы

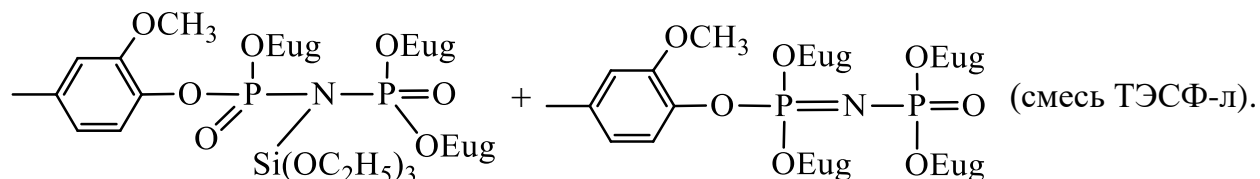
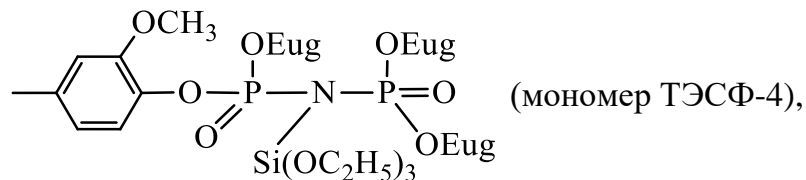


в которой R = CH₃ или C₂H₅, а X – следующие радикалы: –NH₂ (мономер АГМ-9),





$n = 2, m = 3$ (мономер ТЭСФ-3) или $n = 4, m = 1$ и $n = 5, m = 0$ (смесь ТЭСФ-ц),

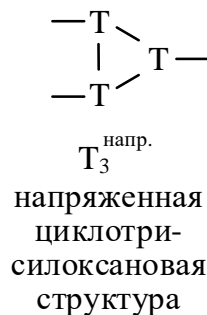
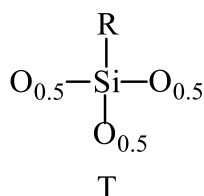
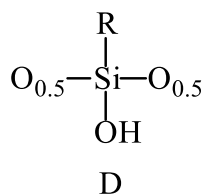
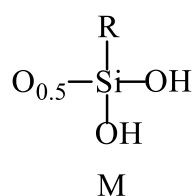


Для регулирования функциональности ОССО при сополиконденсации функциональных триалкоксисиланов был использован фенилтриметоксисилан (ФТМС).

Выбор указанных алкоксисиланов вызван необходимостью установления влияния природы и размеров функциональных групп X на:

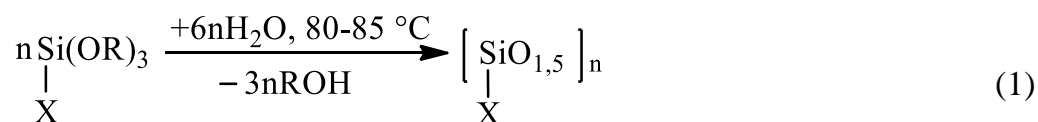
- строение и состав образующихся ОССО;
- исключение гелеобразования в процессе синтеза;
- оптимизацию процессов отверждения ОССО при их использовании в составе полимерных композиционных материалов;
- специфику процессов гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации;
- исключение побочных превращений с участием функциональных групп.

Для удобства описания строения ОССО использованы следующие общепринятые в химии кремнийорганических полимеров обозначения составных звеньев макромолекул:



2 Гидролитическая поликонденсация (ГПК) функционализированных органотриалкоксисиланов

ГПК указанных выше алкоксисиланов проводили в среде органических растворителей в присутствии в качестве катализаторов третичных аминов или кислот с использованием 6-кратного мольного количества воды по отношению к расчетному (Схема 1):



где X = $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ (АГМ-9), $-(\text{CH}_2)_3\text{-O-C(=O)-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ (А-174), $-\text{Ph}$ (ФТМС).

Контроль процесса осуществляли по уменьшению интенсивности сигналов алкоксигрупп в ^1H ЯМР спектрах, а строение и состав ОССО по ^{29}Si ЯМР спектрам.

2.1 ГПК 3-аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9) и его смесей с фенилтриметоксисиланом

При гомоконденсации АГМ-9 образуются растворимые в воде ОССО, которые по данным ^{29}Si ЯМР спектров (Таблица 1) содержат более 60 мас. % силсесквиоксановых звеньев в различных структурах.

В процессе выделения олигомеров на основе АГМ-9 или их хранения в растворе при обычной температуре наблюдается постепенное гелеобразование с незначительным понижением содержания силанольных групп. Это позволяет считать, что гелеобразование после замедления конденсации силанольных групп и достижения их предельного содержания $\sim 7\%$ продолжается по механизму межцепного обмена – взаимодействию силоксановых связей молекул ОССО с группами SiOH без изменения содержания последних.

Для регулирования функциональности, растворимости, а также повышения стабильности аминосодержащих ОССО осуществили совместную конденсацию АГМ-9 и ФТМС в разных соотношениях (Таблица 2). В отличие от ОССО, полученных ГПК только АГМ-9, сополимеры с ФТМС при содержании звеньев последнего более 50 мол. % растворимы в органических растворителях и стабильны при хранении их растворов более 30 суток. Структурные звенья в соолигомерах, образованные каждым из исходных алкоксисиланов, имеют существенно отличающиеся по химическим сдвигам сигналы в ^{29}Si ЯМР спектрах (Рисунок 1), а найденное их соотношение близко к задаваемому.

Таблица 1 – Данные ^{29}Si ЯМР спектра олигомера, полученного гидролитической поликонденсацией АГМ-9

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
$\text{RSiO}_{1,5}$	-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
				$\Sigma 7,8$

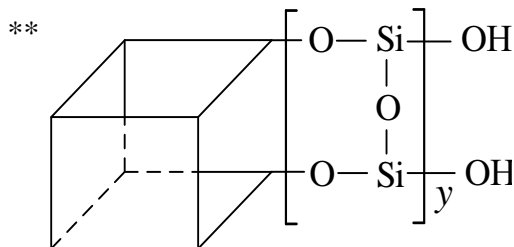
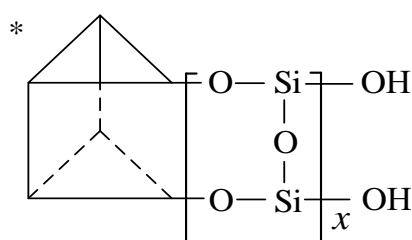


Таблица 2 – Выход и растворимость ОССО, полученных гидролитической сополиконденсацией АГМ-9 и ФТМС в этаноле.

Продолжительность 50 ч, $T = 80^\circ\text{C}$

Мольное соотношение АГМ-9 : ФТМС	Выход олигомеров, %	Аминное число*, ммоль/г	Растворимость в			
			воде	CHCl_3	ацетоне	ТГФ
1:0	83	-/9,1	+	-	-	-
1:1	98	-/4,2	-	+	\pm	+
1:3	96	1,9/2,0	-	+	+	+
1:7	96	0,9/1,0	-	+	+	+
1:10	96	0,7/0,7	-	+	+	+
0:1	92	-	-	+	+	+

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

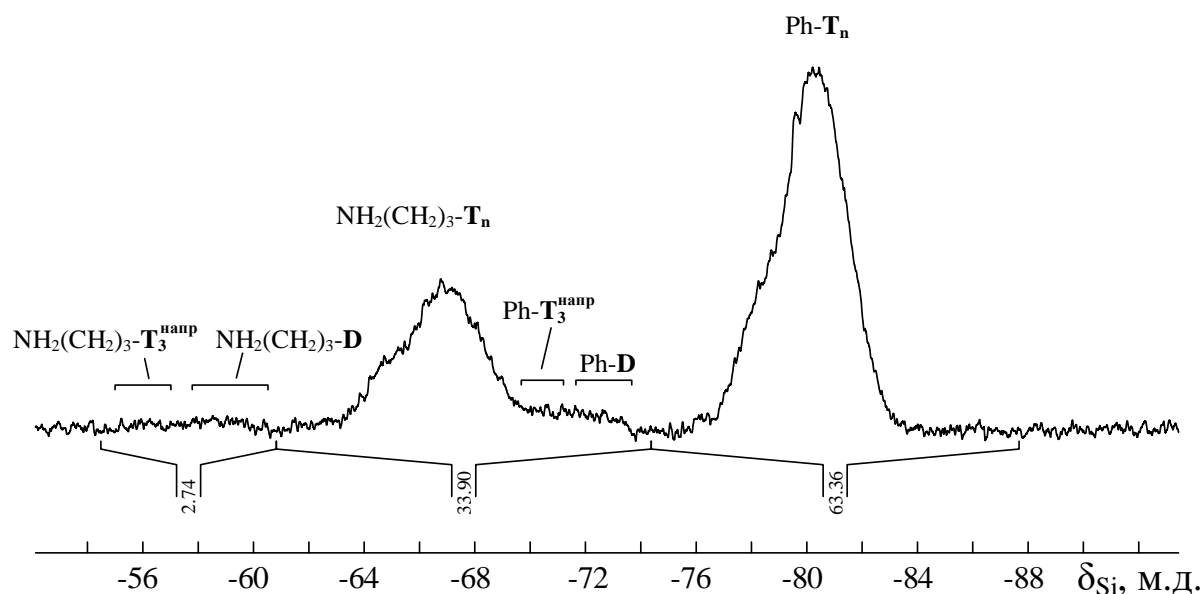


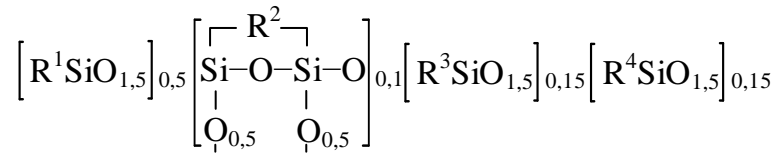
Рисунок 1 – ^{29}Si ЯМР спектры соолигомера, полученного ГПК АГМ-9 и ФТМС при мольном соотношении = 1:3. Время ГПК 50 ч

2.2 Совместная ГПК 3-аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9) с 3-метакрилоксипропилтриметоксисиланом (А-174)

Совместная ГПК указанных алкоксисиланов в толуоле, этилацетате, ТГФ, ацетоне, диоксане приводит к образованию нерастворимых силсесквиоксанов трехмерной структуры. При осуществлении ГПК в среде этанола синтезированные продукты при избытке АГМ-9 растворяются в воде, а при соотношении А-174 : АГМ-9 \geq 3 растворимы в большинстве органических растворителей.

В ^1H ЯМР спектрах растворимых ОССО кроме сигналов протонов триметиленового фрагмента ($\delta_{\text{H}} = 0,6, 1,7$ и $4,1$ м.д.) и у двойной связи ($\delta_{\text{H}} = 5,5$ и $6,0$ м.д.), появляются дополнительные сигналы ($\delta_{\text{H}} = 1,15, 2,50$ и $2,60$ м.д. и др.). Эти сигналы указывают на протекание побочных превращений. Одним из таковых может быть реакция Михаэля, приводящая к появлению в составе ОССО фрагментов типа R^2 и R^4 (Рисунок 2).

Другими побочными превращениями при ГПК указанной пары мономеров являются реакции гидролиза сложноэфирных связей и переэтерификация метоксигрупп на этоксильные. Количественный анализ ^1H и ^{29}Si ЯМР спектров соолигомеров в совокупности с данными ^{13}C ЯМР спектров, снятых в режиме АРТ (the attached proton test), позволил установить брутто-формулу соолигомера, синтезированного при мольном соотношении АГМ-9 : А-174 = 1:3:



где $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ – органические радикалы, приведенные на Рисунок 2.

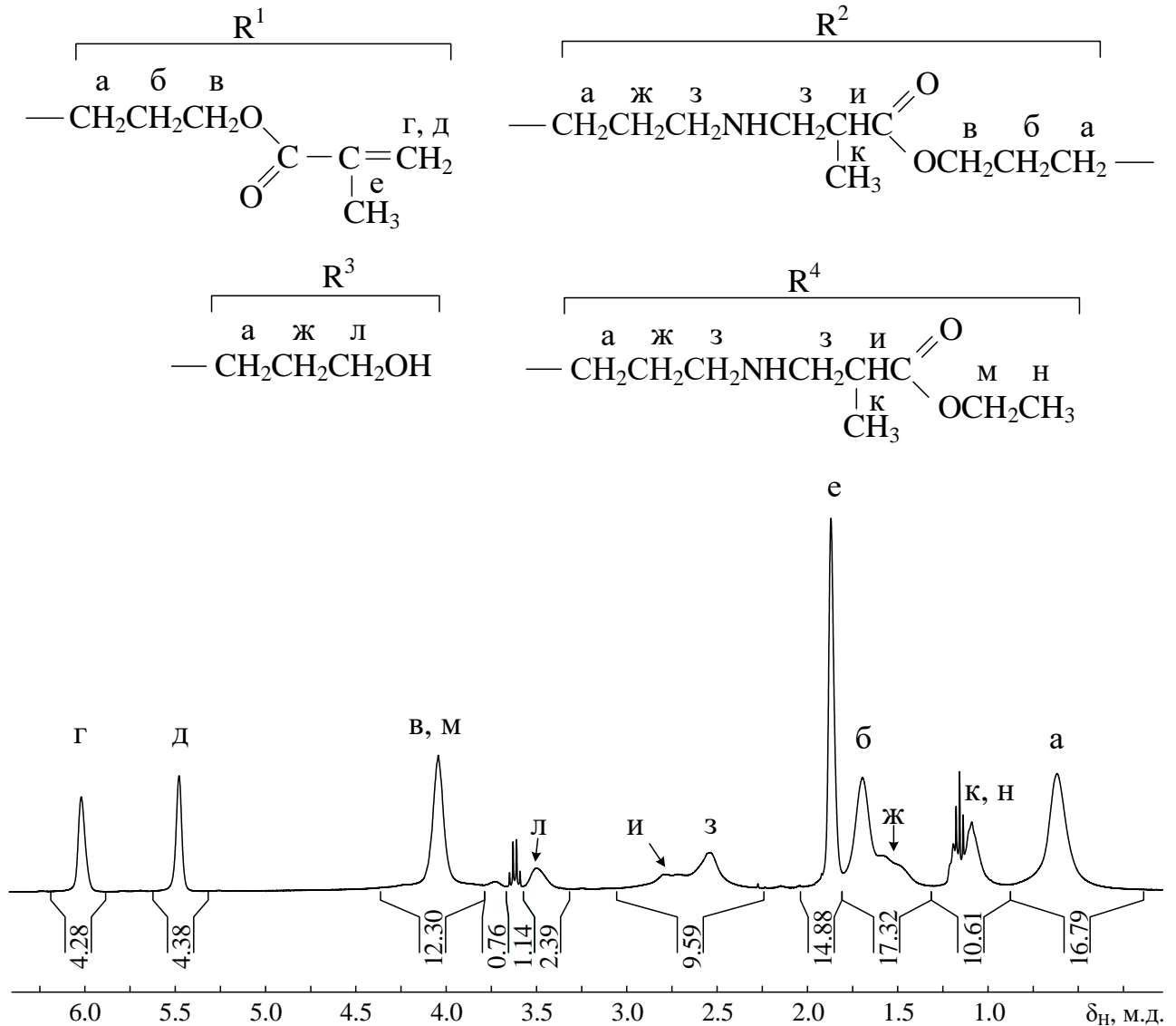


Рисунок 2 – ^1H ЯМР спектр продукта гидролитической сополиконденсации АГМ-9 и А-174 в этаноле при мольном соотношении 1:3 (Продолжительность процесса – 10 ч)

2.3 Синтез фосфазенсодержащих олигосилсесквиоксанов

Указанные олигомеры (ГСФ, таблица 3) получены совместной ГПК мономера А-174 с триэтоксисиланами, содержащими трифосфазеновые циклы с 3 или 5 эвгенольными арилоксирадикалами и 1–3 незамещенными атомами хлора по схеме 2:

Как следует из таблицы 3, в условиях ГПК смесей А-174 и ТЭСФ гидролиза содержащегося в ТЭСФ хлора не происходит, а значения молекулярных масс образующихся ГСФ свидетельствуют о достаточно широком ММР этих олигомеров.

2.4 Гидролитическая гомо- и сополиконденсация триэтоксисиланов П-61 и П-62

В отличие от вышерассмотренных триалкоксисиланов гидролиз мономеров $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHR}$ (П-62) или $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NR}_2$ (П-61),

($\text{R} = \text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{H—CH}_2\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=CH}_2$), в этаноле и метаноле при кислотном катализе

практически не протекает. При гетерогенном гидролизе в среде этилацетата после его отгонки в вакууме получены полутвердые олигомеры, которые при хранении быстро превращаются в гель в результате полимеризации метакриловых групп под влиянием системы атом азота (амин) + кислород воздуха. При проведении ГПК этоксисилана П-61 в среде диметакрилата триэтиленгликоля образующиеся растворы олигомеров представляли собой подвижные прозрачные жидкости, нестабильные при хранении. Для исключения неконтролируемых временных факторов в таких растворах осуществляли их отверждение фотополимеризацией метакриловых групп. Для установления строения силсесквиоксанных структур в полученных гелях использовали твердотельную ^{29}Si ЯМР спектроскопию (Рисунок 3).

Твердотельные ^{29}Si ЯМР спектры позволяли оценить строение силоксановых фрагментов, «замороженных» в полиметилметакрилатной сетке. Полностью конденсированные силсесквиоксаны в случае ГПК П-61 образуются только при катализе HF (спектры 5 и 6 на рисунке 3).

Совместная гидролитическая поликонденсация П-61 и ФТМС при различном соотношении этих мономеров приводит к образованию частично растворимых олигомеров. ^1H ЯМР спектры золь-фракции подтвердили факт частичной полимеризации метакриловых групп – появление сигналов протонов метильных и метиленовых групп при $\delta_{\text{H}} = 1,4$ и $2,1$ м.д. По данным ^{29}Si ЯМР спектров олигомеры содержат значительное количество D^{Ph} -звеньев ($\delta_{\text{Si}} = -72$ м.д.), гидроксильные группы которых не могли участвовать в дальнейшей конденсации из-за диффузионных препятствий образовавшейся полиметакрилатной сетки.

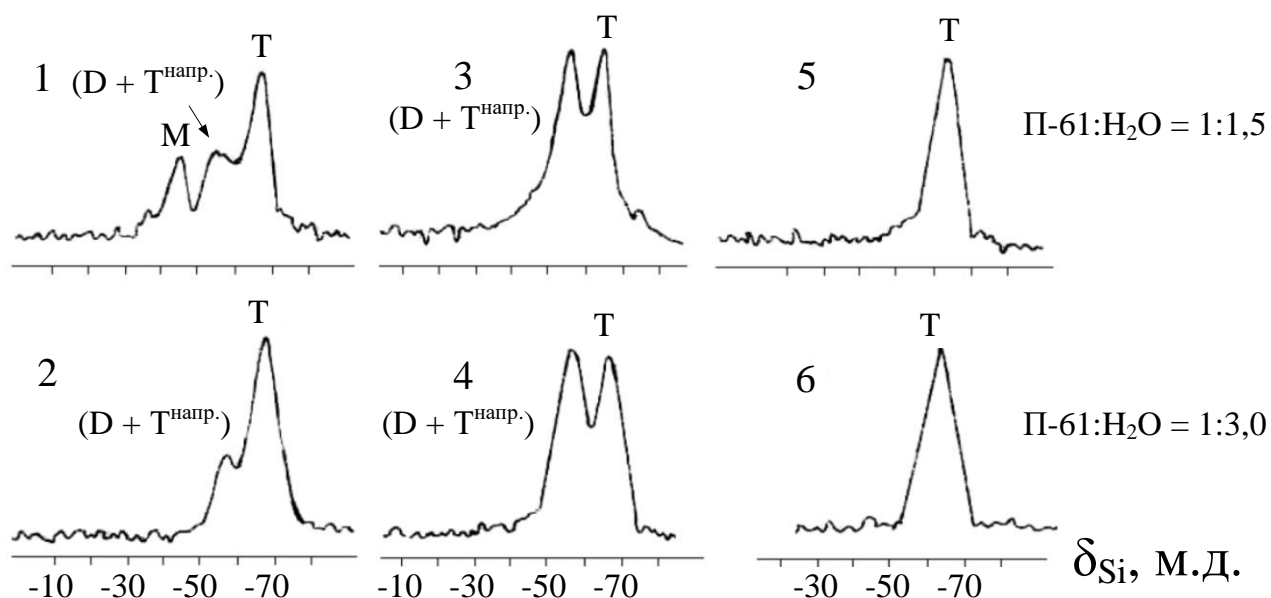


Рисунок 3 – Твердотельные ^{29}Si ЯМР спектры фотоотвержденных продуктов ГПК мономера П-61 в среде диметакрилата триэтиленгликоля. $T = 25^\circ\text{C}$, 24 ч; мольное соотношение П-61: вода = 1:1,5 (1, 3, 5), 1: 3,0 (2, 4, 6). Катализаторы H_3PO_4 (1, 2), CH_3COOH (3, 4) и HF (5, 6)

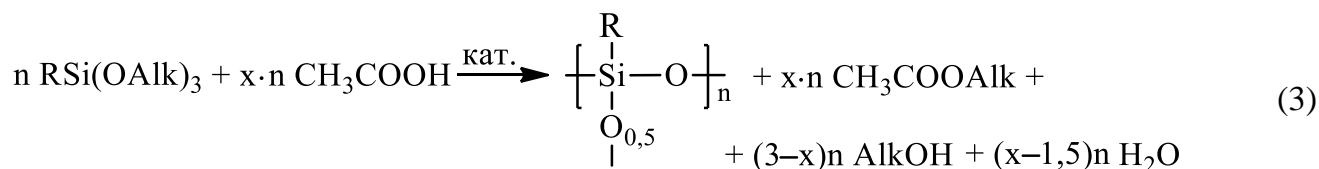
Результаты исследования ГПК вышеприведенных органотриалкоксисиланов позволяют сделать следующие заключения.

Завершенность стадии гидролиза алкоксигрупп мало зависит от природы функциональных групп в связанных с атомами кремния органических радикалах, но существенно зависит от фазового состояния реакционной среды. При гомогенном гидролизе в ТГФ и диоксане реакционная система остается гомогенной, а выделенные из нее олигомеры растворимы в неполярных органических растворителях.

При гидролизе в среде ацетона или этанола реакционная система постепенно становится гетерогенной, при этом в большинстве случаев образуются растворимые олигомеры. Анализ их ^{29}Si ЯМР спектров позволил установить состав образующихся продуктов. В случае индивидуального 3-аминопропилтриэтоксисилана и смесей мономеров с его преобладающим содержанием количество Т-звеньев в составе олигомеров составляет в среднем около 60%. При наличии в органических радикалах исходных алкоксисиланов объемистых группировок (П-61, ФТМС) образуются олигомеры с содержанием Т-звеньев 80–95% (при незначительном количестве фрагментов с силанольными группами), в то время как в случае ТЭСФ содержание Т-звеньев не превышает 50–65%.

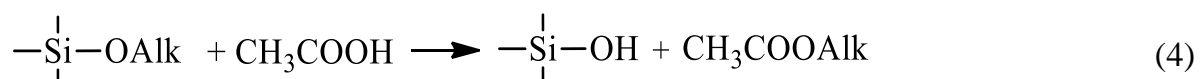
3 Ацидогидролитическая поликонденсация функционализированных триалкоксисиланов

С целью устранения недостатков, характерных для ГПК вышеприведенных триалкоксисиланов и более надежного регулирования состава и строения образующихся олигосилсесквиоксанов, была исследована ацидогидролитическая гомо- и сополиконденсация (АГПК) указанных мономеров (Схема 3):

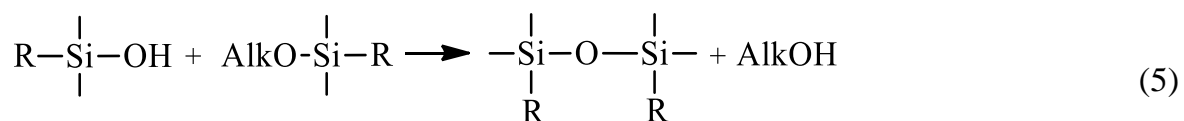


где $x \geq 1,5$.

Этот процесс включает несколько последовательных стадий, которые формально можно привести к схеме 4:



Образующиеся силанолы далее преимущественно взаимодействуют с алкоксисилановыми группами (Схема 5):



Возможная силанольная конденсация исключена из рассмотрения в связи с малой ее вероятностью и преимущественным протеканием реакции 5.

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

Завершенность процесса контролировали по количеству образующихся летучих соединений – метилацетата и метанола, а также по ^1H ЯМР спектрам. Последние показывают полное исчезновение сигналов алкоксигрупп в области $\delta_{\text{H}} = 3,5-3,7$ м.д. при мольном соотношении триалкоксисилан : уксусная кислота, равном $1:1,75 \div 1:2,0$.

В ^{29}Si ЯМР спектрах наблюдаются интенсивные сигналы атомов кремния в полиэдральных структурах, а также в фрагментах D, которым соответствуют сигналы $\delta_{\text{Si}} = -56$ и -61 м.д. (Рисунок 4).

Как следует из анализа MALDI-TOF масс-спектров, основными компонентами в составе олигомера являются соединения смешанной структуры T_6D_2 ($m/z = 1475$), T_8D ($m/z = 1646$) и T_8D_2 ($m/z = 1834$).

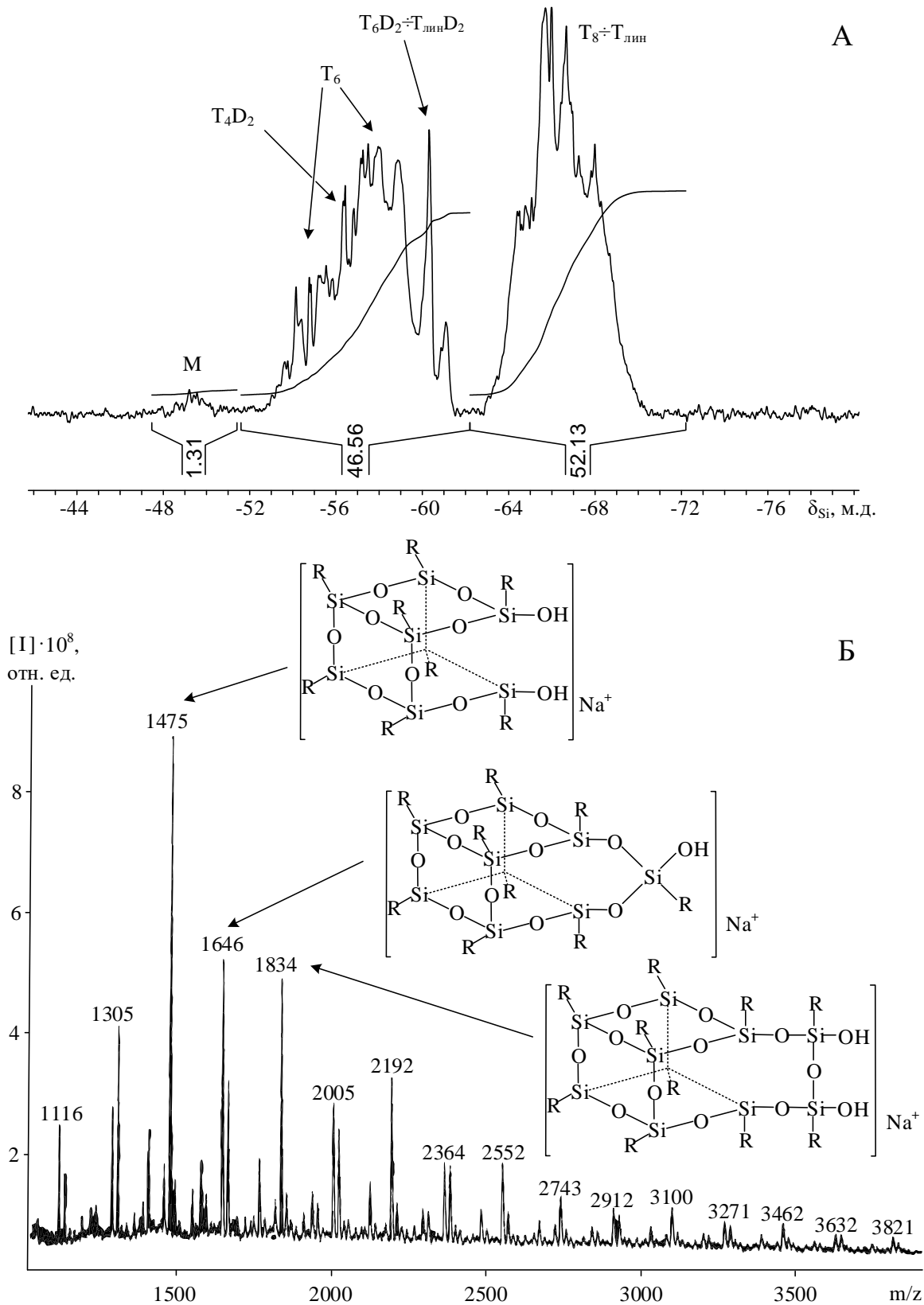


Рисунок 4 – ^{29}Si ЯМР спектр (А) и MALDI-TOF масс-спектр (Б) продукта АГПК триметоксисилана А-174, синтезированного при мольном соотношении алкоксисилан : $\text{CH}_3\text{COOH} = 1:1,75$

При совместной АГПК силана А-174 и ФТМС, судя по ^{29}Si ЯМР спектрам и MALDI-TOF масс-спектрам, образуются продукты аналогичные синтезируемым на основе только А-174. При одинаковой структуре олигомеров, примеры которых приведены на рисунке 4, ^{29}Si ЯМР и MALDI-TOF масс-спектры соолигомеров усложняются в связи с отличием химических сдвигов атомов кремния в группировках $-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\text{Ph}$ и $-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\text{CH}_2-$ и значениях m/z одинаковых по строению структур, содержащих указанные связи в различных соотношениях.

3.2 АГПК триметоксисилана А-174 в среде метакрилатов

В связи с использованием олигометакрилоксипропилсилсесквиоксанов для модификации стоматологических композиционных материалов на основе смесей бисметакрилатов синтез указанных олигомеров был осуществлен в среде ММА и непосредственно в смеси 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоксипропокси)-фенил]пропана (Бис-ГМА) и диметакрилового эфира триэтиленгликоля (ТГМ-3).

Как видно из таблицы 4, процесс АГПК протекает значительно медленнее в среде бисметакрилатов, нежели в ММА, хотя его завершенность становится близкой с увеличением концентрации А-174. ^{29}Si ЯМР спектры олигомеров, полученных в среде метакрилатов, подобны приведенным выше, хотя при невысокой концентрации А-174 на них проявляются значительные по интенсивности сигналы атомов кремния в М-звеньях $\delta_{\text{Si}} = -49 \div -50$ м.д. Мультиплетные сигналы в спектрах олигомеров, полученных при более высоком содержании А-174 в смесях метакрилатов, в областях δ_{Si} от -52 до -60 м.д. и от -64 до -70 м.д. характеризуют наличие в их составе соединений циклического, клеткоподобного, лестничного и смешанного строения.

Таблица 4 – Зависимость степени завершенности процесса ацидогидролитической поликонденсации А-174 от его содержания в реакционной смеси (95°C, 10 ч)

Содержание А-174 в смеси с метакрилатами, %	Степень завершенности АГПК, %	
	в ММА	в смеси бисметакрилатов
30	25	0
50	82	18
70	90	52
85	94	80
90	95	92

MALDI-TOF масс-спектры олигомеров характеризуются широким набором пиков; общие характеристики этих спектров приведены ниже (Таблица 5).

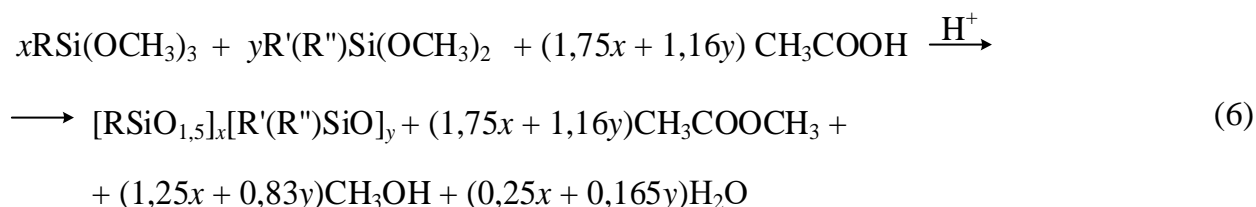
Таблица 5 – Характеристики MALDI-TOF масс-спектров продуктов АГПК А-174 в среде ММА и смеси Бис-ГМА/ТГМ-3

Система	А-174 + ММА	А-174 + Бис-ГМА/ТГМ-3
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

Структурные элементы, образующие молекулы силсесквиоксанов, варьируются от циклических (D₃, D₄), циклолинейных (T₂D₄, T₄D₃ и т.д.) до клеткоподобных (T₈, T₁₀), разветвленных (T₈D₈, T₁₀D₇) и других. Всего по данным MALDI-TOF масс-спектров в составе синтезируемых соединений присутствует более 50 индивидуальных соединений. Аналогичные результаты получены при совместной АГПК силанов А-174 и ФТМС. В составе образующихся при этом олигомеров также идентифицировано около 30 соединений.

3.3 АГПК триметоксисилана А-174 с диорганодиалкоксисиланами

Для регулирования физико-механических характеристик полимерных композиционных материалов на основе олигосилсесквиоксанов, структуру последних модифицировали введением гибких диорганосилоксановых фрагментов. Для этого осуществляли совместную АГПК органотриалкоксисилана А-174 с диорганодиалкоксисиланами, представленными в таблице 6. Ниже приведена схема 6 совместной АГПК мономера А-174 и диорганодинетоксисиланов:



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

Теоретически для осуществления полного гидролиза триалкоксисилана в процессе ГПК мольное соотношение силан : кислота должно быть 1 к 1,5 и выше (т.е. на один моль алкоксигрупп необходимо 0,5 моль уксусной кислоты), практически же при АГПК

триалкоксисиланов было найдено, что более полно поликонденсационный процесс протекает при соотношении 1:1,75, т.е. на 1 моль алкоксигрупп приходится 0,583 моль кислоты, поэтому для трифункциональных силанов необходим коэффициент $0,583 \cdot 3 = 1,75$, а для дифункциональных $0,583 \cdot 2 = 1,16$.

Таблица 6 – Метаакрилатсодержащие силсесквиоксан-силоксановые блок-сополимеры

Сономер $R'(R'')Si(OAlk)_2$	А-174 : сономер : 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 циклах + M^{OH}	D в триадах			D^{OH}	T_3	T_n
					\underline{TDT}	\underline{DDT}	\underline{DDD}			
Нет	1 : 0 : 1,75	9,7	2,3	–	–	–	–	3	43	52
$(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$	1 : 1 : 2,91	4,4	2,6	2	2	22	21	3	13	36
то же	1 : 3 : 5,23	–	–	3	1	21	48	–	3	24
$(CH_3)PhSi(OCH_3)_2$	1 : 1 : 2,91	6,8	3,8	4	1	27	16	–	26	24
то же	1 : 3 : 5,23	–	–	6	1	36	30	–	11	12
$(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$	1 : 3 : 5,23	–	–	3	1	22	41	–	3	26
то же	3 : 1 : 5,23	20,5	4,5	2	3	8	9	4	25	48

Выход силсесквиоксан-силоксановых сополимеров составлял 80–85% при степени завершенности реакции, рассчитанной по количеству выделившихся летучих соединений, 90–95%. Полнота реакции ацидолиза оценена также по 1H ЯМР спектрам, на которых по мере течения процесса постепенно исчезают сигналы протонов OCH_3 или OCH_2 -групп при $\delta_H = 3,50$ – $3,73$ м.д. Состав и строение сополимеров было оценено по ^{29}Si ЯМР спектрам, которые содержат три группы сигналов. Первая при δ_{Si} от -5 до -22 м.д. соответствует диметилсилоксановым звеньям (Рисунок 5), вторая группа от -22 до -35 м.д. отвечает метилфенилсилоксановым, а третья в области от -55 до -68 м.д. относится к силсесквиоксановым фрагментам T и не полностью конденсированным звеньям D^{OH} ($\delta_{Si} \sim -60$ м.д.). Различие в интегральных интенсивностях химических сдвигов атомов кремния в силоксановых триадах (Таблица 6) позволило оценить строение и относительное содержание различных структурных фрагментов в составе полученных олигомеров. Основными структурными звеньями являются триады DDT, DDD и звенья T_3 и T_n , причем суммарное содержание последних может превышать 70 мол. %.

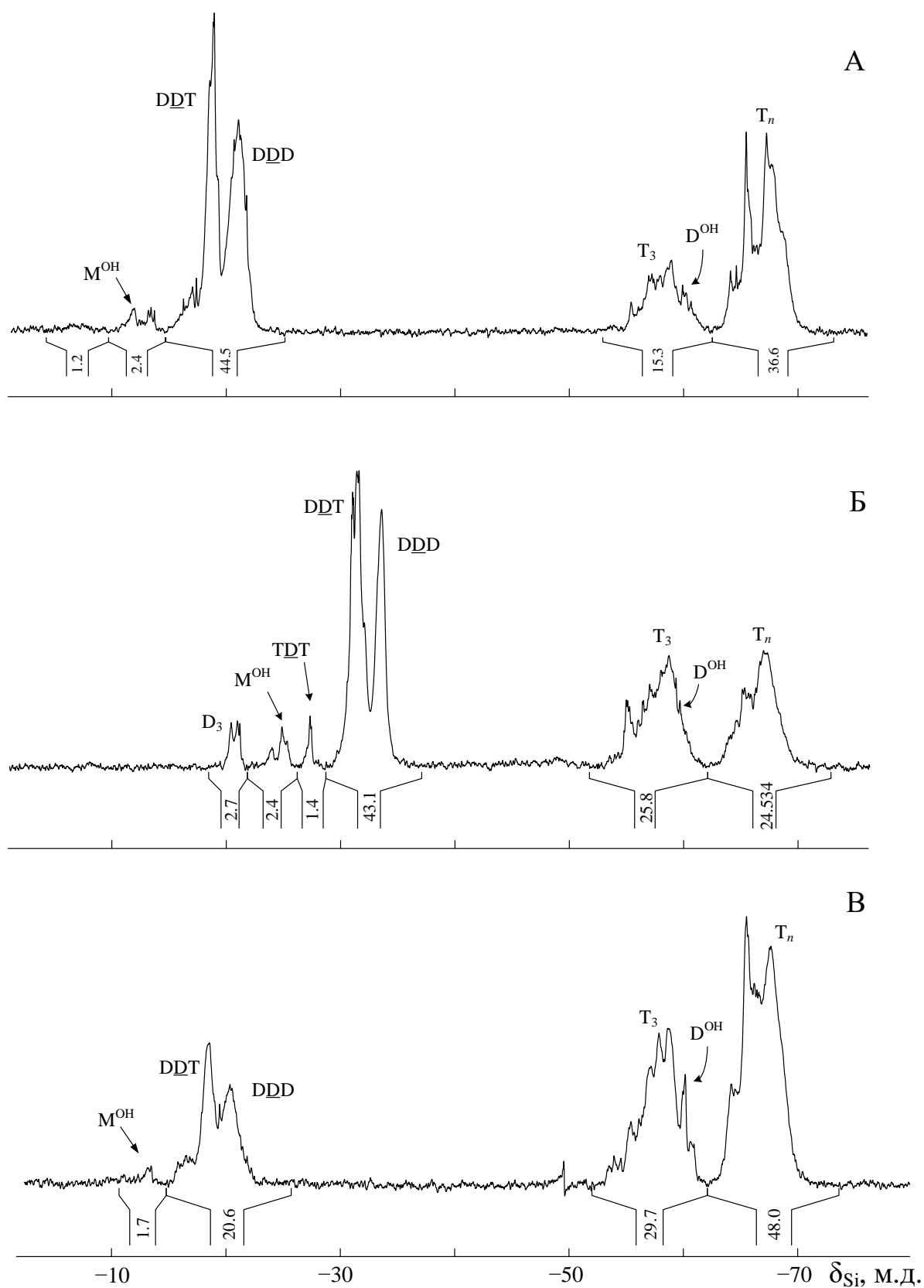
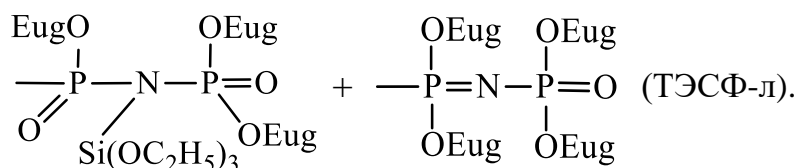
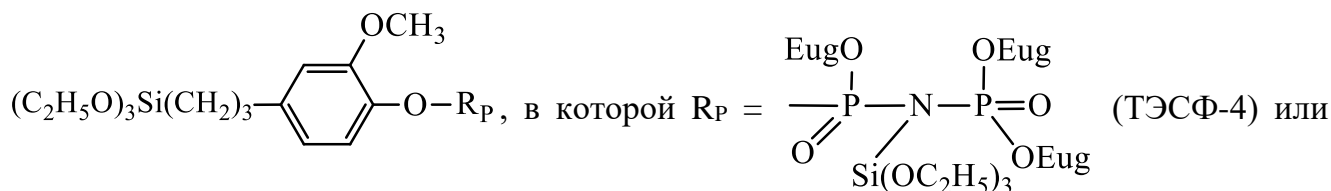


Рисунок 5 – ^{29}Si ЯМР спектры продуктов совместной АГПК мономера А-174 с диметилдиэтокси- (А), метилфенилдиметокси- (Б) и диметилдиметоксисиланом (В).

Мольное соотношение А-174 : диалкоксисилан = 1 : 1 (А, Б) и 3 : 1 (В)

3.4 Ацидогидролитическая поликонденсация триэтоксисиланов с объемистыми фосфазенсодержащими заместителями

Для синтеза фосфазенсодержащих олигосилсесквиоксанов методом АГПК были использованы триэтоксисилилфосфазофосфонилы общей формулы



Совместную АГПК указанных мономеров с мономером А-174 проводили при 95°C (30 ч) в присутствии каталитической системы 0,2 % $\text{HCl}_{\text{конц.}}$ и 2 % ацетилхлорида, взятых от массы мономеров. Как и ожидалось, наличие объемистых фосфазеновых радикалов уменьшает завершенность процесса как на стадии ацидолиза, так и последующей гетерофункциональной конденсации силанольных групп с ацетокси- и этоксигруппами (Таблица 7). Одной из возможных причин указанных явлений может быть высокая вязкость реакционной системы. Выход олигомеров при совместной АГПК триэтоксисилил(фосфазо)фосфониллов с А-174 составлял 60–80%, и в их составе по данным ^{29}Si ЯМР спектров содержалось до 25% не полностью сконденсированных звеньев D, а общее содержание напряженных и ненапряженных звеньев Т не превышает 60%.

Таблица 7 – Совместная АГПК триэтоксисилил(фосфазо)фосфониллов (ТЭСФ) и А-174

Мольное соотношение ТЭСФ : А-174 : CH_3COOH	Степень завершенности реакции, %	Данные ГПХ			
		содержание в смеси, мас. %	M_w	M_n	M_w/M_n
АГПК ТЭСФ-л + 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
АГПК ТЭСФ-4 + 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 MALDI-TOF масс-спектре наблюдались пики с m/z до 1800, отнесенные к промежуточным соединениям с ацетокси-, алкокси- и гидроксильными группами. Отсутствие в MALDI-TOF масс-спектрах сигналов (фосфазен)фосфонилсодержащих олигосилсесквиоксана с молекулярными массами более 2000 может свидетельствовать как об их низкой способности к ионизации, так и деструкции более высокомолекулярных олигомерных соединений в условиях съемки спектра.

Наличие в олигосилсесквиоксанах фосфазенсодержащих фрагментов делает их перспективными для использования в качестве экстрагентов или для получения сорбентов.

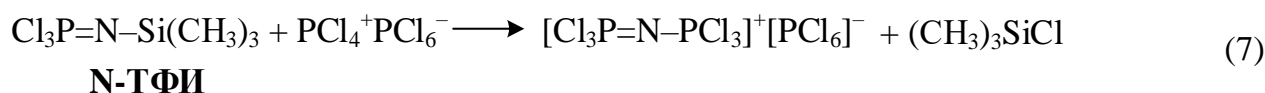
4 Синтез функционализированных линейных олигофосфазенов

В отличие от циклических фосфазенов их линейные гомологи значительно менее изучены, особенно это относится к соединениям, содержащим в связанных с атомами фосфора радикалах различные функциональные группы.

В настоящей работе для синтеза указанных олигомеров в качестве исходных использованы хлорфосфазеновые соединения общей формулы $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{X}$, где $\text{X} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ или $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, а именно N-триметилсилилтрихлорфосфоранимин $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (N-ТФИ) и трихлорфосфазодихлорфосфонил $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (ТХДФ).

4.1 Живая катионная полимеризация N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина

Инициирование полимерации мономера $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (N-ТФИ) происходит под действием PCl_5 с образованием фосфазенсодержащего катиона (Схема 7):



Получение N-ТФИ в чистом виде (^{31}P ЯМР, $\delta_{\text{P}} = -55,1$ м.д., Рисунок 6А) затруднено его нестабильностью, склонностью к самопроизвольной полимеризации и сложностью очистки низкотемпературной перегонкой. В диссертации предложен одностадийный метод получения линейных олигохлорфосфазенов (^{31}P ЯМР, $\delta_{\text{P}} = -17,7$ м.д., рисунок 6Б) непосредственным взаимодействием PCl_5 и гексаметилдисилазана, не требующий выделения N-ТФИ в чистом виде.

Процесс, осуществляемый однореакторным методом включает две стадии: образование $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ взаимодействием PCl_5 с гексаметилдисилазаном при температуре -55°C с постепенным нагреванием до 0°C (2 ч) и стадию дальнейшей его полимеризации под действием остаточного пентахлорида фосфора при 20°C (2 ч).

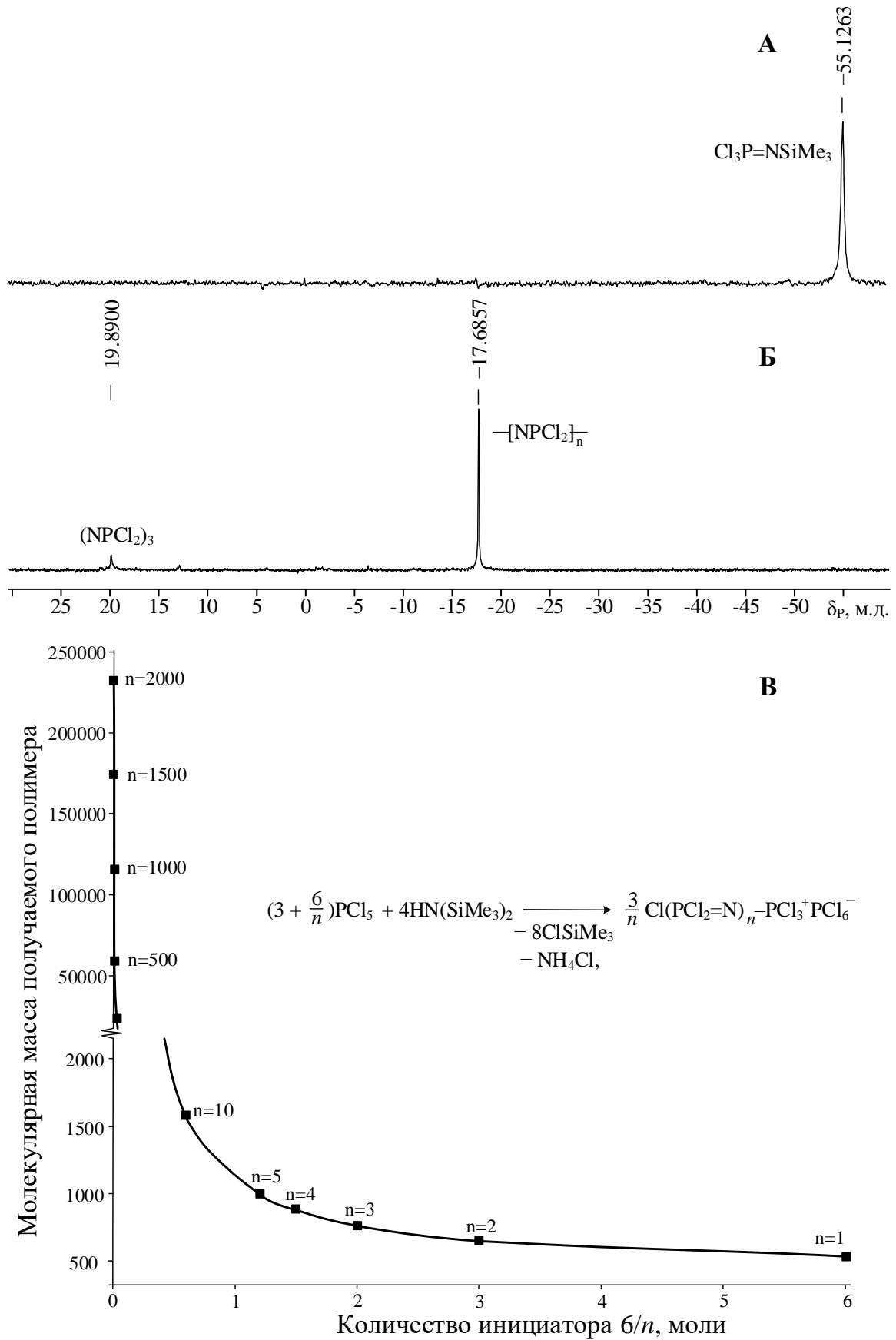


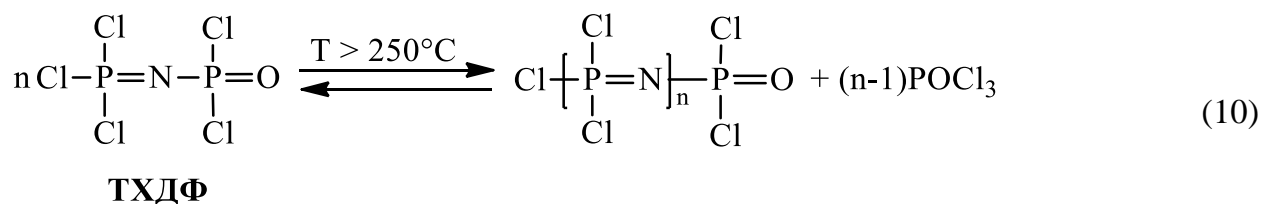
Рисунок 6 – ^{31}P ЯМР спектры N-триметилсилитрихлорфосфоранимина (А) и продукта его полимеризации (Б), а также зависимость молекулярной массы линейных хлорфосфазенов от количества инициатора PCl_5 (В)

$\text{Cl}-(\text{PCl}_2=\text{N})_2-\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ с тем же активным центром. Число этих активных центров, а, следовательно, и молекулярную массу полидихлорфосфазена, можно регулировать количеством избыточного исходного PCl_5 (Рисунок 6).

Наиболее воспроизводимая молекулярная масса полидихлорфосфазена не превышает 200000, что значительно ниже, чем у продукта термической полимеризации гексахлорциклотрифосфазена $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$. В то же время синтез олигомерных дихлорфосфазенов с числом повторяющихся звеньев $-(\text{P}=\text{N})_n-$ до $n = 20$ поддается точному расчету соотношением гексаметилдисилазана и PCl_5 .

4.2 Поликонденсация трихлорфосфазодихлорфосфонила (ТХДФ)

Кроме полимеризации хлорциклофосфазенов и живой катионной полимеризации N-триметилсиллилтрихлорфосфоранимина линейные олиго- и полидихлорфосфазены синтезированы реакцией равновесной поликонденсации трихлорфосфазодихлорфосфонила (Схема 10):



Как видно из таблицы 9, поликонденсация до степеней конверсии $p \geq 95\%$, определяемой по количеству выделившегося POCl_3 , протекает лишь при 270°C .

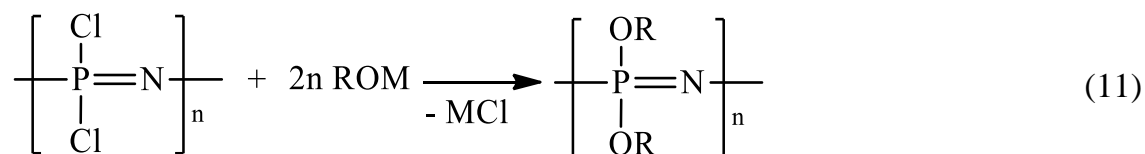
Таблица 9 – Термическая поликонденсация ТХДФ в массе

Опыт №	Температура, °C	Продолжительность, мин	Конверсия, p	$n = \frac{1}{1-p}$
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

Расчет по величине p позволил оценить средние значения степени поликонденсации n олигохлорфосфазенов. Протекание реакции по приведенной выше схеме 10 подтверждают ^{31}P ЯМР спектры образующихся продуктов, на которых наблюдается постепенное уменьшение интенсивности сигналов атомов фосфора в концевых группах $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-$ ($\delta_{\text{P}} = -3$ м.д.) и $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ ($\delta_{\text{P}} = -10 \div -12$ м.д.). Через 3 ч поликонденсации ТХДФ при 270°C в ^{31}P ЯМР спектре проявляется единственный сигнал групп $-\text{PCl}_2=\text{N}-$ при $\delta_{\text{P}} = -18,1$ м.д. Повышение температуры сверх 270°C приводит к протеканию побочных процессов и постепенной потере полимером растворимости. Введение в реакционную систему 5 мас. % PCl_5 способствует увеличению продолжительности реакции \sim на 30% при понижении значений n . Вероятно в присутствии PCl_5 кроме поликонденсации ТХДФ имеет место частичный переход к конкурирующему процессу живой катионной полимеризации.

4.3 Линейные олигомерные органохлорфосфазены

Для получения линейных функционализированных органохлорфосфазенов на основе олигодихлорфосфазенов использовали в случае фенолов алколятный метод (M – щелочной металл), а для алифатических спиртов – акцепторный ($\text{M}=\text{H}$) (Схема 11):

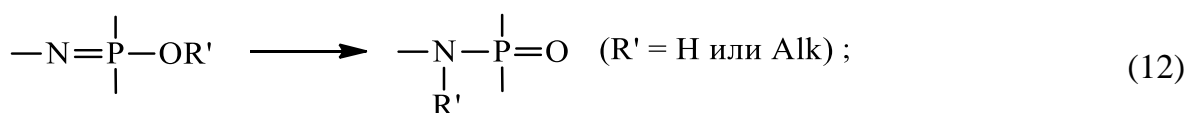


где $\text{R} = -\text{ArX}$ или AlkY , $\text{M} = \text{H}$ или Na , а X и Y – функциональные группы

4.3.1 Линейные функциональные алкоксифосфазены

Ранее была показана высокая эффективность метакрилатсодержащих циклотрифосфазенов для модификации полимерных композиционных материалов различного назначения. Поэтому в качестве спирта для синтеза линейных алкоксифосфазенов был использован 2-гидроксиэтилметакрилат (2-ГЭМ). На примере модельного ТХДФ было установлено, что кроме основной реакции по схеме 11 протекают следующие побочные процессы:

- образование групп $\text{P}-\text{OH}$ с выделением алкилхлорида RCl ;
- фосфазен-фосфазановая перегруппировка (Схема 12)



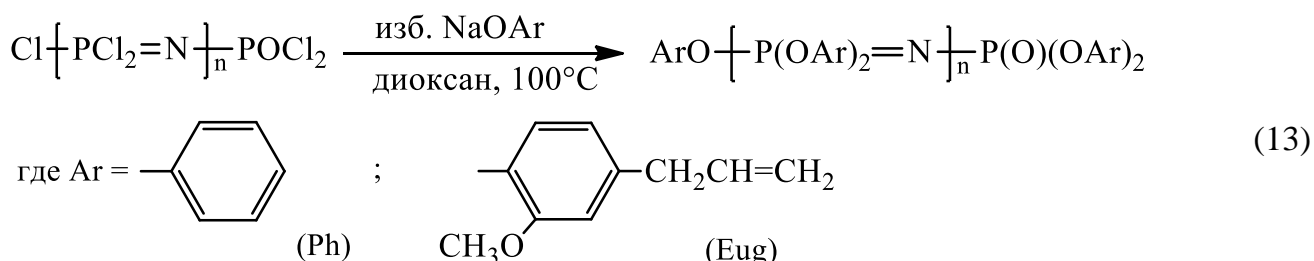
– конденсация групп $-\text{P}-\text{OH}$ и $-\text{P}-\text{Cl}$ с образованием $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ связей между молекулами олигомера.

В результате этого в составе продуктов реакции 11 с использованием методов ^{31}P ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии установлено наличие молекул с молекулярной массой до 1800, содержащих связи $\text{P}-\text{O}-\text{P}$, $-\text{P}-\text{OH}$ и $-\text{P}=\text{O}$. Необычным здесь оказалось наличие в составе продуктов ионизации и десорбции прочно связанных молекул пиридина (акцептор), не удаляемых при высокоэнергетическом лазерном воздействии.

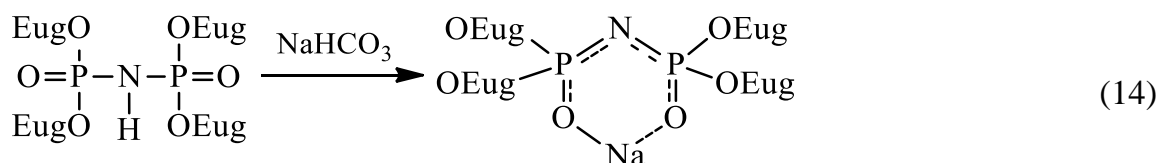
Аналогичная картина наблюдается и при взаимодействии 2-ГЭМ с высшими гомологами линейных олигохлорфосфазенов, при алкоголизе которых образуются более сложные по составу и менее стабильные олигомеры. В этом случае наблюдается также частичная деструкция линейных органохлорфосфазенов.

4.3.2 Синтез линейных олигоарилоксифосфазенов

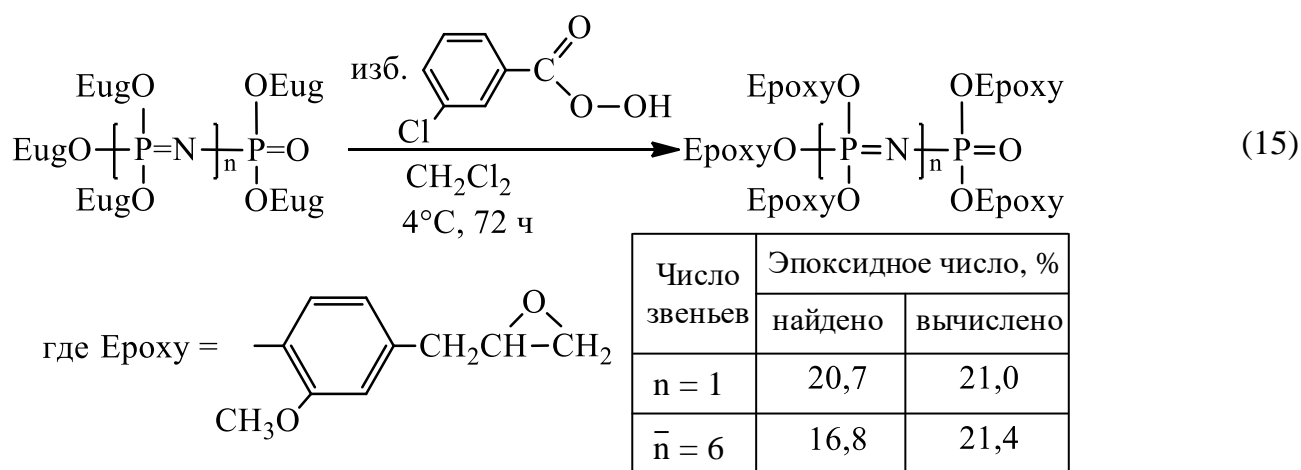
Для получения указанных олигомеров использовали Na-арилаты фенола и эвгенола (Схема 13):



При неполном замещении всех атомов хлора на арилоксигруппы последующие процессы гидролиза остаточных $\text{P}-\text{Cl}$ связей при выделении олигомеров отмывкой водой и фосфазен-фосфазановой перегруппировки приводят к образованию в них фосфазановых звеньев $-\text{P}(\text{O})(\text{OAr})-\text{NH}-$, которые при взаимодействии с некоторыми редкоземельными и другими металлами образуют хелатные комплексы. Например, синтезированный из ТХДФ тетразамещенный продукт $\text{O}=\text{P}(\text{OEug})_2-\text{NH}-\text{P}(=\text{O})(\text{OEug})_2$ взаимодействует с NaHCO_3 (Схема 14):



Эпоксисодержащие олигомеры синтезировали окислением эвгенольных олигомеров м-хлорнадбензойной кислотой (Схема 15):

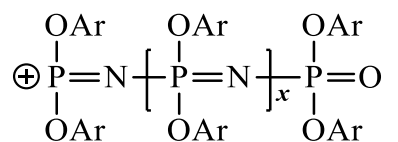


Замещение атомов хлора в исходных олигодихлорфосфазенах реакциями с фенолятами происходит полностью, как и эпоксидирование эвгенольного олигомера. Об этом свидетельствуют приведенные ниже данные ^{31}P ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии (Таблица 10).

Таблица 10 – Данные ^{31}P ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии олигомерных арилоксифосфазенов

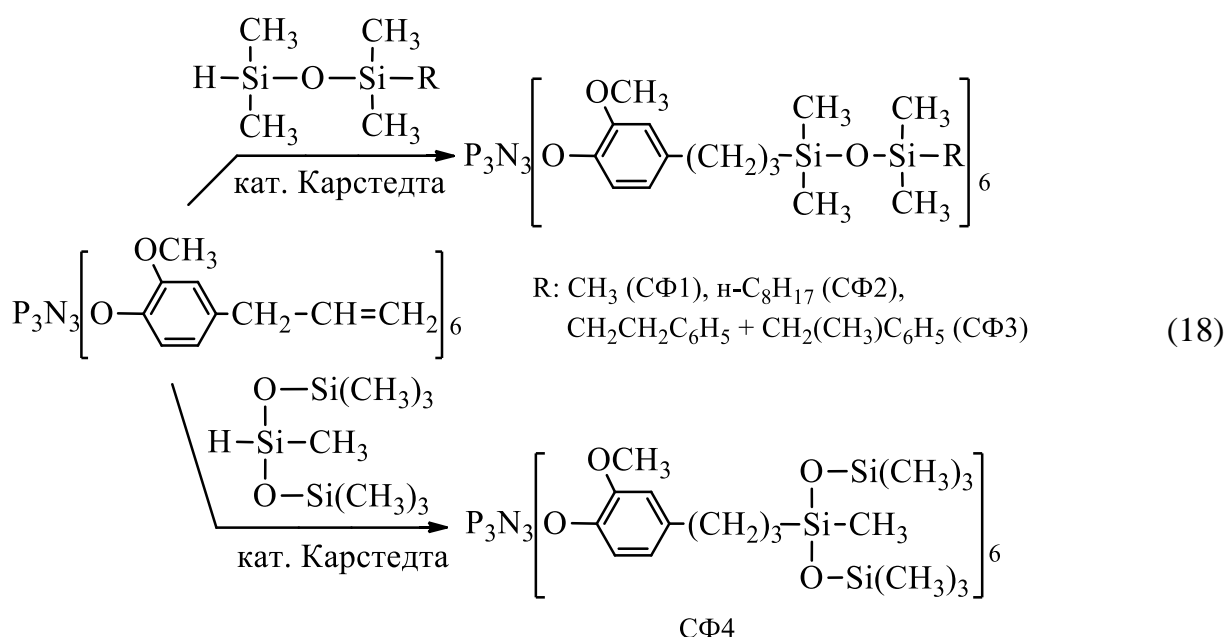
Ar	Ph	Eug	Epoxy
Время реакции, ч	48	48	80
δ_{P} , м.д.	-20,0	-24,2	-24,7
Интервал значений m/z	920–4000	600–4100	840–3200

Специфической особенностью MALDI-TOF масс-спектров линейных арилоксифосфазенов оказалась стадия ионизации аналитов, которая протекает с отщеплением аниона ArO^- от концевой фосфазенильной группы как для фенокси-, так и эвгенольных олигомеров с образованием олигокатионов общей формулы



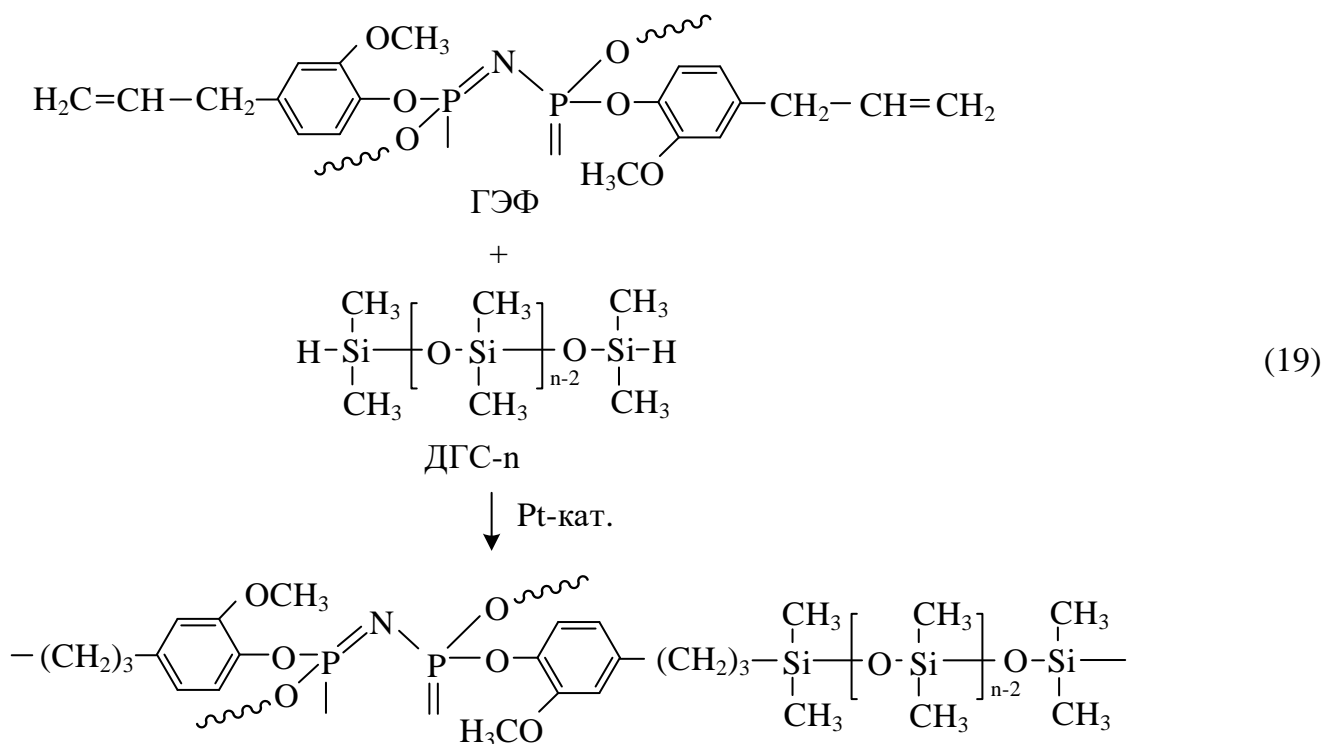
В случае эвгенольных линейных фосфазенов ионизация и десорбция дополнительно сопровождается гомолитическим разрывом связей PO-Eug , а для эпоксидных – гомолитическим разрывом связи $\text{CH}_3\text{-OAr}$ с образованием метильного ($\text{CH}_3\cdot$) и арильного радикалов.

Для синтеза гибридных силиоксанфосфазенов, содержащих циклические фосфазеновые структуры использовали гексакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазен (ГЭФ). Присоединение моногидридсилоксанов к ГЭФ по схеме 18 по данным ^1H ЯМР спектров происходит преимущественно в α -положение аллильной группы, при этом выход силиоксанфосфазенов (СФ) превышает 90%, а молекулярные массы находятся в пределах 2000–2600 (MALDI-TOF масс-спектрометрия), что соответствует расчетным данным для СФ1–СФ4. MALDI-TOF масс-спектр олигомера СФ4 содержит сигналы продуктов присоединения трех, четырех и пяти молекул моногидридсилоксанов.



Гидросилилированием гексакис-(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотри-фосфазена (ГЭФ) с дигидридсилоксанами (ДГС- n , где n – число атомов кремния в молекуле) получены гибридные силиоксанциклотрифосфазены циклолинейного строения (Схема 19). При эквимольном или близком к нему соотношении ГЭФ и ДГС- n образуются нерастворимые трехмерные цикломатричные полимеры. 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. В твердотельном ^{29}Si ЯМР спектре продукта реакции ГЭФ и ДГС-8 (мольное соотношение 1:1) помимо вышеописанного сигнала с $\delta_{\text{Si}} = 8,2$ м.д., наблюдается сигнал атомов кремния, характеризующий внутренние силиоксановые звенья $\delta_{\text{Si}} = -20,6$ м.д.

Для получения высокомолекулярных циклолинейных силоксанфосфазенов проводили гидросилилирование ГЭФ в две стадии: на первой осуществляли взаимодействие с моногидридсилоксанами (пентаметилдисилоксан (ПМДС) или 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан (ГМТС)) для понижения функциональности циклотрифосфазена (2 ч), а на второй – с дигидридсилоксаном ДГС-8 (8 ч).



Как видно из таблицы 11, при соотношении моногидридсилоксан : ГЭФ $\geq 3,3:1$ и дальнейшем взаимодействии остаточных аллильных групп с ДГС-8 образуются разветвленные растворимые полисилоксанциклотрифосфазены с M_n 15–17 тысяч.

Таблица 11 – Некоторые характеристики полисилоксанциклотрифосфазенов (ПСФ)

Мольное соотношение ГЭФ : моногидридсилоксан : ДГС-8	M_n	$\frac{M_w}{M_n}$	$T_c, ^\circ\text{C}^*$	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}^{**}$
ДГС-8 + ГМТС				
1: 3,5 : 1,25	17	2,0	-95	390
1: 4,2 : 0,9	17	2,1	-80	380
ДГС-8 + ПМДС				
1: 3,5: 1,25	16	2,1	-100	280
1: 4,2: 0,9	15	2,2	-70	260

* – определено методом ДСК;

** – температура 5%-ной потери массы при нагревании на воздухе со скоростью 10 град/мин.

ПСФ имеют температуры стеклования от -70 до -100°C , соответствующие размораживанию подвижности силоксановых фрагментов макромолекул. Параметры образующихся микроглобулярных разветвленных молекул ПСФ можно регулировать соотношением исходных веществ и длиной силоксановой цепи ДГС и моногидридсилоксана.

Полисилоксанциклотрифосфазены представляют интерес в качестве модификаторов или вулканизаторов полисилоксанов, а также могут быть использованы для получения газоразделительных мембран или в качестве носителей лекарственных веществ.

6 Применение олигомерных силсесквиоксанов и фосфазенов

Установлены следующие направления использования функционализированных олигомерных силсесквиоксанов, фосфазенов и силоксанфосфазенов:

1. При радикальной полимеризации метакрилатов введение 0,03–0,05 мас. % метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов способствует увеличению молекулярной массы образующихся полимеров более чем на 50% и свидетельствует о возможности применения таких ОССО в качестве удлинителей полимерной цепи или сшивающих агентов.
2. Введение в состав базовой стоматологической композиции (БСК) 5–6 мас. % силсесквиоксан-силоксановых блок-сополимеров более чем на 50% повышает физико-механические характеристики фотохимически отвержденных композитов.
3. Рекомендованы к внедрению продукты взаимодействия трихлорфосфазодихлорфосфонила и 2-гидроксиэтилметакрилата, введение 3–10 мас. % которых в 4–5 раз повышает ее адгезию к тканям зуба и металлам.
4. Эффективными модификаторами БСК оказались гибридные олигосилсесквиоксаны с боковыми фосфазеновыми радикалами, введение 5–15% которых в состав БСК, наряду с повышением механических показателей образующихся композиций в 3–5 раз улучшают параметры их чувствительности к внешнему освещению.

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 $200^{\circ}C$ 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 AgO^- от концевых фосфазенильных групп.
10. Установлены возможности применения синтезированных функционализированных олигосилсесквиоксанов и линейных олигоарилоксифосфазенов 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.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Kireev V.V. Epoxy Oligomers Based on Eugenol Cyclotriphosphazene Derivatives / V.V. Kireev, **N.S. Bredov**, Yu. V. Bilichenko, K.A. Lysenko, R.S. Borisov, V.P. Chuev // Polymer Science, Ser. A. – 2008. – V. 50. – № 6. – P. 609–615. DOI: 10.1134/S0965545X08060035 (*Scopus, Web of Science*)
2. Kireev V.V. Oligo- and Polysiloxanephosphazenes Based on Eugenol Cyclotriphosphazene Derivatives / V.V. Kireev, **N.S. Bredov**, B.M. Prudskov, Jianxin Mu, R.S. Borisov, I.B. Sokol'skaya, V.P. Chuev // Polymer Science, Ser. B. – 2011. – V. 53. – № 1–2. – P. 307–315. DOI: 10.1134/S1560090411020059 (*Scopus, Web of Science*)
3. **Bredov N.S.** Synthesis of Oligoorganosilsesquioxanes via Acidohydrolytic Polycondensation / N.S. Bredov, E.Yu. Shporta, Yanqing Liu, V.V. Kireev, R.S. Borisov, M.V. Gorlov, V.F. Posohova, V.P. Chuev // Polymer Science, Ser. B. – 2013. – V. 55. – № 7–8. – P. 472–377. DOI: 10.1134/S1560090413070014 (*Scopus, Web of Science*)
4. **Bredov N.S.** Methacrylate Compositions Modified by Oligosilsesquioxanes with Methacryl and Cyclotriphosphazene Substituents / N.S. Bredov, E.Yu. Shporta, M.V. Gorlov, V.V. Kireev, S.N. Filatov, V.F. Posohova, V.P. Chuev // Polymer Science, Ser. B. – 2015. – V. 57. – № 5. – P. 444–450. DOI: 10.1134/S1560090415050024 (*Scopus, Web of Science*)
5. Gorlov M.V. A Direct Synthesis of $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ from PCl_5 and Hexamethyldisilazane / M.V. Gorlov, **N.S. Bredov**, A.S. Esin, V.V. Kireev // Journal of Organometallic Chemistry. – 2016. – V. 818. – P. 82–84. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.05.022 (*Scopus, Web of Science*)
6. **Bredov N.S.** Synthesis of Methacrylate-Containing Oligosilsesquioxanes via Acidic Hydrolytic Polycondensation in the Medium of Methacrylate Monomers / N.S. Bredov, Le Phu Soan, V.V. Kireev, A.A. Bykovskaya, I.B. Sokol'skaya, M.V. Gorlov, A.S. Esin, S.R. Bekmukhamedova, V.A. Polyakov // Polymer Science, Ser. B. – 2017. – V. 59. – № 3. – P. 240–247. DOI: 10.1134/S1560090417030022 (*Scopus, Web of Science*)
7. **Bredov N.S.** Methacrylate-Containing Polymer Compounds for Dentistry / N.S. Bredov, Le Phu Soan, V.V. Kireev, A.A. Bykovskaya, I.B. Sokol'skaya, V.F. Posohova, B.V. Klyukin, V.P. Chuev // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – V. 90. – № 4. – P. 595–601. DOI: 10.1134/S1070427217040164 (*Scopus, Web of Science*)
8. **Bredov N.S.** Linear 2-Ethylhexyl Imidophosphoric Esters as Effective Rare-Earth Element Extractants / N.S. Bredov, M.V. Gorlov, A.S. Esin, A.A. Bykovskaya, V.V. Kireev,

O.A. Sinegribova, M.D. Ryabochenko // Applied Sciences. – 2020. – V. 10. – P.1229. DOI: 10.3390/app10041229 (*Scopus, Web of Science*)

9. **Bredov N.S.** Oligomeric Silsesquioxane-Siloxane Modifiers for Polymer Dental Compounds / N.S. Bredov, A.A. Bykovskaya, Nguyen Van Tuan, V.V. Kireev, A.S. Tupikov, I.B. Sokol'skaya, V.F. Posohova, V.P. Chuev // Polymer Science, Ser. B. – 2020. – V. 62. – № 3. – P. 182–189. DOI: 10.1134/S1560090420030033 (*Scopus, Web of Science*)

10. Chernysheva A.I. Synthesis and Characterization of Linear Multi-Functional Phosphazene Structures for Polymer Cross-Linking / A.I. Chernysheva, A.S. Esin, M.A. Soldatov, **N.S. Bredov**, V.V. Kireev, V.V. Oberemok, I.S. Sirotin, M.V. Gorlov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – V. 1117(1). – P. 012027. DOI: 10.1088/1757-899X/1117/1/012027 (*Scopus*)

11. Gorlov M. Novel Approach for the Synthesis of Chlorophosphazene Cycles with a Defined Size via Controlled Cyclization of Linear Oligodichlorophosphazenes $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ / M. Gorlov, **N. Bredov**, A. Esin, I. Sirotin, M. Soldatov, V. Oberemok, V.V. Kireev // International Journal of Molecular Sciences. – 2021. – V. 22(11). – P. 5958. DOI: 10.3390/ijms22115958 (*Scopus, Web of Science*)

12. **Bredov N.S.** Copolycondensation of 3-Aminopropyltriethoxysilane and 3-Methacryloxypropyltrimetoxysilane: NMR Study / N.S. Bredov, Nguyen Van Thuan, D.S. Zaitseva, V.V. Kireev, M.V. Gorlov, I.B. Sokol'skaya, V.A. Polyakov // Polymer Science, Ser. B. – 2021. – V. 63. – № 4. – P. 341–349. DOI: 10.1134/S1560090421040047 (*Scopus, Web of Science*)

13. **Bredov N.S.** Oligomeric Silsesquioxanes Bearing 3-Aminopropyl Groups / N.S. Bredov, Nguyen Van Thuan, D.S. Zaitseva, V.V. Kireev, M.V. Gorlov, I.B. Sokol'skaya, V.A. Polyakov // Polymer Science, Ser. B. – 2021. – V. 63. – № 4. – P. 350–357. DOI: 10.1134/S1560090421040035 (*Scopus, Web of Science*)

14. **Bredov N.S.** Modern Approaches to Obtaining Organofunctional Silsesquioxanes / N.S. Bredov, V.V. Kireev, V.A. Polyakov, I.B. Sokol'skaya, A.S. Esin // Polymer Science, Ser. C. – 2023. – V. 65. – № 2. – P. 180–195. DOI: 10.1134/S181123822370039X (*Scopus, Web of Science*)

15. Ageenkov A.D. The Influence of Conditions of Polycondensation in Acid Medium on the Structure of Oligosilsesquioxanes with a Novel Eugenol-Containing Substituent / A.D. Ageenkov, **N.S. Bredov**, A.A. Shcherbina, R.R. Khasbiullin, A.S. Tupikov, M.A. Soldatov // Polymers. – 2024. – V. 16. P. 2951. DOI: 10.3390/polym16202951 (*Scopus, Web of Science*)

16. Посохова В.Ф. Гидролитическая поликонденсация метакрилатсодержащих триэтоксисиланов / В.Ф. Посохова, В.П. Чуев, **Н.С. Бредов**, Е.В. Санжиева, В.В. Киреев // Химическая промышленность сегодня. – 2010. – № 7. – С. 31–35. (CAS)

17. **Бредов Н.С.** Полимерные композиции, модифицированные метакриловыми производными фосфазофосфонатов / Н.С. Бредов, Е.Ю. Шпорта, М.В. Горлов, В.В. Киреев, А.И. Четверикова, В.Ф. Посохова, В.П. Чуев // Химическая промышленность сегодня. – 2013. – № 2. – С. 30–33. (CAS)

18. Киреев В.В. Термостойкие связующие на основе олигомерных органосилсесквиоксанов / В.В. Киреев, Ю.В. Биличенко, **Н.С. Бредов** // Пластические массы. – 2022. – № 3–4. – С. 5–10. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-5-10 (CAS)

Публикации в рецензируемых изданиях:

1. Горелова П.В. Определение химического строения и молекулярной массы олигохлорфосфазенов с помощью методов спектроскопии ЯМР ^{31}P и масс-спектрометрии MALDI-TOF / П.В. Горелова, **Н.С. Бредов**, В.В. Киреев, И.Б. Сокольская, В.А. Поляков // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2025. – Т. 67. – № 2. – С. 91–100. 10.31857/S2308113925020033 (BAK)

2. Воробьева Т.А. Синтез метакрилатсодержащих олиготитаноорганосилсесквиоксанов / Т.А. Воробьева, П.В. Горелова, **Н.С. Бредов**, В.В. Киреев, И.Б. Сокольская, В.А. Поляков // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2025. – Т. 67. № 4. С. 250–258. DOI: 10.7868/S2412985225040022 (BAK)

Патенты:

1. Пат. 2586218 С1 Российская Федерация, МПК C07F 9/535 Способ получения фосфораниминов взаимодействием хлорфосфоранов с гексаалкилдисилазанами / Горлов М.В., **Бредов Н.С.**, Есин А.С., Киреев В.В.; заявитель и патентообладатель РХТУ им. Д.И. Менделеева. – № 2015110829/04; заявл. 26.03.2015; опубл. 10.06.2016. Бюл. № 16. – 5 с.

2. Пат. 2645682 С1 Российская Федерация, МПК C08G 79/02, C01B 21/097 Способ получения олигогалогенфосфазенов и полигалогенфосфазенов с регулируемой молекулярной массой взаимодействием галогенфосфоранов с гексаалкилдисилазанами / Горлов М.В., **Бредов Н.С.**, Есин А.С., Киреев В.В.; заявитель и патентообладатель Горлов М.В. - № 2017118176; заявл. 25.05.2017; опубл. 27.02.2018. Бюл. № 6. – 7 с.

3. Пат. 2789996 С1 Российская Федерация, МПК C07B 43/04 Способ получения олиго(N,N-диметилэтилендиамино)-(триазолил)фосфазена / Чернышева А.И., Карпова Е.А., Есин А.С., Солдатов М.А., **Бредов Н.С.**, Горлов М.В.; заявитель и

патентообладатель РХТУ им. Д.И. Менделеева. – № 2022116833; заявл. 22.06.2022; опубл. 14.02.2023. Бюл. № 5. – 5 с.

4. Пат. 2799208 С1 Российская Федерация, МПК C08G 77/06 Способ получения стабильных олигометилсилсесквиоксанов / Киреев В.В., **Бредов Н.С.**, Биличенко Ю.В.; заявитель и патентообладатель РХТУ им. Д.И. Менделеева. – № 2022133699; заявл. 21.12.2022; опубл. 04.07.2023. Бюл. № 19. – 5 с.

Публичные доклады на международных научных мероприятиях:

1. **Бредов Н.С.** Синтез олигосилсесквиоксанов методами гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации алкоксисиланов / Н.С. Бредов, В.В. Киреев // Олигомеры-2024: сборник трудов XX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, Самара, 09 – 14 сентября 2024 года. – Черноголовка: ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, 2024. – С. 30.

2. Фетисов М.В. Изучение реакции полидихлорфосфазенов с аминами различного строения на примере модельной реакции аминирования линейного трихлорфосфазодихлорфосфонила // М.В. Фетисов, **Н.С. Бредов** // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. Материалы XX Международной научно-практической конференции. – Нальчик: Издательство «Принт Центр», 2024. – 382 с. – 250 экз. – ISBN 978-5-907725-94-2. – С. 309.

3. Карпова Е.А. Сравнение методов синтеза низкомолекулярных линейных α,ω -дихлоролигосилоксанов / Е.А. Карпова, А.С. Есин, **Н.С. Бредов**, М.А. Солдатов, В.В. Киреев // Супрамолекулярные системы на поверхности раздела. Стратегическая сессия по повышению квалификации управленческой команды и профессорско-преподавательского состава Передовой инженерной школы Химического инжиниринга и машиностроения: Сборник тезисов докладов VIII Международной конференции, Туапсе, 25 – 29 сентября 2023 года / Под редакцией О.А. Райтмана, Д.Н. Тюрина. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2023. – С. 56.

4. **Бредов Н.С.** Олигомерные линейные хлор- и органофосфазены / Н.С. Бредов, В.В. Киреев, М.В. Горлов // Олигомеры-2022: Сборник трудов XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Тезисы докладов, Суздаль, 19 – 24 сентября 2022 года / Отв. редактор М.П. Березин. – Том 2. – Москва-Суздаль-Черноголовка: Общество с ограниченной ответственностью «Сам Полиграфист», 2022. – С. 24.

5. **Бредов Н.С.** Разработка новых стоматологических полимерных композиционных материалов / Н.С. Бредов, В.В. Киреев, С.Н. Филатов, В.Ф. Посохова, В.П. Чуев // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. Материалы XVIII Международной научно-практической конференции, Нальчик, 04 – 09 июля 2022 года. – Нальчик: Принт Центр, 2022. – 428 с. – ISBN 978-5-907499-66-9. – С. 61.

6. Карпова Е.А. Исследование гидролитической деструкции аминозамещенных линейных олигофосфазенов // Е.А. Карпова, А.С. Есин, М.В. Горлов, **Н.С. Бредов**, В.А. Поляков // 16-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». – Программа и тезисы докладов. – Санкт-Петербург, Россия. – 2022. – С. 141.

7. Горлов М.В. Синтез модельных олигофосфазенов с регулируемым числом звеньев / М.В. Горлов, А.С. Есин, **Н.С. Бредов**, А.И. Чернышева, А.Д. Выдрина, В.В. Киреев // Олигомеры-2017: Сборник трудов XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, Черногловка, 16 – 21 октября 2017 года / Ответственный редактор М.П. Березин. – Том. 2. – Черногловка: Институт проблем химической физики РАН. – С. 34.

8. Горлов М.В. Новый метод синтеза N-(триметилсилил)-трихлорфосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ – исходного соединения для получения полифосфазенов / М.В. Горлов, А.С. Есин, **Н.С. Бредов**, Е.Ю. Шпорта, В.В. Киреев // Олигомеры-2015: сборник тезисов докладов V Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров, Волгоград, 01 – 06 июня 2015 года / отв. редактор М.П. Березин. – Волгоград: Волгоградский государственный технический университет, 2015. – С. 41.

9. Шпорта Е.Ю. Синтез новых функциональных арилоксифосфазофосфонилов / Шпорта Е.Ю., Горлов М.В., **Бредов Н.С.**, Жук Ю.А., Киреев В.В. // Олигомеры-2013. Труды XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Т. 2. / отв. ред. – М.П. Березин. – Черногловка: ИПХФ РАН, 2013. – 268 с. – ISBN 978-5-905948-60-2. – С. 83.

10. Шпорта Е.Ю. Метакрилатсодержащие линейные фосфазены – модификаторы полимерных композитов стоматологического назначения / **Н.С. Бредов**, Е.Ю. Шпорта, В.В. Киреев, М.В. Горлов, А.И. Четверикова, В.И. Чуев // Современные проблемы науки о полимерах. 8-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием, 12 – 15 ноября 2012 г. Программа и тезисы докладов. – СПб: ИВС РАН, 2012. – С. 124.

Публичные доклады на всероссийских научных мероприятиях:

1. Карпова Е.А. Изучение процесса аминолита короткоцепных линейных фосфазенов / Е.А. Карпова, А.М. Иванов, **Н.С. Бредов**, М.В. Солдатов, В.А. Поляков // Современные проблемы науки о полимерах. Всероссийская конференция с международным участием, 13 – 17 ноября 2023 г., Санкт-Петербург. – Программа и тезисы докладов. – СПб: ИВС РАН, 2023. – С. 116.

2. Горлов М.В. Полифосфазены с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками: от мономера до применения / М.В. Горлов, **Н.С. Бредов**, А.С. Есин, А.И. Чернышева, М.А. Солдатов, В.В. Киреев // II Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры». Программа и тезисы докладов – Москва, 25 – 26 февраля 2021 года – М.: ИНЭОС РАН, 2021. – ISBN 978-5-6046000-0-9. – 124 с. – С. 47.

3. Чернышева А.И. Аминосодержащие линейные олигоорганосфазеновые носители нуклеотидных последовательностей, обладающих инсектицидной активностью / А.И. Чернышева, М.В. Горлов, **Н.С. Бредов**, Е.А. Карпова, В.В. Киреев // Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов докладов и сообщений на XXVI Всерос. конф. – М.: Издательство «Перо», 2020. – ISBN 978-5-00171-275-6. – С. 227–228.

4. Горлов М.В. Одностадийный синтез линейных олиго- и полихлорфосфазенов с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками / М.В. Горлов, А.С. Есин, **Н.С. Бредов**, В.В. Киреев // Полимеры-2017: Сборник тезисов VII Всероссийской Каргинской конференции, Москва, 13 – 17 июня 2017 года. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2017. – С. 33.

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., профессору 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.